

doi:10.16779/j.cnki.1003-5508.2018.01.003

## 四川主产地花椒铅(Pb)累积特性及残留量检测 与风险评估

付卓锐, 欧亚非, 黄伊嘉, 莫开林\*

(四川省林业科学研究院, 四川 成都 610066)

**摘要:**以四川主要花椒产地的18个试验点为对象,研究四川主产区花椒对Pb的积累特性及食用风险。结果表明:花椒树皮、树枝、树叶、果实对土壤中的铅均有一定的富集能力;各部位有机态铅含量均显著高于其他4种形态;花椒果皮样品的总铅含量显著高于其他部位样品,花椒树枝和树叶样品中的总铅含量差异不显著,花椒树皮的总铅含量均较低;花椒果皮内梅罗污染指数P值等级显示,花椒果实有一定的超标风险;土壤总铅含量的高低与花椒果皮总铅含量的高低无显著对应关系,但土壤生物有效性K值越高,花椒果皮中铅的富集风险越大;成年人对于花椒中铅(Pb)的目标风险系数THQ都远低于1.0,说明花椒可食用部分中重金属铅含量对我国消费者的健康暂时是风险极低的。

**关键词:**花椒;铅(Pb);积累特性;风险评估

中图分类号:TS202.1

文献标识码:A

文章编号:1003-5508(2018)01-0010-07

## The Accumulation Characteristics, Residues Detection and Risk Assessment of Lead(Pb) in Chinese Prickly Ash from Main Production Areas in Sichuan

FU Zhuo-ruì OU Ya-fei HUANG Yi-jia MO Kai-lin\*

(Sichuan Academy of Forestry, Chengdu 610066, China)

**Abstract:**In this paper,18 experimental points of Chinese prickly ash main production areas in Sichuan were taken as objects,aiming to study the accumulation characteristics of lead and risk of eating. The results showed that:barks,branches,leaves,and cones of Chinese prickly ash all had certain ability to enrich lead in soil; the organic form contents in every plant tissue of Chinese prickly ash were significantly higher than other 4 forms; the total lead content in every peel sample was significantly higher than that in other tissue samples; the difference in total lead content between branch and leaf samples was not obvious;The total lead contents of barks was lower; The Nemerow Pollution Index P value grade showed certain overproof risk; The total lead content of soil had no obvious relationship with peels; But the higher the bioavailability K value of soil, the bigger the enrichment risk of peels; The target risk factor (THQ) of Pb in Chinese prickly ash for adults was far lower than 1.0,which explained that the Pb content in edible parts of Chinese prickly ash was extremely low-risk to our consumers' health in a short period.

**Key words:**Chinese prickly ash,Lead (Pb),Accumulation characteristics,Risk Assessment

收稿日期:2016-12-01

基金项目:四川省公益性科研院所基本科研项目 JB201616。

作者简介:付卓锐(1983-),女,硕士研究生,从事森林食品检验及监测工作。E-mail:85908408@qq.com。

\* 通讯作者:莫开林(1970-),男,高级工程师,从事林产品质量安全检验监测工作。E-mail:mokailin@126.com。

花椒(学名:*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.),是四川省特色香辛料类森林食品,花椒的药用和食用功效丰富深受人们喜爱。药用方面,花椒可以除湿、杀虫、镇痛、抑菌等<sup>[1]</sup>;食用方面,花椒是四川人最喜爱的香辛料,不仅口感烹香,而且还有一定的食疗功效<sup>[2]</sup>,发展花椒种植产业是将四川资源优势转化为产业优势的必然选择。

花椒具有特殊的刺激性气味,是天然的抗氯化剂,能够有效预防害虫<sup>[3]</sup>,农药超标的风险很小,但环境的恶化以及四川个别矿产区域对土壤环境重金属含量的影响,又为花椒产品的食用带来了一定的风险性。花椒土壤中重金属元素的迁移、转化及对植物的影响程度不仅与其总量有关,更大程度上由重金属在环境中的化学形态决定<sup>[4~6]</sup>。

采用 Tessler 连续提取分级方法<sup>[7,8]</sup>,在对四川具有代表性的花椒基地土壤中重金属铅(Pb)总量及其5种形态含量分布进行测定分析和比较研究之后,取各样地花椒测定其中的Pb含量,分析其在花椒不同部位的积累分布情况,开展风险评估,对四川花椒产业的发展具有重要的意义。

## 1 试验与分析评价方法

### 1.1 试验点布设与采样

通过查阅文献资料,结合实地调查的方式,在四川花椒6个主产区域,各选3个面积较大的,土壤类型单一的花椒基地作为项目试验点。土壤和植物样品试材分别来源于18个供试基地,每个基地采用网格布点各取3~5个分点,订上试验标识牌。

土壤采样参照《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395-2012)规定执行<sup>[9]</sup>。土壤采集深度为0 cm~40 cm,当场剔除表层的石子和树根、草根等杂物,在土壤剖面内自下而上均匀挖取,各分点土壤混合均匀后按四分法取2 kg混合土壤作为1个土壤样品。植物样品均采自花椒标识树,树皮采样统一用近地面10 cm处环周近地茎(3 cm×5 cm规格)两处作为1个树皮样品;随机取3个连叶树枝,枝叶分开,分别作为1个树枝样品和1个叶子样品;采集的花椒果实混匀后取100 g作为1个果实样品。采样完毕,将样品放于干净的聚乙烯塑料袋内,样品袋内外两面显著位置分别贴上标签。

### 1.2 样品处理方法与测定

#### 1.2.1 样品前处理和浸提方法

植物样品运回试验室后,用自来水清洗干净,再

用去离子水清洗3次后阴干,研磨后过60目尼龙筛备用。

植物样品中的总铅(Pb)含量测定按照《食品中铅的测定》(GB/T 5009.12-2010)湿法消解执行:称取试样适量于锥形瓶中,放数粒玻璃珠,加入10:1的混酸(硝酸:高氯酸)10 ml,加短颈漏斗浸泡过夜,第2天于电炉上消解,若变棕黑色,再加混合酸,直至冒白烟,消化液呈透明,赶酸挥净,放冷,用滴管将试样消化液滤入25 mL容量瓶中,用1%的硝酸少量多次洗涤锥形瓶,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用<sup>[10]</sup>。采用ICP-AES法进行测定(下同)。

因植物样品和土壤样品性质不同,为了最大程度保证前后处理方法的一致性,将植物样品按 Tessler 连续提取分级法稍作改进后的浸提程序分为5种形态<sup>[7~8]</sup>:

(1)可交换态铅(简称交换态Pb):称取适量植物样品于10 ml离心管中,加入1 mol·L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub>溶液32 mL(pH值=7),在18℃恒温水浴振荡器中以200次·min<sup>-1</sup>的速度振荡1 h,然后在离心机上以4 000 r·min<sup>-1</sup>离心30 min,将上清液和沉淀分离,上清液备测,沉淀留在原离心管中。

(2)碳酸盐结合态铅(简称碳酸盐态Pb):在原离心管中加入1.0 mol·L<sup>-1</sup> NaAc 30 mL(用HAc调到pH=5)在20℃恒温水浴振荡器中以200次·min<sup>-1</sup>的速度震荡1.5 h,然后改变振荡速度至100次·min<sup>-1</sup>振荡16 h,用上述同样方法离心分离,上清液备测,沉淀留在原离心管中。

(3)铁锰氧化物结合态铅(简称铁锰态Pb):用0.04 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>2</sub>OH(NH<sub>2</sub>OH·HCl)的HAc溶液20 mL将离心管中的沉淀转入另一支25 mL离心管中,在96℃的恒温箱中保持3 h(期间每隔10 min搅动一次),用上述同样方法离心分离,上清液备测,沉淀留在原离心管中。

(4)有机质结合态铅(简称有机态Pb):在原25 mL离心管中加入0.02 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 3 mL,再加入30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5 mL(HNO<sub>3</sub>调到pH值=2),在83℃的恒温箱中保持1.5 h(期间每隔10 min搅动一次),然后再加入30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 mL,继续在83℃的恒温箱中保持1.1 h(期间每隔10 min搅动一次);取出冷却到室温后加入3.2 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Ac(3.2 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>) 5 mL,并将样品稀释到20 mL,放入20℃恒温水浴静置10 h,用上述同样方法离心分离,上清液备测,沉淀留在原离心管中。

(5)残渣态铅(简称残渣态 Pb):将在原 25 mL 离心管中的沉淀转入另一支 30 mL 的聚乙烯坩埚中,用 HF、HCL、HNO<sub>3</sub>、HClO<sub>4</sub> 混酸溶液湿法消化 ICP—AES 法测定。

### 1.2.2 样品测定仪器和条件

测定仪器为热电(Throme), i-cap6000, 电感耦合等离子体光谱仪。

仪器条件为 RF 功率 1 150 W, 辅助气流量 0.5 L·min<sup>-1</sup>, 雾化气流量 0.55 L·min<sup>-1</sup>, 重复 3 次, 双向等离子观测, 短波范围:7 s~15 s, 长波范围 5 s, 最大积分时间 30 s, 选择波长 Pb 216.9 nm。

## 1.3 风险评价方法

### 1.3.1 花椒可食用部分中铅(Pb)污染评估

采用单项污染指数法:  $P_i = C_i/S_i$  (式中:  $P_i$  为花椒果皮中第  $i$  种重金属元素的污染指数;  $C_i$  为花椒果皮中第  $i$  种重金属元素的实测浓度;  $S_i$  为花椒果皮中第  $i$  种重金属元素的限量标准值( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )进行评价。当  $P \leq 1$  时, 表示花椒果皮未受污染; 当  $P > 1$  时, 表示花椒果皮受到污染, 且其值越大则污染越严重, 表 1 为花椒可食用部分质量分级标准<sup>[11-12]</sup>。

表 1 花椒可食用部分质量分级标准

Tab. 1 The grading standard of the edible parts in Chinese prickly ash

等级	综合污染指数(P)	污染程度
I	$P \leq 0.7$	清洁(安全)
II	$0.7 < P \leq 1.0$	尚清洁(警戒线)
III	$1.0 < P \leq 2.0$	轻度污染
IV	$2.0 < P \leq 3.0$	中度污染
V	$P > 3.0$	重度污染

### 1.3.2 花椒产品关于铅(Pb)食用健康风险评价<sup>[11]</sup>

依据国家对重金属的限量标准, 结合我省居民对花椒的消费量, 并与世界卫生组织(World Health Organization, WHO)/联合国粮农组织(Food and Agriculture Organization, FAO)食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)推荐的每日可能摄入量(Estimated-daily intake, EDI)比较, 分析出四川主产区花椒中可食用部分铅(Pb)的目标风险系数(Target hazard quotient, THQ)。

每日可能摄入量(Estimated daily intake, EDI) ( $\text{mg}/\text{d}$ )是以花椒可食用部分中重金属铅(Pb)浓度和每日花椒的摄入量作为参考变量, 目标风险系数(Target hazard quotient, THQ)是污染物检测量与参考

剂量的比值, 是表征花椒中重金属铅含量可能带来健康风险的一个系数, 如果这个系数大于 1.0, 则表示可能带来明显的不利于健康的效应, 它是由 USE-PA(2009)提供, 其方程式分别为:

$$EDI = C_v \times W_f$$

$$THQ = EDI / (RfD_w \times B_w)$$

其中,  $C_v$  ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , FW) 为花椒可食用部分中重金属浓度;  $W_f$  为该地区花椒的每日消费量 ( $\text{kg}$ );  $RfD$  (oral reference dose) 是参考剂量, 铅(Pb)的  $RfD$  值为  $0.004 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  (FAO/WHO 1993);  $B_w$  为体重, 在中国, 成年人和儿童平均体重分别为 63.9 kg 和 32.7 kg (Ge et al 1996; Wang et al 2005)<sup>[13]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 花椒不同部位铅(Pb)5种形态分布

重金属被植物吸收、转运后, 会与植物体中的多种化合物结合, 以不同的化学形态存在于植物的各个组织和器官中<sup>[14]</sup>。有以无机盐和氨基酸盐形式存在的, 植物体内生物活性最强的形态<sup>[15]</sup>; 还有以有机酸盐、果胶酸盐、蛋白质结合态等形式存在的, 这部分能与植物成分螯合, 迁移能力降低<sup>[16]</sup>; 残渣态的形式活性最低, 容易在植物体的某组织器官中蓄积, 很难向其他部位迁移<sup>[17]</sup>, 但花椒果实的表面呈浅皱褶, 脊背上的角质层呈不规则多边形, 油腔轮廓上凸, 呈山丘状, 位于皱脊上, 气孔密度、大小和开放程度都较高<sup>[18]</sup>, 极易吸附空气中的灰尘, 这也是部分花椒因样品灰尘量较大而铅含量较高的原因。

表 2 为花椒不同部位中 5 种铅(Pb)形态含量 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )分布情况。花椒供试基地采集的树皮、树枝、树叶、果实经检测均含有铅(Pb), 说明花椒树皮、树枝、树叶、果实对土壤中的铅均有一定的富集能力; 将植物样品按 Tessler 连续提取分级法稍做改进后的检测结果显示花椒植物组织中依然存在铅的不同形态。

将每个供试基地 4 个部位样品中的各形态铅含量进行加和后的柱状图分析如图 1 所示。从图 1 可以看出, 花椒各部位有机态铅含量均显著高于其他 4 种形态, 其他 4 种形态铅含量均有少量分布且所占的比例较少。

### 2.2 花椒主器官组织中铅(Pb)积累特性分析

对测定出的样品总铅含量数据进行整理如表 3 所示, 各试验点花椒不同部位含铅量比较如图 2 所

表 2 花椒不同部位 5 种铅(Pb)形态含量(mg · kg<sup>-1</sup>)

Tab. 2 The contents of five Pb forms in Chinese prickly ash's main organs(mg · kg<sup>-1</sup>)

试验地	部位	交换态	碳酸盐态	铁锰态	有机态	残渣态	总铅	试验地	部位	交换态	碳酸盐态	铁锰态	有机态	残渣态	总铅
A1	树皮	0.006	0.006	0.006	0.048	0.002	0.039	D1	树皮	0.004	0.006	0.007	0.029	0.002	0.041
	树枝	0.116	0.116	0.124	0.783	0.030	0.781		树枝	0.008	0.011	0.012	0.060	0.003	0.076
	树叶	0.150	0.150	0.161	1.012	0.039	1.013		树叶	0.006	0.008	0.008	0.040	0.002	0.053
	果皮	0.195	0.195	0.209	1.313	0.051	1.317		果皮	0.010	0.014	0.015	0.075	0.004	0.094
A2	树皮	0.012	0.011	0.012	0.081	0.003	0.073	D2	树皮	0.003	0.004	0.004	0.014	0.001	0.024
	树枝	0.155	0.143	0.153	0.965	0.038	0.966		树枝	0.012	0.017	0.018	0.092	0.004	0.114
	树叶	0.200	0.185	0.198	1.246	0.049	1.249		树叶	0.010	0.014	0.015	0.073	0.004	0.092
	果皮	0.260	0.241	0.258	1.617	0.063	1.624		果皮	0.017	0.023	0.025	0.129	0.006	0.157
A3	树皮	0.005	0.005	0.006	0.046	0.001	0.037	D3	树皮	0.003	0.004	0.004	0.015	0.001	0.025
	树枝	0.100	0.105	0.112	0.711	0.028	0.709		树枝	0.008	0.011	0.011	0.056	0.003	0.072
	树叶	0.116	0.121	0.130	0.821	0.032	0.820		树叶	0.006	0.008	0.008	0.039	0.002	0.053
	果皮	0.169	0.177	0.190	1.193	0.047	1.196		果皮	0.011	0.015	0.016	0.083	0.004	0.104
B1	树皮	0.031	0.021	0.022	0.149	0.005	0.141	E1	树皮	0.003	0.003	0.003	0.011	0.001	0.020
	树枝	0.304	0.204	0.218	1.373	0.054	1.377		树枝	0.023	0.027	0.029	0.149	0.007	0.180
	树叶	0.392	0.263	0.281	1.767	0.069	1.775		树叶	0.026	0.030	0.032	0.169	0.008	0.205
	果皮	0.510	0.342	0.366	2.295	0.090	2.309		果皮	0.041	0.047	0.050	0.266	0.012	0.317
B2	树皮	0.026	0.017	0.019	0.125	0.005	0.118	E2	树皮	0.005	0.006	0.007	0.029	0.002	0.041
	树枝	0.244	0.164	0.175	1.104	0.043	1.106		树枝	0.074	0.086	0.092	0.489	0.022	0.578
	树叶	0.316	0.211	0.226	1.423	0.056	1.428		树叶	0.083	0.097	0.103	0.553	0.025	0.653
	果皮	0.411	0.275	0.294	1.848	0.072	1.857		果皮	0.125	0.145	0.155	0.832	0.038	0.978
B3	树皮	0.010	0.009	0.010	0.072	0.002	0.064	E3	树皮	0.003	0.003	0.003	0.012	0.001	0.021
	树枝	0.133	0.132	0.141	0.891	0.035	0.891		树枝	0.039	0.045	0.049	0.257	0.012	0.307
	树叶	0.172	0.171	0.183	1.151	0.045	1.153		树叶	0.052	0.060	0.064	0.342	0.016	0.406
	果皮	0.224	0.222	0.238	1.493	0.058	1.499		果皮	0.067	0.078	0.084	0.445	0.020	0.527
C1	树皮	0.003	0.003	0.003	0.018	0.001	0.020	F1	树皮	0.003	0.003	0.004	0.013	0.001	0.023
	树枝	0.068	0.075	0.080	0.448	0.020	0.507		树枝	0.077	0.089	0.095	0.509	0.023	0.601
	树叶	0.072	0.079	0.085	0.472	0.021	0.534		树叶	0.100	0.116	0.124	0.664	0.030	0.783
	果皮	0.093	0.103	0.110	0.614	0.027	0.694		果皮	0.130	0.151	0.161	0.865	0.040	1.017
C2	树皮	0.003	0.003	0.003	0.017	0.001	0.019	F2	树皮	0.003	0.004	0.004	0.018	0.001	0.028
	树枝	0.066	0.072	0.077	0.432	0.019	0.488		树枝	0.011	0.013	0.014	0.071	0.003	0.090
	树叶	0.086	0.095	0.101	0.564	0.025	0.638		树叶	0.005	0.006	0.006	0.029	0.002	0.040
	果皮	0.112	0.123	0.131	0.733	0.032	0.829		果皮	0.014	0.017	0.018	0.093	0.005	0.116
C3	树皮	0.002	0.003	0.004	0.013	0.001	0.023	F3	树皮	0.005	0.006	0.006	0.028	0.002	0.040
	树枝	0.007	0.009	0.010	0.049	0.002	0.064		树枝	0.017	0.020	0.022	0.112	0.005	0.138
	树叶	0.005	0.007	0.007	0.034	0.002	0.047		树叶	0.012	0.015	0.016	0.080	0.004	0.100
	果皮	0.008	0.011	0.012	0.057	0.003	0.073		果皮	0.030	0.036	0.039	0.205	0.010	0.246

示,分析各试验点花椒部位总铅(Pb)的积累特性。

分析表 3 和图 2 各试验地花椒样品总铅含量数据发现:各基地试验点中花椒果皮的总铅含量显著

高于部位样品总铅量,各试验点树枝和树叶样品中的总铅含量差异不显著,各试验点树皮的总铅含量均较低。

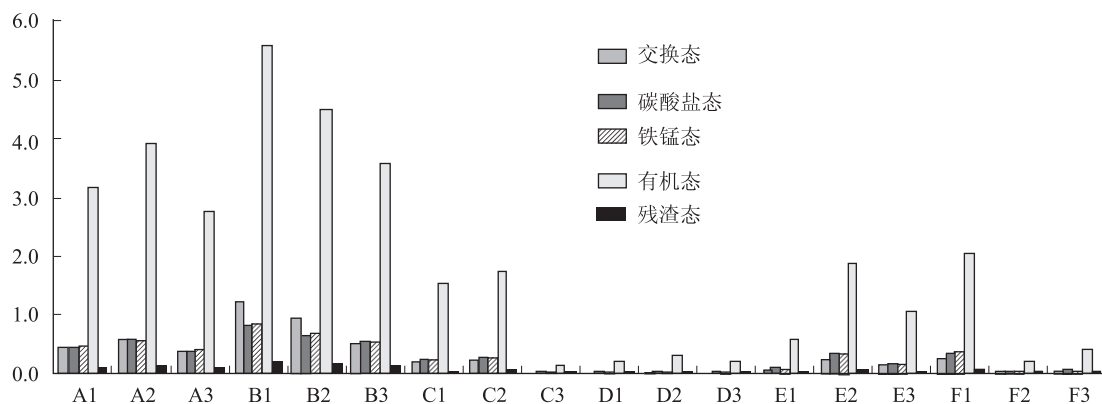


图 1 各试验点花椒部位中 5 种铅化学形态分析图

Fig. 1. The analysis chart of five Pb chemical forms in experimental points' Chinese prickly ash tissue

表3 各试验点花椒部位总铅(Pb)含量( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )分析

Tab. 3 The total lead contents analysis of main organs in experimental point' Chinese prickly ash

试验点	总铅	树皮	树枝	树叶	果皮
A1		0.039	0.781	1.013	1.317
A2		0.073	0.966	1.249	1.624
A3		0.037	0.709	0.820	1.196
B1		0.141	1.377	1.775	2.309
B2		0.118	1.106	1.428	1.857
B3		0.064	0.891	1.153	1.499
C1		0.020	0.507	0.534	0.694
C2		0.019	0.488	0.638	0.829
C3		0.023	0.064	0.047	0.073
D1		0.041	0.076	0.053	0.094
D2		0.024	0.114	0.092	0.157
D3		0.025	0.072	0.053	0.104
E1		0.020	0.180	0.205	0.317
E2		0.041	0.578	0.653	0.978
E3		0.021	0.307	0.406	0.527
F1		0.023	0.601	0.783	1.017
F2		0.028	0.090	0.040	0.116
F3		0.040	0.138	0.100	0.246

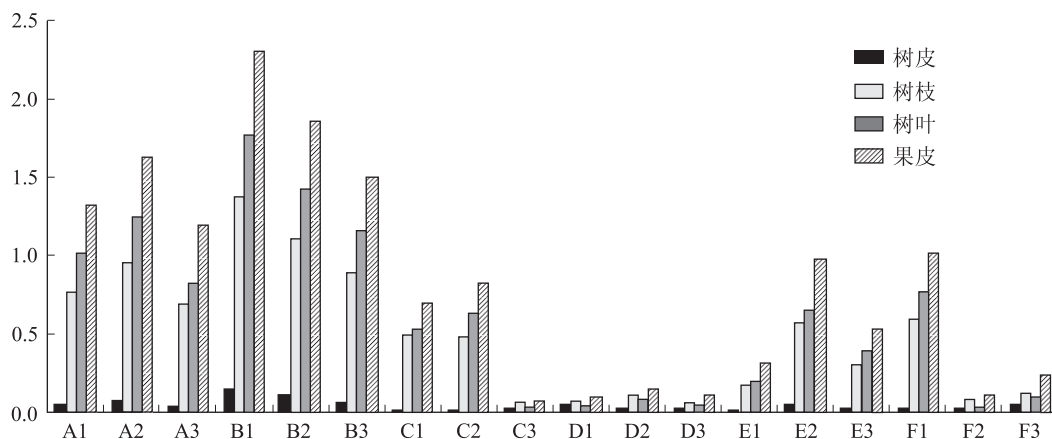


图2 各试验点花椒不同部位含铅量比较

Fig. 2 The comparison of Pb contents of different parts in experimental points' Chinese prickly ash

表4 各试验点花椒果皮中铅的内梅罗污染指数评价

Tab. 4 The Nemerow Pollution Index assessment of Pb in experimental points' Chinese prickly ash peels

试验点	含量检测 ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	Si 限 量值	单项污染 指数(Pi)	污染等级
A1	1.317	1.86	0.71	尚清洁(警戒线)
A2	1.624	1.86	0.87	尚清洁(警戒线)
A3	1.196	1.86	0.64	清洁(安全)
B1	2.309	1.86	1.24	轻度污染
B2	1.857	1.86	1.00	尚清洁(警戒线)
B3	1.499	1.86	0.81	尚清洁(警戒线)
C1	0.694	1.86	0.37	清洁(安全)
C2	0.829	1.86	0.45	清洁(安全)
C3	0.073	1.86	0.04	清洁(安全)
D1	0.094	1.86	0.05	清洁(安全)
D2	0.157	1.86	0.08	清洁(安全)
D3	0.104	1.86	0.06	清洁(安全)
E1	0.317	1.86	0.17	清洁(安全)
E2	0.978	1.86	0.53	清洁(安全)
E3	0.527	1.86	0.28	清洁(安全)
F1	1.017	1.86	0.55	清洁(安全)
F2	0.116	1.86	0.06	清洁(安全)
F3	0.246	1.86	0.13	清洁(安全)

整体看来,果皮中的总铅含量比较分析中,B1显著高于B2显著高于A2、B3、A1和A3显著高于E2、F1、C2、C1等其他试验点;树枝和树叶的总铅含量地域趋势与果皮相似,B区域和A区域显著高于其他区域;树皮的总铅含量地域之间的差异不明显,这可能与花椒树龄均不大有一定的关系。

### 2.3 花椒果皮的铅(Pb)污染评估分析

根据《花椒》(GB/T 30391-2013)标准,将本项目花椒果皮(干品)铅的Si限量标准值取 $1.86\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [19],利用内梅罗指数评价方法中的单因子污染指数公式,计算出各试验点花椒果皮样品的铅的污染情况,当 $P\leq 1$ 时,表示花椒果皮未受污染;当 $P>1$ 时,表示花椒果皮受到污染,且其值越大则污染越严重。将各试验点花椒果皮中铅的内梅罗污染指数评价结果如表4所示。

从表4可以看出,花椒主产地18个试验点中,花椒果皮可食用部分的铅污染情况如下:内梅罗污染指数P值等级显示,安全的有13个基地,警戒线的有4个基地(A1、A2、B2、B3),轻度污染有1个基地(B1)。但从整体情况来看,花椒果实仍然需要严格抽样监测,且有一定的超标风险。

### 2.4 各供试地土壤主要指标与花椒果皮铅含量的关系分析

根据前期《四川主要花椒产地土壤铅的化学形态分析及生物有效性评价》中的土壤分析,结合花椒可食用部分果皮的铅含量情况,进行各供试地土壤主要指标与花椒果皮铅含量的关系分析。图3为各供试地土壤主要指标(生物有效性K值和土壤总铅含量)与花椒果皮铅含量的关系分析图,图3左为土壤生物有效性K值与花椒果皮总铅含量的关系,能明显看出土壤生物有效性K值越高,花椒果

皮中铅的富集风险越大,花椒果皮的总铅含量也较高,两者的线性相关系数为 0.843;图 3 右为土壤总铅含量与花椒果皮总铅含量的关系,可以看出,土壤

总铅含量的高低与花椒果皮总铅含量的高低无显著对应关系。

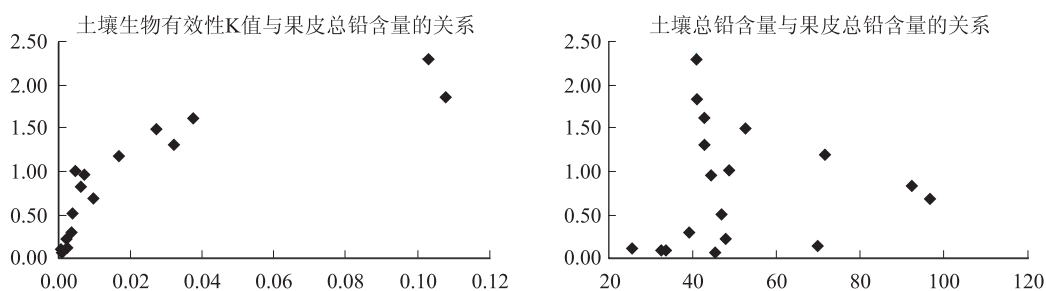


图 3 各样地土壤主要指标与花椒果皮铅含量的关系分析图

Fig. 3 The analysis chart of relationship between main index of sample soils and Chinese prickly ash peels

## 2.5 花椒果皮关于铅(Pb)食用健康风险评估

根据每日可能摄入量 (Estimated daily intake,  $EDI = C_v \times W_f$ ) 和 USEPA (2009) 提供的目标风险系数 (Target hazard quotient,  $THQ = EDI / (RfD_w \times B_w)$ ) 的计算公式,计算出表征花椒可食用部分中重金属铅含量可能带来健康风险的一个系数,如果这个系数大于 1.0,则表示可能带来明显的不利于健康的效应。其中, $C_v$  (mg/kg,FW) 为花椒可食用部分中重金属浓度; $W_f$  为该地区花椒的每日消费量 (kg),根据有关资料和《2015 年我国花椒研究现状和前景》介绍,中国约有五分之一的人非常喜爱花椒,全国可按照年人均消费 300 g 计算,据统计重庆更是花椒的高量消费区域,平均每家每年消费花椒 2 kg,且中国调味品工业协会预计花椒的消费每年将以 5% ~ 10% 的速度增加,计算出花椒的日人均消费量在 0.9 g ~ 2.0 g,取最大值 2.0 g · d<sup>-1</sup> 作为成年人的  $W_f$  值; $RfD$  (oral reference dose) 是参考剂量,铅 (Pb) 的  $RfD$  值为 0.004 mg · kg<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup> (FAO/WHO

1993);  $B_w$  为体重,在中国,成年人的平均体重为 63.9 kg (Ge et al 1996; Wang et al 2005)。计算出表征花椒可食用部分中重金属铅含量可能带来健康风险结果,图 4 为各试验点花椒果皮中铅的 THQ 健康风险评估图(粗黑线代表健康风险临界值 1.0)。

分析各试验点花椒中铅的健康风险评估(见图 4),结合其内梅罗污染指数评价(见表 4),参照中国现行标准,尽管部分基地试验点花椒果皮样品中铅的内梅罗污染评价处于警戒线范围内,甚至有轻度污染的超标情况,而且铅有时在很低的浓度就对人体健康产生极大危害 (Mushtakova et al 2005; Ikeda et al 2000),但结合我国居民花椒的消费量推算出 EDI,并分析出四川主产区花椒中可食用部分铅 (Pb) 的目标风险系数 (Target hazard quotient, THQ),结果显示,成人关于花椒中铅 (Pb) 的目标风险系数 THQ 都远低于 1.0,说明花椒可食用部分中重金属铅含量对我国消费者的健康暂时是风险极低的。

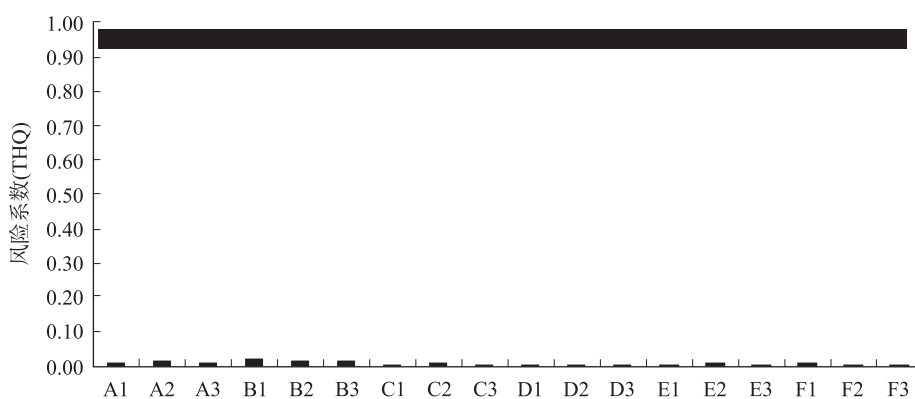


图 4 各试验点花椒果皮中铅的健康风险评估分析

Fig. 4 The health risk assessment analysis of Chinese prickly ash peels in experimental points

### 3 讨论

(1) 花椒树皮、树枝、树叶、果实对土壤中的铅均有一定的富集能力,各部位有机态铅含量均显著高于其他 4 种形态,其他 4 种形态铅含量均有少量分布且所占的比例较少。

(2) 各基地试验点中花椒果皮的总铅含量显著高于其他部位样品总铅量,各试验点树枝和树叶样品中的总铅含量差异不显著,各试验点树皮的总铅含量均较低。果皮中的总铅含量比较,B1 显著高于 B2 显著高于 A2、B3、A1 和 A3 显著高于 E2、F1、C2、C1 等其他试验点;树枝和树叶的总铅含量地域趋势与果皮相似;树皮的总铅含量地域之间的差异不明显,这可能与花椒树龄均不大有一定的关系。

(3) 花椒主产地 18 个试验点中,花椒果皮可食用部分的铅污染情况如下:内梅罗污染指数 P 值等级显示,安全的有 13 个基地,警戒限的有 4 个基地(A1、A2、B2、B3),轻度污染有 1 个基地(B1)。但从整体情况来看,花椒果实仍然需要严格抽样监测,且有一定的超标风险。

(4) 土壤生物有效性 K 值越高,花椒果皮中铅的富集风险越大,花椒果皮的总铅含量也较高;土壤总铅含量的高低与花椒果皮总铅含量的高低无显著对应关系。

(5) 参照中国现行标准,尽管部分基地试验点花椒果皮样品中铅的内梅罗污染评价处于警戒线范围内,甚至有轻度污染的超标情况,但成人关于花椒中铅(Pb)的目标风险系数 THQ 都远低于 1.0,说明花椒可食用部分中重金属铅含量对我国消费者的健康暂时是风险极低的。然而,需要说明的是,本分析仅仅是从理论上评估 Pb 在花椒可食用部分富集可能带来的健康风险,且是建立在特定假设前提下(仅食用花椒,没有其他食物 Pb 的积累)。因此,评估仅为花椒产业提供一定的理论参考。

#### 参考文献:

[1] 中国药典委员会. 中国药典(2005 年版一部)[M]. 北京:化学工业出版社.

- [2] 黄成就. 中国植物志(第二分册)[M]. 北京:科学出版社,1997,43:8.
- [3] 聂霄艳. 花椒提取物对玉米象和赤拟谷盗的控制作用研究[D]. 西南大学硕士学位论文,2007.
- [4] Impellitteri C A, Saxe J K, Cochran M, et al. Predicting the bio-availability of copper and zinc in soils; Modeling the partitioning of potential bioavailable copper and zinc from solid to soil solution[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(06): 1380 ~ 1386.
- [5] Fernandez A J, Temero M, Barragan F J, et al. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation[J]. *Chemosphere - Global Change Science*, 2000(02): 123 ~ 136.
- [6] Sastre J, Hernandez E, Rodriguez R, et al. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 32(09): 261 ~ 281.
- [7] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal Chem*, 1979, 51(7): 844 ~ 851.
- [8] 石元值, 康孟利, 马立锋, 等. 茶园土壤中铅形态的连续浸提测定方法研究[J]. *茶叶科学*, 2005, 25(1): 276 ~ 282.
- [9] NY/T 395 - 2012 农田土壤环境质量监测技术规范[S]. 北京: 中国农业出版社, 2012.
- [10] GB/T 5009.12 - 2010 食品中铅的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [11] 付卓锐, 罗雅川, 黄伊嘉, 等. 攀西核桃中 Cd 累积特性及其残留量检测与风险评估[J]. *四川林业科技*, 2016, 37(3): 31 ~ 38.
- [12] 丁立忠, 尚素微, 柴振林. 浙江省山核桃中重金属含量及质量安全评价[J]. *江西农业学报*, 2011, 23(8): 151 ~ 152.
- [13] 熊春晖. 芋和茭白重金属累积特性及主产区残留量检测与风险评估[D]. 华中农业大学, 2013.
- [14] 吴慧梅, 李非里, 牟华倩, 等. 两步连续提取法测定植物中重金属的形态[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(7): 133 ~ 137.
- [15] 许嘉琳, 鲍子平, 杨居荣, 等. 农作物体内铅、镉、铜的化学形态研究[J]. *应用生态学报*, 1991, 2(3): 244 ~ 248.
- [16] 杨居荣, 贺建群, 张国祥, 等. 农作物对 Cd 毒害的耐性机理探讨[J]. *应用生态学报*, 1995, 6(1): 87 ~ 91.
- [17] 徐劫, 于明革, 陈英旭, 等. 铅在茶树体内的分布及化学形态特征[J]. *应用生态学报*, 2011, 22(4): 891 ~ 896.
- [18] 毕君, 高红真. 几种花椒属植物果实表皮的超微结构特征[J]. *林业实用技术*, 2012(11): 22 ~ 24.
- [19] GB/T 30391 - 2013 花椒[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.