

我国当前农产品产地土壤重金属污染形势及检测技术分析

李 斌, 赵春江 *

(国家农业智能装备工程技术研究中心, 北京 100097)

摘 要:从农产品产地环境监测出发,针对农田土壤重金属污染问题,通过追踪一系列重金属污染事件报道,指出了进行农产品产地土壤重金属检测的重要意义;在综述现有重金属含量常规及新的检测方法基础上,分析了各自的优缺点,并针对农产品产地土壤重金属含量的检测问题,进行了现有各种重金属检测手段的对比分析,提出了目前农产品产地土壤重金属含量检测中面临的主要问题,为今后农产品产地环境中土壤重金属参数获取技术和低成本快速检测装备平台的研究和开发提供参考。

关键词:农产品产地;重金属污染;污染形势;检测

中图分类号:X830.2

文献标志码:A

文章编号:1005-4944(2013)05-0001-07

Current Situation of Heavy Metals Pollution in Soil at Farmland and Detection Technologies Analysis in China

LI Bin, ZHAO Chun-jiang*

(National Research Center of Intelligent Equipment of Agriculture, Beijing 100097, China)

Abstract: Aiming at heavy metals pollution in soil at agro-products production farmland in China, this paper collected series of heavy metals pollution incidents reported recently and pointed out the importance to conduct heavy metals pollution detection in soil at agro-products production farmland. A review on common and new heavy metals detection methods including Terahertz spectroscopy and the comparative analysis of the existing detection methods of heavy metals aiming at their advantages and disadvantages were given. The main challenges faced in heavy metals detection at agro-products production farmland were raised finally. This paper provides a reference for the research and development of technology and low-cost rapid detection equipment platform for soil heavy metal parameters detection for future agro-products production environmental farmland.

Keywords: agro-products production farmland; heavy metals pollution; pollution situation; detection

1 绪论

农田土壤是人类赖以生存的主要自然资源之一,是从事农业生产的本源所在,也是人类生态、环境的重要组成部分。农产品产地土壤保护是保障粮食与食品安全的重要物质基础。党的十七届三中全会明确提出,发展现代农业,必须按照“高产、优质、高效、生态、安全”的要求^[1]。近年来,随着经济的高速发展,大量工业源、生活源污染物及农用化学品等通过不同形式进入土壤、大气等农产品产地环境,影响农产品及其加工食品的质量,并通过食物链的传递对人类健康产生

着不良影响。从农产品源头出发,实现农产品产地环境的监测和污染防治对于发展现代农业有着重要的战略意义。在众多的农产品产地环境参数中,土壤重金属的污染日趋严重,成为发展现代农业亟待解决的突出问题之一。

土壤重金属是指比重(相对密度)大于5的金属元素或其化合物。这些重金属主要指汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)和类金属砷(As)等^[2-3]。有色金属矿山的开采、工业“三废”的排放、含重金属废弃物堆积、农业生产中的污水灌溉、农用化学药品的不合理使用等,都可能导致有害重金属元素直接或间接进入农产品产地土壤^[3-5]。

2 当前我国农产品产地土壤重金属污染形势

目前,世界各国土壤存在不同程度的重金属污染。据统计,全世界平均每年排放Hg约1.5万t、Cu

收稿日期:2013-05-08

基金项目:北京市自然科学基金面上项目(6132009)

作者简介:李 斌(1983—),男,山东人,助研,主要从事农田土壤重金属检测研究。E-mail:lib@nercita.org.cn

*通信作者:赵春江 E-mail:zhaocj@nercita.org.cn

340 万 t、Pb 500 万 t、Mn 1 500 万 t、Ni 100 万 t, 这些污染物会通过大气、水等以不同形式最终进入到土壤中,造成土壤重金属超标^[2-3]。当前中国的土壤重金属污染呈日趋加剧的态势,农产品产地环境点源、面源污染扩大,防治形势十分严峻。2000 年对 30 万 hm^2 基本农田保护区土壤进行有害重金属抽样监测,其中 3.6 万 hm^2 土壤重金属超标,超标率达 12.1%。大多数城市近郊土壤也受到不同程度的污染,有多个地方粮食、蔬菜、水果等食物中镉、铬、砷、铅等重金属含量已超标或接近临界值。

近年来,国内由于土壤重金属污染而直接或间接导致的人体重金属污染事件频频出现,屡见不鲜。以 2009 年为例,根据环境保护部的统计,我国发生了 12 起重金属污染事件,共导致 4 035 人血铅超标、182 人镉超标,同年,全国共发生 32 起由重金属污染引起的群体性事件^[6],仅仅湘江就发生 2 起重金属污染事件。6 月 15 日,湖南娄底双峰县某公司违法转移含铬废渣引起重金属铬污染事件^[7];7 月 3 日,浏阳爆发某化工厂引起的恶性镉污染事件^[8-9]。

2010 年 10 月 7 日召开的“第九届亚太烟草和健康大会”上,一项名为《中国销售的香烟:设计、烟度排放与重金属》的研究报告在中国引发了强烈反响^[10]。报告中指出 13 个中国品牌国产香烟中铅、砷、镉等重金属成分含量严重超标,其含量与加拿大产香烟相比,最高达 3 倍以上。中国的烟民有 3.5 亿名之多,此次事件成为烟草界的“三聚氰胺事件”。据专家称,香烟中的重金属可能来自受污染的土壤。

2011 年 1 月 7 日报道称^[11],“杂交水稻之父”袁隆平偏爱的示范基地之一——国家级商品粮生产基地湖南省湘潭县,稻田的重金属污染严重。由于“水系破坏、水域污染、水土流失、土壤板结等,造成水田无法耕作,粮食产量下降,农民减收”,有些水田近一半的面积绝收。无奈下,当地农民只得将收获的受污染谷子、镉米卖给粮食收购站,然后自己再去购买外地来的商品粮食用。据专家分析,粮食的重金属超标问题,主要来自附近的矿区开发造成的水土系统破坏。

2011 年 2 月 14 日报道^[12],重金属镉正通过污染土壤侵入稻米;学者抽样调查显示中国多地市场上约 10%的大米镉超标,中国年产稻米近 2 亿 t,10%即 2 000 万 t。对于 65%以上人口以水稻为主食的中国来说,重金属污染问题显得尤为严峻。2002 年,农业部稻米及制品质量监督检验测试中心曾对全国市场稻米进行安全性抽检。结果显示,稻米中超标最严重的重金

属是铅,超标率达 28.4%;其次是镉,超标率达 10.3%。

2011 年 8 月 31 日中国之声《新闻纵横》报道^[13],云南陆良县铬渣污染事件受到关注,云南省曲靖市陆良化工公司 140 余车(约 5 222 t)非法倾倒的铬渣造成 70 余头牲畜死亡、约 4 万 m^3 水遭受剧毒污染。在重金属污染应急处置上,水处理技术相对简单,也容易用环境质量标准来评估。但对污染的土壤处理很难,因为重金属渗入和渗出多少是相对比较长的过程,修复很难。应对措施应该第一步控制较大风险,第二步对周边场地、土壤、水塘底泥做长期监测。

2011 年 10 月 11 日,中国工程院罗锡文院士在“第九届广东省科协学术活动周”开幕式上透露^[14],当前我国土地污染十分严重,有调查数据显示,我国重金属污染土地已超过 0.2 亿 hm^2 ,占我国耕地的 1/6,每年有 1 200 万 t 粮食被重金属污染,经济损失达 200 亿元,而广东耕地中仅 11%的土壤是好的,89%的土壤受到不同程度的污染。环境污染、土壤污染已经成为全球性问题,美国大约有超过 27 万个农场受到重金属污染威胁,美国政府也正在想办法检测和修复处理^[14]。

重金属污染事件受到了政府的高度重视。2011 年 2 月 19 日报道,《重金属污染综合防治“十二五”规划》经国务院批复实施,未来 5 年政府计划投入 750 亿元开展重金属污染综合防治^[15]。

从近些年国内发生的一系列重金属污染事件来看,当前重金属污染问题形势已十分严峻,随之带来的食品安全问题令人担忧。在从农田到餐桌的整个食物流通链中,如何运用先进的检测手段在农产品产地源头进行重金属含量的快速、高效检测,开展调查研究,应该成为当前解决重金属污染的首要问题。检测工作的开展需要先进检测手段的有效支撑,这就要求检测技术在检测精度、可操作性、检测效率、检测成本等方面具有良好的检测性能。以下将对我国目前土壤重金属含量主要检测技术进行综述并加以比较,指出检测手段上面临的主要问题。

3 现有主要重金属含量检测支撑技术

目前重金属的定量分析和检测方法主要有光谱法、电化学方法以及新型检测技术等。光谱法是比较传统的方法,主要有原子吸收法(AAS)、原子荧光法(AFS)、电感耦合等离子体法(ICP)、X 荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)、紫外可见分光光度

法(UV)等。日本和欧盟国家部分采用电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)进行标准检测,但对国内用户而言,仪器成本过高,很难推广。也有部分采用X荧光光谱(XRF)分析,优点是无损检测,可直接分析成品,但检测精度和重复性不好。电化学检测方法是目前比较流行的检测方法,包括极谱法、电位分析法、伏安法等,检测速度较快,精度较高,但在其他离子的抗干扰测量方面有待提高。另外,一些比较新的检测技术,如酶抑制法、免疫分析法、生物传感器法和太赫兹光谱法等,相关学者也展开了探索研究。

在《中国土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)^[16]中,国家规定了用于土壤重金属含量检测的标准方法(见表1),该方法主要是采用强酸消解后,运用光谱法进行重金属含量的定性定量检测。

3.1 光谱法

光谱法是比较传统的检测方法,它能以较高灵敏度对样品中的重金属离子含量进行有效分析,但大多需要大型仪器设备,分析方法成本高。样品前处理过程中需要经过消解,操作复杂,分析时间长,很难用于土壤重金属的现场快速检测。光谱法较为成熟,这里只对其原理及优缺点作简单介绍。

3.1.1 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectrometry, AAS)是基于气态的基态原子外层电子对紫外光、可见光范围的对应原子共振辐射线的吸收强度来定量被测元素含量为基础的分析方法^[17-18]。具有检出限低(可达 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 级)、准确度高(相对误差小于1%)、

选择性好、分析速度快、应用范围广等优点。缺点主要表现在:不能多元素同时分析,测定元素不同时必须更换光源灯;而且标准工作曲线的线性范围较窄,在低含量样品测定任务中,测量精度下降。如何进一步提高检测灵敏度和降低干扰,是今后原子吸收光谱分析工作者研究的重要课题。

3.1.2 原子发射光谱法

原子发射光谱法(Atomic Emission Spectrometry, AES)是依据各种元素的原子或离子在热激发或电激发下,发射特征的电磁辐射,而进行元素的定性定量分析的方法^[19-20]。由于各种元素的原子结构不同,在光源的激发作用下,样品中每种元素都发射自己的特征光谱,根据特征光谱的谱线强度进行定量分析。优点是分析速度快、选择性好,可同时检测一个样品中的多种元素。缺点是成套仪器设备昂贵,被测元素含量较大时,准确度较差。在经典分析中,影响谱线强度的因素较多,尤其是试样组分的影响较为显著,所以对标准参比的组分要求较高。

3.1.3 电感耦合等离子体-原子发射法

电感耦合等离子体光源(Inductively Coupled Plasma, ICP)可以产生稳定的光源,是目前应用最为广泛的AES光源之一^[21-23]。相较于其他方法,ICP-AES分析速度快,干扰低,可同时读出多种元素的特征光谱并进行定性、定量分析。该方法的缺点是设备较为昂贵,操作费用也高。

3.1.4 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(Atomic Fluorescence Spectrom-

表1 中国土壤环境质量标准(GB 15618—1995)选配分析方法(节选)

序号	项目	测定方法	检测范围/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	注释
1	镉	土样经盐酸-硝酸-高氯酸(或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)消解后 (1)萃取-火焰原子吸收法测定 (2)石墨炉原子吸收分光光度法	0.025 以上 0.005 以上	土壤总镉
2	铜	土样经盐酸-硝酸-高氯酸(或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)消解后,火焰原子吸收分光光度法测定	1.0 以上	土壤总铜
3	铅	土样经盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解后 (1)萃取-火焰原子吸收法测定 (2)石墨炉原子吸收分光光度法测定	0.4 以上 0.06 以上	土壤总铅
4	铬	土样经硫酸-硝酸-氢氟酸消解后 (1)高锰酸钾氧,二苯碳酰二肼光度法测定 (2)加氯化铵液,火焰原子吸收分光光度法测定	1.0 以上 2.5 以上	土壤总铬
5	锌	土样经盐酸-硝酸-高氯酸(或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)消解后,火焰原子吸收分光光度法测定	0.5 以上	土壤总锌
6	镍	土样经盐酸-硝酸-高氯酸(或盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸)消解后,火焰原子吸收分光光度法测定	2.5 以上	土壤总镍

etry, AFS)^[24-26]是介于原子发射光谱(AES)和原子吸收光谱(AAS)之间的光谱分析技术。原子蒸汽吸收一定波长的光辐射后被激发,随之发射出一定波长的光辐射,即为原子荧光,在一定的试验条件下,荧光辐射强度与分析物的原子浓度成正比,根据荧光波长分布可进行定性分析。此方法具有较高的灵敏度,校正曲线线性范围宽,能进行多元的同时测定。但许多物质,包括金属在内,本身不会产生荧光,需要加入某种试剂才能达到荧光分析的目的,所以其应用范围不够广泛。

3.1.5 质谱法

质谱法(Mass Spectrometry, MS)是用电场和磁场将运动的离子按质荷比分离后进行检测的方法。测出离子准确质量即可确定离子的化合物组成^[27-28]。20 世纪 80 年代痕量元素及同位素分析的一项重要进展就是等离子体质谱法(ICP-MS)的应用。ICP-MS 检测限低,分析精度高,速度快,干扰少,可同时测定多种元素并获得精确的同位素信息。但仪器造价高,预处理过程繁琐,仪器自动化实现比较困难。

3.1.6 紫外可见分光光度法

紫外可见分光光度法(Ultraviolet and Visible Spectrophotometer, UV)检测原理是:显色剂通常为有机化合物,通过特殊化学键,与重金属发生络合反应,生成有色分子团,溶液颜色深浅与浓度成正比^[29-30]。在特定波长下,通过比色检测。大多数有机显色剂本身为有色化合物,与金属离子反应生成的化合物一般是稳定的螯合物。分光光度分析有 2 种,一种是利用物质本身对紫外及可见光的吸收进行测定;另一种是生成有色化合物,即“显色”,然后测定。虽然不少无机离子在紫外和可见光区有吸收,但因一般强度较弱,所以直接用于定量分析的较少。加入显色剂使待测物质转化为在紫外和可见光区有吸收的化合物来进行光度测定,这是目前应用最广泛的测试手段。该方法具有较好的重金属检测应用前景。

3.1.7 X 射线荧光光谱法

X 射线荧光光谱法(X-ray Fluorescence Spectrometry, XRF)是利用样品对 X 射线的吸收随样品中的成分及其多少变化而变化来定性、定量测定组成成分的方法^[31]。具有分析速度快、样品前处理简单、可分析元素种类广、光谱干扰少、样品测定时的非破坏性等特点。它可用于常量元素和微量元素的测定,其检出限可达 10^{-6} 数量级。多通道分析设备可在几分钟之内同时测出 20 多种元素的含量,但 X 射线的使用会给操

作者和样品带来电离辐射危险。

3.1.8 激光诱导击穿光谱法

激光诱导击穿光谱技术(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是利用高功率脉冲激光聚焦到待测样表面激发等离子体,通过直接观察等离子体中的原子或离子光谱来实现对样品中元素的分析^[32-33]。与目前常见的 X-ray、AAS、ICP-AES 等检测手段相比,其优势在于无须对样品预先处理,可对多种成分并行快速分析,实现对微量污染物无接触在线探测,是一种具有良好发展前景的元素分析技术。

3.2 电化学分析法

电化学分析法是基于物质在溶液中和电极上的电化学性质建立起来的分析方法。电化学分析的测量信号是电量、电位、电流、电导等电信号,不需信号转化就能直接记录。其仪器装置比光分析、核化分析仪器装置小而且简单,便于连续分析,易于实现自动化。电化学方法应用于水环境重金属污染分析目前已有相关报道^[34],但将其应用在土壤重金属快速检测中还面临着很多关键问题需要解决。从 1976 年电化学溶出分析法开始用于环境、临床样品的痕量检测,具有较好的灵敏度^[35];Baumbach^[36]于 1981 年将丝网印刷技术应用于电化学传感器的制作过程;Wang 等^[37]于 1992 年采用汞膜修饰丝网印刷电极,在水环境中对重金属离子进行检测。由于汞本身就是一种危害很大的重金属成分,Kadara 等^[38]在 2005 年提出采用氧化铍修饰丝网印刷电极进行重金属离子的检测。浙江大学平剑锋等^[39]利用铍膜制作丝网印刷电极进行了水中的铅和镉检测研究,取得了较好的检测结果。电化学分析法在进行土壤重金属离子检测方面具有一定的应用研究潜力,但是土壤体系复杂,检测时采用普通浆料的电极极易受到诸如表面活性剂、有机物、大分子颗粒等污染物的影响,灵敏度高、抗干扰能力强的电化学传感器有待于进一步研发。

3.3 新型检测技术

近年来,一些结合生物学的检测方法也被应用于重金属的检测研究中,这些新的检测方法还在深入研究中。

3.3.1 生物传感器法

其工作原理是金属离子与固定在电极材料上的特异性蛋白结合后,使蛋白构象发生变化,通过灵敏的电容信号传感器定量检测这种变化。近年来,人们不断开发多种生物传感器用于测定水溶液中的毒性化合物(包括重金属络合物),如特异性蛋白生物传感

器^[40]等。生物传感器寿命主要取决于生物活性,受环境、时间限制较大,一般寿命很短,制约了其应用和发展。

3.3.2 酶抑制法

酶抑制法是重金属离子与形成酶活性中心的甲巯基或巯基结合后,改变其结构、性质,引起酶的活力下降,从而使显色剂的颜色、电导率和吸光度等发生变化,然后借助光电信号放大、显示,建立重金属浓度与酶系统变化对应数学关系。该方法可用于环境、食品、水和蔬菜中重金属的定性检测。柳畅先等^[41]和周焕英等^[42]通过镉离子对醇脱氢酶的抑制作用检测 Cd^{2+} ,检出限为 $2.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,可应用于蔬菜中 Cd^{2+} 的分析,进行了这方面的初步探索。酶抑制法具有方便、快速、经济等优点,可用于现场快速检测,但是它的灵敏度和准确性低于传统检测技术。

3.3.3 免疫分析法

免疫分析法是一种具有高度特异性和灵敏度的分析方法,用免疫分析法对重金属离子进行分析,首先必须进行 2 方面的工作:第一是选用合适的络合物与金属离子结合,使其获得一定空间结构,从而产生反应原性;第二是将结合了金属离子的化合物连接到载体蛋白上,产生免疫原性,其中与金属离子结合的化合物的选择是能否制备出特异性抗体的关键。Johnson^[43]和 Darwish 等^[44]应用该方法实现了对 Cd^{2+} 离子的有效检测。筛选特异性好的新型螯合剂、单克隆抗体将是今后的发展方向。免疫分析法检测速度快、灵敏度高、选择性强,在重金属快速检测方面有一定的研究前景。

3.3.4 太赫兹光谱法

太赫兹光谱是近年来发展起来的一种国际前沿科技,它可用来探测分子间或分子内部介于氢键和微弱的内部相互作用(范德华力等)之间的激励带来的振动引起的能量吸收特性,对重金属络合物的分子振动特性有一定的探测作用。本文作者于 2010 年在美国俄克拉荷马州立大学公派留学期间,开展了太赫兹光谱技术用于土壤重金属污染检测问题的初步研究,通过设计大量的实验,获取数据进行建模分析,初步探索到土壤样品主要重金属含量与对应的太赫兹吸收谱之间存在一定的对应关系,得出利用太赫兹光谱技术进行土壤主要重金属含量检测具有可行性的结论,目前正在进一步研究中^[45-46]。

4 农产品产地土壤重金属污染检测主要问题分析

通过以上对现有重金属定性、定量分析支撑技术

的综述可以得出,光谱法虽然能以较高灵敏度对各种环境样品中的重金属离子进行有效分析,但考虑大多需要大型昂贵仪器、分析方法成本高、样品需要经过消解、分析时间长、安全因素等,制约着该方法用于农产品产地土壤重金属含量检测的普及应用;电化学方法在痕量元素检测中有较好的研究和应用,但在目前的重金属检测中,存在离子干扰性等问题,再加上土壤样品前处理中,需要进行土样消解,强酸等的使用可能带来土壤的二次污染;新型检测技术表现出较好的应用前景,但目前技术比较新,特异性抗体的制备比较困难,太赫兹设备目前仍较昂贵,需要生物、光学等学科交叉支撑,开展协同创新研究。概括来讲,目前农产品产地土壤重金属污染检测技术主要问题归纳如下:

4.1 操作安全及二次污染问题

光谱法检测过程中需要使用 X 射线,由于 X 射线有较强的电离特性,对人体有一定的危害,在操作前,使用者需要经过一定的培训,检测时需要进行一定的安全考虑;另外,土壤中的重金属离子大部分是与土壤成分络合在一起,如用化学分析方法等进行痕量检测,需要首先对测试样品进行微波消解预处理,将重金属元素变成游离态,然后进行检测,在这一过程中,需要对测试样品进行强酸、强碱的消解,在农产品产地土壤的重金属检测中,会带来二次污染问题。

4.2 设备成本问题

实验室内进行土壤样品的重金属含量检测,一般依赖于大型的精密仪器。这些仪器价格昂贵,限制了他们应用于农产品产地土壤重金属的农业应用;现有的便携式重金属检测仪器的价格一般也在 30 万人民币左右,成本仍然较高,很难推广普及应用。

4.3 检测限问题

实验室内的检测仪器设备,例如重金属元素的国家标准方法,检测限较低,但是样品前处理步骤复杂,设备价格昂贵;市场上出现的便携式重金属检测仪器,其检测限能够满足如铅、铜、镍等重金属的检测要求,但是对于镉等检测限非常低的污染较为严重的重金属元素,无法达到检测限,不能满足实际检测应用需求。

4.4 检测效率问题

常规的土壤重金属检测前处理仍沿用传统方法,需要长时间的干燥、消解等复杂步骤,采用人工操作,重复性工作多,效率很低,时效性差,严重制约了其推广应用,国内土壤样品自动化处理技术及装备几乎处

于空白,急需研制自动化或半自动化土壤前处理平台及筛选提取浸提液的智能装备。

5 结论

当前我国农产品产地土壤重金属污染问题形势严峻,危及食品安全。本文通过对现有的传统、新型检测手段和技术特点的论述,指出现有检测手段存在的主要突出问题,也是当前科研工作者面临的亟待解决的问题。针对当前的重金属污染形势,在现有技术基础之上,进一步研究、改进和提高,探索先进、高效、适用的土壤主要重金属含量检测方法,用于支撑当前我国农产品产地土壤重金属污染调查需求,是解决当前污染问题的首要问题和重要途径,值得不断推进。本文为今后我国农产品产地环境中土壤重金属参数获取技术和低成本快速检测装备平台的研究和开发提供参考。

参考文献:

- [1] 人民网.中国共产党第十七届中央委员会第三次全体会议公报[EB/OL]. <http://cpc.people.com.cn/GB/64093/64094/8160721.html>, 2008-10-13.
- [2] 吕彩云. 重金属检测方法研究综述[J]. 资源开发与市场, 2008, 24(10): 887-890.
- [3] 廖国礼, 吴超著. 资源开发环境重金属污染与控制[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2006.
- [4] 滕 葳, 柳 琪, 李 倩, 等. 重金属污染对农产品的危害与风险评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [5] 郑国璋. 农业土壤重金属污染研究的理论与实践[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [6] 网易新闻中心. 中国“重金属污染”去年致 4035 人血铅超标[EB/OL]. <http://news.163.com/10/0125/19/5TT9RS7R000120GU.html>, 2010-01-25.
- [7] 新华网. 湖南妥善处置一起违法转移含铬废渣事件 [EB/OL]. http://news.xinhuanet.com/legal/2009-07/16/content_11717797.htm, 2009-06-15.
- [8] 新华网. 湖南浏阳镉污染事件[EB/OL]. http://news.xinhuanet.com/society/2009-08/02/content_11810988.htm, 2009-08-02.
- [9] 新华网. 重金属污染催生癌症村[EB/OL]. http://news.xinhuanet.com/local/2009-07/26/content_11773848_5.htm, 2009-07-26.
- [10] 新华网. 研究称 13 个国产品牌香烟重金属超标 [EB/OL]. http://news.xinhuanet.com/fortune/2010-10/09/c_12638957.htm, 2010-10-09.
- [11] 网易新闻中心. 中国商品粮基地受重金属污染超标产品流入市场 [EB/OL]. <http://discover.news.163.com/11/0107/09/6PPMMGE0000125LI.html>, 2011-01-07.
- [12] 新浪新闻. 调查显示我国约 10% 大米镉超标可引起骨痛病[EB/OL]. <http://news.sina.com.cn/c/sd/2011-02-14/085521950212.shtml>, 2011-02-14.
- [13] 新浪网. 云南曲靖通报非法倾倒剧毒废料致污染事件[EB/OL]. <http://news.sina.com.cn/c/2011-08-13/230422986086.shtml>, 2011-08-13.
- [14] 人民网. 罗锡文院士: 全国 3 亿亩耕地受重金属污染威胁[EB/OL]. <http://scitech.people.com.cn/GB/15860531.html>, 2011-10-11.
- [15] 中央政府网. 十二五我国将以“地毯式”排查严惩重金属环境污染 [EB/OL]. http://www.gov.cn/jrzq/2011-02/18/content_1806028.htm, 2011-02-18.
- [16] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618—1995 中国土壤环境质量标准[S].
- [17] Felipe-Sotelo M, Andrade J M, Carlosena A. Temporal characterization of river waters in urban and semi-urban areas using physic-chemical parameters and chemo metric methods[J]. *Anal Chem*, 2007, 583(1): 128-137.
- [18] Soares M E, Pereira J A, Bastos M L. Chromium speciation analysis in bread samples[J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(2): 1366-1370.
- [19] Zhu Z L, Chan Y, Ray S J. Microplasma source based on a dielectric barrier discharge for the determination of mercury by atomic emission spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2008, 80(22): 8622-8627.
- [20] Rust J A, Nobrega J A, Calloway C P. Fraunhofer effect atomic absorption spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(4): 1060-1067.
- [21] Stipdonk M J van, English R D. SIMS of organic anions adsorbed onto an aminoethanethiol self-assembled monolayer: an approach for enhanced secondary ion emission[J]. *Anal Chem*, 2000, 72(11): 2618-2626.
- [22] Maestre S E, Mora J. A system for the direct determination of the nonvolatile organic carbon dissolved organic carbon, and inorganic carbon in water samples through inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(1): 111-117.
- [23] Tangen G, Wickstrom T. Fractionation and determination of aluminum and iron in soil water samples using SPE cartridges and ICP-AES[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(24): 5421-5425.
- [24] Yu L P. Cloud point extraction preconcentration prior to high-performance liquid chromatography coupled with cold vapor generation atomic fluorescence spectrometry for speciation analysis of mercury in fish samples[J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(25): 9656-9662.
- [25] Shade C W, Hudson R J M. Determination of MeHg in environmental sample matrices using Hg-thiourea complex ion chromatography with on-line cold vapor generation and atomic fluorescence spectrometric detection[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(13): 4974-4982.
- [26] Yan X P, Yin X B, Jiang D Q. Speciation of mercury by hydrostatically modified electro osmotic flow capillary electrophoresis coupled with volatile species generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(7): 1726-1732.
- [27] Cottingham K. Hybrid vigor for mass spectrometers[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(13): 315-319.
- [28] Xie Y M, Schuboth K M, Lebrilla C B. Infrared laser isolation of ions

- in fourier transform mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(1): 160-164.
- [29] 杨一刚. 食品中重金属元素检测方法的研究[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 31(18): 217-218.
- [30] 赵庆龄, 路文如. 土壤重金属污染研究回顾与展望: 基于 web of science 数据库的文献计量分析[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6): 105-111.
- [31] 翟慧泉, 金星龙, 岳俊杰, 等. 重金属快速检测方法的研究进展[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(8): 1995-1998.
- [32] 赵广英, 沈颐涵. SPCE-微型 DPSA-1 仪同步快速检测蔬菜中的铅、镉、铜[J]. 化学通报, 2010(5): 447-454.
- [33] 北京大学化学系仪器分析教学组. 仪器分析教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 1997.
- [34] 徐继刚, 王雷, 肖海洋, 等. 我国水环境重金属污染现状及检测技术进展[J]. 环境科学导刊, 2010(5): 10-13.
- [35] 约瑟夫·王. 分析电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [36] Baumbach P L. Electrochemical sensor construction: UK Patent. 2073891[P].
- [37] Wang J, Tian B M. Screen-printed stripping electrodes for decentral-ized testing of trace lead[J]. *Anal Chem*, 1992, 64: 1706-1709.
- [38] Kadara R O, Tothill L E. Resolving the copper interference effect on the stripping chronopotentiometric response of lead(II) obtained at bismuth film screen-printed electrode[J]. *Talanta*, 2005, 66: 1089-1093.
- [39] 平建峰, 刘杰, 于晶. 铅镉在铋修饰的厚膜碳浆电极上的阳极溶出伏安法检测[J]. 传感技术学报, 2008, 12: 1974-1976.
- [40] Maliteta, Guascito. Heavy metal determination by biosensors based on enzyme immobilized by electropolymerisation[J]. *Biosens Bioelectron*, 2005, 20(8): 1643-1647.
- [41] 柳畅先, 梁曦, 何进星. 酶催化动力学光度法测定镉[J]. 化学通报, 2008(5): 398-400.
- [42] 周焕英, 邹峰. 水中铜的酶抑制快速定量检测方法研究[J]. 冶金分析, 2007, 27(9): 22-24.
- [43] Johnson D K. A fluorescence polarization immunoassay for cadmium[J]. *Anal Chem Acta*, 1999, 399: 161-172.
- [44] Darwish I A, Blake D A. One-step competitive immunoassay for cadmium ions: Development and validation for environmental water samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73: 1889-1895.
- [45] Li B, Wang M H, Cao W. Research on heavy metal ions detection in soil with terahertz time-domain spectroscopy[C]. International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging, 2011, 81951V: 66.
- [46] Li B, Wang M H, Wang N. Preliminary study on heavy metal detection in soil using terahertz time-domain spectroscopy[C]. 2011 ASABE Annual International Meeting, 2011: 3263-3279.

欢迎订阅 2014 年 《农业资源与环境学报》(原《农业环境与发展》)

《农业资源与环境学报》(原《农业环境与发展》)创刊于 1984 年,由农业部主管、农业部环境保护科研监测所与中国农业生态环境保护协会联合主办,为中国科技核心期刊。

《农业资源与环境学报》Journal of Agricultural Resources and Environment 主要报道农业生物生产活动中的基本资源问题及其与生态、环境之间的相互关系的研究论文,土壤、水、气候和养分资源的高效利用是本刊报道的主要方面,同时也涉及生态与环境方面的研究工作。所设栏目:

- | | |
|-----------|-----------|
| 一、战略与综述 | 七、生态农业 |
| 二、耕地可持续利用 | 八、面源污染防治 |
| 三、重金属污染防治 | 九、乡村环境 |
| 四、水资源与水环境 | 十、生物多样性保护 |
| 五、生物质资源利用 | 十一、检测分析方法 |
| 六、农产品质量安全 | |

《农业资源与环境学报》为双月刊,大 16 开,96 页,逢双月 25 日出版,每册定价 12.00 元,全年 72.00 元。国际标准刊号:ISSN 1005-4944,国内统一刊号:CN 12-1437/S,国内外公开发行,各地邮电局(所)均可订阅,邮发代号:6-40,国外发行代号:BM3272。有漏订者可直接与编辑部联系订订。

编辑部地址:天津市南开区复康路 31 号
邮政编码:300191

电话:022-23611149
邮箱:caed@vip.163.com

传真:022-23674336
网址:www.aed.org.cn