

# 重庆市出口榨菜种植加工过程中 有害元素含量的分析

陈鹤立<sup>1</sup>, 杨文友<sup>2</sup>, 吴杰<sup>2</sup>, 丁晓雯<sup>1</sup>

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715) (2. 涪陵出入境检验检疫局, 重庆 408000)

**摘要:** 从榨菜种植的灌溉水、土壤、原料、半成品和成品出发, 全面分析重庆市出口榨菜有害元素含量及其相关性, 为出口榨菜的安全性评价提供科学依据。采用原子吸收分光光度法、原子荧光光度法、和电感耦合等离子体质谱法等测定采集样本中 Hg、As、Cd、Pb、Cr 和 Al 六种有害元素的含量。结果发现: 灌溉水样 Hg、Cd、Pb 和 Cr 含量均符合国家标准, 3 份水样 As 含量超标, 超标率 17%; 土壤样本中 As、Pb 和 Cr 含量符合国家标准, 1 个样本 Hg 含量超标, 4 个样本 Cd 含量超标, 超标率分别为 2.90% 和 11.80%; 青菜头、半成品榨菜和成品榨菜中 Hg、As、Cd、Pb 和 Cr 含量全部符合国家标准的要求, 成品榨菜均达到清洁水平; 青菜头  $P_{综}$  值都小于 0.7, 均为清洁等级; 青菜头对有害元素的富集能力由大到小为  $Cd > Al > Hg > Pb > As > Cr$ , 其中青菜头对 Cd 的平均富集系数最大, 为 0.09。重庆市出口榨菜种植、加工过程整体清洁状况较好, 青菜头对土壤中 Cd、Hg、Pb 和 Al 的富集能力较强, 故对部分区域灌溉水和土壤质量需要重点监控。

**关键词:** 出口榨菜; 有害元素; 含量; 污染指数

文章编号: 1673-9078(2019)03-262-269

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.3.039

## Analysis of Harmful Elements during Planting and Processing of Export Pickle Mustard in Chongqing City

CHEN He-li<sup>1</sup>, YANG Wen-you<sup>2</sup>, WU Jie<sup>2</sup>, DING Xiao-wen<sup>1</sup>

(1. College of Food Science Southwest University, Chongqing 400715, China)

(2. Fuling Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Chongqing 408000, China)

**Abstract:** Based on the irrigation water, soil, tumorous stem mustard, semi-finished pickle mustard and pickle mustard, the content and correlation of harmful elements in export pickle mustard in Chongqing city, P.R. China were comprehensively analyzed in this study, which provides a scientific basis for the safety evaluation of export pickle mustard. The content of Hg, As, Cd, Pb, Cr and Al in the samples were determined by atomic absorption spectrometry, atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. The results showed that the contents of Hg, Cd, Pb and Cr in irrigation water samples were lower than the national standard limits of China, among which As contents were higher than the standard limits in 3 samples, and the over-standard rate was 17%. The contents of As, Pb and Cr in soil samples were lower than the national standard limits. The content of Hg was higher than the standard limits in 1 sample, while Cd contents were higher than the standard limits in 4 samples, and the over-standard rates were 2.90% and 11.80% respectively. The contents of Hg, As, Cd, Pb and Cr in tumorous stem mustard, semi-finished pickle mustard and pickle mustard were lower than the national standard limits. The pickle mustard was clean. The comprehensive pollution index of tumorous stem mustard samples was less than 0.7. The tumorous stem mustard was clean. The ability of tumorous stem mustard to concentrate harmful elements was  $Cd > Al > Hg > Pb > As > Cr$ . The largest average concentration coefficient of cadmium in tumorous stem mustard was 0.09. In general, the planting environment and processing of export pickle mustard in Chongqing city were good. It is necessary to monitor irrigation water and soil quality in some planting bases, because the tumorous stem mustard is easy to concentrate Cd, Hg, Pb and Al in soil.

**Key words:** export pickle mustard; harmful elements; content; pollution index

收稿日期: 2018-10-19

基金项目: 重庆市应用开发(重大)项目(CSTC2013YYKF80004)

作者简介: 陈鹤立(1987-), 女, 硕士, 研究方向: 食品安全与质量控制

通讯作者: 丁晓雯(1963-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品安全与质量控制

汞 (Hg)、砷 (As)、镉 (Cd)、铅 (Pb)、铬 (Cr) 和铝 (Al) 被认为是对人体和动物有害的元素。Hg 会对动物胃肠道、肾脏产生影响<sup>[1]</sup>, 能引起神经系统异常<sup>[2,3]</sup>; As 可能造成对健康的长期影响, 如肺、肝和皮肤的癌症<sup>[4,5]</sup>; Cd 对雄性动物生殖功能产生影响引发不育, 也会影响动物雌激素产生<sup>[6,7]</sup>; Pb 主要危害人体的神经、肾脏, 损害骨髓造血系统<sup>[8-12]</sup>; Cr 具有明显的致癌性<sup>[13,14]</sup>; Al 可造成动物血液细胞受损<sup>[15,16]</sup>, 也可能与老年痴呆有关<sup>[17]</sup>。人类的活动对灌溉水质和土壤产生了重大影响, 灌溉水的质量关系到土壤质量和作物的安全。冶金和电镀等工业会产生大量重金属造成水资源的污染, 污水灌溉会使土壤呈现不同程度有害元素的累积<sup>[18]</sup>。

我国 80% 的土壤有害元素污染与灌溉有关, 污水灌溉是造成这种情况的主要原因<sup>[19]</sup>。土壤被有害元素污染致使农产品安全生产受到威胁。2014 年, 原环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报结果显示, 长三角、珠三角等区域土壤污染问题较突出, 南方土壤污染重于北方, 西南、中南地区土壤重金属超标范围较大<sup>[20]</sup>。代勇<sup>[21]</sup>对重庆市 5 个区县的菜地土壤中重金属的研究结果显示, Cd 达到轻度污染, Ni 和 Pb 达到警戒级, Cd 和 Pb 为土壤的主要污染物。

我国利用新鲜蔬菜制作酱腌菜具有悠久的历史。榨菜起源于重庆, 是以茎用芥菜为原料腌制而成的半干态咸菜, 因其独特的“三腌三榨”工艺而得名。榨菜是重庆市重要的出口农产品, 其中丰都县年出口榨菜约 2.5 万吨<sup>[22]</sup>, 2015 年涪陵榨菜出口货值达到 1267 万美元<sup>[23]</sup>。然而随着水源和土壤污染的加重, 有害元素成为影响蔬菜品质的主要因素之一。蔬菜不同种类和部位对元素的富集能力不同<sup>[24]</sup>。对重庆七个区县的六大类蔬菜中 Pb、Cd、Hg、As 含量的检测结果表明, 六类蔬菜中 Pb、Cd、Hg、As 的总污染率为 11.60%, 其中 Pb 超标率最高, 达到 10.22%, Cd 和 Hg 的超标率分别为 2.22% 和 0.44%<sup>[25]</sup>。目前, 仅有少量关于酱腌菜中有害元素的研究, 而对于榨菜中有害元素较为全面的研究还未见报道, 不能从种植加工过程中有害元素含量的角度对榨菜安全性进行评价。

本研究通过对榨菜原料种植地环境和加工过程榨菜中有害元素的分析, 综合评价了种植、加工过程中有害元素含量对重庆市出口榨菜品质及食用安全性的影响, 为从种植、加工过程控制重庆市出口榨菜质量、促进其安全标准的完善和加工工艺的改进提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

所有实验样本参考 NY/T 398-2000《农、畜、水产品污染监测技术规范》<sup>[26]</sup>由重庆市涪陵出入境检验检疫局派员指导采集。

#### 1.1.1 灌溉水和土壤

样本采自重庆榨菜主要出口地涪陵区、丰都县和万州区的各出口青菜头种植基地。灌溉水和土壤样本信息如表 1 所示, 共计 18 个灌溉水样本, 34 个土壤样本。

表 1 重庆市出口榨菜原料种植基地灌溉水和土壤样品信息

Table 1 Irrigation water and soil samples information of tumorous stem mustard planting base in Chongqing city

采集地点	样品编号	
	灌溉水	土壤
重庆市涪陵区江北	W1、W2	S1、S2、S3
重庆市涪陵区清溪镇	W3	S4、S5、S6
重庆市涪陵区江北	W4	S7、S8、S9
重庆市涪陵区珍溪镇	W5、W6、W7	S10、S11、S12
重庆市丰都县龙孔镇	W8、W9、W10	S13、S14、S15
重庆市丰都县虎威镇	W11、W12、W13	S16、S17、S18
重庆市万州区甘宁镇	W14	S19、S20、S21
重庆市万州区甘宁镇	W15	S22、S23、S24、S25
重庆市万州区甘宁镇	W16	S26、S27、S28
重庆市万州区甘宁镇	W17	S29、S30、S31
重庆市万州区甘宁镇	W18	S32、S33、S34

#### 1.1.2 青菜头、半成品榨菜与成品榨菜

样本采自重庆榨菜主要出口地涪陵区、丰都县和万州区的各出口青菜头种植基地和出口榨菜生产厂, 其中青菜头样本 33 个、半成品榨菜样本 34 个、成品榨菜样本 37 个。

#### 1.1.3 试剂

硝酸、氢氧化钾、硼氢化钾: 优级纯, 成都市科龙化工试剂厂; 过氧化氢、硝酸: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 盐酸: 优级纯, 重庆川东化工(集团)有限公司; 硫脲: 优级纯, 天津市光复精细化工研究所; 砷、汞、镉、铅、铬、铝标准溶液 (1000 μg/mL): 国家有色金属及电子材料分析测试中心。

### 1.2 仪器与设备

DB-3A 数显不锈钢电热板, 金坛市水北科普实验仪器厂; TAS-986 原子吸收分光光度计, 北京普析通用有限责任公司; PF6-3 非色散原子荧光光度计, 北京普析通用有限责任公司; iCAP Q 电感耦合等离子体

质谱仪,赛默飞世尔科技公司;720-ES 电感耦合等离子体发射光谱仪,美国瓦里安公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 测定方法

##### 1.3.1.1 灌溉水中各项指标的测定方法

镉的测定:GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法金属指标》<sup>[27]</sup>;铅的测定:GB 7475-87《水质铜、锌、铅、镉的测定》<sup>[28]</sup>;铬的测定:DBJ440100/T 43-2009《水质铬的测定》<sup>[29]</sup>;汞的测定:SL 327.2-2005《水质汞的测定》<sup>[30]</sup>;砷的测定:SL 327.1-2005《水质砷的测定》<sup>[31]</sup>;铝的测定:GB/T 12154-2008《锅炉用水和冷却水分析方法全铝的测定》<sup>[32]</sup>。

##### 1.3.1.2 土壤中各项指标的测定方法

各元素的测定:参照 ISO/TS 16965:2013<sup>[33]</sup> ICP-MS 法测定。

##### 1.3.1.3 青菜头、半成品榨菜和成品榨菜中各项指标的测定方法

镉的测定:GB 5009.15-2014《食品安全国家标准食品中镉的测定》<sup>[34]</sup>;铅的测定:GB 5009.12-2017《食品安全国家标准食品中铅的测定》<sup>[35]</sup>;铬的测定:GB 5009.123-2014《食品安全国家标准食品中铬的测定》<sup>[36]</sup>;汞的测定:GB 5009.17-2014《食品安全国家标准食品中总汞及有机汞的测定》<sup>[37]</sup>;砷的测定:GB 5009.11-2014《食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[38]</sup>;铝的测定:GB 5009.182-2017《食品安全国家标准食品中铝的测定》<sup>[39]</sup>。

#### 1.3.2 消解方法

##### 1.3.2.1 水质消解

按照 HJ 677-2013《水质金属总量的消解法》<sup>[40]</sup> 进行。

##### 1.3.2.2 土壤消解

参考 EPA3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices<sup>[41]</sup>的方法进行。

##### 1.3.2.3 青菜头、半成品榨菜和成品榨菜消解

参考 GB 5009.15-2014<sup>[34]</sup>和 GB 5009.17-2014<sup>[37]</sup> 进行。

#### 1.3.3 质量评价方法

青菜头、半成品榨菜和成品榨菜质量的评价:参照 NY/T 398-2000《农、畜、水产品污染监测技术规范》<sup>[26]</sup>进行。

#### 1.3.4 富集系数的计算

富集系数是描述化学物质在植物体内累积趋势的重要指标,该系数越大表示富集能力越强。富集系数的计算公式如下<sup>[42]</sup>:

$$\text{富集系数} = \frac{\text{蔬菜中金属元素含量}}{\text{土壤中金属元素含量}} \times 100\%$$

#### 1.3.5 污染指数及其计算

单项污染指数  $P_i$  是单一污染物的污染指数,综合污染指数  $P_{\text{综}}$  是多种污染物的综合污染指数,它们可以反映青菜头受有害元素污染的程度。污染指数的计算公式如下<sup>[26]</sup>:

$$P_i = \text{污染物实测值} / \text{污染物质量标准};$$

$$P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{(\text{平均单项污染指数})^2 + (\text{最大单项污染指数})^2}{2}}$$

### 1.4 数据处理与分析

每项测定均重复 3 次以上,结果用(平均值±标准差)表示,采用 Microsoft Excel 2013 进行计算,采用 SPSS19.0 软件(IBM 公司)进行 Pearson 相关分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 青菜头种植基地灌溉水中有害元素含量

灌溉水样中有害元素含量的测定结果见表 2。根据 GB 5084-2005《农田灌溉水质标准》<sup>[43]</sup>的规定,用于蔬菜的灌溉水中有害元素的限量标准为:  $\text{Hg} \leq 0.001 \text{ mg/L}$ ,  $\text{As} \leq 0.05 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Cd} \leq 0.01 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Pb} \leq 0.2 \text{ mg/L}$ ,  $\text{Cr}^{6+} \leq 0.1 \text{ mg/L}$ 。全部水样 Hg、Cd、Pb、Cr 和 Al 含量低于 GB 5084-2005 的限量值或未检出;水样 W3、W5 和 W11 的 As 含量分别为  $88.31 \mu\text{g/L}$ 、 $75.31 \mu\text{g/L}$  和  $61.92 \mu\text{g/L}$ , 分别超标 77%、51% 和 24%, 超标样本数占总样本数的 17%, 表明重庆出口榨菜原料青菜头生产基地灌溉水主要受 As 的污染。

### 2.2 青菜头种植基地土壤中有有害元素的含量

重庆出口榨菜种植基地土壤中的有害元素分析结果见表 3。按照 GB 15618-1995《土壤环境质量标准》<sup>[44]</sup>的规定,青菜头种植基地土壤样本中 As、Pb 和 Cr 的含量全部低于该标准的限量值。土壤样本 S2 的 Hg 含量为  $0.31 \text{ mg/kg}$ , 超标 1.70%, 占总样本数的 2.90%; S1、S7、S11 和 S29 的 Cd 含量分别为  $0.35 \text{ mg/kg}$ 、 $0.41 \text{ mg/kg}$ 、 $0.30 \text{ mg/kg}$  和  $0.34 \text{ mg/kg}$ , 分别超标 18%、35%、0.05% 和 12%, 超标样本占总样本数的 11.80%。结果表明青菜头种植基地土壤主要受到 Cd 的污染,应当引起重视。

### 2.3 青菜头、半成品榨菜和成品榨菜中有害元素含量

青菜头、半成品榨菜和成品榨菜中有害元素含量见表4。GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》<sup>[45]</sup>中青菜头对应有害元素的限量值分别为 Hg≤0.01 mg/kg, As≤0.5 mg/kg, Cd≤0.1 mg/kg, Pb≤0.3 mg/kg, Cr≤0.5 mg/kg; 半成品榨菜和成品榨菜对应有害元素的限量值分别为 Hg≤0.01 mg/kg, As≤0.5

mg/kg, Cd≤0.1 mg/kg, Pb≤1.0 mg/kg, Cr≤0.5 mg/kg。青菜头中 Hg、As、Cd、Pb 和 Cr 含量均低于该标准的限量值; 半成品榨菜和成品榨菜中 Hg、As、Cd、Pb 和 Cr 含量全部低于标准的限量值。结合 CAC、欧盟的标准来看, 我国对蔬菜及其制品中有害元素的含量限制是严格的, 与国际水平接近, 且规定更为详细。

表2 灌溉水有害元素含量

Table 2 The content of harmful elements in irrigation water

水样编号	Hg/(μg/L)	As/(μg/L)	Cd/(μg/L)	Pb/(mg/L)	Cr/(μg/L)	Al/(μg/L)
W1	0.01±0.00	4.48±0.40	ND	0.09±0.03	ND	ND
W2	0.01±0.00	6.46±0.34	ND	0.11±0.03	ND	ND
W3	0.02±0.00	88.31±0.55	2.58±0.18	0.13±0.00	ND	ND
W4	0.01±0.00	6.69±0.66	ND	0.14±0.03	ND	ND
W5	0.08±0.0012	75.31±0.77	ND	0.16±0.03	0.76±0.00	ND
W6	0.01±0.00	10.83±0.16	ND	0.16±0.03	ND	ND
W7	0.03±0.00	4.03±0.29	ND	0.14±0.03	ND	ND
W8	0.08±0.00	5.94±0.46	ND	0.09±0.03	1.29±0.11	ND
W9	0.08±0.00	25.93±0.25	ND	0.20±0.03	ND	ND
W10	0.10±0.00	40.75±0.35	ND	0.14±0.03	ND	ND
W11	0.08±0.00	61.92±0.27	0.04±0.00	0.09±0.03	0.57±0.00	ND
W12	0.16±0.00	14.09±0.56	ND	0.07±0.00	0.91±0.10	ND
W13	0.21±0.01	37.58±0.78	ND	0.09±0.03	ND	ND
W14	0.18±0.00	18.78±0.64	ND	0.09±0.03	ND	ND
W15	0.01±0.00	4.98±0.41	ND	0.11±0.03	ND	ND
W16	0.03±0.00	4.32±0.26	0.08±0.02	0.11±0.03	0.76±0.00	ND
W17	0.01±0.00	15.10±1.08	ND	0.09±0.03	1.22±0.11	ND
W18	0.02±0.00	29.13±0.33	ND	0.14±0.03	ND	ND

表3 土壤中有毒元素的含量

Table 3 The content of harmful elements in soil (mg/kg)

基地	Hg	As	Cd	Pb	Cr	Al
涪陵区江北	0.20±0.10	15.16±1.29	0.28±0.06	23.60±0.26	53.80±7.69	46.74±10.57
涪陵区清溪镇	0.17±0.02	4.63±0.39	0.15±0.01	24.09±0.29	45.32±2.77	37.24±5.40
涪陵区江北	0.17±0.04	7.74±0.10	0.31±0.11	24.50±1.72	59.75±3.49	34.41±2.08
涪陵区珍溪镇	0.10±0.04	7.01±1.16	0.24±0.08	22.99±1.8	61.36±3.60	37.89±6.39
丰都县龙孔镇	0.08±0.04	10.31±0.33	0.28±0.07	23.80±1.203	61.58±5.97	61.92±7.12
丰都县虎威镇	0.08±0.04	6.39±0.76	0.24±0.03	22.57±1.45	56.13±2.20	50.33±1.57
万州区甘宁镇	0.10±0.08	9.46±2.60	0.24±0.07	20.75±2.91	55.28±7.63	59.34±15.95

表4 青菜头、半成品榨菜和成品榨菜中有害元素含量

Table 4 The content of harmful elements in tumorous stem mustard, semi-finished pickle mustard and pickle mustard (mg/kg)

厂家	产品	含量					
		Hg	As	Cd	Pb	Cr	Al
	青菜头	0.003±0.00	0.001±0.00	0.03±0.01	0.15±0.02	0.02±0.01	1.58±0.53
C1	半成品	0.01±0.00	0.01±0.00	0.03±0.01	0.17±0.18	0.12±0.05	3.78±1.12
	成品	0.001±0.00	0.01±0.00	0.04±0.02	0.39±0.17	0.03±0.01	3.68±0.38

转下页

接上页

	青菜头	0.002±0.00	0.004±0.00	0.01±0.01	0.11±0.04	0.01±0.00	1.91±0.57
C2	半成品	0.01±0.00	0.02±0.02	0.03±0.03	0.27±0.19	0.10±0.03	9.06±5.08
	成品	0.001±0.00	0.003±0.00	0.02±0.02	0.31±0.19	0.04±0.02	5.98±1.49
C3	青菜头	0.0004±0.00	0.003±0.00	0.03±0.01	0.06±0.04	0.01±0.01	2.89±2.63
	半成品	0.001±0.00	0.01±0.00	0.02±0.01	0.32±0.24	0.16±0.05	5.50±0.90
	成品	0.001±0.00	0.01±0.00	0.05±0.01	0.22±0.13	0.12±0.03	8.69±3.04
C4	青菜头	0.002±0.00	0.004±0.00	0.02±0.01	0.01±0.00	0.03±0.02	1.05±0.23
	半成品	0.01±0.00	0.02±0.01	0.02±0.01	0.14±0.12	0.07±0.02	6.51±1.49
	成品	0.001±0.00	0.02±0.00	0.02±0.02	0.42±0.06	0.02±0.01	6.26±3.14
C5	青菜头	0.003±0.00	0.003±0.00	0.01±0.00	0.03±0.01	0.01±0.00	2.70±1.41
	半成品	0.01±0.00	0.01±0.01	0.02±0.01	0.13±0.10	0.17±0.10	10.93±5.26
	成品	0.001±0.00	0.01±0.01	0.06±0.01	0.18±0.10	0.13±0.08	7.94±2.29
C6	青菜头	0.003±0.00	0.002±0.00	0.01±0.00	0.10±0.08	0.02±0.01	2.16±1.26
	半成品	0.01±0.00	0.01±0.01	0.02±0.01	0.42±0.17	0.17±0.09	7.25±2.04
	成品	0.001±0.00	0.03±0.00	0.02±0.01	0.22±0.04	0.03±0.02	3.25±1.77
C7	青菜头	0.004±0.00	0.002±0.00	0.02±0.03	0.05±0.05	0.01±0.00	1.80±1.43
	半成品	0.003±0.00	0.01±0.01	0.03±0.01	0.41±0.10	0.05±0.04	7.28±2.51
	成品	0.0004±0.00	0.02±0.02	0.02±0.01	0.38±0.09	0.14±0.08	8.43±2.38
C8	青菜头	0.01±0.00	0.003±0.00	0.02±0.02	0.12±0.07	0.01±0.00	2.80±1.24
	半成品	0.01±0.00	0.02±0.00	0.02±0.00	0.19±0.05	0.23±0.14	11.10±7.78
	成品	0.001±0.00	0.02±0.02	0.02±0.01	0.51±0.58	0.04±0.01	5.57±3.73

表 5 青菜头的污染指数及评价

Table 5 The pollution index and evaluation of tumorous stem mustard

厂家	P <sub>i</sub>					P <sub>综</sub>	评价结果
	Hg	As	Cd	Pb	Cr		
C1	0.28	0.003	0.31	0.50	0.03	0.39	清洁
C2	0.15	0.007	0.14	0.37	0.02	0.28	清洁
C3	0.04	0.006	0.33	0.19	0.03	0.25	清洁
C4	0.19	0.008	0.17	0.04	0.07	0.15	清洁
C5	0.29	0.006	0.11	0.11	0.03	0.22	清洁
C6	0.33	0.005	0.11	0.34	0.03	0.33	清洁
C7	0.40	0.003	0.23	0.17	0.01	0.35	清洁
C8	0.47	0.006	0.19	0.41	0.01	0.43	清洁

注: P<sub>i</sub>≤0.6 为一级产品, 0.6<P<sub>i</sub><1.0 为二级产品, P<sub>i</sub>≥1.0 为三级产品<sup>[44]</sup>; P<sub>综</sub>≤0.7 为清洁水平, 0.7<P<sub>综</sub>≤1 为较清洁水平, 1<P<sub>综</sub>≤2 为轻污染水平, 2<P<sub>综</sub>≤3 为中度污染水平 P<sub>综</sub>>3.0 为重度污染水平<sup>[46]</sup>。

表 6 青菜头对有害元素的平均富集系数及其与单项污染指数的相关性

Table 6 The average concentration coefficient of harmful elements in tumorous stem mustard and its correlation with single pollution index

元素	Hg	As	Cd	Pb	Cr	Al
富集系数	0.02	0.0003	0.09	0.003	0.0002	0.04
显著性	0.010	0.009	0.011	0.000	0.000	-
Pearson 相关性	0.877**	0.880**	0.868*	0.997**	0.993**	-

注: \*表示在 0.05 水平上显著相关; \*\*表示在 0.01 水平上显著相关。

## 2.4 青菜头质量评价、有害元素含量相关性分析

### 2.4.1 青菜头质量评价

青菜头  $P_i$  和  $P_{综}$  的分析结果如表 5。根据 NY/T 398-2000 的规定, 由表 5 可知, 各厂家所用的原料青菜头各  $P_i$  值都小于 0.6, 表示青菜头均属一级产品; 各厂家的青菜头  $P_{综}$  值均小于 0.7, 均为清洁等级。

### 2.4.2 青菜头对有害元素的富集系数及其与单项污染指数的相关性

青菜头对有害元素的富集系数及其与单项污染指数的相关性分析结果见表 6。由表 6 可以看出, 青菜头对有害元素的富集能力由大到小为  $Cd > Al > Hg > Pb > As > Cr$ , 其中青菜头对 Cd 的平均富集系数最大, 为 0.09。

青菜头对有害元素的富集系数与其单项污染指数的相关系数均在 0.8~1 之间, 显示出极强的相关性; 同时, 二者呈显著正相关关系, 即富集系数越大, 其单项污染指数越大。结合富集系数看, 青菜头对 Hg、Cd 和 Pb 的吸收能力较强, 表现在青菜头 Hg、Cd 和 Pb 的单项污染指数较其它有害元素大。

### 2.4.3 成品榨菜与土壤中有有害元素含量的相关性

表 7 成品榨菜与土壤中有有害元素含量的相关系数

Table 7 The correlation coefficient between the content of harmful elements in soil and pickle mustard

元素	Hg	As	Cd	Pb	Cr	Al
相关性系数	0.16	0.19	0.71	-0.42	0.36	0.10

从表 7 可以看出, 成品榨菜与种植地土壤中 Cd 含量的相关系数为 0.706, 呈强相关; Cr 的相关系数在 0.2~0.4 之间, 呈弱相关; 其它元素无相关。成品榨菜与土壤中 Hg、As、Cd、Cr 和 Al 的含量呈正相关, 但相关性不显著。分析原因, 可能是土壤并非榨菜中有害元素的唯一来源, 有害元素还可能来自空气、灌溉水、农药、化肥和加工的辅料等; 植物的不同部位对有害元素的吸收能力也存在差异。成品榨菜与土壤中 Pb 的含量呈现负相关, 但相关性不显著, 这可能是由于土壤中 Pb 与其它元素的相互作用, 影响了青菜头对 Pb 的吸附所致。

### 2.4.4 青菜头、半成品榨菜与成品榨菜中有害元素含量的相关性

由表 8 可知, 青菜头中 Hg、As、Cd、Pb 和 Al 的含量与半成品榨菜中对应元素的含量呈正相关, Cr 的含量呈负相关, 但相关性不显著; 从相关系数看,

As 含量呈强相关, Cd、Cr 含量呈中等强度相关, 而 Hg 和 Pb 无相关。青菜头中 Cd、Pb 和 Al 的含量与成品榨菜中对应元素的含量均呈现正相关, 但相关性不显著, Hg、Cr 和 As 的含量波动性比较大, 呈负相关, 相关性均未达到显著水平; As 含量的相关系数为 0.44, 呈中等强度相关, 其它元素含量相关系数都在 0.2~0.4 之间, 呈弱相关。半成品榨菜与成品榨菜中 Hg 含量的相关性达到显著水平, 相关系数为 0.74, 呈强相关。半成品榨菜与成品榨菜中 As 和 Al 的含量呈正相关, Cd、Pb 和 Cr 的含量呈负相关, 但未达到显著性水平; Cd、Pb 和 Al 含量相关性系数在 0.2~0.4 之间, 呈弱相关, 而 As 和 Cr 含量无相关。以上结果说明, 成品榨菜中有害元素含量与青菜头、半成品榨菜中有害元素的含量有一定关系, 随着榨菜腌制和压榨的进行, 青菜头失去部分水分, 有害元素可能仍以一定形式结合于半成品榨菜中, 使半成品榨菜中有害元素的含量呈现增加的趋势。而随着加工的进一步进行, 分切、脱盐等步骤可能使部分元素流失, 从而使成品榨菜中有害元素的含量呈现减少的趋势。

表 8 青菜头、半成品与成品榨菜中有害元素含量的相关系数

Table 8 The correlation coefficient of harmful elements in tumorous stem mustard, semi-finished pickle mustard and pickle mustard

元素	项目	青菜头	半成品	成品
Hg	青菜头	1	0.01	-0.30
	半成品		1	0.74*
	成品			1
As	青菜头	1	0.69	-0.44
	半成品		1	0.09
	成品			1
Cd	青菜头	1	0.34	0.28
	半成品		1	-0.22
	成品			1
Pb	青菜头	1	0.08	0.29
	半成品		1	-0.28
	成品			1
Cr	青菜头	1	-0.33	-0.40
	半成品		1	-0.12
	成品			1
Al	青菜头	1	0.49	0.32
	半成品		1	0.21
	成品			1

注: \*表示在 0.05 水平上显著相关。

## 3 结论

重庆市出口榨菜从原料到成品中 Hg、As、Cd、Pb 和 Cr 含量全部低于国家标准的限量值, 清洁状况良好; 出口榨菜种植基地的灌溉水和土壤质量总体较好, 少数种植区域需要监控并治理, 以确保产出原料不受污染。我国现有国家标准对污染物的规定较为严格, 使得榨菜产品受到有害元素污染的风险较小。而各标准中未对具有潜在危害的 Al 进行限量规定, 本研究对榨菜种植、加工过程中 Al 的含量进行了分析, 以今后榨菜加工及相关标准的完善提供参考。

### 参考文献

- [1] Clarkson T W, Vyas J B, Ballatori N. Mechanisms of mercury disposition in the body [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2007, 50(10): 757-764
- [2] Carman K B, Tutkun E, Yilmaz H, et al. Acute mercury poisoning among children in two provinces of Turkey [J]. *European Journal of Pediatrics*, 2013, 172(6): 821-827
- [3] Tapio S, Grosche B. Arsenic in the aetiology of cancer [J]. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2006, 612(3): 215-246
- [4] Majumdar K K, Mazumder D N G, Ghose N, et al. Systemic manifestations in chronic arsenic toxicity in absence of skin lesions in West Bengal [J]. *Indian Journal of Medical Research*, 2009, 129(1): 75-82
- [5] Ivanov V N, Hei T K. Induction of apoptotic death and retardation of neuronal differentiation of human neural stem cells by sodium arsenite treatment [J]. *Experimental Cell Research*, 2013, 319(6): 875-887
- [6] Monsefi M, Alae S, Moradshahi A, et al. Cadmium-induced infertility in male mice [J]. *Environmental Toxicology*, 2010, 25(1): 94-102
- [7] Höfer N, Diel P, Wittsiepe J, et al. Investigations on the estrogenic activity of the metalloestrogen cadmium in the rat intestine [J]. *Archives of Toxicology*, 2010, 84(7): 541-552
- [8] Evens A, Hryhorczuk D, Lanphear B P, et al. The impact of low-level lead toxicity on school performance among children in the Chicago public schools: A population-based retrospective cohort study [J]. *Environmental Health*, 2015, 14(1): 21
- [9] Verstraeten S V, Aimo L, Oteiza P I. Aluminium and lead: molecular mechanisms of brain toxicity [J]. *Archives of Toxicology*, 2008, 82(11): 789-802
- [10] Khan M I, Ahmad I, Mahdi A A, et al. Elevated blood lead levels and cytogenetic markers in buccal epithelial cells of painters in India: Genotoxicity in painters exposed to lead containing paints [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2010, 17(7): 1347-1354
- [11] Kašuba V, Rozgaj R, Milić M, et al. Evaluation of genotoxic effects of lead in pottery-glaze workers using micronucleus assay, alkaline comet assay and DNA diffusion assay [J]. *International Archives of Occupational & Environmental Health*, 2012, 85(7): 807-818
- [12] Liu C M, Ma J Q, Sun Y Z. Puerarin protects rat kidney from lead-induced apoptosis by modulating the PI3K/Akt/eNOS pathway [J]. *Toxicology & Applied Pharmacology*, 2012, 258(3): 330-342
- [13] Anatoly Zhitkovich. Chromium in drinking water: sources, metabolism, and cancer risks [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2011, 24(10): 1617-1629
- [14] Holmes A L, Wise S S, Sr W J. Carcinogenicity of hexavalent chromium [J]. *Indian Journal of Medical Research*, 2008, 128(4): 353-372
- [15] Wang N, She Y, Zhu Y, et al. Effects of subchronic aluminum exposure on the reproductive function in female rats [J]. *Biological Trace Element Research*, 2012, 145(3): 382-387
- [16] Zhang L, Li X, Gu Q, et al. Effects of subchronic aluminum exposure on serum concentrations of iron and iron-associated proteins in Rats [J]. *Biological Trace Element Research*, 2011, 141(1-3): 246-253
- [17] Campbell A, Hamai D, Bondy S C. Differential toxicity of aluminum salts in human cell lines of neural origin: Implications for neurodegeneration [J]. *Neurotoxicology*, 2001, 22(1): 63-71
- [18] 杨军, 陈同斌, 雷梅, 等. 北京市再生水灌溉对土壤、农作物的重金属污染风险[J]. *自然资源学报*, 2011, 2: 209-217  
YANG Jun, CHEN Tong-bin, LEI Mei, et al. Heavy metal pollution risk of soil and crops by reclaimed irrigation water in Beijing [J]. *Journal of Natural Resources*, 2011, 2: 209-217
- [19] 廖治平. 我国土壤污染问题及治理措施[J]. *河南科技*, 2011, 8: 4  
LIAO Zhi-ping. Soil pollution problems and control measures in China [J]. *Henan Science and Technology*, 2011, 8: 4
- [20] 孙秀艳. 首次全国土壤污染状况调查公报显示: 二成耕地土壤污染超标(热点解读) [N]. *人民日报*, 2014-04-18(9). <http://politics.people.com.cn/n/2014/0418/c1001-24911146.html>  
SUN Xiu-yan. The first national soil pollution survey bulletin shows that twenty percent of arable land was found to be contaminated (hot spot interpretation) [N]. *The People's Daily*,

- 2014-04-18 (9). <http://politics.people.com.cn/n/2014/0418/c1001-24911146.html>
- [21] 代勇.重庆市土壤-蔬菜重金属的赋存现状及其源解析初探[D].重庆:西南大学,2015  
DAI Yong. Distribution characteristics and primary investigation on source apportionment of soil-vegetable heavy metals in Chongqing [D]. Chongqing: Southwest University, 2015
- [22] 付琼玲.丰都县出口榨菜应对贸易技术壁垒的综合措施[J].现代农业科技,2017,32(5):287-288  
FU Qiong-ling. Comprehensive measures to deal with technical barriers to trade of export pickled mustard in Fengdu County [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2017, 32(5): 287-288
- [23] 连续两年居中国农产品区域公用品牌价值首位.(2016-06-02) <http://www.flzc.com/news/newsdetailByBusy.aspx?id=789>  
It ranked first in the regional public brand value of China's agricultural products for two consecutive years. (2016-06-02) <http://www.flzc.com/news/newsdetailByBusy.aspx?id=789>
- [24] 张静.白马村水体-土壤-蔬菜重金属污染分析与评价[D].四川:成都理工大学,2012  
ZHANG Jing. Analysis and evaluation of heavy metals pollution in water-soil-vegetable from Baima village [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2012
- [25] 王丽华,张世勇,李玉芸.重庆市蔬菜中铅、镉、汞、砷污染状况分析[J].中国卫生检验杂志,2015,12:1994-1997  
WANG Li-hua, ZHANG Shi-yong, LI Yu-yun. Analysis of pollution status of lead, cadmium, mercury and arsenic in vegetables in Chongqing [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2015, 12: 1994-1997
- [26] NY/T 398-2000,农、畜、水产品污染监测技术规范[S].北京:中国标准出版社,2000  
NY/T 398-2000, Procedural regulations regarding monitoring of pollutants in the produce of agriculture, animal husbandry and fishery [S]. Beijing: Standards Press of China, 2000
- [27] GB/T 5750.6-2006,生活饮用水标准检验方法金属指标[S]  
GB/T 5750.6-2006, Standard Examination Methods for Drinking Water - metal Parameters [S]
- [28] GB 7475-1987,水质铜、锌、铅、镉的测定[S]  
GB 7475-1987, Water Quality - Determination of Copper, Zinc, Lead and Cadmium [S]
- [29] DBJ 440100T 43-2009,水质铬的测定[S]  
DBJ 440100T 43-2009, Water Quality - Determination of Chromium [S]
- [30] SL327.2-2005,水质汞的测定[S]  
SL327.2-2005, Water Quality - Determination of Mercury [S]
- [31] SL327.1-2005,水质砷的测定[S]  
SL327.1-2005, Water Quality - Determination of Arsenic [S]
- [32] GB/T 12154-2008,锅炉用水和冷却水分析方法-全铝的测定[S]  
GB/T 12154-2008, Analysis of Water Used in Boiler and Cooling System - Determination of Total Aluminum [S]
- [33] PD ISO/TS 16965:2013[S]
- [34] GB 5009.15-2014,食品安全国家标准食品中镉的测定[S]  
GB 5009.15-2014, National Food Safety Standard-Determination of Cadmium in Foods [S]
- [35] GB 5009.12-2017,食品安全国家标准食品中铅的测定[S]  
GB 5009.12-2017, National food Safety Standard-Determination of Lead in Foods [S]
- [36] GB5009.123-2014,食品安全国家标准食品中铬的测定[S]  
GB5009.123-2014, National Food Safety Standard-Determination of Chromium in Foods [S]
- [37] GB 5009.17-2014,食品安全国家标准食品中总汞及有机汞的测定[S]  
GB 5009.17-2014, National Food Safety Standard - Determination of Total Mercury and Organic-mercury in Foods [S]
- [38] GB 5009.11-2014, 食品安全国家标准食品中总砷及无机砷的测定[S]  
GB 5009.11-2014, National Food Safety Standard - Determination of Total Arsenic and Abio-arsenic in Foods[S]
- [39] GB 5009.182-2017,食品安全国家标准食品中铝的测定[S]  
GB 5009.182-2017, National Food Safety Standard - Determination of Aluminum in Foods[S]
- [40] HJ 677-2013,水质金属总量的消解法[S]  
HJ 677-2013, Water Quality- Digestion of Total Metals - Nitric Acid Digestion Method [S]
- [41] US EPA. Method 3052 Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices [S]. Washington DC: Environmental Protection Agency, 1996
- [42] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等.我国主要蔬菜和粮油作物的砷含量与砷富集能力比较[J].环境科学学报,2009,29(2):291-296  
XIAO Xi-yuan, CHEN Tong-bin, LIAO Xiao-yong, et al. Comparison of concentrations and bioconcentration factors of arsenic in vegetables, grain and oil crops in China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(2): 291-296