

汉源金花梨果园土壤和果实中重金属元素含量的测定分析

韩 鹏¹, 廖明安¹, 刘 旭¹, 戴盛银², 周廷国²

(1. 四川农业大学林学院园艺学院 雅安 625014 2. 四川省汉源县农业局 625300)

摘要: 采用原子吸收法测定了汉源县 7 个地点的金花梨果园土壤和果实中重金属元素 Cu、Cd、Cr、Pb 的含量。将测定结果与中华人民共和国农业行业标准中的相关标准值进行分析比较。结果表明: 7 个采样地点中土壤重金属元素 Cu、Cd、Cr、Pb 的含量均小于标准值, 果实中只有 2 个地点的 Cd 元素含量略微高于国家标准值, 分别为标准值上限的 165.67% 和 160.33%。相关性分析则表明土壤和果实中重金属元素之间并没有太大的相关性。

关键词: 金花梨; 土壤; 果实; 重金属元素

中图分类号: S 661.2; S 158.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0009(2007)06-0034-03

金花梨原产于四川省金川县^[1], 是金川雪梨中选出的自然实生后代, 具有丰产、稳产、果大、质优、外观美等优点, 是四川省的主栽品种, 主要栽培于汉源、金川、雅安、西昌、成都、龙泉、仁寿等地。随着人们生活水平的提高以及受到全球果业发展需兼顾社会、经济、生态三大效益的大趋势影响, 汉源县金花梨也要往绿色果品方向发展。在绿色果品的各种指标中, 重金属含量是很重要的一部分。其中重金属元素铜(Cu)是人体健康不可缺少的微量营养元素, 但是人体含铜过量^[2], 会发生溶血、溶血性贫血等疾病; 镉(Cd)可引起各种急慢性中毒^[3,4], 急性中毒严重时可致虚脱死亡, 肾功能障碍则是镉慢性中毒的特殊症状之一, 还有致突变、致癌、致畸作用; 铬(Cr)可引起各种急慢性中毒以及致突变与致癌^[5]; 铅(Pb)可引起各种急慢性中毒以及致畸、致突变、致癌^[6], 慢性铅中毒还可导致免疫功能下降。试验对汉源县有代表性的几个金花梨园的土壤和果实采用硝酸-高氯酸-盐酸消解样品, 直接用原子吸收法测定, 并将测定结果与相关标准值进行比较分析, 为汉源县金花梨绿色果品生产技术规程的制定提供一些参考。

1 材料与方法

1.1 材料

选取能够代表汉源县金花梨栽培现状的 7 个村社的金花梨树作为样树, 采集果园土壤和果实进行分析。根据不同采集地点将样品编号: 1—唐家新场 2 组, 2—九

乡大木村 1 组, 3—九乡幸福 2 组, 4—宜东梨园大树湾, 5—宜东富庄 5 组, 6—九乡梨坪 5 组, 7—宜东新垭 5 组。样品采集方法见表 1。

表 1 重金属元素测定样品采集方法

样品名	采样时间	采样地点	采样方法	采集量
土样	2005.8	汉源县	每个采集地点布 5 个采集单元 分别取滴水线处 0~50cm 深的表土、耕作层土、心土等量混合	1kg
果样	2005.8	汉源县	取新近成熟的果实	20 个

注: 1. 果实采后立即冷冻带回实验室于 -5℃ 保存; 2. 土样装在作好标记的信封中带回实验室进行风干处理; 3. 果实应生长正常, 无机械损伤, 无病果; 4. 土壤的采集避开施肥区。

1.2 样品处理

将果实放在自来水中清洗, 再用去离子水冲洗, 将洗净的果实用滤纸把水吸干。用不锈钢刀取果实纵横剖面各一片果肉作为样品, 于 60℃~65℃ 下烘干, 再在瓷研钵中研细后置于灭菌后的玻璃瓶中, 保存在 -5℃ 的冰箱中。

土样自然风干后, 用木棒研细, 过 1mm 尼龙筛子, 置于棕色信封中保存。

试验采用岛津原子吸收分光光度计 AA-6300, 浓硝酸、浓盐酸、高氯酸等为优级纯, 水为超纯水。4 种元素的标准溶液均采用国家钢铁测试中心生产的标准液。

1.3 试验方法

1.3.1 样品试液的制备 参考黄太山^[7]、张韵华^[8]的方法, 果实样品称取 2.000g, 土壤样品称取 0.500g 分别置于聚四氟乙烯烧杯中。在装果实样品的烧杯中加入浓硝酸 16mL, 高氯酸 4mL; 装土壤样品的烧杯中加入浓硝酸 4mL, 浓盐酸 12mL。加酸后样品放置于通风橱中, 浸泡过夜。将浸泡后的样品置于电热板上微火加热。至果实样品溶液变为淡黄或无色时将其从电热板上取下

第一作者简介: 韩鹏(1982-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究果树优质、高产、高效栽培理论与技术, E-mail: jissie134@sina.com.

通讯作者: 廖明安 教授

基金项目: 四川省科技攻关项目(04FB013-016)。

收稿日期: 2007-02-10

冷却。土壤样品加热至微沸时,加入 2mL 高氯酸,然后继续加热,待产生白烟时取下冷却。将冷却后的溶液过滤,用超纯水定容至 50mL,摇匀,待测。测土壤 Cr 元素时将试液稀释 20 倍, Pb 稀释 5 倍。测果实 Cd 元素和 Cr 元素时将试液稀释 5 倍。

1.3.2 仪器工作参数 不同元素采取不同的测定条件。测定 Cu 时采用火焰原子吸收法,其仪器工作参数见表 2。测定 Cd、Cr、Pb 时采用石墨炉原子吸收法,其仪器工作参数见表 3、4。

表 2 火焰原子吸收法测定 Cu 时仪器工作参数

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	空气流量 (L/min)	乙炔流量 (L/min)
Cu	324.8	0.7	6	15.0	1.8

表 3 原子吸收分光光度计工作参数

元素	灯电流(mA)	狭缝(nm)	波长(nm)	灯类型
Cd	8	0.7	228.8	空心阴极灯
Cr	10	0.7	357.9	空心阴极灯
Pb	10	0.7	283.3	空心阴极灯

表 4 程序升温参数

元素	干燥		灰化		原子化		淋涂	
	温度 (°C)	保持时间 (s)	温度 (°C)	保持时间 (s)	温度 (°C)	保持时间 (s)	温度 (°C)	保持时间 (s)
Cd	150	20	500	30	2 200	2	2 400	2
Cr	150	20	800	30	2 300	2	2 500	2
Pb	150	20	800	30	2 400	2	2 500	2

1.3.3 标准曲线的制作 分别取适量标准溶液于 50mL 容量瓶中,用 0.5% 的硝酸溶液定容,配制见表 5 所示的标准曲线溶液浓度。在上述浓度范围内,各元素线性关系良好, $r > 0.9995$ 。测定元素标准曲线后,再做标准加入曲线,结果两条曲线平行。表明在试验测定范围内,各元素互不干扰,可在同一分析试液中分别测定各元素的含量。

表 5 标准曲线溶液浓度

元素	浓 度			
Cu(mg/L)	0	0.1	0.2	0.4
Cd(ug/L)	0	0.2	0.4	1.0
Cr(ug/L)	1	2	3	6
Pb(ug/L)	1	4	10	30

2 结果与分析

2.1 样品试液的制备

待测样品共存元素较多,这在原子吸收光谱分析中对测定结果影响很大,甚至有些干扰难以消除⁹,这就需要在制备样品试液时,既要避免共存元素对测定的影响,又不能使待测元素有损失。试验采用湿法消化,在低温电热板上加热,避免了待测元素的损失,又保证了灰化完全。

2.2 测定结果与比较分析

2.2.1 土壤中重金属含量与国家农业行业标准值的比较 不同 pH 值下土壤重金属含量的标准值和所测金塔梨园土壤中重金属含量见表 6 和表 7 所示。由表 6 和表 7 可见各采样点土壤在相应 pH 值条件下,其重金属 Cu、Cd、Cr、Pb 含量均小于标准值。不同采样点土壤中重金属元素 Cr 总体差异不大,Cu、Pb 则有比较大的差异,这可能与土壤 pH 值不同有关。

表 6 绿色果品生产中土壤重金属含量的标准值

pH 值	(mg/kg)		
	<6.5	6.5~7.5	>7.5
Cu	100	120	120
Cd	0.30	0.30	0.40
Cr	120	120	120
Pb	50	50	50

注:为中华人民共和国农业行业标准 NY/T391-2000 绿色食品产地环境质量标准

表 7 金塔梨园土壤中重金属含量测定值

样品编号	pH	Cu	Cd	Cr	Pb
1	7.34	26.8734	0.0204	5.1667	6.0087
2	5.46	39.2505	0.0566	4.3286	12.0309
3	6.52	20.2689	0.0386	5.6000	7.1144
4	6.66	11.2213	0.0159	5.0680	5.7596
5	7.51	9.6330	0.0150	4.7502	3.5974
6	7.59	9.7125	0.0168	5.2609	3.5778
7	7.25	14.4691	0.0503	5.2502	4.7827

2.2.2 果实中重金属含量与绿色果品生产标准值的比较 从表 7 可以看出,7 个采样地点的金塔梨果实中重金属元素 Cu 和 Cr 的含量都远远低于标准值,但有 2 个样点(唐家新场 2 组,九乡大木村 1 组)果实中 Cd 元素含量超过了标准值,分别是标准值上限的 165.67% 和 160.33%。

表 8 果实中重金属含量与绿色果品生产标准值的比较

样品编号	Cu	Cd	Cr
1	1.1264	0.0497	0.0297
2	0.0449	0.0481	0.0409
3	0.9011	0.0299	0.0867
4	0.8728	0.0223	0.0616
5	0.3555	0.0104	0.0412
6	0.5913	0.0125	0.0456
7	0.8162	0.0283	0.0319
标准值*	≤10.00	≤0.03	≤0.50

注:1.* 为采用中华人民共和国农业行业标准 NY/T 423-2000 绿色食品鲜梨标准;2.由于果实中重金属元素 Pb 含量太少,超出标准曲线的检出限,故没有测定值。

表 9 土壤和果实中重金属元素含量之间的相关性

	±Cu	±Cd	±Cr	±Pb
果实 Cu	0.0343	0.1487	0.4325	-0.5221
果实 Cd	0.3546	0.2903	0.2281	0.4762
果实 Cr	-0.1830	-0.0635	0.1832	-0.0331

2.3 土壤和果实中重金属元素含量之间的相关性

从表 9 可以看出,果实中重金属元素 Cr 含量与土壤中 Cu、Cd、Pb 成负相关,土壤中的重金属元素 Pb 含量

与果实中 Cu、Cr 成负相关,果实与土壤中其它重金属含量之间呈正相关。但总体上说,土壤中的重金属元素 Cu、Cd、Cr、Pb 含量与果实中的 Cu、Cd、Cr 含量之间相关性不大。但是由于简单相关系数不包括自变量之间的相互作用^[10],不能客观反映它们与因变量之间的实际关系,因此,这种简单相关分析具有一定局限性,如要做更深的探讨,需要进行多元逐步回归分析。

3 讨论

试验表明,原子吸收法测定土壤和果实中 Cu、Cd、Cr、Pb 的含量,方法简单、方便、准确。此法的关键是在制备样品试液时,采取合适的消解方法(干法消解或湿法消解),并且要做到准确、可靠,才能保证原子吸收分光光度计测定的数据准确、可靠,才能获得具有代表性、真实性、准确性的结果。此法步骤简便、节省试剂、样品硝化完全,且灵敏度高、重现性好。

从试验结果与农业行业绿色果品的相关标准值的比较可以得出,这 7 个采样地点中土壤中重金属元素 Cu、Cd、Cr、Pb 含量完全符合绿色果品的产地环境质量标准,这可能与汉源县工业污染较小、生态环境好有关,同时也说明在唐家新场 2 组、九乡大木村 1 组、九乡幸福 2 组、宜东梨园大树湾、宜东富庄 5 组、九乡梨坪 5 组、宜东新埝 5 组这几个地方具有发展绿色水果的条件。但是绿色果品生产的标准很多如环境检测(如空气、水质检测)、产中监控(如肥料的施用、农药的使用等)、产后贮藏运输等标准,所以还需要做更多的相关测定分析才能确定在汉源县大规模的发展绿色果品金花梨方法。

果实中重金属元素 Cd 含量在唐家新场 2 组、九乡大木村 1 组虽然超标,但是该样品中 Cd 超标可能与样品采集点的土壤遭受了污染,通过物质循环在果实中富

集有关。但总体来看,金花梨果实重金属含量较低,只有 Cd 含量略有超标,因此,基本符合绿色果品生产要求。

由金花梨果园土壤和果实中重金属元素之间的相关性可知,土壤中重金属元素 Cu、Cd 能抑制果实中重金属元素 Cr 的吸收,土壤中的重金属元素 Pb 能抑制果实中重金属元素 Cu、Cr 的吸收,但是它们之间的相关性不大,所以其影响比较小。

总的来说,汉源县的金花梨具有发展绿色果品的条件,在以后的生产中,如果能够根据每个地方的实际情况制定相应的绿色果品生产技术规程,并严格按照规程生产,一定能够生产出绿色金花梨果品。

参考文献

- [1] 张志鹏. 四川梨志[M]. 成都:四川科学技术出版社, 1991.
- [2] 山县(乔志清译). 微量元素与身体健康[M]. 北京:地质出版社, 1987.
- [3] Bogdanovic D, Ubavic M, Cuvardic M. Effect of phosphorus fertilization on Zn and Cd contents in soil and corn plants[J]. Nutrient Cycling Agroecosystem, 1999, 54(1): 49-56.
- [4] 刘茂生. 有害元素镉与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2005(4): 67.
- [5] 苗键,高琦,许思来. 微量元素与相关疾病[M]. 郑州:河南医科大学出版社, 1997.
- [6] Chittri M K, Cook C M, Vardaka E et al. the effect of Cu Zn and Pb on the chlorophyll content of the lichens *Cladonia convolute* and *Cladonia rangiformis*[J]. Environ Exper Botany, 1995, 39(1): 251-257.
- [7] 黄太山. 用原子吸收法测定部分重金属的探讨[J]. 江西化工, 2005(1): 135-136.
- [8] 张韵华. 原子吸收法测定重金属的预处理方法讨论[J]. 云南环境科学, 2004(4): 213-214.
- [9] 李述信. 原子吸收光谱分析中的干扰及消除方法[M]. 北京:北京大学出版社, 1987.
- [10] 张宁,姜红. 枸杞园土壤营养与果实品质相关性研究[J]. 北方园艺, 2006(6): 34-36.

Determination and Analysis on Content of Heavy Metals in Orchard Soil and Fruit of Jinhua Pear in Hanyuan

HAN Juan¹, LIAO Ming-an¹, LIU Xu¹, DAI Sheng-yin², ZHOU Ting-guo²

(1. College of Forestry and Horticulture Sichuan Agriculture University, 625014; 2. The Agriculture Bureau of Hanyuan County, Sichuan 625300)

Abstract: The content of heavy metals such as Cu, Cd, Cr, Pb in soil of seven orchards and in fruit of Jinhua pear in Hanyuan county were determined in this paper. The results showed that the content of Cu, Cd, Cr, Pb in orchard soil and fruit is lower compared to the agriculture industry standard of fresh pear and soil of P. R. C. The content of Cd in fruit of two sample locations was higher than the industry standard by 165.67% and 160.33%. The relativity of content of heavy metal in soil and fruit is not obvious.

Key words: Jinhua pear; Soil; Fruit; Heavy metal