

荸荠地土壤中铅和镉的测定及污染评价

唐昭领, 包秘, 左柱敏, 赵大庆, 陈蔚, 陶剑恒, 李惠静, 罗晓慧, 莫秋云, 王蕾

(贺州市食品药品检验所, 广西贺州 542800)

摘要 [目的] 利用微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定荸荠地土壤中铅和镉含量, 验证检测方法的检出限、准确度与精密性, 分析荸荠土壤中重金属铅和镉含量。[方法] 采用单因子污染指数法和潜在生态危害指数法对研究区荸荠地土壤中铅和镉的污染及其生态风险进行评价。[结果] 荸荠地土壤中铅含量为 10.1~25.8 mg/kg, 平均值为 21.9 mg/kg; 镉含量为 0.154~0.280 mg/kg, 平均值为 0.198 mg/kg。以食用农产品产地环境质量标准为评价依据, 铅和镉含量均处于无污染的清洁水平。2 种重金属其潜在生态危害强度均大于铅, 均处于轻微的潜在生态风险水平。[结论] 研究区荸荠地土壤中铅和镉污染风险程度较低。

关键词 荸荠土壤; 石墨炉原子吸收光谱法; 铅; 镉; 污染评价

中图分类号 S158.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)18-0102-03

Determination and Pollution Evaluation of Lead and Cadmium in Water Chestnut Soil

TANG Zhao-ling, BAO Mi, ZUO Zhu-min et al (Hezhou Institutes for Food and Drug Control, Hezhou, Guangxi 542800)

Abstract [Objective] Microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry method was used to determine the concentrations of Pb and Cd in water chestnut soil. The detection limitation, accuracy and precision of the method were validated, the content of Pb and Cd was analyzed. [Method] The pollution degree and ecological risk of Pb and Cd of the studied water chestnut soil were analyzed by means of single pollution index and potential ecological risk index. [Result] The range of Pb concentration soils was between 10.1 mg/kg and 25.8 mg/kg, the average concentration was 21.9 mg/kg, the range of Cd concentration in soils was between 0.154 mg/kg and 0.280 mg/kg, the average concentration was 0.198 mg/kg. Based on the environmental quality standard of soils for edible agricultural products, Pb and Cd concentration in soil was at clean level. Moreover, the results of potential ecological risk index showed that the potential ecological risk degree of Pb and Cd was characterized by order of Cd>Pb, the potential ecological risk of Pb and Cd was at slightly level. [Conclusion] On the whole, the pollution risk degree of Pb and Cd in water chestnut area soil is low.

Key words Water chestnut soil; Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Lead; Cadmium; Pollution evaluation

土壤重金属含量是绿色食品产地环境监测中的一项重要指标^[1]。当重金属积累到一定程度会对植物生长土壤造成污染, 进而影响植物的生长发育和果实品质, 再通过食物链使人体产生多种疾病, 危害人体生命和健康^[2], 在这些重金属中, 铅和镉尤为突出, 毒性最大。因此, 农田土壤中铅和镉含量测定与安全性评价引起了人们的广泛关注^[3-4]。近年来, 国内荸荠种植面积不断扩大, 其荸荠产业得到了极大发展, 但随着工业化的不断发展, 荸荠生产中使用了大量的农药和化肥, 使得荸荠地土壤污染日益严重, 也给荸荠的质量安全带来严重威胁, 但截至目前, 关于荸荠地土壤中铅和镉的研究鲜见报道。

铅和镉的检测分析方法很多, 主要有原子荧光光谱法^[5]、电感耦合等离子体质谱法^[6]、电化学法^[7]、原子吸收光谱法^[8]、X 射线荧光光谱法^[9]等。在参考有关文献的基础上, 笔者利用石墨炉原子吸收光谱法测定荸荠地土壤中铅和镉含量, 并对检测方法的准确度与精密性进行了验证, 根据测定结果对荸荠地土壤中铅和镉的含量进行分析, 分别以食用农产品产地环境质量标准和广西地区土壤背景值为评价依据, 采用单因子污染指数法和潜在生态危害指数法对研究区荸荠地土壤中铅和镉的污染及其生态风险进行评价, 以期对荸荠产地环境中铅和镉的污染防控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器 土壤样品全部采自贺州市荸荠地 0~

20 cm 表层土壤。每个采样点用 5 点法采集, 除去动植物残体、石砾等杂物, 并将大块样品捻碎混合均匀后, 用 4 分法选取 1 kg 土样, 共 28 份。土壤样品带回实验室, 风干、研磨, 分别过 20 和 100 目尼筛, 并保存于玻璃瓶中备用。

PE900T 型原子吸收分光光度计, 珀金埃尔默股份有限公司; CEM MARS6 型密闭微波消解系统, 美国 CEM 公司; EH20A plus 微控数显电热板, 苏州江东精密仪器有限公司; BT125D 电子天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; Direct-Q3UV 超纯水机, MILLIPORE 公司; 铅、镉空心阴极灯, 珀金埃尔默股份有限公司; 硝酸、氢氟酸、盐酸均为优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 其他化学试剂为分析纯; 试验用水为超纯水; 所用玻璃器皿均用 25% 硝酸浸泡 24 h; 1 000 mg/L 铅和 1 000 mg/L 镉标准储备溶液, 国家标准物质中心。

1.2 方法

1.2.1 pH 的测定。称取 10.0 g 制备好的土壤, 置于 50 mL 高脚烧杯中, 加入 25 mL 无二氧化碳水。将容器密封后于磁力搅拌器上搅拌 5 min, 静置 1 h 后, 用校正好的 pH 计进行测定。

1.2.2 样品的消解。分别称取制备好的土壤样品 0.100 0 g 于微波消解罐中, 加入硝酸 6 mL、盐酸 2 mL、氢氟酸 2 mL 浸泡过夜。第 2 天消解前塞好内盖, 旋紧外盖, 将消解罐对称放入转盘, 于微波消解仪中进行消化, 微波消解程序见表 1。消解完成后, 打开消解罐移至赶酸架中赶酸至 1 mL 左右, 冷却后用 1% 硝酸溶液移至 50 mL 容量瓶中定容, 同时做空白试验。

1.2.3 元素的测定。在仪器最佳测试条件下,将标准母液、空白溶液、稀释液、20 g/L 磷酸二氢铵溶液(基体改进剂)及样品参数等输入计算机程序后,仪器自动稀释标准系列并进行标准溶液系列及未知样品的测定。以吸光度为纵坐标,样品质量浓度为横坐标,绘制标准工作曲线。扣除空白值后,自动求出试样中铅和镉的含量。

1.3 仪器工作条件 铅、镉的测定波长分别为 283.3、228.8 nm;灯电流分别为 5、3 mA;狭缝宽度均为 0.7nm;测量方式为峰面积;进样量均为 20 μ L;20 g/L 磷酸二氢铵溶液(基体改进剂)进样量均为 5 μ L,以氩气(纯度为 99.999%)作

为保护气,氩气流量为 3.0 L/min,氘灯方式扣除背景。石墨炉升温程序见表 2。

表 1 微波消解程序

Table 1 Program of microwave assisted sample digestion

步骤 Steps	温度 Temperature ℃	功率 Power W	升温时间 Temperature rising time min	保持时间 Holding time min
1	130	1 200	10	3
2	160	1 200	3	5
3	180	1 200	3	15

表 2 石墨炉检测铅和镉的升温程序

Table 2 Temperature elevation program of graphite furnace for determination of Pb and Cd

步骤 Steps	铅 Lead			镉 Cadmium		
	温度 Temperature ℃	升温时间 Temperature rising time s	保持时间 Holding time s	温度 Temperature//℃	升温时间 Temperature rising time//s	保持时间 Holding time s
干燥 1 Dry 1	110	1	30	110	1	30
干燥 2 Dry 2	130	15	45	130	15	45
灰化 Ashing	850	10	20	500	10	20
原子化 Atomization	2 100	0	5	1 500	0	4
净化 Purification	2 500	1	3	2 500	1	3

2 结果与分析

2.1 标准曲线、精密度、检出限及准确度

2.1.1 标准曲线、精密度、检出限。将铅 80 μ g/L、镉 2 μ g/L 标准母液放在自动进样器上,仪器自动稀释成所需标准溶液系列,按“1.3”仪器工作条件对铅和镉标准溶液系列进行测

定,绘制标准曲线;在“1.3”仪器工作条件下对 40 μ g/L 铅标准溶液和 1 g/L 镉标准溶液进行 11 次测定,计算相对标准偏差(RSD),同时用空白溶液连续测定 11 次,计算其铅和镉的检出限。其回归方程、相关系数、线性范围、精密度及检出限见表 3。

表 3 回归方程、相关系数、线性范围、精密度及检出限

Table 3 Regression equation, correlation coefficient, linearity range, precision and detection limits

重金属 Heavy metal	回归方程 The regression equation	相关系数 The correlation coefficient	线性范围 Linear range μ g/L	RSD %	检出限 Detection limit μ g/L
Pb	$A=0.00224C+0.00111$	0.999 0	0.0~80.0	4.2	1.339
Cd	$A=0.04619C+0.01010$	0.999 1	0.0~2.0	3.7	0.023

2.1.2 准确度。在未知土壤样品中分别加入一定量的铅和镉标准溶液,进行加标回收试验来验证方法的准确度。经测定,该方法铅的回收率为 91.7%~109.0%,镉的回收率为 95.3%~107.8%,结果满意,方法的准确度可以满足试验要求。

2.2 土壤铅和镉含量 以国家土壤环境质量标准^[10]中的二级标准和广西地区土壤背景值^[11]为依据,对荸荠地土壤中

铅和镉含量进行分析。由表 4 可知,铅和镉在荸荠土壤中含量的分别为 Pb 10.100~25.800 mg/kg、Cd 0.154~0.280 mg/kg,均值分别为 Pb 21.900 mg/kg、Cd 0.198 mg/kg。铅和镉含量的平均值均低于国家土壤环境质量二级标准和广西地区土壤背景值,但其最大值稍超出广西地区土壤背景值。从变异系数看,铅在土壤中的变异较小,而镉在土壤中的变异较大。

表 4 荸荠土壤中铅和镉含量

Table 4 Contents of Pb and Cd in water chestnut soil

重金属 Heavy metal	最小值 The minimum value mg/kg	最大值 The maximum value mg/kg	平均值 The average value mg/kg	标准差 The standard deviation SD mg/kg	变异系数 Coefficient of variation CV//%	广西地区土壤背景值 Soil background value in Guangxi mg/kg	国家土壤环境质量二级标准 National soil environmental quality secondary standard//mg/kg	
							pH<6.5	6.5≤pH≤7.5
Pb	10.100	25.800	21.900	3.020	13.8	24.000	250.000	300.000
Cd	0.154	0.280	0.198	0.030	15.2	0.267	0.300	0.300

2.3 土壤铅和镉污染评价 为查明采样区土壤中铅和镉的污染情况,以《食用农产品产地环境质量评价标准》^[12](表5)为依据,采用单因子污染指数法对土壤中铅和镉的污染水平进一步评价。单因子污染指数计算公式:

$$P_i = C_i / S$$

式中, P_i 为污染物单因子指数; C_i 为实测浓度; S 为土壤环境质量标准限定值(表5)。 P_i 越大表示该地区受污染越严重;当 $P_i \leq 1$ 时,表示该地区土壤未受污染;当 $1 < P_i \leq 2$ 时,则表示该地区土壤受轻度污染;当 $2 < P_i \leq 3$ 时,表示该地区土壤受中度污染;当 $P_i > 3$,则表示该地区土壤受重度污染。该研究采集的28个土壤样品pH均小于6.5。

表6 荸荠土壤中铅和镉污染评价

Table 6 Evaluation of Pb and Cd pollution in water chestnut soil

重金属 Heavy metal	最小污染指数 Minimum pollution index	最大污染指数 Maximum pollution index	平均污染指数 Average pollution index	比例 Proportion // %			
				$P_i \leq 1$	$1 < P_i \leq 2$	$2 < P_i \leq 3$	$P_i > 3$
Pb	0.13	0.32	0.27	100.0	0	0	0
Cd	0.51	0.93	0.66	100.0	0	0	0

2.4 土壤铅和镉潜在生态风险评价 为进一步分析采样区土壤中铅和镉的潜在生态风险,采用 Hakanson^[13]创建的潜在生态指数法和参考黄夏等^[14]、康宏宇等^[15]的方法进行生态风险评价。为了更准确地反映研究区土壤重金属含量的分异性,避免大尺度平均参考的偏差,采用广西地区土壤背景值作为参比值(表7)进行单因子污染物生态风险评价。其计算公式:

$$P_i = C_s^i / C_n^i$$

$$E_r^i = T_r^i \times P_i$$

式中, P_i 为单因子污染指数, C_s^i 为重金属浓度实测值, C_n^i 为重金属参比值, E_r^i 为单因子危害系数, T_r^i 为毒性响应系数。采用潜在生态危害评价指标(表8)对土壤铅和镉污染潜在生态危害进行分级评价。

重金属污染潜在生态危害指标与分级标准: $E_r^i < 40$,轻

由表6可知,28个荸荠土壤中铅和镉的污染指数均小于1.00,无污染指数大于1.00的样品,可见,在采用《食用农产品产地环境质量评价标准》进行单因子污染指数评价时,荸荠地土壤未受到铅和镉元素的污染。

表5 农产品产地中铅和镉浓度的限量值

Table 5 Limited value of Pb and Cd concentration in agricultural products producing area

重金属 Heavy metal	pH < 6.5	6.5 ≤ pH ≤ 7.5	pH > 7.5
Pb	≤ 80.00	≤ 80.00	≤ 80.00
Cd	≤ 0.30	≤ 0.30	≤ 0.60

表7 广西土壤中铅和镉浓度的限量值及毒性系数

Table 7 Limited value and pollution coefficient of Pb and Cd concentration in Guangxi soil

重金属 Heavy metal	广西地区土壤背景值 Soil background value in Guangxi // mg/kg	重金属毒性系数 Heavy metal toxicity coefficient
Pb	24.000	5
Cd	0.267	30

微; $40 \leq E_r^i < 80$,中等; $80 \leq E_r^i < 160$,强; $160 \leq E_r^i < 320$,很强; $320 \leq E_r^i$ 极强。经计算,各采样点土壤铅、镉的潜在生态危害指数均小于40,处于轻微的潜在生态风险水平。铅的生态危害指数平均值为4.55,镉的生态危害指数平均值为22.20,其潜在生态危害强度镉大于铅(表8)。

表8 荸荠土壤中铅和镉生态危害指数

Table 8 Ecological risk index of Pb and Cd in water chestnut soil

重金属 Heavy metal	危害指数范围 Hazard index range	危害指数平均值 Hazard index average	不同危害程度样本数比例 The proportion of different hazard degree samples // %				
			轻微 Slight	中等 Medium	强 Strong	很强 Very strong	极强 Extremely strong
Pb	2.10~5.40	4.55	100	0	0	0	0
Cd	17.31~31.50	22.20	100	0	0	0	0

3 结论

该研究利用微波消解—石墨炉原子吸收光谱法测定荸荠地土壤中铅和镉的含量,方法中铅和镉的检出限分别为1.339、0.023 $\mu\text{g/L}$;线性范围分别为0~80.0、0~2.0 $\mu\text{g/L}$,回收率分别为91.7%~109.0%、95.3%~107.8%,RSD分别为4.2%、3.7%,表明该方法检出限、准确度和精密度较好,满足试验要求。

荸荠地土壤中铅含量为10.1~25.8 mg/kg,平均值为21.9 mg/kg;而镉含量为0.154~0.280 mg/kg,平均值为0.198 mg/kg。以食用农产品产地环境质量标准为评价依据,荸荠地土壤中铅和镉的污染指数均小于1,无污染指数大于1的样品,表明铅和镉含量均处于无污染的清洁水平。经潜在生态危害指数分析得知,2种重金属均处于轻微的潜在生态风
(下转第139页)

2 结果与分析

对 14 个品评人员每一项评价指标的评分情况分别进行统计分析汇总,结果见表 2。从表 2 可以看出,气味较好的是新科稻 31,外观结构较好的是新稻 18 号,适口性较好的是新稻 69,味道较好的是新稻 89。从综合评分可以看出,新稻 18

号、新稻 69 和新稻 89 综合评分较高,表明这几个品种食味品质较好;新稻 25、新科稻 31 综合评分次之;新稻 569、J1413/盐丰 47-1 综合评分为负值,表明该品种食味劣于对照,适口性较差,在优质米新品种选育中应给予淘汰。

表 2 供试品种的综合评价结果

Table 2 Comprehensive evaluation results of the tested varieties

样品编号 Sample No.	品种名称 Variety name	评分 Score					综合评分 Comprehensive score
		气味 Smell	外观结构 Appearance structure	适口性 Palatability	味道 Taste		
1	黄金晴(对照)	0	0	0	0	0	0
2	新稻 18 号	0.909	1.67	1.36	1.18		1.076
3	新科稻 31	1.384	0.583	0.417	0.923		0.928
4	新稻 69	0.75	0.75	1.417	0.75		1.23
5	新稻 569	0.2	0.11	0.3	-0.25		-0.153
6	518-56 系	0.36	0.33	0.36	0.417		0.23
7	新稻 567	0.428	0	0.285	0.714		0.75
8	新稻 25	-0.28	1	0.714	0.857		1
9	新稻 89	1	1.285	1.285	1.285		1.125
10	J1413/盐丰 47-1	0.25	-1.125	-0.25	-0.5		-0.875

3 结论

大米食味品质作为大米品质中最主要的性状,常用的测定方法有感官评价法、指标评价法与仪器评价法。就品尝鉴定而言,品尝者之间因嗜好不同,标准就难以统一,更不用说品尝者之间的个体误差,可见仅凭个人的感官品尝评定还存在一些不足。该研究的评定结果虽然能代表一些人的整体口味,但没有数据来验证,缺乏权威性和科学性。因此,今后再进行食味品质研究时,应结合相应的理化分析研究,排除人的主观因素的影响,来确定优质米真正的食味品质的相关参数,人为评价结合仪器分析将能更好地反映大米的食味品质。

参考文献

[1] 周显青,王学锋,张玉荣,等.米饭食味品质评价技术进展[J].粮油食品

科技,2013,21(1):56-61.

- [2] 崔晶,楠谷彰人,松江勇次,等.中日合作水稻品质·食味研究的现状和展望[J].北方水稻,2011,41(4):1-6.
- [3] 王才林,朱镇,张亚东,等.江苏省粳稻品质改良的成就、问题与对策[J].江苏农业学报,2008,24(2):199-203.
- [4] 赵居生,楠谷彰人,崔晶,等.粳稻食味感官鉴定方法[J].天津农业科学,2003,9(1):12-14.
- [5] 张亚东,陈涛,赵庆勇,等.稻米食味品质评价方法的建立与应用[J].江苏农业科学,2011,39(5):350-352.
- [6] 刘炜,王昕,安永平,等.第一届宁夏优良食味粳稻品质评价结果报告[J].宁夏农林科技,2014,55(5):17-19.
- [7] 王婧,严伟,丁华,等.国内外大米蒸煮食味品质标准分析[J].湖北农业科学,2016,55(23):6238-6243.
- [8] 曾云清,白云霞,王全永.中国与越南稻米标准比较研究[J].标准科学,2013(4):76-79.
- [9] 张春红,李金州,张亚东,等.食味仪测定与感官评价相结合鉴定优质粳稻食味特性[J].江苏农业学报,2009,25(5):958-965.
- [10] 张巧凤,吉建安,张亚东,等.粳稻食味仪测定值与食味品尝综合值的相关性分析[J].江苏农业学报,2007,23(3):161-165.

(上接第 104 页)

险水平,其潜在生态危害强度镉大于铅。总体看铅和镉处于一个较低含量水平,但也需要引起管理者和生产者的注意。

参考文献

- [1] 张林森,梁俊,武春林,等.陕西苹果园土壤重金属含量水平及其评价[J].果树学报,2004,21(2):103-105.
- [2] 毛慧,姚军,吴晶.草莓园土壤中重金属含量的研究与评价[J].现代农业科技,2016(19):181-182.
- [3] 王天顺,范业康,牙禹,等.石墨炉原子吸收光谱法对果蔗地土壤镉和铅空间分布特征的研究[J].西南农业学报,2016,29(1):133-137.
- [4] 白秀根,尼玛拉姆.西藏日喀则农田土壤中铅和镉水平研究[J].环境卫生学杂志,2016,6(3):246-248.
- [5] 唐昭领,王天顺,牙禹,等.湿法消解-氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中的铅[J].光谱实验室,2012,29(6):3384-3387.
- [6] CHEN W N,JIANG S J,CHEN Y L,et al.Determination of Pb in lipsticks by flow injection chemical vapor generation isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Microchemical journal,2015,119:128-132.
- [7] SHAHBAZI Y,AHMADI F,FAKHARI F.Voltammetric determination of Pb,Cd,Zn,Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An

emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals[J].Food chemistry,2016,192:1060-1067.

- [8] MISHRA A K,MISHRA A,CHATTOPADHYAY P.Quantitative estimation of lead (Pb) and cadmium (Cd) content in commonly used cosmeceuticals using atomic absorption spectroscopy[J].Current pharmaceutical analysis,2016,12(3):214-219.
- [9] WANG B,YU J X,HUANG B,et al.Fast monitoring soil environmental qualities of heavy metal by portable X-Ray fluorescence spectrometer[J].Spectroscopy and spectral analysis,2015,35(6):1735-1740.
- [10] 国家环境保护局,国家技术监督局.土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S].北京:中国标准出版社,1995.
- [11] 广西环境保护科学研究所.土壤背景值研究方法广西土壤背景值[M].南宁:广西科学技术出版社,1992.
- [12] 国家环境保护局.食用农产品产地环境质量评价标准:HJ/T 332—2006[S].北京:中国环境科学出版社,2006.
- [13] HAKANSON L.An ecological risk index for aquatic pollution control: a sedimentological approach[J].Water research,1980,14(8):975-1001.
- [14] 黄夏,郭海蓉,许桂萍,等.广西某农灌蔗区土壤重金属含量及污染评价[J].南方农业科学,2014,45(12):2183-2187.
- [15] 康宏宇,康日峰,张乃明,等.迪庆某铜矿土壤重金属污染潜在生态风险评价[J].环境科学导刊,2016,35(1):75-81.