

# 农产品重金属普查样品分析方法

张勇刚, 钟琦 (国土资源部成都矿产资源监督检测中心, 四川省地矿局成都综合岩矿测试中心, 四川成都 610081)

**摘要** 随着《土壤环境保护和污染治理行动计划》的提出, 土壤重金属污染日益成为公众关注的焦点; 重金属通过良好蓄积体——农产品进入人体, 对人体健康造成危害, 因此对农产品中重金属进行普查显得十分重要。该研究主要介绍了测试样品制备、前处理以及传统的检测技术: 原子吸收法、原子荧光法、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以及其他尚未被普遍使用的新兴方法, 并且对未来检测技术的发展方向做出展望。

**关键词** 农产品; 重金属普查; 分析方法

**中图分类号** S41-33 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)36-012-02

## Detection Methods for Heavy Metals in Agricultural Products

ZHANG Yong-gang, ZHONG Qi (Chengdu Supervision & Testing Center of Mineral Resources of Ministry of Land & Resources, Chengdu Analytical & Testing Center for Minerals & Rocks of Sichuan Bureau of Geology & Mineral Resources, Chengdu 610081)

**Abstract** As the Soil Environmental Protection and Pollution Control Action Plan is on the agenda, more and more people pay close attention on the heavy metal pollution in soil. It's very important to generally investigate heavy metal in agricultural products, for it does much harm to humans. This paper is aimed at introducing the preparation of test samples, pre-treatment as well as traditional detections such as atomic absorption, atomic fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and other emerging methods as well. At the same time, the development direction of detection method was forecasted.

**Key words** Agricultural products; Heavy metal investigation; Detection methods

1962年《寂静的春天》在美国问世, 引起人们对环境、土壤、农产品污染等问题的关注<sup>[1]</sup>。日本水俣病和“痛痛病”的发生则是在全世界范围内引起人们对农产品重金属污染的重视。重金属通过污水灌溉、固体废弃物淋溶、农用物资堆积、金属矿山酸性废水迁移、大气沉降等途径转移至土壤中。植物及其他生物吸收土壤中的重金属, 不仅对植物体产生伤害, 而且有可能通过食物链进入人体, 对人体造成急性中毒, 引发农产品的安全问题<sup>[2]</sup>。

## 1 农产品普查样品的选取与制备

农业环境中重金属被植物吸收会富集于的花器、茎、叶片、根系等部位。根据测试项目的差异, 在制备农产品测试样品时选取的制样方法不尽相同。

**1.1 鲜样的制备** 对于蔬菜、水果类样品, 应在刚采集的新鲜状态下冲洗, 除去黏附土壤和因施肥、喷农药引起的污染, 再用浓度1%中性无磷洗洁精洗去污染物, 用自来水多次清洗, 用蒸馏水冲洗干净, 自然阴干, 使用料理机破碎后转移至保鲜盒内冰冻保存, 待消化处理<sup>[3]</sup>。对于籽粒类样品, 花生、核桃等在可烘干后破碎; 油菜籽等不用破碎, 可直接消解。

**1.2 干样的制备** 对于籽粒类样品, 60℃烘箱烘干。若为需脱壳的谷物, 则可用专用设备先脱壳, 再根据测试要求选择性去膜, 用料理机制成粉样, 用纸袋外套塑料袋封装保存。

## 2 农产品普查样品的前处理方法

农产品测试样品的前处理方法主要有湿法消解法、压力消解法、干法消解法。根据测定元素不同, 湿法消解所采用的酸处理系统也存在差异, 主要有硝酸-高氯酸法、硫酸-

硝酸-高氯酸法; 干法消解法包括直接灰化法、过硫酸铵灰化法。几种农产品样品前处理方法的优缺点见表1。

表1 几种农产品样品前处理方法的比较<sup>[4]</sup>

方法	优点	缺点
干法灰化法	操作简单, 分析样品量大	灰化时间由几小时至1 d。As、Pb等元素易挥发损失且不能测定Hg; 易交叉污染
湿法消解法	处理状态可观察, 分析样品量大	试剂用量大, 劳动强度大, 废气量大
高温熔融法	分解力强	带入碱金属盐
常压微波消解法	敞口消解, 可增加取样量; 消解时间大幅度降低	酸腐蚀微波炉
增压微波消解法	封闭增压、消解力强, 速度快, 试剂用量少, 空白值低, 鲜有废气排放	装置成本费用高, 一次处理样品量有限

基于传统的湿法分解, 用微波加热来替代电热板或马弗炉消解, 并匹配适当的溶样器皿, 操作简单, 处理时间短。相较于传统的化学预处理, 微波溶样技术耗时短, 采用密闭消解可有效降低外来污染<sup>[5-6]</sup>。高芹等<sup>[7-8]</sup>研究表明, 相较于湿法消解—石墨炉原子吸收法, 以微波消解作为前处理方法测定农产品中的铅、镉, 在满足要求测试结果的情况下耗时更短。

## 3 农产品普查样品的分析测试方法

农产品普查测试样品具有含量低、测试量大、时效性短、分布广泛等特点。国内早期发展起来针对农产品重金属的检测方法主要集中于原子吸收光谱法, 且方法较成熟, 但针对现有农产品普查的特点以及分析测试仪器技术的发展, 目前常用的测试方法有ICP-MS、原子荧光光谱法测定、冷原子荧光光谱法测定等。

**3.1 原子吸收光谱法** 原子吸收光谱法是基于气态和基态原子核外层电子对共振发射线的吸收进行元素定量的分析方法, 吸收光谱位于紫外区和可见光区<sup>[9]</sup>。它被广泛使用

**基金项目** 四川省财政厅专项资金项目(川财投[2013]359号)。  
**作者简介** 张勇刚(1986-), 男, 甘肃天水人, 硕士研究生, 研究方向: 生态环境、地质实验测试技术。  
**收稿日期** 2015-11-20

于农业、化工、地矿、材料、环境等领域,适用样品中微量及痕量组分分析。它具有检出限低、高灵敏度、高精密度、选择性好、方法简便、准确度高,分析速度快等特点。由于该方法每次只能测定一个元素,且采用开放式的前处理系统,易带来污染,对于具有工作量大、时效性短且普查元素多的农产品测定不能满足普查工作的要求,在前期使用较多,目前已逐渐被取代。前粮食部谷物油脂化学研究院研究表明,各实验室采用干灰化—石墨炉原子吸收、湿消化—火焰原子吸收法测定小麦中铅含量间存在数量级的差异,同一实验室上述两种不同的方法也存在数量级的差距<sup>[10]</sup>。这有可能是器皿等带来的外部污染所致。

**3.2 ICP-MS** ICP-MS 是目前被公认的最好的痕量、超痕量多元素同时分析技术,分析速度快,线性范围宽,被广泛应用于地质矿产、环保、农业等领域。其原理是将不同形态的样品以气态或气溶胶状态引入等离子炬中,利用高温等离子体将分析样品中的原子或分子离子化,通过离子检测器检测由 ICP 形成的离子(图 1)。



图 1 ICP-MS 主要功能流程

国土资源部根据当前测试要求以及 ICP-MS 仪器应用、ICP-MS 测试方法发展成熟度,提出《生态地球化学评价动植物样品分析方法 第 1 部分:锂、硼、钒等 19 元素量的测定 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法》地矿行业标准,并且已在各地矿测试中心广泛使用。田相旭等<sup>[11]</sup>利用微波消解—电感耦合等离子体质谱体系测定了农产品中的硒,发现限量指标在检测范围内。

**3.3 原子荧光光谱法** 原子荧光光谱法(AFS)的基本原理是待测元素的原子气化后在一定波长的辐射能激发下发射的共振荧光强度,在一定条件下共振荧光强度与样品中某元素浓度呈正比进行定量分析的方法。原子荧光光谱法现已实现金属元素中砷、汞的同时测定<sup>[12]</sup>,在农业、地矿、环境等方面有广泛的应用。Thompson 等<sup>[13-14]</sup>实现了氢化物发生技术(HG)与原子荧光(AFS)技术的结合。郭小伟等<sup>[15]</sup>以溴化物无极放电灯为光源成功解决铋的光谱干扰问题。俞丹宏等<sup>[16]</sup>利用微波消解—氢化物原子荧光光谱法测定农产品中铅,发现该方法的检出限可达  $0.80 \mu\text{g/L}$ ,  $RSD$  小于 10%,回收率为 94.0%~113.5%。彭圃凯等<sup>[17]</sup>通过优化负高压、硼氢化钾浓度、酸介质及酸度、灯电流等参数,利用氢化物发生—原子荧光光谱测定农产品中总砷,最低检出限可达  $8.7 \text{ ng/L}$ ,相关系数( $r$ )为 0.999 8,回收率为 92.0%~103.5%。

**3.4 其他** 作为色谱法的一个重要分支,以固相萃取富集作为前处理技术的高效液相色谱法已被用于测定食品、中草药、

烟草及其添加剂中的重金属元素。由于需采用微波消解—柱前衍生—固相萃取小柱富集—高效液相色谱检测流程,过程更复杂,而采用有机液体作为流动相的高效液相色谱试剂用量大,排放废液多,产生固相小柱固体废弃物,成本高,目前并未在农产品重金属检测领域得到广泛使用<sup>[18-20]</sup>。

王志强<sup>[21]</sup>研制了一种基于复合膜修饰的镉离子电化学传感器,与微电子技术结合的便携式重金属快速测定仪。该测定仪可用于检测大米中镉含量。在优化条件下,传感器的线性工作范围为  $1.0 \sim 70.0 \mu\text{g/L}$ ,平均回收率达 99.72%。

#### 4 展望

传统的检测方法——原子吸收法、原子荧光法、ICP-MS 法虽然发展相对成熟,但仪器成本高,不宜便携使用。随着微电子等新兴技术的发展,基于传感器的便携检测技术正在兴起,但是否具有普适性还需要进一步研究。

#### 参考文献

- [1] 蕾切尔·卡森. 寂静的春天[M]. 上海:上海译文出版社,2015.
- [2] 吴晓丽. 南通市土壤重金属和农产品(蔬菜)重金属污染状况研究[D]. 南京:南京农业大学,2005.
- [3] 中华人民共和国国土资源部. 生态地球化学评价动植物样品分析方法第 1 部分 锂硼钒等 19 个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱 ICP-MS 法: DZ/T 0253.1-2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [4] 但德忠. 分析测试中的现代微波制样技术[M]. 成都:四川大学出版社,2003.
- [5] 刘淑梅,刘晓鹏. 石墨炉原子吸收法在农产品重金属检测中的应用探索[J]. 现代园艺,2014(24):9-10.
- [6] 邵劲松,高芹. 微波消解石墨炉原子吸收法测定大米中铅镉[J]. 粮食与食品工业,2005(2):42-44.
- [7] 高芹,邵劲松. 微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中铅、镉[J]. 中国卫生检验杂志,2005(6):725-726.
- [8] 高芹,邵劲松. 农产品中铅、镉的石墨炉原子吸收法测定[J]. 中国公共卫生,2006(2):249-250.
- [9] 武汉大学. 分析化学:上册[M]. 5 版. 北京:高等教育出版社,2006.
- [10] 粮食部谷物油脂化学研究所,粮食部四川贮藏科学研究所. 原子吸收光谱法测定小麦中的铅和镉[J]. 粮食贮藏,1981(4):36-39.
- [11] 田相旭,姜斌. 微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定农产品中砷的研究[J]. 食品安全导刊,2015(27):171-172.
- [12] 栾云霞,李伟国,陆安祥,等. 原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞[J]. 安徽农业科学,2009(12):5344-5346.
- [13] THOMPSON K C. The atomic fluorescence determination of antimony, arsenic selenium and tellurium by using the hydride generation technique[J]. The analyst,1975,100(5):310.
- [14] WINEFORDNER J D, STANB R A. Determination of zinc, cadmium and mercury by atomic fluorescence flame spectrometry[J]. Analytical chemistry,1964,35:2211.
- [15] 郭小伟,杨密云,吴堂,等. 双道氢化物五色散原子荧光光谱仪的研制[J]. 光谱学与光谱分析,1983(2):124-129,122.
- [16] 俞丹宏,徐永,吴江林,等. 微波消解—氢化物原子荧光光谱法测定农产品中铅[J]. 理化检验(化学分册),2007(11):931-933,936.
- [17] 彭圃凯,汪庆华,闫金婷,等. 氢化物发生—原子荧光光谱法测定无公害农产品中总砷[J]. 现代科学仪器,2013(5):128-131.
- [18] 黄海涛,李忠,陈章玉,等. 固相萃取富集—高效液相色谱法测定烟草和烟草添加剂中的重金属元素[J]. 理化检验(化学分册),2004(5):251-254.
- [19] 吴献花,林洪,李海涛,等. 用快速分离柱高效液相色谱法测定食品中的重金属元素的研究[J]. 食品科学,2005(6):218-220.
- [20] 陈述. HPLC 法测定不同产地赤芍芍药苷的含量及重金属和残留农药的分析[J]. 世界中医药,2014(9):1224-1227.
- [21] 王志强. 农产品及其产地环境中重金属快速检测关键技术研究[D]. 北京:中国农业大学,2014.