

NONGCHANPIN YU
HUANJING ZHONG
YOUHAI WUZHI
KUAISU JIANCE JISHU



农产品与环境中 有害物质 快速检测技术

徐应明 刘潇威 编著



化学工业出版社

NONGCHANPIN YU
HUANJING ZHONG
YOUHAI WUZH
KUAISU JIANCE JISHU



农产品与环境中 有害物质 快速检测技术

徐应明 刘潇威 编著



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

农产品与环境有害物质快速检测技术/徐应明, 刘潇威编著. —北京: 化学工业出版社, 2006. 7

ISBN 7-5025-9172-9

I. 农… II. ①徐…②刘… III. ①农产品-有害物质-检测②农业环境-有害物质-检测 IV. X835

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 087770 号

农产品与环境有害物质快速检测技术

徐应明 刘潇威 编著

责任编辑: 刘兴春

责任校对: 郑捷

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 16½ 字数 330 千字

2006 年 10 月第 1 版 2006 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9172-9

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《农产品与环境中有害物质快速检测技术》

编 委 会

主任：徐应明 刘潇威

顾问：李玉浸

委员：徐应明 刘潇威 黄永春 买光熙 王继军
吕俊岗 郭玉香 赵秀杰 李凌云 李卫建
李治祥 林大松 戴晓华 孙有光 费学宁

前 言

农产品质量与人民健康和社会经济可持续发展密切相关, 为了保障农产品质量安全, 必须保障农业环境质量安全。目前我国受镉、砷、铬、铅等重金属污染的耕地面积近 2000 万公顷, 约占总耕地面积的 1/5; 其中工业“三废”污染耕地 1000 万公顷, 污水灌溉的农田面积已达 330 多万公顷。受各种有机污染物污染的农田达 6000 万公顷。全国每年因重金属污染而减产粮食 1000 多万吨, 另外被重金属污染的粮食每年也多达 1200 万吨, 合计经济损失至少 200 亿元。由于农业生产是依赖于自然环境的开放性生产, 农产品中污染物来源于环境, 农业环境的污染必然影响农业环境质量, 造成农产品中有害物质残留累积超标, 质量下降。因此, 解决农产品污染就应将农产品的质量控制在源头, 从只进行末端产品检测扩展至产地环境监测和生产过程中污染物控制监测, 从源头解决农产品污染问题。因此, 研究农业环境与农产品中有害物质快速检测技术对于现场污染物快速诊断具有极其重要的作用。

农业环境与农产品中有害物质快速检测技术是当今环境科学的热点和重点研究领域, 但是在大量的环境污染有害物质中, 目前还没有开发出现场快速检测和监测技术, 其检测和监测仍依赖于常规分析方法。因此, 国家今后仍需进一步加大经费支持力度, 开发污染面大、危害严重的有害物质快速检测和监测技术, 以满足农业环境保护与农产品安全生产的需要。为了促进该领域研究工作的深入开展, 我们在总结自己多年来研究成果的基础上, 特别是国家“十五”重大科技攻关课题 (2002BA516A05)、农业部“948”项目 (2001-248)、天津市科技发展计划项目 (043114611)、天津市科技创新能力与平台建设项目 (05SYSYJC2500) 所取得的研究成果基础上, 历经 8 年时间, 终于完成了本书的编写。

全书共分八章。第一章为导论, 介绍了当前我国农业环境与农产品安全问题、农业环境与农产品中有害物质快速检测技术现状与展望; 第二章介绍了农药多残留快速检测技术国内外研究现状; 第三章介绍了双柱双检测器蔬菜水果中多类多种农药多残留定性定量检测技术; 第四章介绍了色谱-质谱联用仪蔬菜水果中多类多种农药多残留快速扫描定性定量检测技术; 第五章介绍了粮食和土壤中多类多种农药多残留定性定量检测技术及超标

样品质谱确证技术；第六章介绍了农药残留酶抑制法快速检测技术，包括农药残留酶抑制法检测原理、农药残留酶抑制法快速检测技术及其应用；第七章介绍了重金属试纸法快速检测技术，包括重金属试纸法快速检测技术色度学基础、重金属试纸法快速检测技术原理及重金属试纸法快速检测技术的应用；第八章介绍了硝酸盐、亚硝酸盐快速检测技术，包括硝酸盐、亚硝酸盐快速检测试纸的检测原理、制备技术及其方法的实用性评价。

全书力求突出检测技术及方法的实用性，可供环境保护、监测、卫生防疫、进出口商品检测等领域的科研人员、技术人员和管理人员参考，也可供农产品、蔬菜、水果等生产基地的技术人员参考，还可供高等院校相关专业师生参阅。

限于时间及水平，书中内容不完善之处在所难免，我们殷切希望有关专家和广大读者对本书提出批评和建议，以便共同为推动我国农业环境与农产品中有害物质快速检测技术的发展做出更多的贡献。

编著者
2006年6月

目 录

第一章 导论	1
第一节 农业环境与农产品安全问题	1
一、背景	1
二、我国农产品的污染现状	2
三、农产品污染严重威胁人体健康	7
第二节 农业环境与农产品有害物质快速检测技术现状与展望	8
参考文献	11
第二章 农药多残留快速检测技术研究现状	13
第一节 样品前处理技术	13
一、固相萃取技术	13
二、固相微萃取技术	14
三、超临界流体萃取技术	14
四、基质固相分散技术	15
五、凝胶渗透色谱技术	15
六、其他萃取技术	16
第二节 检测技术	16
一、色谱法	16
二、色质联用仪	17
三、农药残留分析中的其他技术	19
第三节 快速初筛检测法	20
一、酶抑制法	20
二、免疫分析法	20
三、生物传感器技术	21
第四节 农药残留的确证技术	21
第五节 展望	21
参考文献	21
第三章 农产品和环境中的农药多残留快速检测技术	24
第一节 材料与设备	24
一、试剂	24
二、仪器设备	24
三、农药标准溶液	25

第二节 样品前处理技术	26
一、样品制备与保存	26
二、样品提取	26
三、样品浓缩	27
四、样品净化	27
第三节 仪器检测条件	27
一、有机磷类农药检测条件	27
二、有机氯类农药检测条件	28
三、氨基甲酸酯类农药检测条件	28
第四节 定性与定量计算	29
一、色谱定性	29
二、定量计算	29
第五节 双柱双检测器定性定量技术	29
一、样品前处理技术的优化	29
二、农药多残留检测技术最低检出限	30
三、农药的分组检测技术	30
第六节 样品添加回收率实验	38
一、103 种农药添加回收率和变异系数	38
二、有机磷类农药检测样品加标特征谱图	42
三、有机氯类农药检测样品加标特征谱图	82
四、氨基甲酸酯类农药样品加标特征谱图	114
参考文献	119
第四章 色谱-质谱联用仪农药多残留快速扫描定性定量检测技术	120
第一节 材料与设备	121
一、试剂	121
二、仪器设备	122
三、农药标准溶液	122
第二节 色谱-质谱联用定性定量检测技术	124
一、样品前处理技术	124
二、仪器检测条件	124
三、定性与定量计算	125
四、农药检测离子流图	126
五、定性和定量方法	126
六、101 种农药线性范围	131
七、样品添加回收率实验	134
八、气相色谱-质谱联用技术最低检出限	141

九、结论	145
参考文献	145
第五章 粮食和土壤中多类多种农药多残留定性定量检测技术	147
第一节 概述	147
一、粮食和土壤的选择	147
二、农药品种的选择	147
第二节 材料与设备	148
一、试剂与材料	148
二、仪器与设备	149
三、农药标准溶液	149
第三节 样品前处理技术	149
一、样品采集与制备	149
二、样品提取	149
三、样品浓缩	149
四、样品净化	150
五、质谱确证样品前处理技术	151
第四节 仪器检测条件	151
一、有机磷类农药检测条件	151
二、有机氯类农药检测条件	152
三、氨基甲酸酯类农药检测条件	152
四、气相色谱-质谱检测条件	152
第五节 定性与定量计算	154
一、色谱定性	154
二、气相色谱-质谱确证	154
三、定量计算	155
第六节 双柱双检测器定性定量技术	155
一、样品前处理技术的优化	155
二、双柱双检测器定性定量	156
三、农药的分组检测技术	156
第七节 样品添加回收率实验	163
一、62种农药添加回收率和变异系数	163
二、62种农药最低检出限	176
三、超标样品质谱确证技术	176
参考文献	182
第六章 农药残留酶抑制法快速检测技术	184
第一节 国内外发展概况	184

一、化学法	184
二、酶抑制法	184
三、酶免疫法	185
第二节 农药残留酶抑制法检测原理	186
一、酶源及其提取技术	187
二、底物和显色剂	187
三、常见的几种农药残留酶抑制法检测流程	188
四、农药残留速测法中存在的问题及其有关技术的探讨	193
第三节 农药残留酶抑制法快速检测技术	194
一、材料与试剂	194
二、植物酯酶固定技术	195
三、样品中残留农药提取技术	195
四、农药标准比色板的制备	196
五、植物酯酶检测技术原理	196
六、植物酯酶检测方法	196
七、植物酯酶检测灵敏度	197
第四节 农药残留酶抑制法快速检测技术的应用	198
参考文献	201
第七章 重金属试纸法快速检测技术	203
第一节 重金属检测技术现状	203
一、化学传感器法	203
二、离子色谱法	204
三、质谱法	204
四、光谱法	205
五、免疫分析法	205
六、酶抑制法	207
七、试纸法	209
八、抽气管法	210
第二节 重金属检测技术的发展趋势	210
第三节 重金属试纸法快速检测技术色度学基础	211
一、颜色和可见光谱	212
二、颜色的测量	214
第四节 重金属试纸法快速检测技术原理	219
一、试纸与重金属反应机理	219
二、试纸与重金属反应显色机理	220
第五节 重金属试纸法快速检测技术的应用	222

一、重金属快速检测试纸标准比色板的制作·····	222
二、重金属快速检测试剂盒的制作·····	223
三、水样中重金属检测程序·····	223
四、蔬菜样中重金属检测程序·····	224
五、土壤中重金属的检测程序·····	225
六、水样检测结果·····	226
七、蔬菜样品中重金属的检测·····	231
八、土壤样品中重金属的检测·····	234
九、重金属快速检测试纸法的实用性及其评价·····	236
参考文献·····	236
第八章 硝酸盐、亚硝酸盐快速检测技术 ·····	239
第一节 国内外相关技术发展概况·····	239
一、光度法·····	240
二、色谱法·····	242
三、电化学法·····	243
四、化学发光法·····	243
五、荧光分析法·····	244
第二节 亚硝酸盐和硝酸盐试纸法快速检测技术·····	245
一、概述·····	245
二、检测原理·····	245
三、亚硝酸盐试纸法快速检测技术·····	246
四、蔬菜中亚硝酸盐试纸法快速检测技术应用·····	247
五、硝酸盐试纸法快速检测技术·····	247
六、蔬菜中硝酸盐试纸法快速检测技术应用·····	250
七、方法的实用性及其评价·····	250
参考文献·····	252

第一章 导 论

第一节 农业环境与农产品安全问题

一、背景

农药、化肥在 20 世纪 40 年代被广泛推广应用以来,这种化学手段曾使世界农业迅速向前推进了一大步,构成了继 19 世纪 60 年代蒸汽拖拉机开始应用以后的第二次现代农业革命;但是到 20 世纪 50 年代人们就开始发现农药引起的“死鸟事件”,接着又发现农药残留“沿食物链选择性浓缩”、“病虫害抗药性进化”和化肥流失引起“水体富营养化”现象,重金属污染引起的水俣病、骨痛病乃至农产品化学污染问题,如日本熊本县的水俣病(水体汞污染导致鱼体汞污染所致)、日本富山县神通川流域的镉米事件等(齐藤和雄,1988)。工业废物排放的重金属镉污染,也在我国福建某地造成生女不生男的“女儿村”现象。国外最近的观察和研究发现(陶战,2001),许多合成有机物和农药具有“类雌性激素”的效应,受污染的湿地中青蛙不仅个体畸形比例加大,而且雄性比例严重降低和性机能严重减退。进一步的观察甚至指示出人类也有“阴盛阳衰”的明显趋势,与早年样品对比,人类精子的浓度大幅度减少。当今人群肥胖比例显著上升,除由于总体营养水平提高外,农业上动植物生长刺激素的普遍应用和某些合成有机物的类激素效应也是可能的原因之一。平衡的营养应该使人健壮而不是病态肥胖。植物刺激素滥用,早上市的西红柿带有本不该有的“桃尖”,除了意欲增强产品外形的吸引力外,对人体绝对有害无益。

人类在 1944 年就由洛克菲勒财团支持在墨西哥开展抗黑锈病的高产小麦研究,到 1962 年将这种小麦向外推广,正式吹响“绿色革命”号角。联合国曾把“绿色革命”看成解决全球饥饿问题的有效途径,相继建立国际水稻所等 10 多个国际农业研究中心来大力创制各类农作物高产品种。但是“绿色革命”出乎意料地也给我们带来了诸如粮食生产对农药、化肥、灌溉等条件的严重依赖性,自然条件不良地区农业倒闭和第三世界国家粮食问题形势更趋恶化等一系列生态、经济和社会问题。因此,农业新技术(或产品)推广者、环境保护者和技术(产品)经营者的沟通与结合,是促进技术合理应用的必要途径,消除行政分割和建立有效的协作机制是实现沟通与结合的必要方法措施。

人类已经进步到了树立新的技术观、主动依据技术的这种特殊规律采取预防措施的历史阶段。由此西方在 20 世纪 60 年代掀起了一场“环境革命”,在美国出现

了“生态农场”，在日本也提出了“自然农法”等，这些新发展的共同特点都是在认识到现代化农业造成污染问题的基础上主张恢复传统有机农业，排斥化学物质、化石能源和大机械投入，希望恢复生产无污染的农产品。实现农产品从农田到餐桌的全程控制，而在这一过程中，有毒有害污染物的检测和监测技术，尤其是快速检测与诊断技术，对及时发现和控制农产品和环境污染将起到极其重要的预警作用。

二、我国农产品的污染现状

1. 农药污染

我国作为世界上的人口大国，要用占世界 7% 的耕地，供养占世界 22% 的人口，农药在国民经济中的重要性更为明显。我国已经成为世界第二大农药生产国，2005 年中国农药产量高达 100.9 万吨，比 2004 年增长 20.3%。估计 2006 年全国农药需求总量（有效含量）为 29.96 万吨，同比增长 6%，到 2010 年将达到 30 万~33 万吨。施用药剂防治面积达 48 亿亩次，通过使用农药，每年可挽回粮食损失 4800 万吨、棉花 180 万吨、蔬菜 5800 万吨、水果 620 万吨，总价值在 550 亿元左右。

目前，在我国取得登记的农药品种约 600 个，其中生产使用量较大的农药品种 350 多个；登记产品 22000 多个（含原药、分装）；其中杀虫剂所占比例由过去的约 70% 下降为 46.9%，杀菌剂由原来的 11% 上升为 24.4%，除草剂从 13% 上升为 18.9%，植物生长调节剂约占 2.7%，杀鼠剂等其他农药占 7.1%。其中有机磷类农药是我国农药的主体，近年来年产量在万吨以上的 7 个杀虫剂品种有 6 个是有机磷类，它们是甲胺磷、甲基对硫磷、敌敌畏、敌百虫、乐果、氧乐果；另一个万吨以上的品种是杀虫双。这些农药因生产成本和价格相对较低，成为我国近十多年来的主要农药品种。从农药品种毒性看，高毒品种目前在有机磷杀虫剂中占 50% 以上，在整个杀虫剂中占 35% 左右。

目前我国用于蔬菜的农药主要品种为有机磷和菊酯类农药，前者主要有乐果、敌敌畏、敌百虫、甲胺磷、啶硫磷、对硫磷等，其中甲胺磷、敌百虫、对硫磷、甲基对硫磷、克百威、杀虫脍、氧乐果等已禁止在蔬菜中使用；后者主要有氯氰菊酯、氰菊酯、百菌清、杀灭菊酯等，这类农药杀虫谱广且效率高、易降解，对人畜毒性小，目前正在逐步取代毒性大的有机磷类农药。

在农药施用水平上，上海和浙江用药水平最高，分别达 $10.80\text{kg}(\text{ai})/\text{hm}^2$ 和 $10.41\text{kg}(\text{ai})/\text{hm}^2$ ；其他如福建、广东、湖南、江苏、山东等地也较高，在 $4.03\sim 7.85\text{kg}(\text{ai})/\text{hm}^2$ 范围内不等；全国平均水平为 $2.34\text{kg}(\text{ai})/\text{hm}^2$ ，超过了主要发达国家的使用水平，造成了对农产品（尤其是蔬菜、水果）不同程度的污染。据对云南省主要农贸市场 14 个品种蔬菜、120 个样品检测结果显示（余晓萍等，2005），农药残留超标达 20.83%。沈根祥等对氰戊菊酯、敌敌畏、对硫磷、马拉硫磷、乐果、甲基对硫磷、杀螟松、敌百虫等 8 种常规农药品种在上海设施蔬菜——叶菜、茄果和草莓样品上的残留量检测结果表明，叶菜类蔬菜农药残留超标现象最为严

重,超标率高达25%,其次为草莓,超标率达12.5%,而茄果类蔬菜农药残留超标率也达到了6.7%,远高于大田茄果类蔬菜农药残留超标率。同时,从单品种农药在各类设施蔬菜上的残留超标状况来看,敌敌畏超标率最高,达7.8%,且叶菜中最高超标浓度达4.28mg/kg(超标21倍),随后依次为氰戊菊酯(3.1%)和对硫磷(2.3%)。

有机氯农药 DDT、HCH、六氯苯等均是环境中典型性的持久性有机污染物(POPs),由于其具有毒性大、难降解、易于在生物体内富集等特性,其环境行为一直是环境化学的研究热点;也是世界各国重点控制的污染物(Wania F, Mackay D, 1996)。我国也曾是有机氯农药施用量最多的国家之一,并于1983年开始禁止生产和使用 DDT、HCH 等有机氯农药(张文君, 2000)。虽然被禁用了20年,但由于这类农药的高化学稳定性,并没有在环境中完全消失,仍然可以在土壤、水体、沉积物中大量检测出。以结合残留态形式存在的有机氯农药,当环境条件改变时,在根际微环境中仍可表现较高的生物活性,对农产品安全生产仍构成潜在威胁。

据中国科学院南京土壤研究所对南京市郊蔬菜中的有机氯农药残留测定表明(郜红建等, 2005),12种有机氯农药在所有的供试蔬菜中均有检出,DDT和HCH在各蔬菜中的含量较高,分别占有有机氯农药总残留量的49.5%~75.0%和13.9%~28.2%, $W_{\alpha\text{-HCH}}/W_{\gamma\text{-HCH}}$ 和 $W_{\text{DDE}}/W_{\text{DDT}}$ 的比值在各蔬菜体内均小于或等于1,说明这些蔬菜生长的环境中可能有新的有机氯污染物的输入。各种蔬菜对有机氯农药总量的富集因子为0.41~0.78,富集能力最大的为胡萝卜、蒜苗和菠菜。HCH类农药在各种蔬菜体内的生物富集因子(0.70~1.10)要高于DDT类(0.28~0.80)。胡萝卜对HCH和DDT等有机氯农药的富集能力较强,而茼蒿、蒜苗和菠菜对六氯苯、狄氏剂、异狄氏剂和硫丹有较高的生物富集能力。虽然各种蔬菜体内有机氯农药的残留量低于国家最大残留限量,但其检出率仍为100%,仍然对农产品质量和人类健康有着潜在的威胁。

我国目前农药使用中高毒农药仍占相当比例,其中又以甲胺磷、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、敌敌畏等剧毒农药为主。由于高剧毒农药对人体健康的危害,2004年1月1日,国家开始撤销甲胺磷、久效磷、甲基对硫磷、对硫磷、磷胺5种高毒农药生产、销售、使用的有关证书;2007年1月1日,将全面禁止这5种高毒剧毒农药在我国的使用(陈樟宝, 2003)。此外,国家已经明令禁止六六六(HCH)、滴滴涕(DDT)、毒杀芬(Camphechlor)、艾氏剂(Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)、二溴氯丙烷(Dibromochloropropane)、杀虫脒(Chlordimeform)、二溴乙烷(EDB)、除草醚(Nitrofen)、敌枯双、氟乙酰胺(Fluoroacetamide)、汞制剂(Mercury compounds)、砷(Arsena)类、铅(Acetate)类、甘氟(Glifter)、毒鼠强(Tetramine)、氟乙酸钠(Sodiumfluoroacetate)、毒鼠硅(Silatrane)18种农药的使用。另外,甲胺磷(Methamidophos)、甲基对硫磷(Parathion-methyl)、

对硫磷 (Parathion)、久效磷 (Monocrotophos)、磷胺 (Phosphamidon)、甲拌磷 (Phorate)、甲基异柳磷 (Isfenphos-methyl)、特丁硫磷 (Terbufos)、甲基硫环磷 (Phosfolan-methyl)、治螟磷 (Sulfotep)、内吸磷 (Demeton)、克百威 (Carbofuran)、涕灭威 (Aldicarb)、灭线磷 (Ethoprophos)、硫环磷 (Phosfolan)、蝇毒磷 (Coumaphos)、地虫硫磷 (Fonofos)、氯唑磷 (Isazofos)、苯线磷 (Fenamiphos) 19 种高毒农药不得用于蔬菜、果树、茶叶、中草药材上。三氯杀螨醇 (Dicofol) 和氰戊菊酯 (Fenvalerate) 不得用于茶树上。但在广大农村地区, 尤其是在一些经济较为发达的地区, 农药用量大多集中于这些高毒品种。高毒农药的大量使用与滥用, 不仅造成大量生产性和生活性农药中毒, 同时还造成了部分农产品的污染。由于高毒农药杀虫效果好、见效快, 农民在蔬菜上擅自扩大剧毒农药灭多威、甲胺磷、甲基对硫磷、乐果的使用已经十分普遍, 造成蔬菜、水果等农产品严重的农药污染, 由此引起了大量农药中毒事故的发生。因此, 国家必须加大对高剧毒农药的使用监管、检测及监测。

2. 重金属污染

随着现代工业的发展, 环境污染加剧, 工业“三废”的排放及城市生活垃圾、污泥和含金属的农药、化肥的不合理使用, 导致农产品中重金属污染。

土壤污染是农产品重金属污染的重要来源。一般地, 土壤污染按成分可分为无机污染物和有机污染物, 无机污染物包括 Cu、Cd、Hg、Ni、Pb、Zn 等重金属及 As、S 等非金属, N、P 等无机盐及酸碱物质、放射性物质等。有机污染物包括三氯乙醛、酚、石油、氰化物等有毒物质、耗氧有机污染物、病原微生物及农药等。这些污染物主要通过污水、污泥和垃圾进入土壤。在我国常用的化肥中, 氮肥和钾肥中重金属含量很少, 混杂有重金属的主要是磷肥及一些含磷复合肥, 磷矿提取磷肥时大部分或全部镉都进入肥料中。在我国磷矿平均含镉量较低, 仅为 0.98mg/kg, 其他重金属元素则较高, 全国近 20 个磷肥 (过磷酸钙) 样品中 Zn 平均含量为 298mg/kg、Ni16.9mg/kg、Cu31.1mg/kg、Co2.0mg/kg、Cr18.4mg/kg。另据中国科学院南京土壤研究所对国内的 67 个磷矿样品和 30 个主要磷肥样品分析表明, 我国不同地区磷矿镉含量差别很大, 除了个别地区的少数几个不重要的小磷矿镉含量较高外, 绝大多数镉含量都很低, 大部分在 0.2~0.25mg/kg 之间, 55 个主要磷矿镉含量平均值为 0.98mg/kg, 低于国外磷矿的含镉量; 30 个磷肥样品含镉量在 0.1~2.9mg/kg 之间, 平均为 0.61mg/kg, 也远远低于其他国家磷肥的含镉量 (国际上一般常见含量为 5~50mg/kg)。也有资料认为我国磷肥的含镉量在 0.1~2.93mg/kg 之间, 其中平均含镉量为 (0.75 ± 0.05) mg/kg, 低于国际上大多数国家生产的磷肥 (夏立江等, 2001)。

根据瑞典试验 (崔玉亭, 2001), 连续施用过磷酸盐肥料后, 土壤中的有效镉含量会增加。美国加利福尼亚州农业试验站对长期施用磷肥的土壤中的镉的积累与作物摄取程度进行了试验与研究, 发现在长期施用磷肥的土壤表层中, 全磷含量为

对照点的 4~6 倍, 镉含量为对照点的 14 倍。植物中镉含量随土壤中镉的含量增加而增加, 植物镉含量与土壤中盐酸提取镉的浓度大多符合线性关系 (王敬国, 2000)。

目前, 我国土壤污染中, 镉污染比较普遍, 污染面积近 1000 万公顷, 涉及 11 个省市, 其次是汞、铅、锌等, 其中多数是由于工业污水灌溉造成的。我国土壤镉的背景值为 $0.011\sim 1.8\text{mg/kg}$, 平均值为 0.163mg/kg ; Zn 为 $3\sim 709\text{mg/kg}$, 平均值为 100mg/kg 。我国部分地区农业土壤中铅的背景值为 $16.8\sim 28.8\text{mg/kg}$, 而受污染后的土壤中镉、铅、锌的含量成倍增高。例如, 上海市农田土壤重金属污染区镉的含量已达 $3\sim 5\text{mg/kg}$ (周根娣等, 1993); 辽宁省沈阳地区土壤和农产品镉和汞污染较重, 其中沈阳近郊的白菜超标最为严重, 超标率达 100%; 镉在辽宁省沈阳张士灌区和沈阳近郊都属重度污染, 其中最大值超标 14 倍, 汞在沈阳近郊和沈抚灌区属重度污染, 最大值超标 32.7 倍; 铅在张士灌区、沈抚灌区和沈阳近郊三个区域均属重度污染, 最大值超标 8.8 倍 (张勇, 2001); 另据相关检测显示 (潘洁等, 1997), 天津市四个郊区蔬菜耕作层土壤中 Cu、Pb、Cd、Hg、As、Ni 六种元素的含量均超过土壤背景值, 除 As 外, 其他五种元素都达到不同程度的污染, 其中 Cd 和 Hg 的污染已达到十分严重的地步, 分别是全市菜地土壤背景值的 10.7 倍和 31 倍。在检测的大白菜、芹菜、水萝卜、小白菜四种蔬菜 36 个样品中, 重金属的检出率达 100%。因此, 在强化重金属污染控制的同时, 应进一步强化对产地环境和产品质量的检测和监测, 尽可能地将污染的农产品控制在源头。

3. 硝酸盐污染

我国是一个人口众多的国家, 粮食生产在农业生产发展中占有重要的位置。通常增加粮食产量的途径是扩大耕地面积或提高单位面积产量。根据我国国情, 继续扩大耕地面积的潜力已不大可能, 虽然我国尚有许多未开垦的土地, 但大多存在投资多、难度大的问题。这就决定了我国粮食增产必须走提高单位面积产量的途径。

施肥不仅能提高土壤肥力, 而且也是提高作物单位面积产量的重要措施。化肥是农业生产最基础而且是最重要的物质投入。据联合国粮农组织 (FAO) 统计, 化肥在对农作物增产的总份额中约占 40%~60%。中国能以占世界 7% 的耕地养活了占世界 22% 的人口, 可以说化肥起到举足轻重的作用。著名的育种专家、绿色革命之父、诺贝尔奖获得者 Noman E. Borlaug 于 1994 年全面分析了 20 世纪以来农业生产发展的有关因素, 宣称“本世纪全世界作物产量增加的一半来自化肥” (高祥照等, 2000)。

据统计, 2005 年我国化肥产量加上净进口, 供应总量达 5700 万吨 (折纯) 以上, 总用量居世界第一; 化肥与有机肥的施用比例也越来越高, 施用的氮、磷、钾有机肥与无机肥比例从 1983 年的 $0.4:1$ 、 $0.6:1$ 、 $5.6:1$ 变为 1995 年的 $0.27:1$ 、 $0.33:1$ 、 $2:1$ (周南华, 2004)。虽然我国在化肥总产量和总用量方面居世界第一位, 并不意味着我国在化肥合理使用技术上也处于第一的位置; 恰恰相反, 我

国部分农村在施用化肥方面存在着严重不合理、不科学的问题,造成了化肥资源的浪费,增加了农业成本。据研究,目前我国化肥的当季氮肥利用率仅为 35%。由于大量施用化肥不仅造成农民的收益下降,同时导致农产品不同程度的污染。

近年来,施用硝态氮肥和农产品硝酸盐污染问题引起了人们的广泛关注。研究表明,蔬菜中硝酸盐和亚硝酸盐的污染主要来自化学肥料尤其是氮肥的施用。由于农田、菜园大量施用化学氮肥,致使硝酸盐和亚硝酸盐在蔬菜体内大量积累。WHO 规定食品硝酸盐允许摄入量为 $0 \sim 5 \text{mgNaNO}_3 / (\text{d} \cdot \text{kg} \cdot \text{体重})$,以人均体重 60kg、每日食菜 0.5kg (鲜重) 计,提出蔬菜可食部分中 NO_3^- 含量的卫生标准为 432mg/kg,低于此标准的生食允许定为一、二级;按盐渍后 NO_3^- 损失 45% 计算, <785mg/kg 为二级,生食不易,但盐渍和熟食允许;按烧煮后 NO_3^- 损失 70% 计算, <1440mg/kg 定为三级,生食和盐渍均不宜,但熟食允许;人体可能中毒的一次剂量为 3100mg/kg,所以, <3100mg/kg 定为四级,为严重累积级,熟食也不允许。参照这一分级标准,据对上海市大棚和露地栽培种植的叶菜类蔬菜 35 个样品硝酸盐含量调查表明 (姚春霞等, 2005),大棚和露地栽培种植的叶菜类蔬菜 35 个样品硝酸盐含量有 20 个超过一级标准,占 57.1%,其中露地栽培蔬菜 4 个样品,占 11.4%,大棚叶菜类蔬菜样品 16 个,占 45.7%;大棚蔬菜样品有 11 个超过二级标准,占 31.4%,其中 2 个超过三级标准,占大棚蔬菜样品的 5.7%。封锦芳等 2003 年对北京 15 个菜市场应季蔬菜 40 个品种 444 份样品检测显示,污染程度严重的占 33.1%;中、重度污染的占 23.6%;轻度污染的占 43.2%;硝酸盐的含量依次为绿叶菜类 > 白菜类 > 根茎类 > 瓜茄类 > 葱蒜类 > 豆类 > 果类 > 水生植物类,但同一类蔬菜不同品种的硝酸盐的含量差别较大,从几倍到几十倍;同一品种的蔬菜中硝酸盐含量差别也很大。另据对天津市近郊的大白菜、水萝卜、芹菜、小白菜四种蔬菜 36 个样品检测表明 (潘洁等, 1997),蔬菜中硝酸盐检出率 100%,以硝酸盐含量超过 432mg/kg 鲜重为标准,超标率达 100%,最高超标 17.6 倍。

一般而言,以根、茎、叶营养器官供食用的蔬菜均属于硝酸盐积累型蔬菜,而以果实供食用的蔬菜,则常为低富集型。在同一蔬菜的不同器官中硝酸盐含量有很大差异,一般规律为:茎、根 > 老叶、外叶 > 内叶、果皮 > 果肉。含量较高的蔬菜品种有芹菜、生姜、茺菜、菜心、菠菜、萝卜、胡萝卜、雪里红、茴香、苋菜、大白菜、小白菜、青菜、芥菜、卷心菜、雪菜、榨菜等;其中,甜菜、茄子、甘蓝和菠菜硝酸盐含量最高,而番茄和豌豆硝酸盐含量最低。亚硝酸盐累积量在不同种类蔬菜间差异不大。部分薯芋类、瓜类、茄果类以及菠菜、辣椒、芹菜和油菜等蔬菜品种亚硝酸盐含量较高 (4mg/kg 以上)。另据报道,新鲜菠菜在室温情况下存放,4 天内硝酸盐水平急剧降低,而亚硝酸盐水平则增加。施用化肥的土地生长的菠菜中亚硝酸盐较多;同时,在施用过量化肥情况下可能达到非常高的含量。

蔬菜体内累积硝酸盐是其生长过程中的自然现象。在正常情况下,蔬菜中所含