

石墨烯修饰电极差分脉冲溶出伏安法同时检测食品中痕量铅·镉和铜

徐晓瑜, 杨琰宁, 姚卫蓉, 谢云飞* (江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要 [目的]构建石墨烯修饰电极用差分脉冲溶出伏安法检测重金属的方法。[方法]采用电还原的方法将氧化石墨烯变成还原型石墨烯,针对电极修饰材料石墨烯进行表征测试,优化石墨烯修饰电极检测的试验检测条件。[结果]石墨烯修饰电极可以实现在4 min内同时检测食品中的铅、镉和铜元素,且具有很好的准确度、稳定性和抗干扰性。[结论]研究可为快速准确地检测食品中重金属元素提供参考。

关键词 石墨烯修饰电极;差分脉冲溶出伏安法;铅;镉;铜

中图分类号 TS207.5⁺1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)20-090-06

Study on the Determination of Lead, Cadmium and Copper Using Differential Pulse Voltammetry (DPV) with Graphene Modified GC electrode

XU Xiao-yu, YANG Yan-ning, YAO Wei-rong, XIE Yun-fei* (School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122)

Abstract [Objective] To present a method for the determination of heavy metal using differential pulse voltammetry (DPV) with graphene modified GC electrode. [Method] The experiment used electroreduction method to reduce the graphite oxide and tested characterizations of the graphene which modified GC electrode. And the experimental condition for the determination was optimized. [Result] Graphene modified GC electrode could simultaneously determine lead, cadmium and copper in food within four minutes, and it presented a precise, stable and jamming-free method. [Conclusion] The study can provide reference for rapidly and accurately determining heavy metals in food.

Key words Graphene modified GC electrode; Differential pulse voltammetry; Lead; Cadmium; Copper

随着工农业快速发展,大量的污染物进入到环境中引起环境状况严重恶化,重金属的污染尤为严重。铅的毒性对人体主要造成2方面的危害:骨髓造血系统的损害和神经系统的损害。损害骨髓系统能引发低色素性贫血和溶血;损害神经系统会造成末梢神经炎、感觉减退和肢体无力、弥漫性脑损伤^[1]。镉的半衰期非常长,所以镉对于人体的损害大多体现在慢性毒性上。慢性镉中毒的早期肾脏损害表现为出现蛋白尿^[2],中期还可出现明显的肾毒性和骨毒性症状,晚期患者出现慢性肾功能衰竭^[3],长期接触镉者的肺癌发病率也会超过正常人许多倍^[4-5]。镉具有类似环境雌激素的作用,这种作用代表镉还有明显的生殖毒性^[6]。冶炼排放的烟尘是大气铜污染的主要来源,生活在铜冶炼厂周围的居民普遍出现慢性呼吸道和消化道疾病发病率的升高。单一重金属对人体的危害或者是对环境的危害一直是人们研究的热点,然而在现实生活中经常出现单一食品体系中发现多种重金属污染的状况^[7]。重金属相互之间作用于生物体时往往会产生与单一污染物作用不甚相同的联合毒性作用,大致有拮抗、协同、相加等类型。

目前对食品中重金属的测定,比较常见的方法有原子吸收光谱法、原子发射光谱法、荧光法和生物传感器等。但查阅文献可知,原子吸收光谱法检测过程中需要有专门的人员操作大型的仪器设备,样品的前处理复杂,检测成本昂贵^[8];原子发射光谱检测灵敏度略差,可用于除镉、汞等绝大部分金属元素的测定^[9];荧光法仅能分析砷、硒、铅、锡、汞等元素;质谱法价格昂贵,易受污染^[8];生物传感器对于环境的要

求比较严苛,在贮存、运输、检测过程中难以保证其活性^[8]。电化学溶出伏安法,它样品前处理简单、取样较少、灵敏度高、选择性好、分析快速、易于实现自动化、信息化、智能化等优点。而阳极溶出伏安法是一种具有高灵敏度、选择性的电化学分析方法。阳极溶出伏安法以其响应时间快、分析成本低、仪器设备简单、灵敏度高、适合野外分析等特点,在痕量重金属在线分析中占据非常重要的地位,并显示出巨大的发展潜力和优越性,目前已经广泛应用于食品分析检测等多方面。

笔者将石墨烯修饰在玻碳电极表面,构建石墨烯修饰电极同时检测食品中铅、镉、铜的差分脉冲溶出伏安法。首先将氧化石墨烯均匀分散,通过多次滴涂法将其均匀覆盖到玻碳电极表面备用。将晾干后的氧化石墨烯-玻碳电极进行电化学还原,把电极表面的氧化石墨烯还原成为还原型石墨烯。使用差分脉冲溶出伏安法根据不同种类的重金属能在溶出过程中形成具有特异性的溶出峰,记录特征峰位置并与文献报道中对比。最后对市场出售的多种日常食用的蔬菜、大米、水产品进行了实际测定,同时与石墨炉原子吸收法对照进行检测性能评估。

1 材料与方法

1.1 材料 原料:市购多种食品样品。主要仪器:CHI 660C电化学工作站、3 mm 直径玻碳盘电极、Ag/AgCl 参比电极、铂丝对极,上海辰华仪器有限公司;FE20K 精密 pH 计、AB 204-N 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;KQ-50E 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。所用玻璃仪器均用0.1 mol/L 硝酸溶液浸泡48 h以上,并用超纯水冲洗干净,烘干后备用。

主要试剂:高氯酸、硝酸、无水乙醇、醋酸、醋酸钠、铁氰化钾(A. R.),国药集团化学试剂有限公司生产;超纯水、

基金项目 国家重大科学仪器设备开发专项项目(2012YQ170003);江南大学大学生创新训练计划项目(201510295008)。

作者简介 徐晓瑜(1995-),女,广东广州人,本科生,专业:食品科学与工程。*通讯作者,副教授,博士,从事食品安全检测研究。

收稿日期 2016-05-25

1 000 μg/mL 铋标准品、10 000 μg/mL 铅 ICP 溶液、1 000 μg/mL 镉 ICP 溶液,百灵威科技有限公司。

标准溶液:配制 10 000 μg/L 的 Cd^{2+} 溶液,10 000 μg/L 的 Pb^{2+} 溶液,10 000 μg/L 的 Cu^{2+} 溶液。

缓冲液配制:5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4}$ 溶液;配制不同 pH 的 0.1 mol/L 的醋酸-醋酸钠缓冲液;0.1 mol/L 的 KCl 溶液;0.1 mol/L 和 6.7×10^{-2} mol/L 的 PBS 缓冲液;pH 8.0 的 0.1 mol/L 的氨水-氯化铵缓冲液。

1.2 方法

1.2.1 样品预处理。对采购来的多种食品样品,先用超纯水进行洗净(5 次),分别装入封口袋冷冻保存。准确称取保存的样品 2.000 g 加入锥形瓶中,放入数颗小玻璃珠,然后加入 10 mL 混合酸(硝酸-高氯酸体积比为 3:1),密封静置过夜。第 2 天加一小漏斗于锥形瓶上,将锥形瓶放置在无火电炉上消化。若溶液变棕黑色,再加混合酸,直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色。待消解液透明无色后,冷却至室温。将消解液转移至 25 mL 容量瓶中,用超纯水多次反复冲洗锥形瓶,并将清洗液并入,定容至刻度备用。同样步骤处理空白对照。

1.2.2 电极预处理。用少量超纯水润湿电极抛光布,再用药匙取少量 0.3 μm 的 Al_2O_3 粉于电极抛光布上,将电极在麂皮上匀速 8 字型打磨,直至手感润滑,电极表面呈现镜面光亮。用超纯水冲洗,再用无水乙醇和超纯水分别超声波清洗 2~3 min,最后用氮气吹干玻碳电极。

1.2.3 石墨烯修饰电极的制备。事先将超声分散均匀的 1 mg/mL 氧化石墨烯悬浮液静置后,在红外灯下每次取 2 μL 氧化石墨烯悬浮液滴涂于玻碳电极上(玻碳电极直径为 3 mm),涂完之后烘干,再继续涂,一共涂 4 次,共 8 μL,滴涂时要保证悬浮液从一头蔓延过去,方可得到平整的氧化石墨烯修饰膜。随后将修饰后的电极置于 pH 4.5 的 0.1 mol/L 的醋酸-醋酸钠缓冲液中,接上三极系统,于 -1.5 V 电位处恒电位电解还原 600 s,即可将玻碳电极上滴涂吸附的氧化石墨烯(GO)还原为石墨烯。

1.2.4 测定方法。将 10 mL pH 4.5 的 0.1 mol/L 的醋酸-醋酸钠辅助电解质溶液移入电解池中,加入 100 μL 的样品消化液后,插入三电极系统,以经过石墨烯修饰的 3 mm 直径玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,铂丝为对电极。在恒定电位 -1.2 V 下,富集 200 s 后,使用差分脉冲伏安法进行溶出扫描,同时设置空白对照试验组。

1.2.5 干扰试验。该试验针对铅、镉和铜,选取常见的重金属以及金属阳离子作为干扰物质。分别将常见的重金属和金属阳离子的标准液加入到一定浓度的铅、镉和铜的溶液体系中,在最佳优化条件下进行检测,重复 3 次。

1.3 试验结果处理 试样中铅、镉和铜含量按下式进行计算:

$$x = \frac{(C_1 - C_0) \times 10 \times 10^{-3} \times 25 \times 10^{-3}}{V \times 10^{-3} \times m}$$

式中, x 为试样中铅或镉或铜含量(mg/kg); C_1 为测定样液中

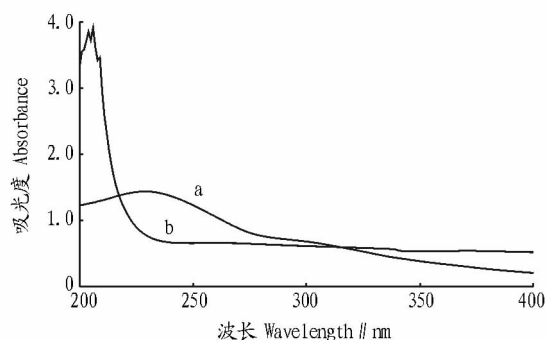
铅或镉或铜含量(μg/L); C_0 为空白液中铅或镉或铜含量(μg/L); V 为电解池中加入的试样消化液的量(mL); m 为试样质量(g)。以重复性条件下获得的 3 次独立测定结果的算术平均值表示,结果保留 2 位有效数字。

1.4 石墨炉原子吸收法检测食品体系中重金属离子 参照国标 GB5009.12、GB5009.13 和 GB5009.15 使用石墨炉原子分光光度计,以氘灯做背景校正,绘制标准曲线,吸取铅标准溶液注入石墨炉,然后将标准溶液稀释得到低浓度标准使用液,得到吸光值与浓度关系的一元线性回归方程。然后分别吸取样液和实际空白各 10 μL,加入石墨炉测定,计算得到样品中的重金属离子含量。

2 结果与分析

2.1 石墨烯的性能测试

2.1.1 制备石墨烯的紫外光性能测试。据文献报道,氧化石墨烯和石墨烯具有不同的紫外吸收峰,选择紫外吸收光谱法作为验证手段,结果见图 1。由图 1 可见,氧化石墨烯曲线中的 230 nm 波长附近出现一个吸收峰,这个峰是石墨烯的紫外特征吸收峰,出现在 230 nm 波长左右,可能与氧化石墨烯中碳原子的环状共轭结构有关,与文献报道相符^[10];而还原石墨烯曲线中 230 nm 波长处并没有紫外吸收峰,反而在 270 nm 波长处有一个峰,可能是因为氧化石墨烯被还原后,不饱和双键数量增加,影响碳原子的环状共轭,导致吸收峰发生了红移作用,迁移到了 270 nm 波长处。



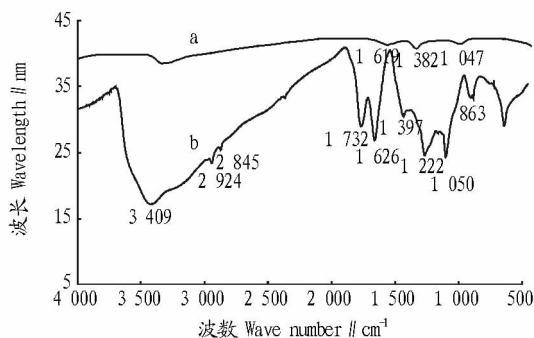
注:a 是氧化石墨烯;b 是还原型石墨烯。

Note:a. Graphene oxide; b. Reduced graphene.

图 1 氧化石墨烯和还原石墨烯的紫外吸收光谱图

Fig.1 Ultraviolet absorption spectrum of graphene oxide and reduced graphene

为了证实氧化石墨烯的含氧官能团在经过电化学还原后明显减少而非含氧官能团仍存在,使用了红外光谱来进行验证,结果见图 2。由图 2 可知,扫描范围为 $4\,000 \sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$,从 a 曲线可以看到, $3\,200 \sim 3\,120\text{ cm}^{-1}$ 内的宽大的很弱的吸收峰应该是 C-H 的伸缩振动, $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 处的比较宽的吸收峰则是石墨烯 π -共轭中的 C=C 的伸缩振动峰, $1\,382\text{ cm}^{-1}$ 处的是 C-C 的吸收峰;b 曲线中能看到更多的含氧键的特征吸收峰,如 $3\,409\text{ cm}^{-1}$ 处的 O-H 吸收峰, $1\,732\text{ cm}^{-1}$ 处的 C=O 伸缩振动峰, 863 cm^{-1} 处的环氧键的特征吸收峰。说明在经过电化学还原后,氧化石墨烯中的含氧键大幅减少,达到了还原的效果,与文献报道相符^[10]。



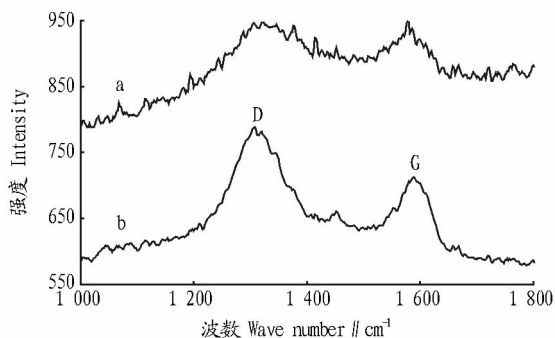
注:a 是还原型石墨烯;b 是氧化石墨烯。

Note: a. Reduced graphene; b. Graphene oxide.

图2 氧化石墨烯和还原型石墨烯的 FT-IR 谱图

Fig.2 FT-IR spectra of graphene oxide and reduced graphene

拉曼光谱一般用来表征氧化石墨烯的还原程度,试验使用拉曼光谱法对电还原制备的石墨烯进行表征。在图3中的拉曼光谱中,氧化石墨烯显示出大约 1330 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 处的 D 峰和 G 峰,在被电化学还原后,还原型石墨烯的拉曼光谱也包含了 D 峰和 G 峰,但是 I_D/I_G 的比值与氧化石墨烯中的 I_D/I_G 的比值相比降低了,结果和文献研究结论相符^[11],表明经过电还原后,氧化石墨烯确实已经被还原。



注:a 为还原型石墨烯;b 为氧化石墨烯。

Note: a. Reduced graphene; b. Graphene oxide.

图3 氧化石墨烯和还原型石墨烯的拉曼光谱图

Fig.3 Raman spectra of graphene oxide and reduced graphene

2.1.2 石墨烯的表观形貌。利用扫描电镜表征石墨烯修饰电极的表面形貌,结果如图4所示。石墨烯修饰的电极表面完全被石墨烯膜覆盖,这种结构增加了电极的比表面积,利于电子在纳米材料上的传输,提高了材料的电化学活性。

2.1.3 石墨烯的电化学性能测试。循环伏安法通过不同的扫描速度来控制电极电位,按照设定的次数以三角波形循环扫描,所设定的初始电位和低电位的电位范围必须包含氧化反应和还原反应所对应的电位,同时记录电流-电位($I-E$)曲线。为了研究还原型石墨烯的电化学性质,对石墨烯修饰电极和裸玻碳电极进行了循环伏安表征,扫速为 50 mV/s ,表征结果见图5。

2.2 差分脉冲溶出伏安法检测条件优化

2.2.1 电解质溶液的影响。选取 0.1 mol/L 高氯酸、 0.1 mol/L 氨-氯化铵、 0.1 mol/L 醋酸-醋酸钠和 0.1 mol/L PBS 4 种溶液作为电解液进行考察。当使用高氯酸作为电解

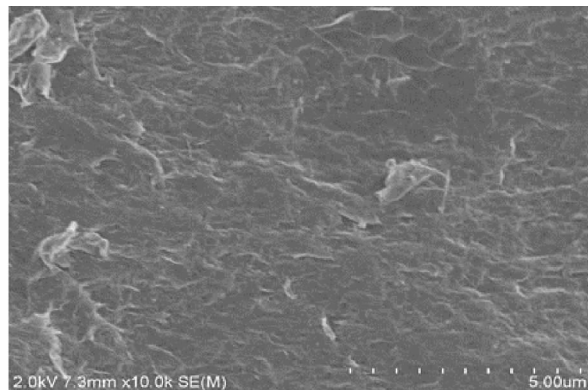
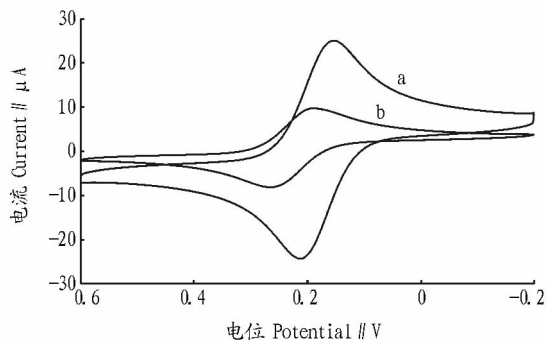


图4 经过电化学还原的石墨烯修饰的玻碳电极的扫描电镜

Fig.4 Scanning electron microscopy of a glassy carbon electrode modified by graphene through electrochemical reduction



注:a 为石墨烯修饰电极;b 为裸玻碳电极。

Note: a. Graphene modified electrode; b. Bare GCE.

图5 GCE、r-GO/GCE 在 5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4-}$ 电解液中的循环伏安测定

Fig.5 Cyclic voltammetric determination of GCE, r-GO/GCE in 5.0 mmol/L $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-4-}$ electrolyte

液的时候,工作电极盘上产生大量气泡,直接影响检测结果,但是由图6可得,在高氯酸中,铜有良好的溶出峰存在。

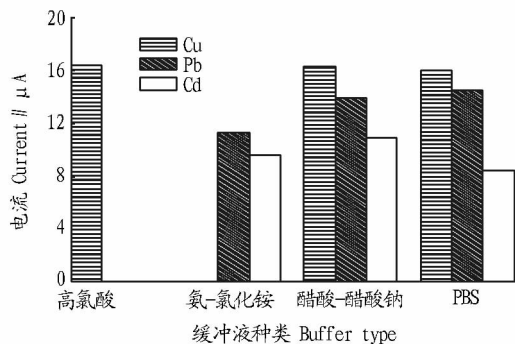


图6 电解液的种类对3种离子的溶出峰电流的影响

Fig.6 Effects of electrolyte types on dissolution peak current of three ions

由试验可知,氨-氯化铵、醋酸-醋酸钠和 PBS 3 种缓冲液中, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 在醋酸-醋酸钠溶液中溶出峰峰形最好,最尖锐。虽然 Cu^{2+} 在高氯酸中峰形比其在醋酸-醋酸钠中更好,但二者的电流响应值仅相差 0.6% ,所以该试验选择 0.1 mol/L 的醋酸-醋酸钠为电解液。

2.2.2 电解质溶液 pH 的影响。在醋酸－醋酸钠缓冲液中 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 具有良好的出峰情况,因此继续研究醋酸－醋酸钠缓冲液的最佳 pH。试验发现,在电极电势达到 $-2.0 \sim -1.8 \text{ V}$ 后,析氢反应将剧烈发生,占据工作电极表面,影响富集过程。当 pH 5.5 和 pH 5.0 的醋酸－醋酸钠缓冲液在扫描电位 $0 \sim -1.3 \text{ V}$ 内时,工作电极表面并不产生气泡;pH 4.5 的醋酸－醋酸钠缓冲液在扫描电位 $0 \sim -1.2 \text{ V}$ 内时,工作电极不产生气泡,而一旦超过 -1.2 V 后,工作电极上有细密的气泡产生;pH 4.0 和 pH 3.0 在 $0 \sim -1.0 \text{ V}$ 内,工作电极不产生气泡,而在超过 -1.0 V 后,工作电极上有大量气泡产生。因此,选取 -1.2 V 是铅、镉、铜 3 种离子最佳的富集电位,为了避免在富集过程产生气泡占据电极表面有限的空间,只能在 pH 4.5、5.0、5.5 3 个醋酸－醋酸钠缓冲液中考虑。而由图 7 可知,铅、镉、铜 3 种离子在 pH 4.5 的醋酸－醋酸钠缓冲液中的溶出峰峰形最好,故最后确定 pH 4.5 的 0.1 mol/L 醋酸－醋酸钠缓冲液作为电解质。

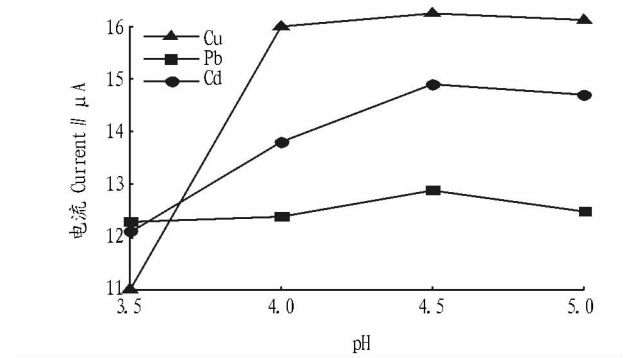


图 7 电解液的 pH 对铅、镉、铜的溶出峰电流的影响
Fig.7 Effects of electrolyte pH on dissolution peak current of lead,cadmium and copper

2.3 3 种重金属离子在石墨烯电极上的溶出伏安曲线 在 $2.5 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的 0.1 mol/L pH 4.5 的醋酸－醋酸钠缓冲液中,使用石墨烯修饰电极作为工作电极进行溶出伏安测定,然后记录 3 种离子在电极上的差分溶出伏安曲线。

如图 8, Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 在石墨烯电极上出现了非常好的溶出峰,峰宽较窄峰形尖锐,是比较理想的电流峰。其中铅的溶出峰出现在 -0.58 V 处,镉的溶出峰出现在 -0.78 V 处,铜的溶出峰出现在 -0.09 V 处,均与文献报道中的 3 种重金属元素特异性峰位置相符,且 3 个溶出峰电位互不

产生干扰,彼此分离,所以可以同时测定 3 种重金属离子^[13-14]。图 9 为不同浓度的铅、镉、铜在石墨烯修饰电极上的差分脉冲溶出伏安曲线。

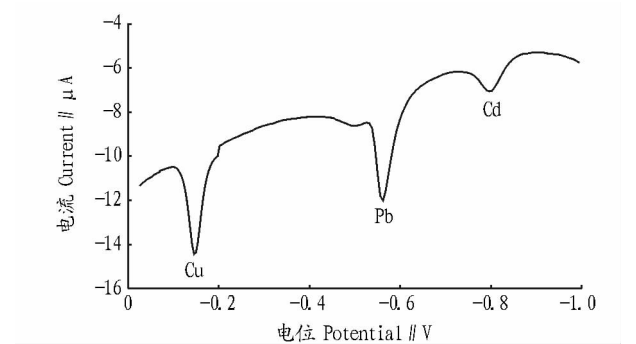
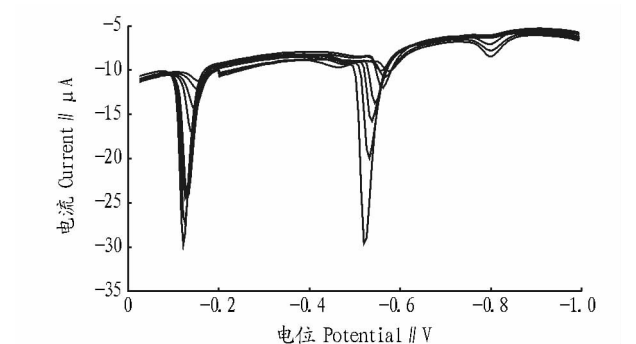


图 8 铅、镉、铜在石墨烯修饰电极上的差分溶出伏安曲线
Fig.8 Differential pulse voltammetry of lead,cadmium and copper on graphene modified electrodes



注: Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 的浓度从 $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 。
Note: Concentration of Pb^{2+} 、 Cd^{2+} and Cu^{2+} is $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ g/L}$ 。

图 9 不同浓度 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 在石墨烯修饰电极上的差分脉冲伏安曲线

Fig.9 Differential pulse voltammetry at different concentrations of Pb^{2+} 、 Cd^{2+} and Cu^{2+} on graphene modified electrodes

2.4 线性范围与检测限 根据以上优化试验条件,采用差分脉冲伏安法对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 进行测定。镉的检测限为 $3.0 \times 10^{-9} \text{ g/L}$,线性范围在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-4} \text{ g/L}$;铅的检测限为 $1.4 \times 10^{-9} \text{ g/L}$,线性范围在 $1.0 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-4} \text{ g/L}$;铜离子检测限为 $1.6 \times 10^{-8} \text{ g/L}$,线性范围 $1.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ (表 1)。该检测方法的检测限远低于常用国标法火焰原子吸收法(检测限为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ g/L}$),但又相对便捷经济,有较好的实际应用价值。

表 1 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的线性方程
Table 1 Linear equation of Cu^{2+} 、 Pb^{2+} and Cd^{2+}

离子种类 Ions	回归方程 Regression equation	r	线性范围 Linear range//g/L
Cu^{2+}	$y = 0.634 2x + 0.011 2$	0.982 3	$1.0 \times 10^{-7} \sim 3.0 \times 10^{-3}$
Pb^{2+}	$y = 0.368 0x + 0.008 2$	0.995 1	$1.0 \times 10^{-8} \sim 7.0 \times 10^{-4}$
Cd^{2+}	$y = 0.357 6x + 0.003 7$	0.995 0	$1.0 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-4}$

2.5 石墨烯修饰电极的稳定性 图 10 是石墨烯修饰电极测完后即经活化处理后置于空气中存放 1 个月,中间多次测

定其峰电流响应值。

结果发现,经过 1 个月的时间后铜的电流峰值仅下降至 98.73%;铅的电流峰值仅下降至 97.86%;镉的电流峰值仅下降至 95.88%,表明该修饰电极具有良好的稳定性。

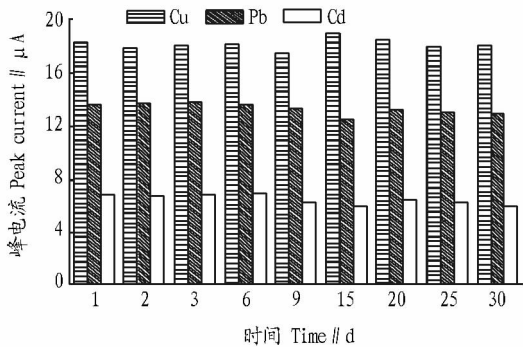


图 10 石墨烯修饰电极的稳定性

Fig. 10 Stability of graphene modified electrodes

2.6 检测方法的重复性 用同一根石墨烯修饰电极对同一浓度的铅、镉、铜的溶液进行 10 次检测。得到铅的 *RSD* 为 8.3%,镉的 *RSD* 为 9.6%,铜的 *RSD* 为 8.1%。

2.7 离子干扰试验 在最优条件下,对石墨烯修饰电极的抗干扰能力做了如下考察,在分别是 1 μg/L 的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Cu^{2+} 醋酸-醋酸钠溶液中添加干扰离子,结果如表 2。由表 2 可得,1 000 倍的钙、镁、锌、铁、钠和砷的加入几乎不对溶出峰电流造成干扰,峰电流改变 <0.7%。

2.8 石墨烯修饰电极在食品体系中重金属检测的应用 该研究选择无锡市分布于不同区的朝阳、稻香、芦庄 3 个大型菜市场,选取市民日常偏好的不同种类蔬菜、大米、水产品共 40 种样品进行铅、镉、铜 3 种重金属元素的检测。参照《GB 2762—2005 食品中污染物限量》标准。石墨烯修饰电极检测结果如下:对于铅而言,在 0.01 ~ 0.40 mg/kg 范围内,石墨烯修饰电极溶出伏安法与石墨炉原子吸收法的相关系数 *r* 为

0.938 3,属于高度相关。对于镉离子,在 0.001 ~ 0.600 mg/kg 范围内,2 种方法的相关系数 *r* 为 0.831 9,高度相关;对于铜离子,在 0.2 ~ 33.0 mg/kg 范围内,2 种方法的相关系数 *r* 为 0.999 0,2 种方法的相关系数均处于 0.8 < *r* < 1.0 范围内,属于高度相关,表明 2 种方法检测出来的样品结果相关性好,无显著性差异。

表 2 不同离子对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 溶出峰电流的影响

Table 2 Effects of different ions on dissolution peak current of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+}

干扰离子 Interfering ion	浓度 Concentration μg/L	峰电流改变 Change of peak current / %		
		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}
Ca^{2+}	1 000	+0.3	+0.4	-0.3
Mg^{2+}	1 000	-0.1	+0.2	+0.1
Zn^{2+}	1 000	-0.6	-0.3	-0.2
Fe^{3+}	1 000	+0.4	-0.7	+0.5
Na^{+}	1 000	—	-0.1	+0.3
As^{3+}	1 000	-0.7	-0.1	+0.4

辣椒、丝瓜、豇豆、刀豆等 14 种样品,使用石墨炉原子吸收法均无法检出其中的铅和镉含量,而石墨烯修饰电极溶出伏安法却能检出,印证了在前面试验中所提到的铅、镉和铜的检测限低于石墨炉原子吸收光谱法,能对于石墨炉原子吸收光谱法无能为力的样品进行定量检测,而且该方法操作快捷方便、重现性好、灵敏度较高,可以在日后的相关研究中广泛应用。

为了证实该研究建立的石墨烯修饰电极溶出伏安法的可靠性,采用国家标准方法石墨炉原子吸收法进行了结果比对,检测结果根据国家标准《GB 2762—2005 食品中污染物限量》评价,见表 3。

28 种蔬菜中,铅和铜均符合国家标准(铅含量 < 0.3 mg/kg,铜含量 < 10 mg/kg),而镉在茼蒿和油麦菜中则有超标现象(镉含量 > 0.1 mg/kg),这 2 种均为叶菜类。从表 3

表 3 石墨烯修饰电极溶出伏安法(GR)与石墨炉原子吸收法(GFAAS)对照试验结果

Table 3 GR and GFAAS comparison test results

样品 Sample	Pb		Cd		Cu	
	GFAAS	GR	GFAAS	GR	GFAAS	GR
菠菜 Water spinach	0.185	0.176	ND	0.071	0.643	0.701
苋菜 Edible amaranth	0.190	0.216	0.121	0.126	1.006	0.984
芹菜 Celery	0.124	0.121	ND	ND	0.441	0.467
菠菜 Spinach	0.144	0.137	0.050	0.047	0.771	0.725
葱 Onion	0.036	0.031	ND	ND	0.779	0.812
生菜 Lettuce	0.138	0.139	ND	0.008	1.261	1.303
韭菜 Leek	0.136	0.139	0.032	0.033	0.518	0.492
青菜 Green vegetable	0.135	0.131	0.028	0.028	0.555	0.606
大白菜 Chinese cabbage	0.09	0.093	ND	0.020	0.368	0.334
油麦菜 Leaf lettuce	0.187	0.184	0.109	0.997	0.613	0.599
蒜苗 Garlic bolt	0.112	0.109	ND	ND	0.232	0.249
小白菜 Pakchoi	0.177	0.181	0.019	0.020	0.782	0.831
萝卜 Radish	ND	0.018	ND	0.016	0.469	0.500
茼蒿 Asparagus lettuce	0.130	0.134	0.034	0.035	0.733	0.712
土豆 Potato	0.232	0.232	ND	0.028	1.129	0.998
胡萝卜 Carrot	ND	ND	ND	ND	0.312	0.295
莲藕 Lotus root	ND	0.023	ND	ND	1.560	1.491
慈姑 Arrowhead	ND	0.016	ND	0.013	0.586	0.572

接下表

续表 3

样品 Sample	Pb		Cd		Cu	
	GFAAS	GR	GFAAS	GR	GFAAS	GR
水芹 Cress	0.105	0.106	ND	ND	0.621	0.607
茭白 Water bamboo	0.107	0.107	ND	ND	0.473	0.501
荸荠 Water chestnut	ND	ND	ND	ND	0.914	0.996
辣椒 Hot pepper	ND	0.049	ND	0.015	0.976	0.988
花菜 Cauliflower	0.094	0.098	ND	ND	0.946	0.993
番茄 Tomato	ND	ND	ND	0.013	0.441	0.407
冬瓜 Wax gourd	ND	ND	ND	ND	0.235	0.248
黄瓜 Cucumber	ND	0.040	ND	ND	0.501	0.536
丝瓜 Towel gourd	0.033	0.037	ND	0.036	0.592	0.604
豇豆 Cowpea	0.049	0.049	ND	0.011	1.840	1.951
刀豆 Sword bean	0.063	0.064	ND	0.018	0.879	0.912
湖南大米 Hunan rice	0.331	0.358	0.260	0.226	3.175	3.200
泰国香米 Thai fragrant rice	0.305	0.273	0.187	0.204	2.946	2.013
苏北大米 Rice in Northern	0.316	0.285	0.151	0.114	4.721	1.819
Jiangsu Province						
广西大米 Guangxi rice	0.135	0.146	0.105	0.137	1.896	1.906
广东大米 Guangdong rice	0.290	0.268	0.172	0.149	3.318	3.379
蛏子 Razor clam	0.149	0.155	0.118	0.125	6.715	6.854
丝螺 Silk thread	1.022	0.932	0.051	0.047	11.702	11.693
香螺 Sweet screw	0.678	0.703	0.103	0.091	32.461	32.459
文蛤 Meretrix lusoria	0.340	0.331	0.291	0.279	7.584	7.601
蛤蜊 Clam	0.373	0.370	0.088	0.098	2.991	2.822
花蛤 Short necked clam	0.403	0.415	0.535	0.523	6.176	6.048

注:ND 表示未检出。
Note:ND stands for not detected.

中可以看出,叶菜类的重金属含量要明显高于根茎类和果实类的,可能与叶菜自身的结构有本质关联,而蔬菜没有进行溯源的原因是菜市场蔬菜在这方面比较困难,而且因无锡当地内供的蔬菜品种较少,所以也无法针对产地进行重金属污染评价。

大米中湖南大米和泰国香米这 2 种存在镉超标现象(镉含量 >0.2 mg/kg),但湖南大米的镉含量明显高于泰国香米;而除了广西大米,其余 4 种大米铅含量都超标(铅含量 >0.2 mg/kg)。初步推断是相应稻米生产地域的土壤遭到不同程度的铅、镉污染严重的关系。

螺类和蛤类虽然铅、镉含量没有超标,但是远远高出蔬菜和 大米,而《GB 2762—2005 食品中污染物限量》对软体水产品的铅、镉限量也比其他食品高出很多,而丝螺肉中的铅含量是最高的,接近安全标准值,镉含量也不低,市民们对丝螺的烹饪方式也是以煮为主,而且还有喝汤的习惯,丝螺肉中的重金属经过烹饪进入汤里。基本上每年春天太湖流域都会有大量丝螺消耗,建议少食用丝螺,太湖流域水体本身铅、镉的污染就比较严重,沿岸的化工厂和发电厂较多,部分排放量超标。以上检测结果均以石墨烯修饰电极溶出伏安法为准。

3 结论

该研究将氧化石墨烯均匀分散,通过多次滴涂法将其均匀覆盖到玻碳电极表面备用。将晾干后的氧化石墨烯/玻碳电极进行电化学还原,把电极表面的氧化石墨烯还原成为还原型石墨烯。通过具体性能测试手段,如红外、紫外和 SEM

等对制得的还原型石墨烯进行了性能考察,随后针对氧化石墨烯的修饰浓度、富集电位与时间、电解液与 pH 的选择等方式对石墨烯修饰玻碳电极检测重金属的方法进行了优化。根据铅、镉和铜 3 种金属在石墨烯修饰电极上的特异性溶出电流峰绘制标准曲线。

最后使用石墨烯修饰电极对无锡市菜市场出售的多种日常食用的蔬菜、大米、水产品进行了重金属测定,同时与石墨炉原子吸收法对照进行检测性能评估。检测结果表明,无锡市售蔬菜中仅有苋菜和油菜 2 种存在镉超标,大米中的湖南大米和泰国香米存在镉超标,而螺类肉中的铅、镉含量普遍偏高,这些都是值得广大市民在购买时思考的问题。

参考文献

[1] 王绍汉. 铅污染与健康[J]. 环境保护,1980(6):21-23.
[2] OHSAWA M,KIMURA M. Isolation of β₂-microglobulin from the urine of patients with itai-itai (Ouch-ouch) disease[J]. Experientia,1973,29(5):556-558.
[3] 吴思英,田俊,王绵珍,等. 镉污染对居民亚健康状态和慢性病发生的影响[J]. 中国公共卫生,2004(9):33-34.
[4] LAUWERYS R R,BUCHET J P,ROELS H. The relationship between cadmium exposure or body burden and the concentration of cadmium in blood and urine in man[J]. International archives of occupational and environmental health,1976,36(4):275-285.
[5] 杜瑜,尚琪. 环境镉污染人群健康影响研究回顾[J]. 卫生研究,2006(2):241-243.
[6] 吴思英,田俊,王绵珍,等. 镉污染对育龄妇女生殖健康的影响[J]. 中华流行病学杂志,2004(10):29-32.
[7] 苏婧怡. 贝类中重金属镉的风险评估[D]. 青岛:中国海洋大学,2012.
[8] 吕彩云. 重金属检测方法研究综述[J]. 资源开发与市场,2008(10):887-890,898.
[9] 徐培培,王峰,陈名蔚,等. 重金属检测方法的研究[J]. 安徽农业科学,2013(20):8456-8457,8476.

续表 3

生态系统服务功能 Ecosystem service function	森林 Forest	草地 Grassland	耕地 Cultivated land	水体 Water	未利用地 Unused land	总计 Total
生物多样性保护 Biodiversity protection	90.83	0.14	49.72	4.30	5.74	150.73
食物生产 Food production	2.79	0.04	70.04	0.17	0.17	73.20
原材料 Raw material	72.44	0.01	7.00	0.02	0.00	79.47
娱乐文化 Entertainment culture	35.66	0.01	0.70	7.50	0.17	44.03
总计 Total	608.81	0.93	483.93	79.40	7.09	1180.15

表 4 2020 年河南省生态服务价值
Table 4 The ecological service value in Henan Province in 2020

亿元

生态系统服务功能 Ecosystem service function	森林 Forest	草地 Grassland	耕地 Cultivated land	水体 Water	未利用地 Unused land	总计 Total
气体调节 Air regulation	104.77	0.10	34.94	0.00	0.00	139.82
气候调节 Climate regulation	80.82	0.12	62.20	0.88	0.00	144.01
水源涵养 Water conservation	95.79	0.10	41.93	38.93	0.42	177.17
土壤形成与保护 Soil formation and protection	116.74	0.25	102.03	0.02	0.28	219.33
废物处理 Waste treatment	39.22	0.17	114.62	34.73	0.14	188.87
生物多样性保护 Biodiversity protection	97.59	0.14	49.62	4.76	4.73	156.83
食物生产 Food production	2.99	0.04	69.89	0.19	0.14	73.25
原材料 Raw material	77.83	0.01	6.99	0.02	0.00	84.84
娱乐文化 Entertainment culture	38.32	0.01	0.70	8.29	0.14	47.45
总计 Total	654.07	0.93	482.91	87.82	5.84	1 231.57

由表 3、4 可知,2015~2020 年河南省生态系统服务功能总价值量大幅增加,生态服务价值总量 1 180.15 亿元增长到 1 231.57 亿元,年增长率约为 0.3%。由此反映出研究区土地整治规划实施后整体生态系统服务功能将得以增强,各生态系统服务功能价值发生了相应变化。在总生态系统服务价值构成中,废物处理和食物生产 2 项价值量有所降低,水源涵养和娱乐文化价值量变化不大,其余价值量均有所增加,气体调节、气候调节、土壤形成与保护和生物多样性保护所占比重都有所提高,生态系统服务更加多元化,研究区内生态环境有所改善,并向着健康的方向发展。

参考文献

[1] 刘清. 基于生态服务能值转换的土地利用规划环境影响评价研究[D]. 长沙:湖南师范大学,2013.
[2] 李浩. 县域土地整治规划环境影响评价研究:以托克托县为例[J]. 西部资源,2014(2):193-197.
[3] 吴晶晶. 山地丘陵区土地整治规划环境影响评价:以河南省林州市为

例[D]. 郑州:河南农业大学,2013,05.
[4] 刘吉军,费庆平,姚翠巧,等. 基于层次分析法的土地整治规划环境影响评价:以南京市六合区为例[J]. 安徽农业科学,2013,41(22):9437-9439.
[5] 毛美桥,许梦,夏孟,等. 城乡一体化发展下的土地整治规划环境影响评价:以山东省诸城市为例[J]. 山东国土资源,2012,28(6):46-50.
[6] 张沛沛,梁明星,陈磊,等. 县级土地整治规划环境影响评价研究[J]. 浙江农业学报,2014,26(4):1037.
[7] 张远峰. 当前规划环境影响评价遇到的问题及对策分析[J]. 资源节约与环保,2015(1):17,27.
[8] 李海鹰. 土地利用规划环境影响评价研究:以朔州市为例[D]. 北京:中国地质大学,2011.
[9] 曹林,韦晶磊. 土地利用规划的理论与实践研究:基于可持续发展理念[M]. 天津:南开大学出版社,2012:364,402.
[10] 王璐. 土地整治规划环境影响评价[D]. 南昌:江西农业大学,2014.
[11] 王丹彤,徐华君,王文欣,等. 甘南藏族自治州土地利用变化的生态系统服务价值响应[J]. 安徽农业科学,2014(28):9973-9976.
[12] 成波,李怀恩,丁劲,等. 渭河关中段土地利用变化对生态系统服务价值的影响[J]. 安徽农业科学,2016(4):87-90,141.
[13] 朱春燕. 禹州市土地生态系统服务价值评估与生态补偿研究[D]. 郑州:河南大学,2012.

(上接第 95 页)

[10] ZHU L,XU L,JIA N,et al. Electrochemical immunoassay for carcinoembryonic antigen using gold nanoparticle-graphene composite modified glassy carbon electrode[J]. Talanta,2013,116:809-815.
[11] LU Z,YANG S,YANG Q,et al. A glassy carbon electrode modified with grapheme,gold nanoparticles and chitosan for ultrasensitive determination of lead(II)[J]. Microchimica Acta,2013,180(7/8):555-562.
[12] 杨枫. 微波快速合成石墨烯/纳米银及电化学传感应用[D]. 无锡:江

南大学,2014.
[13] WEI Y,GAO C,MENG F,et al. SnO₂/reduced graphene oxide nanocomposite for the simultaneous electrochemical detection of cadmium(II), lead(II),copper(II),and mercury(II): An interesting favorable mutual interference[J]. The journal of physical chemistry C,2012,116(1):1034-1041.
[14] KENNEDY O,BYRNE R M. Experimental section[J]. Biochemical education,1990,18(3):136-140.