



2017 年哈尔滨市主要地产食用农产品铅镉污染调查分析

郭淑杰,姜 淼,栾 慧

(哈尔滨市农产品质量安全检验检测中心,黑龙江 哈尔滨 150028)

摘要:为监测哈尔滨市主要农产品铅和镉重金属污染的状况,探究污染的来源,为政府相关决策提供科学的理论依据。于 2017 年 6 月和 9 月在严格的质量控制下,按照统一的方法,共采集 6 大类 471 件地产食用农产品和淡水鱼样品,进行了重金属铅和镉 2 个指标的监测。结果表明:在获得的 837 个有效数据中,2 件蔬菜镉含量超标,其余样品中铅和镉含量均低于国家限量标准。哈尔滨市农产品和淡水鱼受铅和镉重金属污染风险较少,有少量农产品受到镉重金属污染,污染可能来源于农产品生产过程的投入品,如肥料、农药、灌溉水等、城市垃圾和工业废水等。应加强对产地环境的综合治理。

关键词:农产品;铅;镉;污染分析

重金属污染是对人类健康威胁最大的十大污染物之一,铅镉等重金属及其化合物在工业生产上普遍使用,由于其在环境中移动小,残留性高,富集作用明显,并且具有食物链传递特性,研究表明,人们对于铅和镉的膳食风险主要来源之一是蔬菜水果等产地农产品^[1]。因此,为了解哈尔滨市居民消费市售农产品中重金属铅镉的含量水平,及时发现本地区居民对重金属的暴露隐患,现将哈尔滨市 2017 年市售农产品中铅镉重金属监测情况分析报告如下。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品的采集 在哈尔滨市的大型批发市场和农贸市场及超市随机抽取农产品样品,每份样品约 400~500 g,采集样品根据哈尔滨市居民日常消费状况,以本地产品为主,采样从不同摊位各取一些农产品混合后作为一个分析样品,样品具有代表性和均匀性。

1.1.2 试剂耗材 硝酸(BV-Ⅲ级)北京化学试剂研究所;高氯酸(BV-Ⅲ级)北京化学试剂研究所;超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm);镉标准溶液 1 000 mg·L⁻¹国家标准物质中心;铅标准溶液 1 000 mg·L⁻¹国家标准物质中心。所有器皿均用 20%硝酸浸泡 24 h,超纯水冲洗备用。

收稿日期:2018-02-26

第一作者简介:郭淑杰(1984-),女,硕士,中级农艺师,从事农产品中重金属的检验检测研究。E-mail: wo-shi-shui-hap-py@163.com。

Optimization of Ultrasound-assisted Extraction of Flavonoids from *Cinnamomum camphora* Leaves Using Response Surface Methodology

JIANG Shao-juan^{1,2}, WANG Sheng-nan^{1,2}, LIU Xiao-li^{1,2}

(1. Department of Biology and Chemistry Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China; 2. The Engineering Center of Characteristic Biological Resources of Panzhihua Dry-hot Valley, Panzhihua 617000, China)

Abstract: In order to optimize flavonoids extraction process from *Cinnamomum camphora* leaves, we took *Cinnamomum camphora* leaves as raw material, using ultrasonic-assistant extraction, adopted single factor test and the response surface methodology(RSM) to optimize the effect of the solvent concentration, ratio of liquid to material, ultrasound time, ultrasound temperature on the extraction efficiency of total flavonoids. The results showed that the ethanol concentration was 62%, the ratio of feed liquid was 1:10 and extraction temperature was 57 °C, the extracting time was 10 min, under this condition, and the amount of extracted flavonoids was 42.35%.

Keywords: *Cinnamomum camphora* leaves; total flavonoids; ultrasonic extraction; response surface methodology

1.1.3 仪器设备 ZEENIT700P 原子吸收分光光度计(表 1),德国耶拿公司;EHD54 智能电热消解仪 LabTech 公司;Milli-Q Academic 超纯水系统,美国 Millipore 公司;AL104 型电子分析天平,德国 Sartorius 公司。

表 1 原子吸收分光光度计工作参数

Table 1 The operating parameters of AAS

参数 Parameter	铅的定值 Value of lead	镉的定值 Value of cadmium
波长/nm Wavelength	283.3	228.8
光谱带宽/nm Spectral bandwidth	0.8	0.8
灯电流/A Lamp current	4.0	3.0
扣背景方式 Background corrector	氘灯扣背景	氘灯扣背景
样品进样量/ μ L Sample size	20	20
基改剂/进样量/ μ L Matrix developed agent/Sample size	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/5$	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/5$
干燥温度/ $^{\circ}\text{C}$ Drying temperature	120	120
灰化温度/ $^{\circ}\text{C}$ Ashing temperature	700	700
原子化温/ $^{\circ}\text{C}$ Atomization temperature	1400	1400

1.2 方法

1.2.1 检验方法 按照食品安全国家标准《食品安全国家标准-食品中铅的测定》(GB 5009.12-2010)^[2]中的石墨炉原子吸收光谱法、《食品卫生检测方法-食品中镉的测定》(GB 5009.15-2003)^[3]中的石墨炉原子化法,对所采集的样进行铅和镉含量的检测。

1.2.2 样品测定 准确称取 5.000 g 样品于 50 mL 电热消解管中,加 9 mL 浓硝酸和 1 mL 高

氯酸,智能电热消解仪 60~120 $^{\circ}\text{C}$ 梯度升温消解 16 h,160 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸至 1 mL 左右,冷却,用去离子水定容至 50 mL,摇匀待测。同时做试剂空白和样品加标试验。

1.2.3 质量控制 检测单位应通过实验室能力验证考核,每份检测样品进行 2 次平行测定,平行测定结果满足相应分析方法的误差要求,最终检测结果取 2 次的平均值,在监测中出现超出标准限量时进行留样复测。

1.2.4 数据分析 试验数据采用 Excel 2007 进行处理。

2 结果与分析

2.1 全部样品中铅和镉的检测情况

共检测 471 份样品,其中 2 份样品镉超出标准限量标,样品镉含量合格率为 99.58% 样;样品铅含量均不超出标准限量,样品铅含量合格率为 100%(表 2)。

表 2 哈尔滨市市售农产品中铅、镉检测情况

Table 2 Lead and cadmium inspection situation of agricultural products in Harbin city

检测项目 Test items	样品数/份 Sample number	合格数/份 Acceptance number	合格率/% Qualification rate
铅 Lead	471	471	100.00
镉 Cadmium	471	469	99.58

2.2 不同种类农产品中铅的检测情况

共检测 6 类 471 份样品,铅含量均未超出限量标准,合格率 100%,但是不同种类的农产品铅含量存在很大差异(表 3)。

表 3 哈尔滨市市售各种农产品中铅的检测结果

Table 3 Lead inspection situation of agricultural products in Harbin city

品种 Kinds	样品数/份 Sample number	国标限 量值 GB	铅/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Lead				
			检出值范围 Detection range	均值 Mean value	最高超标倍数 Superscalar multiple	超标数 Excess number	合格率/% Qualification rate
叶菜类	161	0.3	0.000660~0.270000	0.0567	0	0	100
果菜类	202	0.1	0.001270~0.098700	0.0103	0	0	100
根茎类	25	0.2	0.000264~0.100000	0.0544	0	0	100
菌类	28	1.0	0.000656~0.228000	0.0558	0	0	100
水果	20	0.1	0.001170~0.091800	0.0571	0	0	100
鱼类	35	0.5	0.001400~0.048000	0.0124	0	0	100

2.3 不同种类农产品中镉的检测情况

共检测 6 类 471 份样品,2 份样品镉含量超出限量标准,均为果菜类,最高超标倍数为 3 倍,其余种类农产品合格率 100.00%,不同种类的农产品隔镉含量存在差异(表 4)。

表 4 哈尔滨市市售各种农产品中镉的检测结果

Table 4 Cadmium inspection situation of agricultural products in Harbin city

品种 Kinds	样品数/份 Sample number	国标限 量值 GB	镉/(mg·kg ⁻¹) Cadmium				
			检出值范围 Detection range	均值 Mean value	最高超标倍数 Superscalar multiple	超标数 Excess number	合格率/% Qualification rate
叶菜类	161	0.20	0.000328~0.127000	0.01300	0	0	100.00
果菜类	202	0.05	0.000187~0.153000	0.00100	3.0	2.0	99.58
根茎类	25	0.10	0.000914~0.096700	0.01290	0	0	100.00
菌类	28	0.20	0.001080~0.098100	0.01320	0	0	100.00
水果	20	0.05	0.000110~0.044200	0.01290	0	0	100.00
鱼类	35	0.10	-	/	/	/	100.00

“-”表示未检出;“/”表示无法计算。
“-” indicates not detected;“/” indicates cannot be calculated.

3 结论与讨论

3.1 铅的污染状况

铅在自然界中普遍存在,且用途广泛。农业现代化中铅的污染不容忽视,农业生产投入品中,如化肥、农药、植物生长调节剂等都有可能含铅。铅污染物通过食物链转到人体内,人体长期吸入这些被铅污染的食品引起中毒反应,表现为神经系统、消化系统、造血系统、肾脏的损害等^[4-5]。对哈尔滨市 471 份产地食用农产品铅的检测,其中叶菜类共 161 份,包括白菜、菠菜、香菜、芹菜,菜花、穿心莲、生菜、韭菜、大头菜、甘蓝、茴香、西蓝花、冰菜等;果菜类共 202 份,包括茄子、豆角、番茄、西红柿、青椒、南瓜、黄瓜、老黄瓜、丝瓜、尖椒、辣椒等;根茎类共 25 份,包括大葱、小葱、蒜、圆葱、土豆 白萝卜等;菌类共 28 份,包括金针菇、平菇、香菇、黑木耳、猴头菇、黄菇、青菇、秀珍菇、野生珍菇、榆黄菇等;水果共 20 份,包括西瓜、香瓜、苹果、梨、草莓等;鱼类共 35 份,包括鲤鱼、鲢鱼、鲫鱼、鲫鱼等淡水鱼。检测所有样品铅含量均在相应标准规定限量范围内,样品合格率 100%,叶菜类铅含量的均值约是限量值得 1/5;果菜类铅含量的均值约是限量值得 1/10;根茎类铅含量的均值约是限量值得 1/4;菌类类铅含量的均值约是限量值得 1/20;水果类铅含量的均值约是限量值得 1/2;淡水鱼类铅含量的均值约是限量值得 1/50。可见 2017 年哈尔滨市产地食用农产品并

未受到重金属铅的污染。

3.2 镉的污染状况

镉在人体中蓄积,半衰期长达 10~35 a,对肾、肺、肝、骨骼、生殖系统都有严重危害,还有明显的致癌性并严重影响儿童生长和智力发育^[6-8]。从对哈尔滨市 471 份产地食用农产品镉的监测的结果看,其中叶菜类共 161 份,包括白菜、菠菜、香菜、芹菜,菜花、穿心莲、生菜、韭菜、大头菜、甘蓝、茴香、西蓝花、冰菜等;果菜类共 202 份,包括茄子、豆角、番茄、西红柿、青椒、南瓜、黄瓜、老黄瓜、丝瓜、尖椒、辣椒等;根茎类共 25 份,包括大葱、小葱、蒜、圆葱、土豆 白萝卜等;菌类共 28 份,包括金针菇、平菇、香菇、黑木耳、猴头菇、黄菇、青菇、秀珍菇、野生珍菇、榆黄菇等;水果共 20 份,包括西瓜、香瓜、苹果、梨、草莓等;鱼类共 35 份,包括鲤鱼、鲢鱼、鲫鱼、鲫鱼等淡水鱼。其中有一份茄子、一份尖椒样品铅含量超出标准规定限量值,样品合格率 99.58%,最高超标倍数为限量值的 3 倍。叶菜类镉含量的均值约是限量值得 1/20;果菜类镉含量的均值约是限量值得 1/50;根茎类镉含量的均值约是限量值得 1/10;菌类镉含量的均值约是限量值得 1/15;水果类镉含量的均值约是限量值得 1/4;淡水鱼类镉含量的均值均未检出。可见哈尔滨市产地食用农产品存在重金属镉的污染的状况。可能是灌溉水,城市垃圾、化肥、农药等农业投入品中镉带来的污染^[9]。

3.3 建议

从本次监测结果可以看到,哈尔滨市产地食用农产品中重金属铅镉污染调查分析结果,不存在铅的污染,镉的污染是存在的,污染可能来源于灌溉水、工业和城市垃圾、农业生产投入品等。为了让哈尔滨市人民吃上安全的放心食品,应从以下几个方面作工作:针对哈尔滨市具体情况采取恰当措施,加强综合治理力度。加强对环境污染的综合治理,达到从根本上减少重金属对农产品的污染的目的^[10]。监督主管部门应大力加强监督和监管;农业、工商、卫生、商业等有关部门应互相协作,实施从产地到餐桌的监督和监管,从农药、肥料和其它农业投入品的销售环节,种植、销售环节入手,严格种植业施用农药的管理,严禁高毒农药的使用,加强对农产品中有毒有害物质的监测,大力推广种植无公害和绿色有机食品,以确保农产品安全可靠^[11-12];农产品污染物监测工作必须要做到常规性和连续性。要把食品污染物监测工作作为一个系统的工程来抓,其质量安全才有保证^[13]。总之,治理农产品污染,建设食品放心工程是一项系统工程,需要消费者、食品生产者、公共卫生人员和政府的协调工作和共同努力。

参考文献:

[1] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:188.

- [2] 中华人民共和国卫生部. GB 5009. 17-2010 食品安全国家标准-食品中铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 5009. 17-2003 食品安全国家标准-食品中镉的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [4] 李晓婷. 低水平铅暴露对中枢神经系统的毒性作用及其分子机制[J]. 今日化学, 2005, 20(1): 55-64.
- [5] 李进茂. 铅影响学习记忆的研究进展[J]. 国外医学卫生学分册, 2000, 27(3): 139-143.
- [6] 董秋洪, 聂根西, 涂田华, 等. 食品中重金属对人体健康的影响及对策[J]. 江西农业科技, 2003, 30(3): 37-38.
- [7] 李慧, 黄薇, 黄海雄, 等. 深圳市 2004 年部分食品中镉污染情况分析[J]. 现代预防医学, 2005, 32(6): 609-610.
- [8] 蔡一新, 林曰升清, 金玉玲. 福州市市售食物铅镉污染状况分析[J]. 实用预防医学, 2003, 10(5): 678-679.
- [9] 宋书巧, 梁利芳, 吴欢, 等. 广西刁江沿岸农田受矿山重金属污染现状与治理对策[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 152-155.
- [10] 宋书巧, 吴欢, 张建国, 等. 大厂矿区锡矿尾砂对银合欢生长的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(5): 90-93.
- [11] 李俊芳. 南宁市郊区土壤中汞污染状况调查[J]. 广西农业生物科学, 1999, 18(1): 80-83.
- [12] FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants(Thirty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)[R]. WHO Technical Report Series, No. 776, 1989.
- [13] FAO/WHO. Evaluation of certain food additives and contaminants(Fifty-fifth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)[R]. WHO Technical Report Series, No. 901, 2001.

Research and Analysis of Lead and Cadmium Pollution in Major Local Edible Agricultural Products of Harbin in 2017

GUO Shu-jie, JIANG Miao, LUAN Hui

(Agricultural Product Quality Safety Inspection and Testing Center of Harbin, Harbin 150028, China)

Abstract: In order to monitor the pollution of lead and cadmium in major agricultural products in Harbin, to explore the source of pollution, and to provide scientific theoretical basis for relevant government decision-making, in June and September 2017 under strict quality control, in accordance with the unified method, we had collected a total of six categories of 471 local edible agricultural products and monitored 2 indicators of heavy metal lead and cadmium. The results showed that 837 valid data were obtained. Among them two vegetables contain excessive cadmium content, the lead and cadmium content in the remaining agricultural products are lower than the national standard. Less polluted by heavy metal lead and cadmium in agricultural risks, there were a few by cadmium, heavy metal pollution of agricultural products, agricultural production process consist of main pollution sources, such as fertilizers, pesticides, irrigation water, municipal waste and atmospheric precipitation, etc. . The comprehensive treatment of the habitat environment should be strengthened.

Keywords: agricultural products; lead; cadmium; pollution analysis