

几种镉快速测定方法在稻谷样品测定中的应用研究

骆倩,赵美凤,宁晖,杜京霖,杜文凯,应美蓉,高梦莎

(浙江省粮油产品质量检验中心,浙江 杭州 310012)

摘要:选用X射线荧光光谱法(1和2)、快速提取法和阳极溶出伏安法3种镉快速测定方法和GB/T 5009.15—2003《镉标准测定方法》,测定58个稻谷样品中的镉含量,通过对标准测定方法与快速测定方法测定结果进行比较,结果表明:3种快速测定方法测定结果定性判定正确率在79.3%~87.9%,检测结果在0.16~0.24 mg/kg范围内,定性判定正确率在52.4%~79.2%,检测结果在<0.16 mg/kg或>0.24 mg/kg范围内,定性判定正确率在90.5%~94.6%;定量判定符合率在48.3%~65.5%,检测结果在≤0.2 mg/kg范围内,定量判定符合率在28.6%~85.0%,检测结果在>0.2 mg/kg范围内,定量判定符合率在52.6%~78.3%;4个回归方程分别为 $Y=1.0415X-0.0131$ 、 $Y=0.7383X+0.0263$ 、 $Y=0.9828X+0.0342$ 和 $Y=1.0697X-0.0004$, R^2 分别为0.8138、0.6426、0.8211和0.8237。

关键词:镉;快速测定;稻谷样品;应用研究

中图分类号:R 115 文献标识码:A 文章编号:1007-7561(2015)06-0080-04

Study on the application of rapid determinations of cadmium in paddy

LUO Qian, ZHAO Mei-feng, NING Hui, DU Jing-lin, DU Wen-kai, YING Mei-rong, GAO Meng-sha
(Zhejiang Grain and Oil Product Quality Inspection Center, Hangzhou Zhejiang 310012)

Abstract: Cadmium content in paddy was determined by three rapid methods, including X-ray fluorescence spectrometry, rapid extraction method and anodic stripping voltammetry, and GB/T 5009.15-2003 standard determination method of cadmium, the samples included 58 species of paddy. The result obtained by standard determination method was compared with that by three rapid methods. The qualitative result showed that the accuracy of the three methods reached 79.3%~87.9%. For the testing result which was in the range of 0.16 mg/kg~0.24 mg/kg, its accuracy was between 52.4%~79.2%, otherwise, the accuracy was between 90.5%~94.6%. Whereas, the coincidence rate of quantitative result was 48.3%~65.5%. For the testing result which was lower than or equal to 0.2 mg/kg (≤ 0.2 mg/kg), its coincidence rate was between 28.6%~85.0%, otherwise, the coincidence rate was between 52.6%~78.3%. Four regression equations were obtained respectively: $Y=1.0415X-0.0131$ ($R^2=0.8138$), $Y=0.7383X+0.0263$ ($R^2=0.6426$), $Y=0.9828X+0.0342$ ($R^2=0.8211$) and $Y=1.0697X-0.0004$ ($R^2=0.8237$), with R^2 were 0.8138, 0.6426, 0.8211 and 0.8237, respectively.

Key words: cadmium; rapid determination; paddy sample; application

水稻是我国的主要粮食作物,全国水稻播种面积约占粮食总面积的四分之一以上,而稻谷产量却占粮食总产量的三分之一。稻米是我国人民的主要

食粮,全国三分之二的人口以稻米为主粮。近年来,稻米中的重金属镉污染超标事件时有发生,稻谷中的镉等重金属残留量已被列入国家食品污染物及有害因素监测计划。进入人体和温血动物的镉,主要累积在肝、肾、胰腺、甲状腺和骨骼中,使肾脏器官等

收稿日期:2015-07-15

作者简介:骆倩,1958年出生,女,高级工程师。

发生病变,并影响人的正常活动,造成贫血、高血压、神经痛、骨质疏松、肾炎和分泌失调等病症,因而稻谷中的镉含量需要严格控制。国际和世界各国对稻谷中的镉含量均有严格的限制,我国 2012 年发布稻的食品安全限量标准值为 0.2 mg/kg^[2],国际食品法典委员会和日本等标准为 0.4 mg/kg。加强收购稻谷中镉含量的快速检测工作,能有效防止镉污染稻谷流入口粮市场,确保食品安全。

目前稻谷中重金属镉快速测定方法主要有琼脂悬浮液直接进样原子吸收法、固体进样原子荧光法、快速石墨炉原子吸收法^[3]、X 射线荧光光谱法、快速提取铅镉专用检测仪法(本文中简称:快速提取法)和阳极溶出伏安法等。本实验选用 X 射线荧光光谱法、快速提取法和阳极溶出伏安法 3 种快速检测方法,并把快速检测方法结果与 GB/T 5009.15—2003 国标法结果进行比较,以了解定性判定准确率,定量判定符合率及趋势,以便更好地用于粮食收购实践。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

库存稻谷样品、萃取剂、镉标准品、硝酸、盐酸、高氯酸和磷酸二氢铵。

1.2 主要设备与仪器

1.2.1 通用仪器设备:ICE 3500 原子吸收分光光度计;MARS6 微波消解仪;JLG-Ⅱ型砷谷机;3100 粉碎机。

1.2.2 快速测定方法仪器设备:铅镉专用检测仪;X 射线荧光测定仪(2 台不同品牌)和便携式重金属速测仪。

1.3 试验方法

1.3.1 试验样品制备

选取 100 g 净稻谷样品经砷谷机全部脱壳制成糙米,糙米经粉碎机粉碎,全部通过 0.8 mm 的筛,充分混合均匀后作为试验样品。

1.3.2 标准测定方法

微波消解原子吸收石墨炉法:按照 GB/T 5009.15 方法,先将试验样品经微波消解,定容后用石墨炉原子吸收光谱法测定样品中镉含量。

1.3.3 快速测定方法

1.3.3.1 X 射线荧光光谱法:试验样品装入样品杯,用 2 个不同品牌 X 射线荧光测定仪直接测定样品中镉含量。

1.3.3.2 快速提取法:试验样品加稀酸振荡提取 3 min,提取液加磷酸二氢铵溶液,混匀离心 3 min,取

上清液直接用铅镉专用检测仪测定样品中镉含量。

1.3.3.3 阳极溶出伏安法:试验样品加萃取剂混匀 3 min,离心 3 min,取上清液直接用便携式重金属速测仪测定样品中镉含量。

1.4 判定方法

1.4.1 定性判定方法:以镉含量 0.20 mg/kg 为标准,标准测定方法与快速测定方法测定结果均为≤0.20 mg/kg,判定为阴性;测定结果均为>0.20 mg/kg,判定为阳性;否则判定为假阳性或假阴性。

1.4.2 定量判定方法:标准测定方法与快速测定方法测定结果比较,精密度在国标规定的 20% 范围内为符合,否则为不符合。

2 结果与分析

2.1 标准方法测定的镉含量

用标准方法测定 58 份稻谷样品的镉含量的结果如表 1。镉含量范围为 0.09~0.61 mg/kg,其中镉含量≤0.15 mg/kg 的样品有 12 份,镉含量 0.15~0.20 mg/kg 的样品有 20 份,镉含量 0.20~0.25 mg/kg 的样品有 13 份,镉含量 0.25~0.30 mg/kg 的样品有 6 份,镉含量 0.30~0.35 mg/kg 的样品有 3 份,镉含量 0.35~0.40 mg/kg 的样品有 3 份,镉含量>0.40 mg/kg 的样品有 1 份。

表 1 58 份稻谷样品标准测定方法测定的镉含量 mg/kg

序号	测定结果	序号	测定结果	序号	测定结果	序号	测定结果	序号	测定结果
1	0.09	13	0.16	25	0.20	37	0.24	49	0.28
2	0.09	14	0.16	26	0.20	38	0.24	50	0.28
3	0.11	15	0.17	27	0.20	39	0.25	51	0.30
4	0.12	16	0.18	28	0.20	40	0.25	52	0.34
5	0.12	17	0.18	29	0.20	41	0.25	53	0.34
6	0.13	18	0.18	30	0.20	42	0.25	54	0.34
7	0.13	19	0.18	31	0.20	43	0.25	55	0.36
8	0.13	20	0.19	32	0.20	44	0.25	56	0.38
9	0.14	21	0.19	33	0.21	45	0.25	57	0.40
10	0.14	22	0.19	34	0.22	46	0.26	58	0.61
11	0.15	23	0.19	35	0.22	47	0.26		
12	0.15	24	0.19	36	0.23	48	0.27		

2.2 标准方法与快速方法测定结果比较

58 份稻谷样品的镉含量微波消解原子吸收石墨炉法标准测定方法与快速测定方法测定结果趋势比较如图 1 所示。与标准测定方法比较,X 射线荧光光谱法 1 和阳极溶出伏安法的测定结果,在标准测定方法结果中上下波动;X 射线荧光光谱法 2 的测定结果,大部分低于标准测定方法结果;快速提取法的测定结果,大部分高于标准测定方法结果。

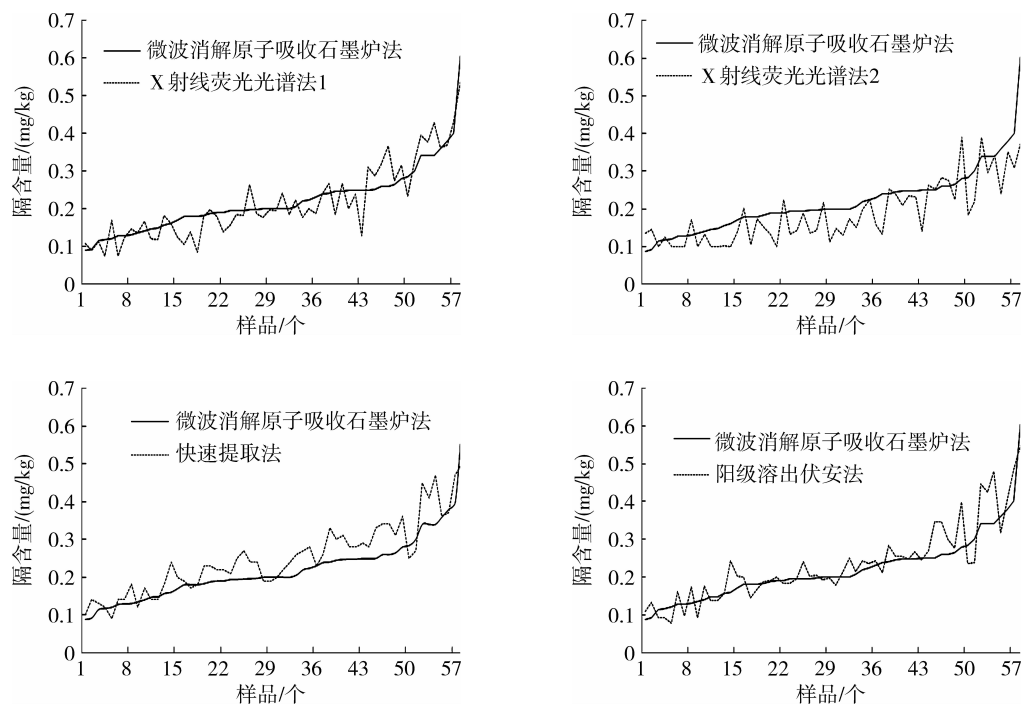


图 1 标准方法与快速方法结果比较

2.3 标准方法与快速方法测定结果定性判定比较

58 份稻谷样品的镉含量标准测定方法与快速测定方法测定结果定性判定比较如表 2 所示。各种快速测定方法测定结果定性判定正确率,除 X 射线荧光光谱法 2 法为 79.3%,其余均达到 80% 以上。快速检测结果与国家标准限量值 0.2 mg/kg 比较,在国家标准检测方法规定精密度范围内数据(0.16

~0.24 mg/kg),判定正确率均达到 50% 以上,高的接近 80%;在国家标准检测方法规定精密度范围外数据(≤ 0.16 mg/kg 或 ≥ 0.24 mg/kg),判定正确率均达到 90% 以上。X 射线荧光光谱法测定,假阴性样品和假阳性样品均有,并以假阴性样品居多;快速提取法和阳极溶出伏安法测定,均为假阳性样品。

表 2 标准方法与快速方法测定结果定性判定比较

项目	X 射线荧光光谱法 1 /(mg/kg)			X 射线荧光光谱法 2 /(mg/kg)			快速提取法 /(mg/kg)			阳极溶出伏安法 /(mg/kg)		
	全部	≥ 0.16 ≤ 0.24	< 0.16 > 0.24	全部	≥ 0.16 ≤ 0.24	< 0.16 > 0.24	全部	≥ 0.16 ≤ 0.24	< 0.16 > 0.24	全部	≥ 0.16 ≤ 0.24	< 0.16 > 0.24
阴性样品数/个	30	14	16	29	4	25	20	10	10	24	12	12
假阴性样品数/个	5	4	1	6	2	4	0	0	0	0	0	0
阳性样品数/个	21	5	16	20	7	13	26	1	25	26	5	21
假阳性样品数/个	2	1	1	3	3	0	12	10	2	8	6	2
合计/个	58	24	34	58	16	42	58	21	37	58	23	35
判定正确率/%	87.9	79.2	94.1	84.5	68.8	90.5	79.3	52.4	94.6	86.2	73.9	94.3
假阴性率/%	8.6	16.7	2.9	10.3	12.5	9.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
假阳性率/%	3.4	4.2	2.9	5.2	18.8	0.0	20.7	47.6	5.4	13.8	26.1	5.7

2.4 标准方法与快速方法测定结果定量判定比较

58 份稻谷样品的镉含量标准测定方法与快速测定方法测定结果定量判定比较如表 3 所示。各种快速测定方法测定结果定量判定符合率,除 X 射线荧光光谱法 2 为 48.3%,接近 50% 外,其余均达到

60% 以上。以镉限量标准值 0.2mg/kg 为取值范围,除快速提取法外,检测结果在 > 0.2 mg/kg 范围内的符合率均在 70% 以上,高于检测结果在 ≤ 0.2 mg/kg 范围内的符合率。

表 3 标准测定方法与快速测定方法测定结果定量判定比较表

项目	X 射线荧光光谱法 1 /(mg/kg)			X 射线荧光光谱法 2 /(mg/kg)			快速提取法 /(mg/kg)			阳极溶出伏安法 /(mg/kg)		
取值范围	全部	≤0.2	>0.2	全部	≤0.2	>0.2	全部	≤0.2	>0.2	全部	≤0.2	>0.2
在国标方法允许精密度范围内样品数/个	38	20	18	28	10	18	37	17	20	37	13	24
在国标方法允许精密密度范围外样品数/个	20	15	5	30	25	5	21	3	18	21	11	10
合计/个	58	35	23	58	35	23	58	20	38	58	24	34
符合率/%	65.5	57.1	78.3	48.3	28.6	78.3	63.8	85.0	52.6	63.8	54.2	70.6

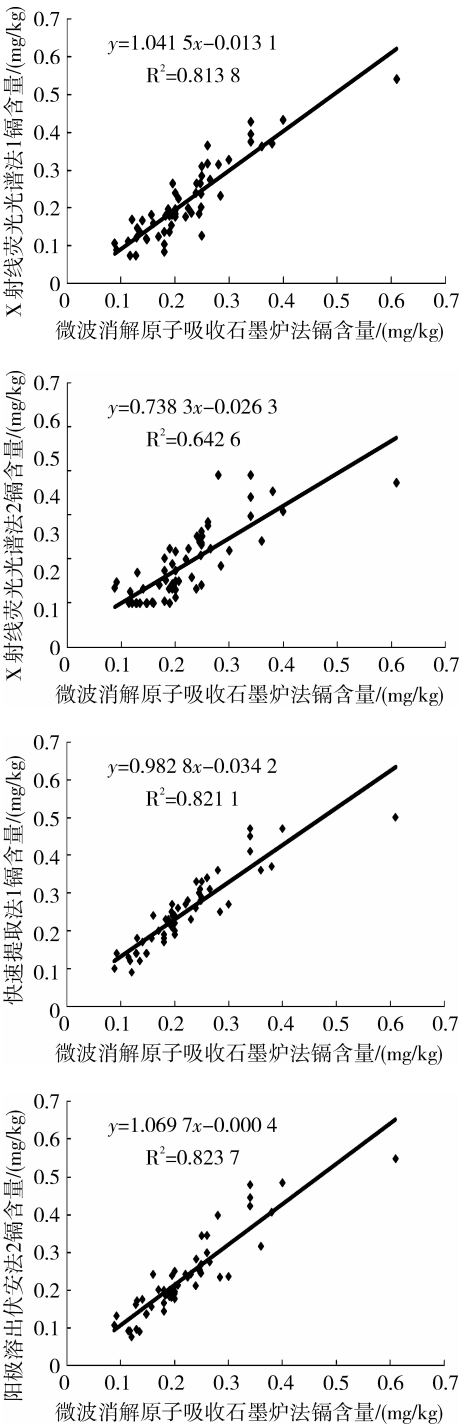


图 2 标准测定方法与快速测定方法测定结果趋势图

2.5 标准方法与快速方法测定的四归方程

58 份稻谷样品的镉含量标准测定方法与快速测定方法测定结果趋势如图 2 所示。各种快速测定方法测定结果与标准方法测定结果的回归方程分别为 $Y = 1.0415X - 0.0131$ 、 $Y = 0.7383X + 0.0263$ 、 $Y = 0.9828X + 0.0342$ 和 $Y = 1.0697X - 0.0004$ ， R^2 值分别为 0.8138、0.6426、0.8211 和 0.8237。

3 结论

从 3 种快速测定方法测定结果定性判定正确率在 79.3% ~ 87.9% 看,能作为快速检测稻谷中镉含量有效的初筛方法,特别是检测结果在 <0.16 mg/kg 或 >0.24 mg/kg 范围,定性判定正确率已达到 90.5% ~ 94.6%。

从 3 种快速测定方法测定结果定量判定符合率在 48.3% ~ 65.5% 看,稻谷中镉含量快速检测结果有较高的参考价值,特别是在检测结果在 >0.2 mg/kg 时,X 射线荧光光谱法和阳极溶出伏安法的定量判定符合率 70.6% ~ 78.3%。

X 射线荧光光谱法样品前处理简单,粉状样品直接进样,仪器操作简单,测试速度快,测定结果定性判定正确率在 84.5% ~ 87.9%,定量判定符合率在 48.3% ~ 65.5%,适合在粮食收购现场使用。快速提取法和阳极溶出伏安法样品前处理需用稀酸萃取,测定结果定性判定正确率在 79.3% ~ 86.2%,定量判定符合率在 63.8%,适合在粮油检测实验室使用。

参考文献:

[1] GB/T 5009.15-2003,食品中镉的测定[S].
[2] GB 2762-2012,食品安全国家标准,食品中污染物限量[S].
[3] 卓如模,彭荣飞,贺小平.快速石墨炉原子吸收法测定大米中的镉[J].中国卫生检验杂志,2006,16(1):68,105.
[4] 唐英,甘云娟,郭春媚,等.原子吸收法测定大米中的镉不同消化方式的比较[J].热带农业工程,2010,34(1):42-44.
[5] 柯炯,邓金兰,李海丽.微波消解-石墨炉 AAS 法测定大米中镉含量[J].价值工程,2014(11):318-319.
[6] 李沛青,轩春江,李燕.微波消解-石墨炉原子吸收分光光度法测定粮食中镉含量[J].粮食与油脂,2008(9):45-46.