

绿色食品产地水、土重金属污染与作物籽粒 累积的灰色关联分析^①

秦玉川^①

(中国农业大学植物科技学院)

摘 要 为了明确绿色食品产地作物籽粒中的重金属污染物与土壤、农田灌溉水中相应污染物的量化关系,作者在 1996~1997 年对芸豆(云南)、红小豆(河北)、大豆(黑龙江)和花生(山东)籽粒中 As、Hg、Pb、Cd 和 Cr 的含量与土壤及农田灌溉水(还包括氟化物)中的含量进行了灰色关联分析。结果表明:①土壤中的重金属污染物元素含量与农田灌溉水中的相应污染物含量的灰色关联不尽一致。除 Hg 与 Cr 在土壤与农田灌溉水中自身关联度最大之外,As、Pb 和 Cd 在土壤中的含量与农田灌溉水中的含量不存在一致性关系。②土壤、农田灌溉水中各个重金属污染物含量与籽粒中含量的灰色关联度大小依作物种类而不同;同一种作物在不同地区各个重金属污染物在籽粒中的累积量存在差别。③除 Cd 外,其他 4 种污染元素在 4 种作物籽粒中量的累积与这些元素在土壤中含量的关系不大;各种污染元素在 4 种作物籽粒中量的累积与这些元素在农田灌溉水中含量的关系不大。

关键词 绿色食品产地; 重金属; 籽粒; 灰色关联分析

分类号 X826

The Grey Correlation Analysis of Some Heavy Metals Between Seeds and Irrigate Water or Soil

Qin Yuchuan

(College of Plant Science & Technology, CAU)

Abstract In order to clarify the correlation between heavy metals As, Hg, Pb, Cd, Cr and F in crop seeds and their contents in soil or in irrigation water in some green food production bases, a grey correlation analysis was applied with the data got in 1996 and 1997. The crops investigated included kidney bean in Yunnan, red bean in Hebei, soybean in Heilongjiang and peanut in Shandong. The results indicated that the heavy metals other than Hg and Cr were not closely correlated with either soil or irrigation water. The correlation coefficients differed with crop types and with locations for the same crop. Cadmium content in seeds had a close grey correlation with its content in soil.

Key words green food farm; heavy metals; seeds; grey correlation analysis

绿色食品的特点是安全、优质和富营养。为达到这一要求,绿色食品的生产、加工和销售实行从土地到餐桌的全程质量控制。其中农产品生产的第一道质量控制环节是对农产品生产基地进行环境检测,包括土壤、农田灌溉水和空气的质量检测。只有通过权威部门检测和评估符合绿色食品标准的产地才能按特定的生产操作规程进行绿色食品生产。有关研究指出,不同农作物对不同重金属等污染物具有不同的富集作用^[1~3]。国内外这方面的定量研究较少,多种重

收稿日期: 1998-05-19

①本研究为农业部重点课题的一部分。

②秦玉川,北京圆明园西路 2 号中国农业大学(西校区),100094

金属污染物在绿色食品作物种籽中的累积特性研究未见报道。因此,既使通过了绿色食品产地的检测,其农产品是否就能达到要求,应再加以验证。基于此,作者于1996和1997年分别在全国6个绿色食品产地进行了土壤、农田灌溉水、作物籽粒重金属污染物(As, Hg, F, Pb, Cd和Cr)量化关系的灰色关联分析研究,这些农产品产地是:云南丽江(芸豆)、河北雄县与文安县(红小豆)、黑龙江绥化市(大豆)和山东沂水县与荣成市(花生)。该研究可为绿色食品产地、产品标准和生产操作规程的制定和深入研究提供一定依据;也利于与国外有机食品类似研究或标准进行比较^[4,5]。

1 材料与方 法

1.1 材 料

芸豆、红小豆、大豆与花生的绿色食品产地土壤和农田灌溉水质量监测由各产地委托本省环境监测中心在1996年完成。本文仅引用其监测结果。

1.2 籽粒取样方法

于各作物成熟期在田间取样,选有代表性的田块100~150 hm²,随机取样100个,每个取籽粒0.1 kg,混合后取4 kg作为测定样本。本研究在1996和1997年各种作物分别取3个测定样本(其中1996年2个),分别标明样本1、样本2和样本3。

1.3 检测方法

As用二乙基二硫代氨基甲酸银比色法;Hg用冷原子吸收法;Pb用火焰原子吸收法;Cr用二苯碳酰二肼比色法;Cd用火焰原子吸收法;F用离子选择电极法。

1.4 灰色关联度及其计算方法

灰色关联分析是对一个系统发展变化态势的定量描述和比较^[6,7]。其理论基础是灰色系统的灰色过程。对2个系统或2个因素之间关联性大小的量度,称为关联度。它可用来描述系统发展过程中因素间相对变化情况(因素时间序列),即变化大小、方向及速度等指标的相对性。如果二者在系统发展过程中相对变化基本一致,则认为二者关联度大;反之,二者关联度小。土壤和农田灌溉水中的重金属通过作物吸收并最终向作物籽粒中进行累积的过程为一动态时间序列,它们之间的关系也是灰色的,因此适合于应用灰色关联分析进行研究。灰色关联度计算方法如下:

$$\text{关联度 } \epsilon_{0k} = \frac{l}{N_0} \sum_{l=1}^{N_0} \epsilon_{0k}(l)$$

式中, $0 \leq \epsilon_{0k} \leq 1$, 在此范围内 ϵ_{0k} 值愈大, 灰色关联程度愈密切。 $\epsilon_{0k}(l)$ 为关联系数:

$$\epsilon_{0k}(l) = \frac{\Delta(\min) + \zeta \Delta(\max)}{\Delta_{0k}(l) + \zeta \Delta(\max)}$$

其中

$$\begin{aligned} \Delta(\min) &= \min_k \{ \Delta_{0k}(\min) \} \\ \Delta(\max) &= \max_k \{ \Delta_{0k}(\max) \} \\ \{ \Delta_{0k}(l) \}, l &= 1, 2, \dots, N_k, k = 1, 2, \dots, m \end{aligned}$$

2 结果与分析

2.1 土壤中单一污染物含量与农田灌溉水中相应污染物灰色关联分析(表1)

不同地区不同作物土壤与农田灌溉水中各个污染元素的灰色关联度平均值按大小排列如下:

As: Pb>As>Hg>Cr>Cd

Hg: Hg>Pb>Cr>As>Cd

Pb: Cd>Cr>Pb>Hg>As

Cr: Cr>As>Hg>Pb>Cd

Cd: Hg>As>Pb>Cr>Cd

可以看出土壤中的污染物元素含量与农田灌溉水中的相应污染物含量的灰色关联不尽一致。除 Hg 与 Hg, Cr 与 Cr 在土壤与农田灌溉水中关联度最大之外,其他元素在土壤与农田灌溉水间的灰色关联情况没有规律性,即 As, Pb 和 Cd 在土壤中的含量与农田灌溉水中的含量不存在一致性关系。

表 1 土壤-农田灌溉水中各有关污染物的灰色关联度(ϵ_{0k})比较

土壤元素	农田灌溉水元素				
	As	Hg	Pb	Cr	Cd
As	0.469 05	0.457 89	0.475 68	0.413 32	0.349 13
Hg	0.442 58	0.597 33	0.526 21	0.461 79	0.379 15
Pb	0.298 75	0.359 61	0.432 13	0.440 98	0.481 44
Cr	0.319 15	0.308 31	0.305 49	0.325 26	0.301 15
Cd	0.527 33	0.633 36	0.483 78	0.327 03	0.298 30

2.2 土壤和农田灌溉水中各个污染物与籽粒中相应重金属灰色关联分析(表 2)

不同地区不同作物土壤中各个污染元素与不同作物籽粒中这些污染物的灰色关联度平均值按大小排为:红小豆(雄县)>花生>芸豆>红小豆(文安)>大豆。

这个结果表明,土壤中 5 种重金属 As, Hg, Pb, Cd 和 Cr 在作物籽粒中的累积既与作物类别有关(如在红小豆中的累积较大),作物相同时,其累积又与种植地区有关(如红小豆)。

表 2 不同作物土壤和农田灌溉水-籽粒库间所有污染物的综合灰色关联度(ϵ_{0k})

作物	样本 1		样本 2		样本 3		平均值	
	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒
芸豆	0.339 36	0.500 70	0.230 19	0.342 66	0.345 70	0.647 40	0.305 08	0.496 93
大豆	0.141 53	0.529 68	0.172 22	0.383 36	0.172 22	0.383 36	0.161 99	0.432 13
雄县红小豆	0.196 28	0.522 30	0.543 14	0.360 27	0.468 71	0.331 67	0.372 71	0.404 75
文安红小豆	0.301 53	0.433 09	0.280 69	0.445 18	0.306 92	0.411 21	0.297 05	0.429 83
花生	0.284 54	0.638 79	0.422 32	0.397 69	0.282 13	0.644 58	0.329 66	0.560 35

农田灌溉水中各个污染元素与不同作物籽粒中这些污染物的灰色关联度平均值按大小排列为:花生>芸豆>大豆>红小豆(文)>红小豆(雄)。

该结果表明,农田灌溉水中 6 种重金属污染物 As, Hg, F, Pb, Cd 和 Cr 在籽粒中的累积与作物类别有关,在花生中的累积相对较强;作物相同时,其累积又与种植地区有关(如红小豆)。这一结果与在土壤中的情况不相同,还应深入研究。

2.3 土壤和农田灌溉水中某污染物含量与籽粒中相应污染物含量的灰色关联分析(表 3)

不同地区 4 种作物土壤与籽粒中各个污染元素的灰色关联度平均值按大小排列为: Cd > Hg > Pb > As > Cr。农田灌溉水与籽粒中各个污染元素的灰色关联度平均值按大小排列为: As > Hg > F > Pb > Cd > Cr。

表 3 4 种作物土壤和农田灌溉水-籽粒同一污染物库间的灰色关联度(ϵ_{0k})

土或水 元素	样本 1		样本 2		样本 3		平均值	
	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒
As	0.403 57	0.379 22	0.370 26	0.324 14	0.192 08	0.313 00	0.321 97	0.338 79
Hg	0.412 25	0.332 39	0.423 51	0.331 49	0.384 88	0.290 51	0.406 88	0.318 13
Pb	0.289 55	0.467 00	0.350 88	0.217 50	0.356 79	0.198 77	0.332 41	0.294 42
Cr	0.306 65	0.275 06	0.312 56	0.254 53	0.342 30	0.280 01	0.320 50	0.269 87
Cd	0.534 10	0.254 26	0.525 33	0.303 75	0.452 65	0.276 47	0.504 03	0.278 16
F		0.383 77		0.295 63		0.269 38		0.316 26

表 3 显示土壤和农田灌溉水中某一种污染物含量与籽粒中同一污染物的含量具有一定的灰色关联关系,且不同污染物在土壤和农田灌溉水与作物籽粒间的灰色关联度存在一定差别。表 4 表明土壤中的污染物与作物籽粒中具有最大关联度的污染物基本不出现在同一元素之间(Cd 例外)。这说明除 Cd 外其他 4 种污物元素在 4 种作物籽粒中量的累积与这些元素在土壤中含量的高低关系不大。农田灌溉水中的污染物与作物籽粒中具有最大关联度的污染物也不出现在同一元素之间。即这 6 种污染元素在这 4 种作物籽粒中量的累积与这些元素在农田灌溉水中含量的高低关系不大。

表 4 4 种作物土壤和农田灌溉水-籽粒同一污染物库间的最大灰色关联度(ϵ_{0k})

土或水 元素	样本 1		样本 2		样本 3	
	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒	土壤-籽粒	灌水-籽粒
As	0.429 29(Hg)	0.496 76(Pb)	0.432 23(Hg)	0.524 68(Cd)	0.445 70(Pb)	0.459 19(Hg)
Hg	0.602 52(Pb)	0.550 74(Pb)	0.481 40(Cd)	0.466 51(Cd)	0.499 44(Cd)	0.689 50(Cr)
Pb	0.491 32(As)	0.487 11(Cd)	0.511 84(As)	0.399 39(Cr)	0.453 76(Hg)	0.490 87(Cr)
Cr	0.345 51(Cd)	0.597 26(As)	0.370 64(Pb)	0.603 88(As)	0.420 08(As)	0.576 97(Hg)
Cd	0.581 90(Pb)	0.734 66(As)	0.525 33(Cd)	0.653 82(As)	0.452 65(Cd)	0.670 89(Hg)
F		0.387 50(Hg)		0.442 73(Hg)		0.455 72(Cr)

3 结论

①在不同地区的土壤和农田灌溉水之间 Hg 和 Cr 两种重金属污染物关联密切,而 As, Pb 和 Cd 三种重金属污染物关联较小。

②土壤、农田灌溉水中各个重金属污染物含量与籽粒中含量的灰色关联度大小依作物种类而不同;同一种作物在不同地区各个重金属污染物在籽粒中的累积量存在差别。

③除 Cd 外,其他 4 种重金属污染物 As, Hg, Pb, 和 Cr 在花生、大豆、红小豆和芸豆籽粒中

量的累积与这些元素在土壤中含量的高低关系不大。As, Hg, Pb, Cd, F 和 Cr6 种重金属污染物在这 4 种作物籽粒中量的累积与这些元素在农田灌溉水中含量的高低关系不大。

刁青云、杜相革和王政国同志帮助取样, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 白瑛, 张祖锡, 钱传范. 绿色食品农产品(果蔬)基地环境条件与生产技术. 北京: 中国农业科技出版社, 1995
- 2 高拯民. 土壤-植物系统污染生态研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1986
- 3 夏增禄. 土壤重金属作物效应的区域分异. 生态学报, 1994, 14(1): 102~105
- 4 Blake F. Organic food production. World-Agriculture, 1993, 22~24
- 5 Ranfft K. Potential contaminants. Landwirtschaftliche-Forschung. Sonderheft 40, 1984, 182~187
- 6 邓聚龙. 灰色控制系统. 武汉: 华中工学院出版社, 1987
- 7 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及其计算机处理平台. 北京: 中国农业出版社, 1997