

DOI:10.7524/AJE.1673-5897.20180814002

陈小华, 白玉杰, 钱晓雍, 等. 4种蔬菜对土壤 Mn 转运累积特征及食用安全性研究[J]. 生态毒理学报, 2020, 15(2): 252-259

Chen X H, Bai Y J, Qian X Y, et al. Study on accumulation and transport of Mn in four vegetables and their edible safety [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(2): 252-259 (in Chinese)

## 4种蔬菜对土壤 Mn 转运累积特征及食用安全性研究

陈小华, 白玉杰, 钱晓雍, 沈根祥\*, 郭春霞, 胡双庆, 顾海蓉, 王振旗, 付侃, 赵庆杰

上海市环境科学研究院, 上海 200233

收稿日期: 2018-08-14 录用日期: 2018-11-22

**摘要:** 为探究土壤中锰(Mn)污染对蔬菜食用安全性的影响,以上海市常见的4种蔬菜(青椒, CA; 黄瓜, CS; 豇豆, VU; 菠菜, SO)为试验材料,采用温室盆栽栽培试验方法研究了不同土壤 Mn 含量梯度下的蔬菜生物量变化以及各部位 Mn 转运累积特征,并基于各蔬菜食用安全分析了土壤中 Mn 的安全阈值。研究表明, Mn 对4种蔬菜的生长均表现出低含量促进、高含量抑制现象, SO 和 VU 对 Mn 的耐受度强于 CA 和 CS。Mn 主要富集在 SO 的茎叶,以及 CA、CS 和 VU 的茎叶和根部,可食部分中 Mn 含量大小排序为 SO>VU>CS>CA。SO 可食部分 Mn 含量与土壤 Mn 含量呈显著对数相关( $P<0.01$ ),其他3种蔬菜的可食部分 Mn 含量与土壤 Mn 含量均呈显著指数相关( $P<0.01$ )。依据新鲜蔬菜中 Mn 食用安全限量值,推导出各蔬菜对应的土壤 Mn 安全阈值预测区间为:SO 992.5 ~ 1 097.3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , VU 2 607.5 ~ 2 910.0  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , CS 3 147.5 ~ 3 494.6  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , CA 3 618.0 ~ 3 921.5  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Mn 污染土壤的安全利用应优先选择种植 CA、CS 和 VU 等低累积品种。

**关键词:** 锰; 蔬菜; 累积; 转运系数; 安全阈值; 土壤

文章编号: 1673-5897(2020)2-252-08 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Study on Accumulation and Transport of Mn in Four Vegetables and Their Edible Safety

Chen Xiaohua, Bai Yujie, Qian Xiaoyong, Shen Genxiang\*, Guo Chunxia, Hu Shuangqing, Gu Hai-rong, Wang Zhenqi, Fu Kan, Zhao Qingjie

Shanghai Academy of Environmental Sciences, Shanghai 200233, China

Received 14 August 2018 accepted 22 November 2018

**Abstract:** Four kinds of common vegetables (*Capsicum annuum*, CA; *Cucumis sativus* L., CS; *Vigna unguiculata*, VU; *Spinacia oleracea* L., SO) in Shanghai were chosen as experimental materials to study the impact of manganese (Mn) pollution in soil on food safety for vegetables. Pot experiments were conducted to investigate the variation of vegetable biomass and Mn transfer/accumulation in different tissues of four vegetables under different Mn concentration gradients in soil, and calculate the threshold value for Mn in soil based on food safety for different vegetables. The results showed that the growth of four vegetables was promoted at low doses of Mn and inhibited at high doses. VU and SO had stronger tolerance to soil Mn than CA and CS. The contents of Mn in four vegeta-

基金项目:上海市生态环境局科研项目(沪环科[2020]第11号);上海市科委“科技创新行动计划”资助项目(19DZ1204801)

作者简介:陈小华(1978—),男,博士,高级工程师,研究方向为水土环境生态修复理论及技术研究, E-mail: shoutfar@aliyun.com

\* 通讯作者( Corresponding author ), E-mail: shengx@saes.sh.cn

bles increased with the increase of the Mn concentration in soil. Mn pollutants were concentrated mainly in the edible part of SO, and non-edible parts (roots, stems and leaves) of the other three kinds of vegetables. The order of Mn contents in the edible parts of vegetables was as follows: SO > VU > CS > CA. Significant logarithmic correlation was observed between Mn content in the edible part of SO and that in soil, while significant exponential correlation existed between Mn content in the edible part of the other vegetables and that in soil. According to oral reference dose (RfD) value of Mn recommended by US EPA, the prediction intervals of Mn threshold values in soil were deduced as 3 618.0 ~ 3 921.5 mg·kg<sup>-1</sup> for CA, 3 147.5 ~ 3 494.6 mg·kg<sup>-1</sup> for CS, 2 607.5 ~ 2 910.0 mg·kg<sup>-1</sup> for VU, and 992.5 ~ 1 097.3 mg·kg<sup>-1</sup> for SO, respectively. Mn contaminated soil is suitable for planting vegetables of low Mn accumulation, such as CA, CS and VU.

**Keywords:** Mn; vegetables; accumulation; translocation coefficient; safety threshold; soil

锰(Mn)是植物维持正常生命活动所必需的微量元素之一,其对植物的光合放氧、维持细胞器的正常结构和活化酶活性等具有不可替代的作用<sup>[1]</sup>。Mn也是人类必需的营养素,以往关于Mn的研究主要集中于锰缺乏对人体健康的影响<sup>[2]</sup>。然而,采矿业相关活动、污水再利用灌溉等导致土壤中Mn过量,农产品食用安全问题日益受到关注<sup>[3-6]</sup>。近年来,我国在推进低效建设用地(含工业用地)减量化复垦,按照“宜林则林、宜耕则耕”的原则,部分低效工业用地的复垦土地将要改为农业用地<sup>[7]</sup>,低效工业用地时常出现Mn过量的环境问题,威胁复垦农用后的农产品食用安全。已有研究表明,土壤中过量的Mn对农作物造成直接伤害,会降低作物生产力,并影响其产量和品质<sup>[8-11]</sup>,而农作物过量吸收、富集的Mn会通过食物链传递给人类,直接影响人体健康<sup>[12-14]</sup>。例如,人体Mn摄入量过高能够引起类帕金森氏综合症、阿尔茨海默氏症,影响肝脏、心血管系统和免疫系统的正常功能,并对神经系统和生殖系统产生毒性<sup>[15-18]</sup>。

相对于Cd、Pb、As和Hg等有毒重金属,我国土壤Mn污染事件出现较少、且影响不大,因此,过去有关土壤Mn污染的研究基础较薄弱,现有的土壤环境质量和食品安全限量标准也未对Mn含量做出规定。针对上海市低效建设用地减量化复垦农用过程中,土壤中过量Mn对农产品安全与人体健康产生不利影响的问题,本研究选择日常餐桌上的

常见蔬菜,研究Mn对蔬菜生物量的影响及在蔬菜不同部位的累积转运特征,并通过建立蔬菜-土壤中Mn含量相关关系,计算基于不同蔬菜食用安全的土壤Mn安全限量值。研究结果将为农用地土壤环境中Mn标准定值提供基础数据,并有助于筛选出Mn的低累积型蔬菜种类,指导受Mn污染复垦土地的分级安全利用与替代种植,对保障农产品食用安全和人体健康具有重要意义。

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 试验材料

前期选取上海市某低效工业场地减量化复垦后的表土,土壤类型为壤质土。为尽量减少试验误差和控制工作量,原土壤经风干、捣碎后,用简易工程铁丝筛网(孔径约4 mm)过筛,获得原有基质特征不变的供试土样。测定了供试土壤的理化性质(表1)和重金属初始含量(表2),其中Mn含量为550 mg·kg<sup>-1</sup>。以无水硫酸镁(MnSO<sub>4</sub>)(AR级,购自国药集团)配制成盐溶液加入供试土中制成模拟Mn污染土,Mn<sup>2+</sup>是Mn的可溶形态,容易被植物吸收<sup>[19]</sup>。盆栽试验于2017年在上海市青浦现代农业园智能化大棚内进行。供试蔬菜品种选用本地餐桌常见蔬菜种类:青椒(*Capsicum annuum* L.,简称CA)、黄瓜(*Cucumis sativus* L.,简称CS)、豇豆(*Vigna unguiculata*,简称VU)和菠菜(*Spinacia oleracea* L.,简称SO)。

表1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soil samples

| pH       | 阳离子交换量                    | 有机质                    | 速效钾                     | 速效磷                     | 水解性氮                    |
|----------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|          | /(cmol·kg <sup>-1</sup> ) | /(g·kg <sup>-1</sup> ) | /(mg·kg <sup>-1</sup> ) | /(mg·kg <sup>-1</sup> ) | /(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|          | Cation exchange capacity  | Organic matter         | Available potassium     | Available phosphorus    | Hydrolyzable nitrogen   |
|          | /(cmol·kg <sup>-1</sup> ) | /(g·kg <sup>-1</sup> ) | /(mg·kg <sup>-1</sup> ) | /(mg·kg <sup>-1</sup> ) | /(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
| 6.2±1.37 | 14.0±1.01                 | 31.9±5.64              | 734.2±308               | 253.4±75.3              | 868.5±96.7              |

表2 供试土壤重金属含量

Table 2 Heavy metal concentration of soil samples

|                                      | Mn     | Cu     | Cr     | Ni     | Pb   | Cd        | As       | Hg        |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|------|-----------|----------|-----------|
| 含量/(mg·kg <sup>-1</sup> )            | 550±47 | 121±15 | 191±25 | 126±33 | 42±9 | 0.23±0.05 | 9.69±1.5 | 0.10±0.02 |
| Concentration/(mg·kg <sup>-1</sup> ) | 550±47 | 121±15 | 191±25 | 126±33 | 42±9 | 0.23±0.05 | 9.69±1.5 | 0.10±0.02 |

## 1.2 污染土壤的制备

污染土壤配制参考我国“七五”和“十一五”期间土壤环境调查中的Mn含量范围(69.8~5 888 mg·kg<sup>-1</sup>)<sup>[20]</sup>,以及上海市低效工业用地减量化复垦地块测出的土壤Mn的含量范围(450~5 100 mg·kg<sup>-1</sup>)。每种蔬菜盆栽实验设5个梯度浓度,对应原土初始Mn含量(550 mg·kg<sup>-1</sup>)的2、4、6、8和10倍,即土壤Mn含量分别为1 100、2 200、3 300、4 400和5 500 mg·kg<sup>-1</sup>(编号依次为Mn-1、Mn-2、Mn-3、Mn-4和Mn-5),同时设空白对照(原土,编号为Mn-ck),6个处理组均设计3个平行。根据实验设计称取相应质量MnSO<sub>4</sub>,分几份放入烧杯中,向烧杯中加入去离子水配成母液,保证每个烧杯中MnSO<sub>4</sub>完全溶解。将预先风干处理好的实验用土按照各组所需土量分开并在室温下平摊,将每个烧杯中的母液喷洒于土壤中,边喷洒边搅拌以保证母液与土壤充分均匀混合,混合后的土壤放置在室温下稳定2周后,装入预先准备好的塑料盆进行后续盆栽土培实验,塑料盆直径30 cm、高25 cm,每盆装供试土壤5 kg,盆底加盆托防漏土,各处理施加同等氮、磷和钾作底肥(不含Mn)。

## 1.3 盆栽实验

土壤稳定后进行育苗,每盆种植相同数量幼苗,蔬菜生长期间保持土壤湿度为田间持水量60%。作物生长期间根据实际情况进行浇水、松土、除草和去害虫,实验开始后每天早上观察幼苗的生长发育状况,并记录异常情况。CA、CS和VU在9~15周进行采摘称重确定生物量,SO在6~7周进行采摘称重确定生物量。

## 1.4 样品采集与分析方法

采用四分法取土样,经过风干、研磨和过筛。pH值、有机质、阳离子交换量、氮(N)、磷(P)和钾(K)等均参照《土壤农业化学分析方法》中的方法进行测定<sup>[21]</sup>。

土壤中总Mn测定参照标准HJ 803—2016<sup>[22]</sup>,准确称取0.1 g待测样品,经王水提取,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS, Agilent 7900)测定。土壤中有效态Mn测定参照标准HJ 804—2016<sup>[23]</sup>,准确

称取10 g样品,经二乙烯三胺五乙酸浸提,用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP, Agilent 5100)测定。

蔬菜样品中Mn测定按照GB/T 5009.268—2016推荐的方法<sup>[24]</sup>,采集的可食部分先用自来水冲洗干净,再以去离子水冲洗,用滤纸吸去表面水分用食品加工器粉碎,制成待测样放入塑料瓶中,冷冻保存待测,用ICP-MS(Agilent 7900)测定Mn含量。根、茎叶等非食用样品洗净风干后,分取根、茎叶粉碎,经浓硝酸—高氯酸消化,用ICP-MS(Agilent 7900)测定Mn含量。

## 1.5 蔬菜中Mn限量赋值方法

本研究首先采用靶标危害指数法(target hazard quotient, THQ)<sup>[25-26]</sup>,推算新鲜蔬菜可食部分中Mn限量值(mg·kg<sup>-1</sup>)。具体计算公式为:

$$THQ = (c \times EF \times ED \times IR) / (BW \times AT \times RfD) \times 10^{-3}$$

式中:*c*为新鲜蔬菜中污染物的平均含量(mg·kg<sup>-1</sup>);*EF*为暴露频率(365 d·a<sup>-1</sup>);*ED*为暴露年数(70 a);*IR*为我国每日新鲜蔬菜摄入量(成人摄入量按335 g·d<sup>-1</sup>计,儿童摄入量按232 g·d<sup>-1</sup>计);*BW*为我国人体的平均体重(成人体重按60 kg计,儿童体重按33 kg计);*AT*为平均暴露时间(365 d·a<sup>-1</sup>×70 a)<sup>[27]</sup>。*RfD*为经口摄入参考剂量(reference dose),主要参考美国国家环保局(US EPA)综合风险信息系统(IRIS)及其他来源中针对主要污染指标的参考剂量,Mn为0.14 mg·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup><sup>[28]</sup>。当THQ值≤1,表明人体对目标区生长的蔬菜消费基本不产生健康风险;THQ值>1时,可引起人体健康风险。因此,设置THQ=1时所推算出的*c*值即为新鲜蔬菜可食部分中Mn的人体健康安全临界值(mg·kg<sup>-1</sup>)。

其次,采用回归分析方法建立各种蔬菜的可食部分Mn含量(*Y*)与土壤Mn含量(*X*)的关系式,将以上计算出的蔬菜中Mn限量值(*Y*)代入相对应的“土壤-蔬菜”Mn含量之间的回归方程式中,推导出基于各种蔬菜食用安全的土壤Mn限量值(*X*)。

## 1.6 数据处理方法

数据处理与差异分析采用Excel 2003和SPSS 12.0,作图采用Origin 9.0。

## 2 结果 (Results)

### 2.1 不同 Mn 含量土壤对蔬菜生物量的影响

生物量的变化是植物对重金属胁迫响应的最直观综合体现,分析土壤中不同含量 Mn 对 4 种蔬菜生物量的影响。结果表明,随着土壤中 Mn 含量的增加,4 种蔬菜的生物量均表现为先增加后减少的趋势(图 1),反映出一般重金属普遍存在的“低含量促进、高含量抑制”的效应<sup>[13]</sup>。当土壤中 Mn 含量为 3 300 mg·kg<sup>-1</sup>时,CA、CS 生物量达到最大,Mn 含量进一步上升,则 CA、CS 生长明显受到抑制,生物量下降,表现出中毒症状,叶片出现褐色坏死斑。VU 和 SO 对 Mn 的耐受性更强些,当土壤中 Mn 含量高于 4 400 mg·kg<sup>-1</sup>时,SO 和 VU 生物量减少,SO 边缘附近出现淡褐色病斑,叶缘干枯,VU 开始叶片发黄,叶片脱落数量增加。适当含量 Mn 能刺激植物体内超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)和过氧化氢酶(CAT)等酶系统的活性,从而有利于植物的生长,但过高的 Mn 含量会使酶活性达到阈值后开始下降,导致大量活性氧自由基产生,Mn 还可能直接取代某些酶中的活性微量元素,而使酶活性发生变化甚至破坏酶结构,使植物开始出现 Mn 中毒症状<sup>[29-30]</sup>。随着 Mn 毒害程度的加剧,根系膜脂过氧化产物丙二醛(MDA)的含量会明显上升,加剧膜脂过氧化程度,导致蔬菜的根系和地上部生长均受到明显抑制<sup>[31]</sup>。

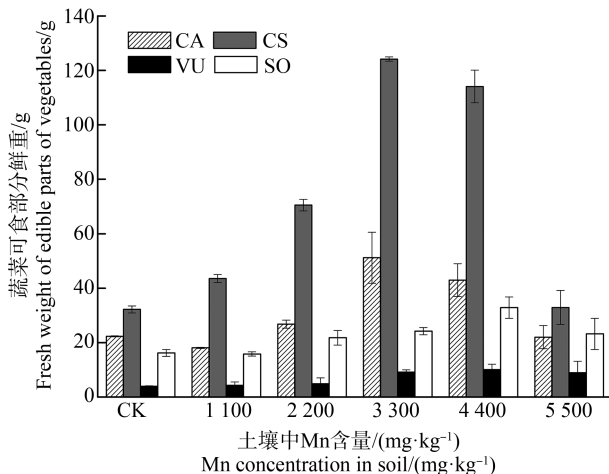


图 1 不同 Mn 处理组的 4 种蔬菜可食部分鲜重

注:CA 表示青椒,CS 表示黄瓜,VU 表示豇豆,SO 表示菠菜。

Fig. 1 Fresh weight of edible parts of four vegetables in different Mn treatments

Note: CA means *Capsicum annuum*; CS means *Cucumis sativus* L.; VU means *Vigna unguiculata*; SO means *Spinacia oleracea* L..

### 2.2 Mn 在蔬菜不同部位的转运分布规律及累积特征

随着土壤中 Mn 含量的上升,4 种蔬菜不同部位的 Mn 含量均呈显著增加趋势( $P < 0.01$ )(表 3)。各蔬菜对 Mn 的累积能力存在品种间差异,可食部分 Mn 含量大小排序为 SO>VU>CS>CA,茎叶中 Mn 含量大小排序为 CS>VU>CA>SO,根系中 Mn 含量大小排序为 VU>CS>CA>SO,说明 VU 更能把重金属固定在根部,限制 Mn 向地上部位转移,减少重金属的毒害作用。同一蔬菜不同部位对 Mn 的累积量存在很大差异。Mn 在 CA 体内各部位含量大小为茎叶>根>可食部分;CS 体内各部位含量大小为:低含量时,根>茎叶>可食部分,高含量时,茎叶>根>可食部分;VU 体内各部位含量大小为根>茎叶>可食部分,SO 体内各部位含量大小为茎叶>根。测定盆栽土壤有效态 Mn 含量为 341 ~ 1 190 mg·kg<sup>-1</sup>,土壤有效态 Mn 与土壤 Mn 总量、4 种蔬菜可食部分中 Mn 含量之间的相关性均不显著( $P > 0.05$ )。

Mn 向蔬菜不同部位的迁移转运能力可用转运系数(TF)表征(表 4),转运系数计算方法是地上各部位 Mn 含量与根系 Mn 含量的比值<sup>[32]</sup>。CA 的根-茎叶转运系数为 2.25 ~ 6.45,根-可食部分的转运系数为 0.053 ~ 0.228;CS 根-茎叶转运系数为 0.430 ~ 2.13,根-可食部分转运系数为 0.004 ~ 0.020;VU 根-茎叶转运系数为 0.391 ~ 0.808,根-可食部分转运系数为 0.004 ~ 0.018;SO 根-可食部分转运系数为 1.57 ~ 6.34。4 种蔬菜根-可食部分转运系数大小排序为 SO>CA>VU>CS,根-茎叶转运系数大小排序为 CA>CS>VU。

作物对重金属的累积能力可通过富集系数(bioconcentration coefficient, BCF)量化,即植株重金属含量(mg·kg<sup>-1</sup>)与土壤重金属含量(mg·kg<sup>-1</sup>)的比值<sup>[33]</sup>,4 种蔬菜可食部分富集系数表现出明显的差异(表 5)。随着土壤中 Mn 含量的增加,SO 可食部分富集系数先增大后减小。高 Mn 处理土壤(Mn-5)中的 CA、CS 和 VU 可食部分 Mn 富集系数要高于低 Mn 处理土壤。不同处理组下的 SO 可食部分 Mn 富集系数均高于 CA、CS 和 VU;在高 Mn 处理组(Mn-4 和 Mn-5),SO 和 VU 的可食部分 Mn 富集系数基本接近。属叶菜类的 SO 对 Mn 富集能力强于其他 3 种蔬菜,这与其他研究中发现的叶菜类食用安全风险大于茄果类、荚果类蔬菜的结论基本一致<sup>[34]</sup>。农作物对重金属富集的品种差异主要来自农

表3 不同含量 Mn 处理下的4种蔬菜可食部分、茎叶和根部 Mn 含量  
Table 3 Mn concentrations in different parts of four vegetables under different Mn treatments

(mg·kg<sup>-1</sup>)

| 蔬菜品种<br>Vegetable types | 不同部位<br>Different parts | 不同含量 Mn 处理<br>Different Mn treatments |             |             |             |                |               |
|-------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|----------------|---------------|
|                         |                         | Mn-ck                                 | Mn-1        | Mn-2        | Mn-3        | Mn-4           | Mn-5          |
| CA                      | 可食部分 Edible part        | 3.20±0.56                             | 4.19±0.27   | 5.35±0.14   | 6.50±2.40   | 27.80±3.62     | 127.50±9.19   |
|                         | 茎叶 Stem & leaf          | 132.00±6.01                           | 175.50±16.3 | 385.97±0.87 | 443.70±4.36 | 1 878.53±197.0 | 3 610.00±55.2 |
|                         | 根 Root                  | 57.30±1.14                            | 77.90±0.18  | 96.95±1.12  | 136.57±6.27 | 527.82±51.7    | 560.00±21.6   |
| CS                      | 可食部分 Edible part        | 3.41±0.31                             | 6.20±0.45   | 9.40±0.64   | 16.00±0.79  | 34.10±0.82     | 150.00±2.02   |
|                         | 茎叶 Stem & leaf          | 239±43.1                              | 830±15.0    | 1 020±16.3  | 5 470±60.0  | 11 700±228     | 13 500±523    |
|                         | 根 Root                  | 547±16.5                              | 1 450±95.0  | 1 956±107.0 | 2 567±77.2  | 5 705±185.0    | 7 643±302.0   |
| VU                      | 可食部分 Edible part        | 6.20±0.35                             | 7.30±0.14   | 9.40±0.37   | 28.20±1.63  | 30.10±14.3     | 142±3.54      |
|                         | 茎叶 Stem & leaf          | 73.00±5.37                            | 450±9.19    | 1 390±81.3  | 2 470±184   | 3 840±157      | 17 400±2 063  |
|                         | 根 Root                  | 139.00±8.49                           | 1 150±88.9  | 1 720±48.1  | 3 600±173   | 8 480±87.7     | 26 600±115    |
| SO                      | 可食部分 Edible part        | 8.50±0.24                             | 28.90±0.57  | 111.55±1.28 | 136.20±2.12 | 159.00±2.12    | 162.00±9.69   |
|                         | 根 Root                  | 5.40±0.46                             | 5.60±0.05   | 17.60±0.57  | 23.70±1.04  | 33.3±0.91      | 55.40±1.90    |

注: Mn-ck、Mn-1、Mn-2、Mn-3、Mn-4 和 Mn-5 表示土壤 Mn 含量分别为 550、1 100、2 200、3 300、4 400 和 5 500 mg·kg<sup>-1</sup> 共 6 个梯度浓度; 平均值 ± 标准差, n=3。

Note: Mn-ck, Mn-1, Mn-2, Mn-3, Mn-4 and Mn-5 mean different Mn concentration gradients in soil with 550, 1 100, 2 200, 3 300, 4 400 and 5 500 mg·kg<sup>-1</sup>; mean ± standard deviation, n=3.

表4 不同含量 Mn 处理下4种蔬菜各部位 Mn 转运系数  
Table 4 Mn translocation factors in different parts of four vegetables grown in soils with different Mn concentrations

| 蔬菜品种<br>Vegetable types | 不同部位<br>Different parts        | 不同含量 Mn 处理<br>Different Mn treatments |       |       |       |       |       |
|-------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                         |                                | Mn-ck                                 | Mn-1  | Mn-2  | Mn-3  | Mn-4  | Mn-5  |
| CA                      | 根-茎叶 Root to stem & leaf       | 2.30                                  | 2.25  | 3.99  | 3.25  | 3.56  | 6.45  |
|                         | 根-可食部分 Root to edible part     | 0.056                                 | 0.053 | 0.055 | 0.048 | 0.053 | 0.228 |
| CS                      | 根-茎叶 Root to stem & leaf       | 0.430                                 | 0.572 | 0.521 | 2.13  | 2.05  | 1.76  |
|                         | 根-可食部分 Root to edible part     | 0.006                                 | 0.004 | 0.005 | 0.006 | 0.006 | 0.020 |
| VU                      | 根-茎叶 Root to stem & leaf       | 0.520                                 | 0.391 | 0.808 | 0.686 | 0.453 | 0.654 |
|                         | 根-可食部分 Root to edible part     | 0.004                                 | 0.006 | 0.005 | 0.007 | 0.018 | 0.005 |
| SO                      | 根-可食部分(茎叶) Root to edible part | 1.57                                  | 1.59  | 6.34  | 5.75  | 4.77  | 2.92  |

表5 不同含量 Mn 处理下4种蔬菜可食部位 Mn 富集系数  
Table 5 Bioconcentration coefficient of Mn in the edible parts of four vegetables grown in soils with different Mn concentrations

| 作物<br>Vegetable types | Mn-ck | Mn-1  | Mn-2  | Mn-3  | Mn-4  | Mn-5  |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CA                    | 0.005 | 0.004 | 0.002 | 0.002 | 0.006 | 0.023 |
| CS                    | 0.006 | 0.006 | 0.004 | 0.005 | 0.008 | 0.027 |
| VU                    | 0.011 | 0.007 | 0.004 | 0.009 | 0.034 | 0.026 |
| SO                    | 0.015 | 0.026 | 0.051 | 0.041 | 0.036 | 0.029 |

作物根系分泌物对根际土壤重金属活化能力的品种差异<sup>[55]</sup>。低累积品种根系分泌有机物以及 H<sup>+</sup> 较少,对土壤中重金属的活化能力较弱。此外,低累积品种钙离子通道功能可能不活跃,吸收重金属的能力较低<sup>[56]</sup>。

### 2.3 基于蔬菜食用安全的土壤 Mn 安全阈值推算

Mn 在蔬菜可食部分过量累积并通过食物链传递到人体对人类健康造成威胁,基于蔬菜食用安全的土壤 Mn 安全阈值也应引起重视。基于回归分析方法建立 4 种蔬菜的可食部分 Mn 含量(Y)与土壤 Mn 含量(X)的关系(表 6)。CA、CS 和 VU 的可食部分 Mn 含量与土壤中 Mn 含量均呈极显著的指数关系( $P < 0.01$ ),而 SO 可食部分(茎叶)Mn 含量与土壤中 Mn 含量呈极显著的对数关系( $P < 0.01$ )。相关系数大小依次为 SO(0.937) > CS(0.930) > VU(0.913) > CA(0.864)。

依据美国国家环境保护局(US EPA)推荐的 Mn 人体最大日允许摄入量(RfD)  $0.14 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ,推算出靶标危害指数(THQ)=1 时新鲜蔬菜可食部分的 Mn 限量值(Y)为  $25.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (成人)和  $19.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (儿童)。将以上计算出的蔬菜中 Mn 限量值(Y)逐一代入对应的“土壤-蔬菜”Mn 含量之间的回归方程中,计算出基于各种蔬菜食用安全的土壤 Mn 安全阈值(X)(表 6)。种植不同蔬菜对应的土壤 Mn 安全限量值从小到大(从严到宽)依次为:SO、VU、CS 和 CA。考虑成人与儿童对蔬菜食用安全要求,各蔬菜对应的土壤 Mn 安全阈值预测区间为:SO  $992.5 \sim 1\,097.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,VU  $2\,607.5 \sim 2\,910.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,CS  $3\,147.5 \sim 3\,494.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,CA  $3\,618.0 \sim 3\,921.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。SO 对应的土壤 Mn 阈值范围,要严于美国提出的土壤中 Mn 限量值( $2\,000 \text{ mg} \cdot$

$\text{kg}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>和澳大利亚提出的保护土壤 Mn 调研值( $1\,500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>。而 VU、CA 和 CS 所对应的土壤 Mn 阈值范围明显宽于以上提到的相关标准,这得益于 CA、CS 和 VU 对 Mn 具有低累积性,适合作为 Mn 污染土壤安全利用的替代种植品种。

综上所述,本研究表明:

(1)本研究采用温室盆栽土培试验方法研究了上海市 4 种蔬菜对土壤 Mn 累积转运特征,并基于各蔬菜食用安全要求分析了土壤中 Mn 的安全限量值。研究表明,Mn 对蔬菜的生长均表现出“低促高抑”现象,VU 和 SO 的 Mn 耐受度强于 CA 和 CS。当土壤 Mn 含量高于  $3\,300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,CA、CS 生长开始受到抑制,含量高于  $4\,400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,VU 和 SO 生长开始受到抑制。随着土壤中 Mn 含量增加,4 种蔬菜各部位的 Mn 含量均表现为逐步上升趋势。

(2)不同蔬菜品种之间、同一蔬菜不同部位之间的 Mn 累积转运能力存在显著差异。CA、CS 和 VU 的 Mn 主要累积在茎叶和根部,SO 的 Mn 主要累积在地上可食部分(茎叶)。4 种蔬菜可食部分对土壤中 Mn 具显著累积趋势,SO 可食部分富集能力强于其他 3 种蔬菜。CA、CS 和 VU 可食部分 Mn 含量与土壤中 Mn 含量呈显著指数相关( $P < 0.01$ ),SO 可食部分 Mn 含量与土壤中 Mn 含量呈显著对数相关( $P < 0.01$ )。

(3)基于蔬菜可食部分 Mn 含量与土壤 Mn 含量的关系方程,推算出各蔬菜对应的土壤 Mn 安全阈值预测区间为:SO  $992.5 \sim 1\,097.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,VU  $2\,607.5 \sim 2\,910.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,CS  $3\,147.5 \sim 3\,494.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,CA  $3\,618.0 \sim 3\,921.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。CS、CA 和 VU 适合作为受 Mn 污染农用地安全利用的替代种植品种。

表 6 蔬菜可食部分的 Mn 含量(Y)与土壤中 Mn 含量(X)的相关关系及限量值计算

Table 6 Relationship between soil Mn contents and Mn contents in vegetables and soil threshold values

| 蔬菜品种<br>Vegetable types | 回归方程<br>Regression equation   | 蔬菜中 Mn 限量值/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<br>Threshold of Mn in vegetables/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 土壤中 Mn 限量值/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )<br>Threshold of Mn in soil/( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) |
|-------------------------|-------------------------------|---|---|
| CA                      | $Y=1.090e^{0.0008X}$          |   | 3 921.5 (成人 Adult)  |
|                         | $R^2 = 0.864, P < 0.01, n=15$ |   | 3 618.0 (儿童 Child)  |
| CS                      | $Y=2.175e^{0.0007X}$          |   | 3 494.6 (成人 Adult)  |
|                         | $R^2 = 0.930, P < 0.01, n=9$  | 25.1(成人 Adult)  | 3 147.5 (儿童 Child)  |
| VU                      | $Y=2.447e^{0.0008X}$          | 19.7(儿童 Child)  | 2 910.0 (成人 Adult)  |
|                         | $R^2 = 0.913, P < 0.01, n=8$  |   | 2 607.5(儿童 Child)   |
| SO                      | $Y=95.94\ln(X)-648.2$         |   | 1 097.3 (成人 Adult)  |
|                         | $R^2 = 0.937, P < 0.01, n=12$ |   | 992.5(儿童 Child)   |

通讯作者简介:沈根祥(1965—),男,博士,教授级高工,主要研究方向为农业环境保护及其污染控制。

#### 参考文献(References):

- [1] 许文博,邵新庆,王宇通,等. 锰对植物的生理作用及锰中毒的研究进展[J]. 草原与草坪, 2011, 31(3): 5-14  
Xu W B, Shao X Q, Wang Y T, et al. Research progress in physiological function of manganese and manganese poisoning in plants [J]. Grassland and Turf, 2011, 31(3): 5-14 (in Chinese)
- [2] Zeng G, Liang J, Guo S, et al. Spatial analysis of human health risk associated with ingesting manganese in Huangxing Town, Middle China [J]. Chemosphere, 2009, 77(3): 368-375
- [3] Santos-Burgoa C, Rios C, Mercado L A, et al. Exposure to manganese: Health effects on the general population, a pilot study in Central Mexico [J]. Environmental Research, 2001, 85(2): 90-104
- [4] Asante K A, Agusa T, Subramanian A, et al. Contamination status of arsenic and other trace elements in drinking water and residents from Tarkwa, a historic mining township in Ghana [J]. Chemosphere, 2007, 66(8): 1513-1522
- [5] Abbas S T, Sarfraz M, Mehdi S M, et al. Trace elements accumulation in soil and rice plants irrigated with the contaminated water [J]. Soil Tillage Research, 2007, 94(2): 503-509
- [6] 黄海燕, 连宾, 臧淑艳, 等. 锰矿开采区蔬菜污染分析[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 483-486  
Huang H Y, Lian B, Zang S Y, et al. Analysis on vegetables pollution in manganese mining area [J]. Journal of Food Science, 2008, 29(10): 483-486 (in Chinese)
- [7] 王梦迪. 低效工业用地再开发规划对策研究——以苏州工业园区为例[D]. 苏州: 苏州科技大学, 2017: 1-5  
Wang M D. Study on countermeasures of redevelopment of low efficiency industrial land—A case study on Suzhou Industrial Park [D]. Suzhou: Suzhou University of Science and Technology, 2017: 1-5 (in Chinese)
- [8] Markus H, Alexander P, Shana G, et al. Manganese toxicity in epiphytic lichens: Chlorophyll degradation and interaction with iron and phosphorus [J]. Environmental & Experimental Botany, 2003, 49(2): 181-191
- [9] Shi Q H, Zhu Z J, He Y, et al. Silicon-mediated alleviation of Mn toxicity in *Cucumis sativus* in relation to activities of superoxide dismutase and ascorbate peroxidase [J]. Phytochemistry, 2005, 66(13): 1551-1559
- [10] Shi Q, Zhu Z. Effects of exogenous salicylic acid on manganese toxicity, element contents and antioxidative system in cucumber [J]. Environmental & Experimental Botany, 2008, 63(1-3): 317-326
- [11] 吴名宇, 李顺义, 张杨珠. 土壤锰研究进展与展望[J]. 作物研究, 2005, 19(2): 137-142  
Wu M Y, Li S Y, Zhang Y Z. Research progress and prospect of soil manganese [J]. Crop Research, 2005, 19(2): 137-142 (in Chinese)
- [12] Pal P K, Samii A, Calne D B. Manganese neurotoxicity: A review of clinical features, imaging and pathology [J]. Neurotoxicology, 1999, 20(2-3): 227-238
- [13] Ghaderian S M, Mohtadi A, Rahiminejad M R, et al. Nickel and other metal uptake and accumulation by species of *Alyssum* (Brassicaceae) from the ultramafics of Iran [J]. Environmental Pollution, 2007, 145(1): 293-298
- [14] Bouchard M, Merler D, Baldwin M E, et al. Manganese cumulative exposure and symptoms: A follow-up study of alloy workers [J]. Neurotoxicology, 2008, 29(4): 577-583
- [15] Dieter H H, Bayer T A, Multhaup G. Environmental copper and manganese in the pathophysiology of neurologic diseases (Alzheimer's disease and manganism) [J]. CLEAN-Soil, Air, Water, 2005, 33(1): 72-78
- [16] Wasserman G A, Liu X, Parvez F, et al. Water manganese exposure and children's intellectual function in Araihazar, Bangladesh [J]. Environmental Health Perspectives, 2006, 114(1): 124-129
- [17] Khan S, Rehman S, Khan A Z, et al. Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan [J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2010, 73(7): 1820-1827
- [18] Sun C, Bi C, Chen Z, et al. Assessment on environmental quality of heavy metals in agricultural soils of Chongming Island, Shanghai City [J]. Journal of Geographical Sciences, 2010, 20(1): 135-147
- [19] Juárezsantillán L F, Luchocostantino C A, Vázquezrodríguez G A, et al. Manganese accumulation in plants of the mining zone of Hidalgo, Mexico [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(15): 5836-5841
- [20] 环境保护部. 农用地土壤环境质量标准(三次征求意见稿) 编制说明[EB/OL]. (2016-03-10) [2018-08-14]. [http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201603/t20160315\\_332881.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201603/t20160315_332881.htm).
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 309-311
- [22] 环境保护部. HJ 803—2016 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016
- [23] 环境保护部. HJ804—2016 土壤 8 种有效态元素的测

- 定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016
- [24] 中国标准化委员会. 食品安全国家标准食品中多元素的测定(GB 5009.268—2016)[S]. 北京: 中国标准化委员会, 2017: 1-12
- [25] 郑娜, 王起超, 郑冬梅. 基于THQ的锌冶炼厂周围人群食用蔬菜的健康风险分析[J]. 环境科学学报, 2007, 27(4): 672-678  
Zheng N, Wang Q C, Zheng D M. Health risk assessment of heavy metals to residents by consuming vegetable irrigated around zinc smelting plant based THQ [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(4): 672-678 (in Chinese)
- [26] Khan M U, Malik R N, Muhammad S. Human health risk from heavy metal via food crops consumption with wastewater irrigation practices in Pakistan [J]. Chemosphere, 2013, 93(10): 2230-2238
- [27] Shen L, Xia B, Dai X. Residues of persistent organic pollutants in frequently-consumed vegetables and assessment of human health risk based on consumption of vegetables in Huizhou, South China [J]. Chemosphere, 2013, 93(10): 2254-2263
- [28] US Environmental Protection Agency (US EPA). Integrated risk information system: Manganese (CASRN 7439-96-5). [EB/OL]. (2008-06-08) [2018-08-14]. <http://www.epa.gov/ncea/iris/subst/0373.htm>.
- [29] Feng J P, Shi Q H, Wang X F, et al. Effects of exogenous silicon on photosynthetic capacity and antioxidant enzyme activities in chloroplast of cucumber seedlings under excess manganese [J]. Agricultural Sciences in China, 2009, 8(1): 40-50
- [30] 曾琦, 耿明建, 张志江, 等. 锰毒害对油菜苗期Mn、Ca、Fe含量及POD、CAT活性的影响[J]. 华中农业大学学报, 2004, 23(3): 300-303  
Zeng Q, Geng M J, Zhang Z J, et al. Effects of Mn toxicity on the content of Mn, Ca, Fe and the activities of POD and CAT in *Brassica napus* L. at seedling stage [J]. Journal of Huazhong Agricultural University, 2004, 23(3): 300-303 (in Chinese)
- [31] 史庆华, 朱祝军, 李娟, 等. 高锰胁迫与低pH对CS根系氧化胁迫和抗氧化酶的复合效应[J]. 中国农业科学, 2005, 38(5): 999-1004  
Shi Q H, Zhu Z J, Li J, et al. Combined effects of high level of Mn and low pH on oxidative stress and antioxidant enzymes in cucumber roots [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2005, 38(5): 999-1004 (in Chinese)
- [32] Macfarlane G R, Koller C E, Blomberg S P. Accumulation and partitioning of heavy metals in mangroves: A synthesis of field-based studies [J]. Chemosphere, 2007, 69(9): 1454-1464
- [33] 郑海峰. 土壤中的Mn及其在土壤—蔬菜系统中转移的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2010: 35-37  
Zheng H F. Study on the manganese in soils and its transfer characteristics from the soils to vegetables [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2010: 35-37 (in Chinese)
- [34] 贾超华, 颜新培, 龚昕, 等. 镉超标耕地蔬菜重金属污染调查与健康风险评估[J]. 中国农学通报, 2016, 32(5): 106-112  
Jia C H, Yan X P, Gong X, et al. Heavy-metal pollution investigation and health risk assessment for vegetables in cadmium exceeded cultivated land [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, 32(5): 106-112 (in Chinese)
- [35] He B, Ling L, Zhang L, et al. Cultivar-specific differences in heavy metal (Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn) concentrations in water spinach (*Ipomoea aquatic* Forsk) grown on metal-contaminated soil [J]. Plant and Soil, 2015, 386(1/2): 251-262
- [36] 陈惠君, 谭玲, 李取生, 等. Cr/Pb低累积菜心品种筛选及其根际机理研究[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(7): 1249-1256  
Chen H J, Tan L, Li Q S, et al. Screening and preliminary rhizosphere mechanisms of low Cr/Pb accumulation cultivars of Chinese flowering cabbages (*Brassica parachinensis* L.) [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2016, 35(7): 1249-1256 (in Chinese)
- [37] Pendias A K, Pendias H. Elements of Group VIII [M]// Thornton I, Webb J S. Trace Elements in Soils and Plants. Boca Raton: CRC Press, 1992: 271-276 ◆