

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 04 - 0264 - 05

海南五指山树仔菜重金属镉的生态地球化学研究

杨 奕 , 何玉生 , 莫位任 , 张固成 , 尹明生

(海南省地质调查院 , 海南 海口 570206)

摘要 :对海南省五指山市南圣镇什贺村(属全海南岛表层土壤背景下的镉非异常区) 的树仔菜和红山镇什蛇田村(镉异常区) 的包心菜、生菜、芥菜、茼蒿菜的根系土、植物样进行了配套采集分析。结果表明 , 所采集的树仔菜样品镉含量个别超标 , 镉的土壤环境质量大都符合国家规定的标准 , 但是研究区土壤中镉的有效量占比远高于其他元素 , 镉较其他元素更倾向于在树仔菜中富集 , 而且树仔菜较其他品种蔬菜更强烈地选择性吸收富集镉 , 更兼镉在树仔菜中的富集部位恰恰就是可食部分茎和叶 , 因此 , 树仔菜的食用安全性不容忽视。另外 , 土壤中的镉测试结果表明 , 对树仔菜的种植地要进行大比例尺的土壤详查评价工作 , 以精确圈定安全的种植地域 , 确保树仔菜的食用安全性。

关键词 : 镉 ; 生态地球化学 ; 土壤 ; 树仔菜 ; 海南省

中图分类号 : P596 ; O614. 242

文献标识码 : A

Study on Eco-Geochemistry of Cadmium in *Sauropus androgynus* from Wuzhishan City of Hainan Province

YANG Yi , HE Yu-sheng , MO Wei-ren , ZHANG Gu-cheng , YIN Ming-sheng

(Hainan Institute of Geological Survey , Haikou 570206 , China)

Abstract : Based on the research achievements from eco-geochemical investigation , the samples of soils and vegetables from Zhahe Village (the area of cadmium-normal in surface soils) and Zhashetian Village (the area of cadmium-abnormal in surface soils) , Wuzhishan City , Hainan Province are collected and analyzed. The analytical results show that cadmium-abnormal only occurs in few sauropus androgynus samples and Cd contents in most soil samples accords with the national criterion. But the proportion of available Cd to total Cd in soils is higher than other elements and cadmium is more inclined to be absorbed and enriched by *Sauropus androgynus*. Furthermore , cadmium is more easily enriched in the *Sauropus androgynus* stem and leaf which are the edible parts of *Sauropus androgynus*. The results also show the further detailed investigation to soils is necessary to ensure the safety of eating *Sauropus androgynus*.

Key words : cadmium ; eco-geochemistry ; soil ; *Sauropus androgynus* ; Hainan Province

树仔菜(*Sauropus androgynus*) 学名守宫木 , 又名天绿香、泰国枸杞等 , 为大戟科守宫木属植物。主产于南洋群岛和东南亚 , 在我国海南、广东、广西、云南、福建等地有零散栽培 , 也有野生。以嫩茎叶为食 , 质地脆爽 , 色泽翠绿 , 味道香浓 , 口感独特 , 有清

热祛湿、滋阴养颜、舒肝明目、调理肠胃等保健功效^[1-3]。自从人们开始追求“纯天然绿色保健食品”以来 , 树仔菜的市场需求迅速扩大 , 种植面积连年攀升。海南省的五指山市、保亭县和琼中县为海南树仔菜主产地 , 其中又以五指山市为最 , 种植面积曾达

收稿日期 : 2007-03-02 ; 修订日期 : 2007-04-24

基金项目 : 国土资源地质大调查——海南岛生态地球化学调查项目资助(200414200010)

作者简介 : 杨奕 (1969 -) , 男 , 海南琼海市人 , 高级工程师 , 从事环境地球化学研究。E-mail : Yangyi198888@126.com。

3800多亩,成为当地农民发家致富的产业之一。

对树仔菜的相关研究多集中在营养功能、种植技术和市场营销等方面,其生态地球化学研究鲜见报道^[4-6]。然而,2005年10月,华南农业大学报道“美味天绿香毒死小白鼠”,认为“‘天绿香’含有超出国家标准4倍的重金属镉”。树仔菜市场对此迅速做出反应,售价猛跌,种植面积锐减。随后,海南省各级人民政府和农业科研机构本着“广东的树仔菜镉含量超标不等于海南树仔菜镉含量超标”的初衷,联手对海南省五指山市的树仔菜进行了反复地取样测试。据媒体报道,其可食部位镉含量都没有超标。

这一事件从另一角度来看,任何食品营养再丰富、口味再美好,必须优先保证其食用安全性。纯天然并不等于无毒性。

自20世纪末至今,我国中东部地区陆续开展了1:25万多目标生态地球化学调查,其中一个重要目标就是对农业种植区内的农产品进行生态地球化学评价,特别是其可食部位的重金属含量是否超过国家标准^[7]。农作物中镉等重金属来源,一是土壤;二是通过农田灌溉水和施肥输入;三是大气沉降。另外一个重要方面就是农作物本身的选择性富集吸收^[8]。在不同生态环境区域内,这四个因素分别表现出不同的影响权重^[9-14]。因此,只有对这四种因素进行综合研究分析,才能对农作物镉等重金属来源及其安全性进行客观公正的评价。

海南岛生态地球化学调查始于2004年,随着调查工作的深入,土壤、水等多种介质生态地球化学调查成果日益呈现。海南省地质调查院基于多目标生态地球化学大调查成果,针对这次的“树仔菜有毒”之争,积极参与其中,力图“透视”海南树仔菜的真实面目。本调查研究就是在这样的背景下进行的,涉及的研究区为五指山市树仔菜种植地——南圣镇什(zha)贺村。

1 研究区概况

五指山市位于海南岛中南部的五指山区腹地,地势东高西低,以海拔500~600m的丘陵、山地为主,境内零星分布低洼小型盆地,宜于农耕。热带季风性海洋气候,雨水充沛,日照充足,全年均为农作物生长期。农业生产以种植水稻为主。全市工业滞后,交通一般,空气洁净,水质优良,很少有人为污染源。

1.1 地质与土壤

五指山市区域构造上属于华南褶皱系五指山褶皱带,地层主要出露白垩系、志留系和长城系(图1)。侵入岩大面积出露于五指山市的中部地区,约占全市面积的92%,均为中性-酸性岩,岩性主要为闪长岩类和花岗岩类等。另有少量中元古代片麻状(二长)花岗岩分布。

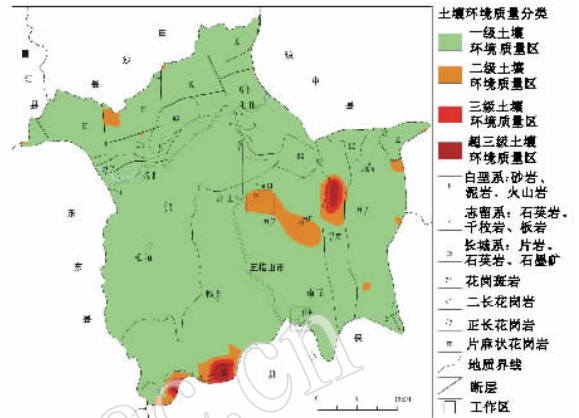


图1 五指山市地质简图

Fig. 1 Geological sketch map of Wuzhishan City

五指山市南圣镇的树仔菜种植地的地质背景即为酸性侵入岩。

研究区内土壤类型为水稻土,系由花岗岩类风化物母质经地表水营力搬运、堆积和人为水耕改造而成。近年来因经济效益显著而改种树仔菜。土壤质地偏沙性,阳离子交换量较低,盐基饱和度比地带性土壤稍高。耕作层土壤均呈弱酸性。

1.2 土壤镉的区域地球化学特征

海南岛1:25万多目标生态地球化学调查表明,五指山市表层土壤镉与全国土壤含量水平(0.09 mg/kg)比较^[15]稍微偏低(0.08 mg/kg);与海南岛表层土壤背景值(0.06 mg/kg)比较略为偏高;与其深层土壤地球化学背景值(0.047 mg/kg)相比,镉含量较明显富集。按照1995年国家颁布的土壤环境质量标准,五指山市表层土壤重金属镉环境质量以一类为主(图1)。在全岛背景下,南圣镇什贺村树仔菜种植区内不存在镉的地球化学异常(异常下限为0.13 mg/kg)。这样,就从土壤中镉的总量这个方面,排除了树仔菜高镉的可能性。当然,这是每4 km²采集1个样品的低密度测量成果。

2 样品采集与分析

2006 年 2 月,在研究区内进行了树仔菜及其根系土的配套采样,同一田块用梅花五点法采样组合。为了对比查明树仔菜是否对土壤中 Cd 元素具有选择性吸收富集特性,还进行了其他品种蔬菜的样品配套采集工作(包心菜、生菜、芥菜和茼蒿菜)。值得说明的是,除树仔菜外,其他品种蔬菜都是采自 Cd 土壤异常区(红山镇什蛇田村)。每种蔬菜组合成一套样品。

2006 年 9 月,作者再次在五指山市什贺村的种植地(Cd 非异常区)进行了灌溉水样(1 件)、不同地域(环什贺村周边)土壤(根系土)和树仔菜的不同生长部位的采样工作(5 套样品,样点编号分别为 D1 ~ D5),同时测制了一条土壤垂直剖面(D1 点,样号从上至下依次为 D1-1 ~ D1-3),按照每 20 cm 一个样进行连续取样,总采样深度 60 cm。

样品按相关要求采集和加工。蔬菜样品现场分割、清洗和分装,当天送实验室进一步清洗,甩干后用滤纸擦干水分,立即称其鲜样重并记录。将样品切成细块状置于 60 °C 烘箱烘 48 h 至干燥,

称重,计算干湿比。干样再用高速破碎机制成粉样,用塑料袋封装保存,留待检测。根系土样品多点采集、混匀,室内风干,过 0.833 mm(20 目)筛后装瓶送验。分别测试根系土 pH 值,As、Cr、Cd、Cu、Hg、Pb、Zn、Ni 等重金属元素的全量、有效量和树仔菜(各部分)等蔬菜中 Cd 等元素的全量。

测试工作由海南省岩矿测试中心完成。As、Hg 的测定采用原子荧光光度法(AFS-820 双道原子荧光光度计,北京吉天仪器有限公司);Cr、Cu、Pb、Zn、Ni 的测定采用等离子体原子发射光谱法(IRIS Intrepid II XSP 等离子体光谱仪,美国 Thermo 公司);Cd 的测定采用 KI-MIBK 萃取-火焰原子吸收分光光度法(GGX-600 原子吸收分光光度计,北京科创海光仪器有限公司)。

3 结果与讨论

3.1 不同品种蔬菜 and 不同土壤介质中重金属含量

研究区内土壤均呈酸性(pH 为 5.50 ~ 6.92),从而为土壤中重金属元素活化并被农作物吸收提供了更大的可能性。2 月份对不同品种蔬菜、不同土壤介质取样测定,其中重金属含量结果见图 2。

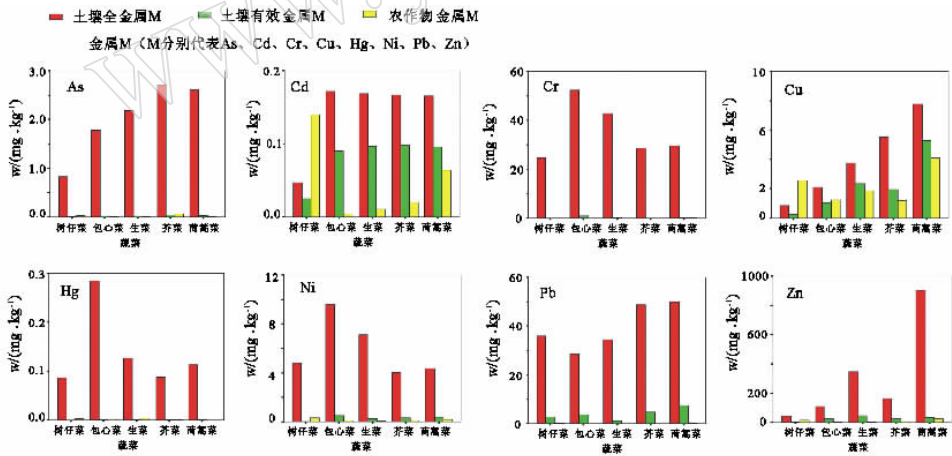


图 2 不同品种蔬菜、不同土壤介质中重金属含量

Fig. 2 Content of heavy metal elements in different vegetables and different soil media

由图 2 可见:

(1) 树仔菜土壤全 Cd 和蔬菜全 Cd 含量都在国家标准限定值范围内(参考芹菜,限定值为 0.2 mg/kg),没有越过安全线;

(2) 一般地,重金属含量从根系土全量、根系土有效量到植物全量逐渐递减,并呈正相关关系,

即土壤中元素的总量高,其有效量一般也高,植物中的全量也相应较高;

(3) Cd 和 Cu 元素在土壤中的有效量占全量的比例普遍高于其他元素(在不同蔬菜区 Cd 达到 52.3% ~ 58.6%,Cu 29.4% ~ 67.8%),其次是 Pb、Zn 和 Ni,As、Cr 和 Hg 的占比最低,说明 Cd 和

Cu 存在被农作物大量吸收的必要条件,而 As、Cr 和 Hg 元素大量处于不活动态,农作物不易吸收;

(4) 与其他元素相比,Cd 和 Cu 在树仔菜中的含量远远超过了土壤有效量(Cd 为 5.60 倍,Cu 为 10.20 倍)和全量(Cd 为 2.98 倍,Cu 为 3.00 倍)。因此,可以认为 Cd 和 Cu 较其他元素更易在树仔菜中富集;

(5) 与其他蔬菜相比,树仔菜中大部分重金属元素,尤其是 Cd 和 Cu(茼蒿菜除外)含量是最高的,而土壤中的 Cd 和 Cu 全量是最低的,说明树仔菜较其他蔬菜对 Cd 和 Cu 更具选择性吸收富集特性。由此可见,所采集的树仔菜样品重金属 Cd 没有超

标种植地的土壤也符合国家规定的环境质量标准。但是,该种植地土壤中 Cd 的有效量占比很高(还有 Cu),Cd 又较其他元素更倾向于在树仔菜中富集,再加上树仔菜较其他蔬菜更强烈地选择性吸收富集 Cd,从而使得树仔菜的 Cd 生物安全风险性明显升高。另外,如果树仔菜在 Cd 异常区(土壤全量值)内种植,则其中的 Cd 含量可能会更高(取决于土壤有效量),甚至会超过国家的限定值。

3.2 不同点位土壤和树仔菜不同部位重金属含量

9 月份对不同采样点位的土壤和树仔菜不同生长部位测定其中的重金属含量,结果如图 3 所示;土壤垂直剖面测量重金属含量分布如图 4。

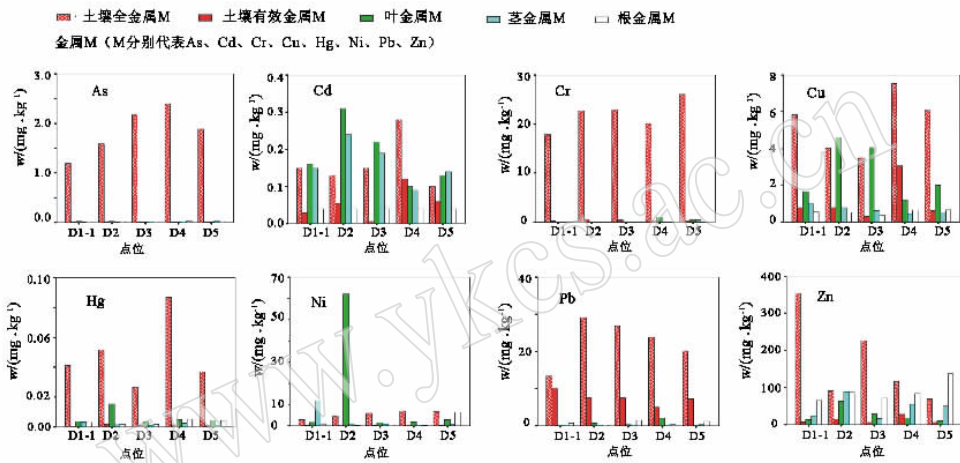


图3 不同点位的不同土壤和树仔菜不同生长部位重金属含量

Fig.3 Content of heavy metal elements in different soils from different sampling sites and different parts of *Sauropus androgynus*

由图3可见:

(1) 与2月份取样分析结果相同,同样是 Cd 和 Cu 元素,其土壤中有有效量占比远高于其他元素,从而使植物体从土壤吸收富集了更多的 Cd 和 Cu 元素;

(2) Pb 和 Zn 在土壤中的有效量占比也较高,但两者在树仔菜中的分布不尽相同,Pb 的有效量占比较 Zn 高出许多,但很难被树仔菜吸收,而 Zn 恰恰相反,从而使得植物体中 Zn 的含量达到了相当的水平;

(3) 树仔菜中重金属含量较高的元素为 Cd、Cu 和 Zn,其中 Cd 和 Cu 主要富集于叶和茎中,Zn 主要富集于根和茎中,而树仔菜的可食部分正是叶和茎。因此,从可食部分来讲,树仔菜的生物安全性再次面临挑战,个别树仔菜的可食部分已出现了 Cd 超标情况;

(4) 1号点的土壤剖面样品显示了表层土壤较深层土壤更富集重金属元素(图4),但 Cd 与 Ni 元素深层土壤略高于表层,元素有效量也表现出同样的分布特征。

另外,所采集的水样(山泉水)经测试,重金属元素含量均远低于国家标准(数据略),属优质一类农田灌溉水。

本次工作验证了年初工作的结论,而且对树仔菜不同生长部位进行重金属测试分析结果表明,其可食部分茎和叶是 Cd、Cu、Zn 等重金属元素更富集的部位。另外,土壤的 Cd 测试结果表明,对树仔菜的种植地要进行全面的、详尽的大比例尺土壤调查评价工作,以精确圈定安全的种植地域,确保美味可口的树仔菜的食用安全性。

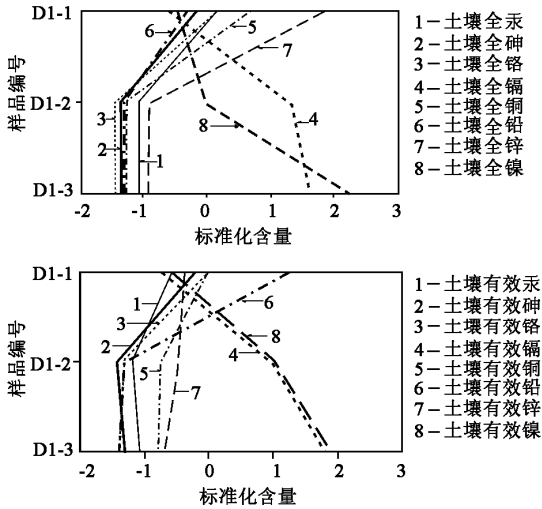


图4 土壤垂直剖面重金属元素含量分布

Fig. 4 Distribution of heavy metal elements in soil section
 标准化含量为每一元素含量的测定值减去该元素含量的平均值再除以标准差所获得的结果。目的是统一各元素的量纲,便于制图。标准化后同一元素不同样品的数据间相对大小不变。

4 结语

通过两次对五指山市什贺村树仔菜的农业地质地球化学调查工作,基本查明了树仔菜的生态地球化学特征。研究区内土壤全镉含量低于在全岛背景下的异常值,树仔菜中的镉也没有超过国家规定的标准,因此,不能对树仔菜的重金属毒性一概而论,应视其生长环境不同区别对待。调查结果同时表明,研究区内土壤中镉(还有铜)的有效量较高,而且树仔菜本身对镉具有较强的吸收富集能力(主要集中在可食部位),因此,树仔菜的食用安全性具一定风险,应在种植区内开展经常性的检测。在镉异常区,通过对其他蔬菜、根系土采样分析可知,显然不宜种植树仔菜。

本调查工作是基于1:25万多目标生态地球化学大调查的成果进行部署的。该成果应用于局部农产品生态地球化学评价可以起到很好的宏观指导作用,但在微观层面上,非异常区内也可能存在镉含量达到异常值的局部地带,因此,有必要开展更高密度的调查评价工作,完善树仔菜种植区划,实施精准农业。

致谢:海南省地质调查院的马荣林、王海涛、夏南、傅小丽和王丰等工程师参与了野外样品采样和室内整理工作,本研究从野外调查到室内研究成文,都得到了海南省地质调查院副院长傅杨荣高级工程师的悉心指导,在此一并表示衷心感谢!

5 参考文献

- [1] 章程辉,龚卫清,刘洪升.海南几种野菜营养成分的测定及营养价值分析[J].热带农业科学,1998(5):26-28.
- [2] 黄澜,刘强,钟琼芯,等.海南树仔菜保健价值的研究[J].食品科学,2002,23(9):121-123.
- [3] 党选民,王祝年,杨龙,等.海南岛野生蔬菜资源调查研究和开发利用[J].中国野生植物资源,2000,19(5):27-30.
- [4] 黄澜,刘强,毕华,等.海南树仔菜稀土元素含量与药性研究[J].稀土,2002,23(2):68-70.
- [5] 曾宪锋,邱贺媛.六种野菜不同部位硝酸盐、亚硝酸盐及维生素C的含量[J].云南植物研究,2005,27(3):321-326.
- [6] 唐群锋,唐树梅.7种野菜的铜、镉、铅含量水平测定及其污染状况评价[C]//中国环境保护优秀论文集.北京:中国环境科学出版社,2005:1938-1940.
- [7] 奚小环.生态地球化学与生态地球化学评价[J].物探与化探,2003,28(1):10-15.
- [8] 杨忠芳,朱立,陈岳龙.现代环境地球化学[M].北京:地质出版社,1999:377-420.
- [9] 王亚平,潘小菲,岑况,等.汞和镉在土壤中的吸附和运移研究进展[J].岩矿测试,2003,22(4):277-283.
- [10] 倪吾钟,龙新宪,杨肖娥.菜园土壤镉吸附-解吸特性的研究[J].广东微量元素科学,2000,7(10):11-15.
- [11] 林炳营.广西某铅锌矿区土壤-作物镉污染研究[J].土壤通报,1997,28(5):235-237.
- [12] 邱孝煊,黄东风,蔡顺香,等.福州蔬菜污染及污染源调查和治理研究[J].福建农业学报,2000,15(1):16-21.
- [13] 张书海,沈跃文.污灌区重金属污染对土壤的危害[J].环境监测管理与技术,2000,12(2):22-24.
- [14] 孟晓红,贾瑛,付超然.重金属稀土元素污染在水生物体内的生物富集[J].农业环境保护,2000,19(1):50-52.
- [15] 鄢明才,顾铁新,迟清华,等.中国土壤化学元素丰度与表生地球化学特征[J].物探与化探,1997,21(3):161-167.