

X 射线荧光光谱法测定稻谷中镉、铅和无机砷

骆倩,张谷平,赵美凤,宁晖,房芳,杜文凯,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3种型号X射线荧光光谱仪,测定稻谷样品中的镉、铅和总砷含量,并分别与GB/T 5009.15—2003 镉、GB/T 5009.12—2003 铅和GB/T 5009.11—2003 无机砷标准方法测定结果进行比较。67个稻谷样品镉测定结果比较表明,两者的相关系数分别为0.971 1、0.850 9和0.972 9,均呈极显著相关,回归方程分别为 $Y=0.849\ 5X+0.062\ 1$ 、 $Y=0.619\ 7X+0.049\ 3$ 和 $Y=0.872X+0.006\ 4$;定性判定正确率为65.7%~91.0%,检测结果在0.16 mg/kg $\leq$ 0 $\leq$ 0.24 mg/kg范围内,定性判定正确率在38.1%~81.0%,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78.3%~95.7%;定量判定符合率在19.4%~44.8%,检测结果在 ≤ 0.2 mg/kg范围内,定量判定符合率在17.6%~37.3%,检测结果在 >0.2 mg/kg范围内,定量判定符合率在25.0%~68.8%。通过对33个稻谷样品测定铅的结果和对60个稻谷样品测定总砷与无机砷的结果比较,测定结果之间不存在相关性。

关键词:镉、铅、总砷和无机砷;快速测定;稻谷样品;应用研究

中图分类号:TS 207.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)04-0064-07

Determination of cadmium, lead and inorganic arsenic in rice by X-ray fluorescence spectrometer

LUO Qian, ZHANG Gu-ping, ZHAO Mei-feng, NING Hui, FANG Fang, DU Wen-kai, GAO Meng-sha
(Zhejiang Grain and Oil Product Quality Inspection Center, Hangzhou Zhejiang 310012)

Abstract: The contents of cadmium, lead and total arsenic in rice were determined by three types of X-ray fluorescence spectrometer and were compared with determination of cadmium by national standard GB/T 5009.15-2003, determination of lead by national standard GB/T 5009.12-2003 and determination of inorganic arsenic by national standard GB/T 5009.11-2003. The results of 67 samples showed that three regression equations were $Y=0.849\ 5X+0.062\ 1$, $Y=0.619\ 7X+0.049\ 3$ and $Y=0.872X+0.006\ 4$, with correlation coefficient 0.971 1, 0.850 9 and 0.972 9, respectively, which showed a very significant correlation. The qualitative judgment correct rate reached 65.7%~91.0%. For the testing result which was in the range of 0.16 mg/kg~0.24 mg/kg, the qualitative judgment correct rate was 38.1%~81.0%, out of the range the qualitative judgment correct rate was 78.3%~95.7%. The quantitative judgment coincidence rate reached 19.4%~44.8%. For testing result which was lower than or equal to 0.2 mg/kg (≤ 0.2 mg/kg), its coincidence rate was 17.6%~37.3%, otherwise, the coincidence rate was 25.0%~68.8%.

Key words: cadmium; lead; total arsenic and inorganic arsenic; rapid determination; rice sample; application

我国水稻种植面积4.55亿亩左右,居世界第二位,总产量2.04亿t,居世界第一位,占全国粮食总

产33.8%,稻谷总消费量为1.97亿t,其中食用消费1.62亿t,占82.2%^[1]。随着我国城市人口的增加,对稻米的需求在不断增加,对稻米的质量安全要求也越来越高。近年来,稻米中的重金属污染超标

收稿日期:2016-01-18

作者简介:骆倩,1958年出生,女,高级工程师。

事件时有发生,收获稻谷中的镉、铅、无机砷和汞等残留量已被列入国家食品污染物及有害因素风险监测计划。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,使肾脏器官等发生病变,并影响人的正常活动,甚至造成贫血、高血压、神经痛、骨质疏松、肾炎和分泌失调等病症;铅进入机体后,少部分会随着身体代谢排出体外,大量则会在体内沉积将对神经、造血、消化、肾脏、心血管和内分泌等多个系统造成危害;无机砷是致癌物质,可引致癌症、皮肤病、心血管系统疾病、神经系统中毒和糖尿病。因而稻谷中的镉、铅和无机砷含量需要严格控制。国际和世界各国对稻谷中的镉、铅和无机砷含量均有严格的限制,我国2012年发布的食品安全标准中,镉、铅和无机砷的限量标准值均为0.2 mg/kg^[2],国际食品法典委员会镉和无机砷的限量值分别为0.4 mg/kg和0.2 mg/kg。加强收购稻谷中重金属的快速检测工作,能有效防止重金属污染稻谷流入口粮市场,确保食品质量安全。

目前稻谷中重金属快速测定方法主要有悬浮液直接进样原子吸收法(镉和铅等)、固体进样原子荧光法(镉和汞)、X射线荧光光谱法(镉、铅和总砷等)、快速石墨炉原子吸收法(镉)^[13-15]、快速提取铅镉专用检测仪法(镉和铅)和阳极溶出伏安法(镉)等。本实验选用X射线荧光光谱法测定稻谷中的镉、铅和总砷,采用3种不同型号的X射线荧光光谱仪进行检测,并把X射线荧光光谱法结果与标准测定方法结果^[3-12]进行比较,以了解标准检测方法与X射线荧光光谱法测定结果的相关性,定性判定准确率以及定量判定符合率,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

稻谷样品、镉、铅和无机砷标准品、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:美国热电公司;AFS930 原子荧光分光光度计:北京吉天公司;MARS6 微波消解仪:美国 CEM 公司;JLG-Ⅱ型砻谷机:成都施特威公司;3100 型粉碎机:波通公司。

1.1.2 快速测定方法仪器设备 X 射线荧光光谱仪:4 种不同型号(NX100F、EDX3200S PLUS C、UX-820 和 UX-820S PLUS)的 X 射线荧光光谱仪,其

中2种型号仪器为同一仪器同时能测定镉、铅和总砷(X射线镉铅砷测定仪法1和X射线镉铅砷测定仪法2),1种型号仪器能测定镉(X射线镉测定仪法),1种型号仪器为同台仪器能同时测定铅和总砷(X射线铅砷测定仪法)。

1.3 试验方法

1.3.1 试验样品制备

选取100 g净稻谷样品经砻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

1.3.2.1 镉和铅含量测定为微波消解原子吸收石墨炉法,按照GB/T 5009.15和GB/T 5009.12方法,将试验样品经微波消解,定容后分别用石墨炉原子吸收光谱法测定样品中镉和铅含量。

1.3.2.2 无机砷含量测定为氢化物原子荧光光度法,按照GB/T 5009.11方法,试验样品加盐酸在水浴锅中浸提,过滤定容后用原子荧光光度计测定样品中的无机砷含量。

1.3.3 快速测定方法

X射线荧光光谱法:试验样品装入样品杯,用4种不同型号的X射线荧光光谱仪直接测定样品中镉、铅和总砷含量。

1.4 判定方法

1.4.1 定性判定方法:分别以镉、铅和无机砷含量0.20 mg/kg为标准^[2],标准测定方法与X射线荧光光谱法测定结果均为 ≤ 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X射线荧光光谱法测定结果比较,精密度在国标规定的范围内为符合,否则为不符合。

2 结果与分析

2.1 镉测定结果

2.1.1 标准方法测定镉含量

67份稻谷样品的镉含量按标准方法测定结果如表1所示。镉含量范围为0.018~1.8 mg/kg,其中镉含量 ≤ 0.15 mg/kg的样品有31份,镉含量0.16~0.20 mg/kg的样品有20份,镉含量0.21~0.25 mg/kg的样品有2份,镉含量0.26~0.30 mg/kg的样品有4份,镉含量0.31~0.35 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 4 份。

表 1 用标准方法测定稻谷样品镉含量结果 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
1	0.018	15	0.12	29	0.15	43	0.18
2	0.047	16	0.12	30	0.15	44	0.18
3	0.052	17	0.12	31	0.15	45	0.19
4	0.059	18	0.12	32	0.16	46	0.19
5	0.073	19	0.12	33	0.16	47	0.20
6	0.078	20	0.12	34	0.16	48	0.20
7	0.085	21	0.12	35	0.16	49	0.20
8	0.087	22	0.12	36	0.16	50	0.20
9	0.092	23	0.13	37	0.16	51	0.20
10	0.097	24	0.14	38	0.16	52	0.23
11	0.098	25	0.14	39	0.16	53	0.25
12	0.100	26	0.14	40	0.16	54	0.26
13	0.110	27	0.14	41	0.17	55	0.26
14	0.110	28	0.15	42	0.17	56	0.27
						57	0.27
						58	0.31
						59	0.32
						60	0.33
						61	0.36
						62	0.36
						63	0.38
						64	0.57
						65	0.62
						66	1.20
						67	1.80

2.1.2 标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果比较

67 份稻谷样品的镉含量标准测定方法与 3 种光谱法测定结果比较如图 1 所示,与标准测定方法比较,X 射线镉铅砷测定法 1、X 射线镉铅砷测定法 2 和 X 射线镉测定法平均偏差分别为 0.058 mg/kg、0.099 mg/kg 和 0.054 mg/kg,相对平均偏差分别为 26.42%、45.18% 和 24.46%。X 射线镉铅砷测定

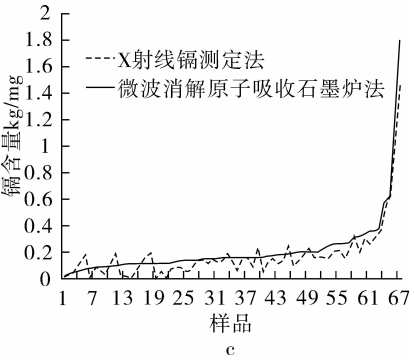
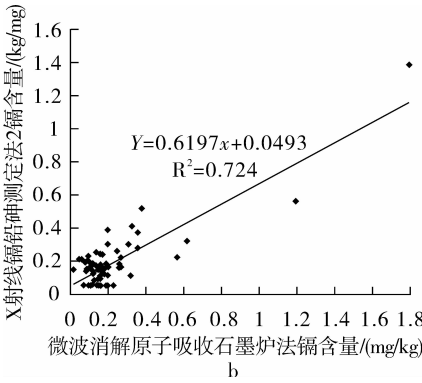
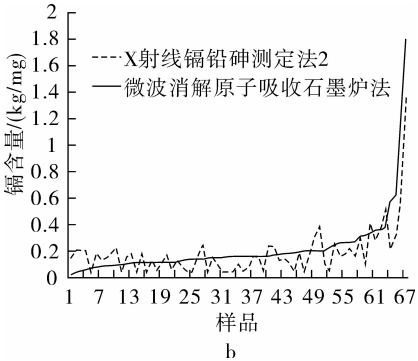
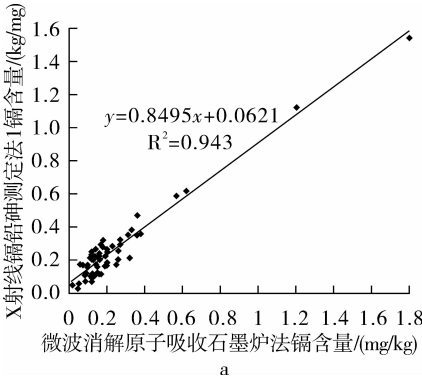
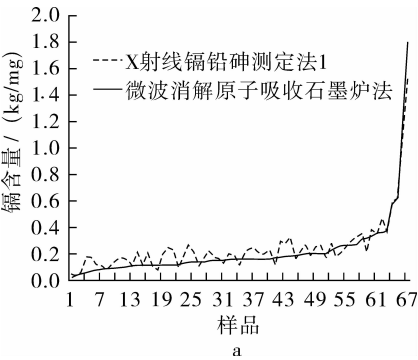


图 1 镉标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果比较
法 1 测定结果多数偏高,正偏与负偏比例为 44:23,正偏平均偏差和负偏平均偏差分别为 0.065 mg/kg 和 0.040 mg/kg;X 射线镉铅砷测定法 2 和 X 射线镉测定法测定结果多数偏低,正偏与负偏比例分别为 26:41 和 17:50,正偏平均偏差和负偏平均偏差分别为 0.084 mg/kg 和 0.109 mg/kg 及 0.038 mg/kg 和 0.059 mg/kg。

2.1.3 标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果相关性

67 份稻谷样品的镉含量标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果趋势如图 2 所示。3 种 X 射线荧光光谱法测定结果与标准方法测定结果的相关系数分别为 0.971 1、0.850 9 和 0.972 9,均呈极显著相关,回归方程分别为 $Y = 0.8495X + 0.0621$ 、 $Y = 0.6197X + 0.0493$ 和 $Y = 0.872X + 0.0064$ 。



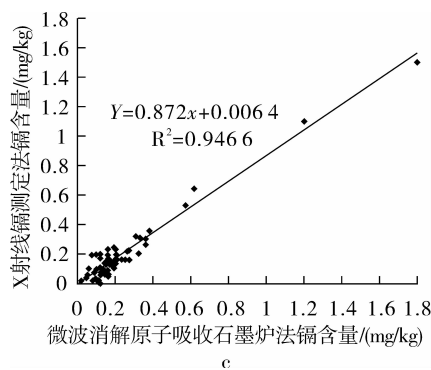


图2 镉标准测定方法与X射线荧光光谱法测定结果相关性图

2.1.4 标准测定方法与X射线荧光光谱法测定结果定性判定比较

67份稻谷样品的镉含量标准测定方法与3种X射线荧光光谱法测定结果定性判定比较如表2所示。X射线镉铅砷测定法1和X射线镉铅砷

测定法2测定结果定性判定正确率分别为65.7%和79.1%,分别低于X射线镉测定法(91.0%)27.8个百分点和13.1个百分点。以国家质量标准限量值0.2 mg/kg为基准,在国家标准检测方法规定精密度范围内(0.16~0.24 mg/kg)数据,定性判定正确率低于在国家标准检测方法规定精密度范围外(<0.16 mg/kg或>0.24 mg/kg)数据。虽然X射线镉铅砷测定法1和X射线镉测定法相关系数相差不大(分别为0.9711和0.9729),但X射线镉铅砷测定法1以假阳性样品为主,可能仪器定值偏高,所以按照国家质量标准限量值0.2 mg/kg做定性判定,判定正确率偏低;X射线镉测定法假阳性和假阴性样品一样,说明仪器定值恰当,判定正确率高。

表2 标准测定方法与X射线荧光光谱法测定结果定性判定比较

项目 取值范围	X射线镉铅砷测定法1/(mg/kg)			X射线镉铅砷测定法2/(mg/kg)			X射线镉测定法/(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
阴性样品数/个	29	7	22	42	16	26	48	17	31
假阴性样品数/个	1	0	1	5	1	4	3	1	2
阳性样品数/个	15	1	14	11	0	11	13	0	13
假阳性样品数/个	22	13	9	9	4	5	3	3	0
合计/个	67	21	46	67	21	46	67	21	46
判定正确率/%	65.7	38.1	78.3	79.1	76.2	80.4	91.0	81.0	95.7
假阴性率/%	1.5	0.0	2.2	7.5	4.8	8.7	4.5	4.8	4.3
假阳性率/%	32.8	61.9	19.6	13.4	19.0	10.9	4.5	14.3	0.0

2.1.5 标准测定方法与X射线荧光光谱法测定结果定量判定比较

67份稻谷样品的镉含量标准测定方法与X射线荧光光谱法测定结果定量判定比较如表3所示。X射线镉铅砷测定法1和X射线镉铅砷测定法2测定结果定量判定符合率分别为37.3%和19.4%,分

别低于X射线镉测定法(44.8%)16.7个百分点和56.7个百分点。以镉限量标准值0.2 mg/kg为基限,检测结果在>0.2 mg/kg范围内的符合率为68.8%、25.0%和68.8%,分别高于总的定量判定符合率84.5个百分点,28.9个百分点和53.6个百分点。

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

项目 取值范围	X射线镉铅砷 测定法1/(mg/kg)			X射线镉铅砷 测定法2/(mg/kg)			X射线镉 测定法/(mg/kg)		
	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	25	14	11	13	9	4	30	19	11
在国标方法允许精密度范围外样品数/个	42	37	5	54	42	12	37	32	5
合计/个	67	51	16	67	51	16	67	51	16
符合率/%	37.3	27.5	68.8	19.4	17.6	25.0	44.8	37.3	68.8

2.2 铅的测定结果

2.2.1 标准方法测定的铅含量

33份稻谷样品的铅含量标准测定方法测定结

果如表4所示。铅含量范围为0.0011~0.20 mg/kg,其中铅含量≤0.15 mg/kg的样品有30份,铅含量0.16~0.20 mg/kg的样品有3份,均为阴性样品。

表 4 标准方法测定稻谷样品铅含量的结果 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	0.001 1	8	0.020	15	0.038	22	0.071	29	0.13
2	0.001 3	9	0.021	16	0.039	23	0.079	30	0.13
3	0.001 6	10	0.026	17	0.046	24	0.080	31	0.17
4	0.011	11	0.029	18	0.050	25	0.092	32	0.18
5	0.016	12	0.031	19	0.054	26	0.092	33	0.20
6	0.016	13	0.036	20	0.061	27	0.11		
7	0.017	14	0.038	21	0.068	28	0.12		

2.2.2 标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果比较

33 份稻谷样品的铅含量标准测定方法与 3 种 X 射线荧光光谱法测定结果比较如图3所示,与标

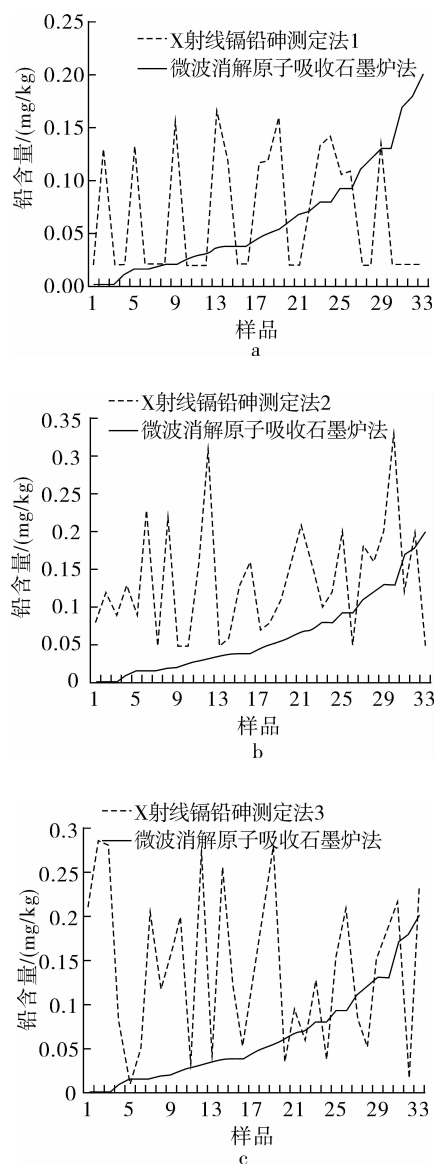


图 3 铅标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果比较图

准测定方法比较,X 射线镉铅砷测定法 1、X 射线镉铅砷测定法 2 和 X 射线铅砷测定法平均偏差分别为 0.060、0.087 和 0.099 mg/kg,相对平均偏差分别为 95.7%、138.6% 和 157.7%。测定结果在标准方法测定结果分布线上下波动,正偏与负偏比例为 1:0.83;X 射线镉铅砷测定法 2 和 X 射线铅砷测定法测定结果大多数偏高,样品正偏与负偏比例分别为 1:0.33 和 1:0.27。

2.2.3 标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果相关性

33 份稻谷样品的铅含量标准测定方法与 3 种 X 射线荧光光谱法测定结果趋势如图 4 所示,结果表明两种方法之间无相关性。

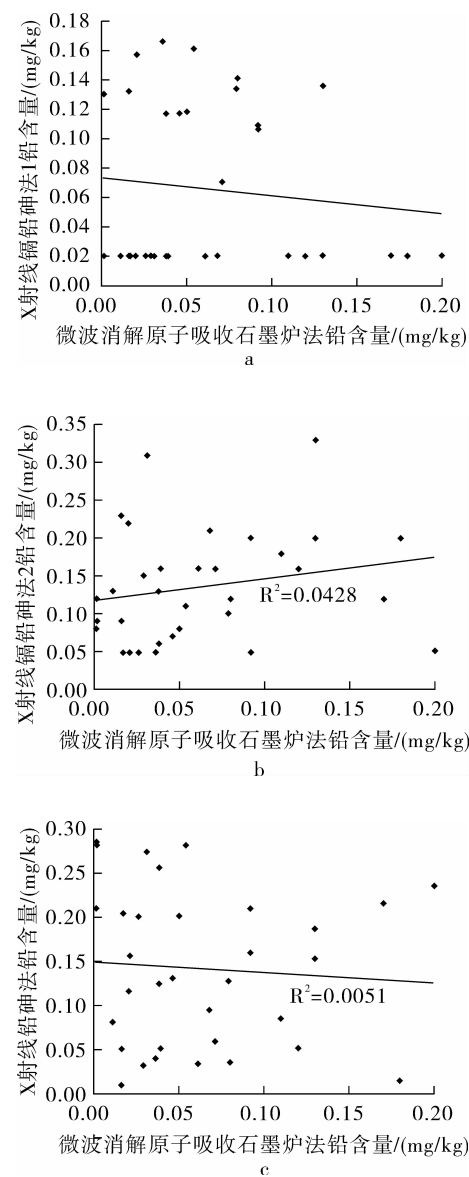


图 4 铅标准测定方法与 X 射线荧光光谱法测定结果相关性图

2.3 总砷和无机砷测定结果

2.3.1 标准方法测定的无机砷含量

60份稻谷样品的无机砷含量标准测定方法测定结果如表5所示。无机砷含量范围为0.007 1~

0.28 mg/kg,其中无机砷含量 ≤ 0.15 mg/kg的样品有32份,无机砷含量0.16~0.20 mg/kg的样品有26份,无机砷含量 > 0.20 mg/kg的样品有2份。

表5 用标准测定方法测定60份稻谷样品的无机砷含量数据表 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	0.071	13	0.11	25	0.14	37	0.16	49	0.19
2	0.079	14	0.11	26	0.14	38	0.16	50	0.19
3	0.081	15	0.11	27	0.15	39	0.16	51	0.19
4	0.087	16	0.12	28	0.15	40	0.17	52	0.19
5	0.096	17	0.12	29	0.15	41	0.17	53	0.20
6	0.096	18	0.13	30	0.15	42	0.17	54	0.20
7	0.10	19	0.13	31	0.15	43	0.17	55	0.20
8	0.10	20	0.13	32	0.15	44	0.17	56	0.20
9	0.11	21	0.13	33	0.16	45	0.18	57	0.20
10	0.11	22	0.13	34	0.16	46	0.18	58	0.20
11	0.11	23	0.14	35	0.16	47	0.18	59	0.22
12	0.11	24	0.14	36	0.16	48	0.18	60	0.28

2.3.2 标准测定方法测定无机砷与X射线荧光光谱法测定总砷结果比较及相关性

60份稻谷样品的无机砷含量标准测定方法与3种X射线荧光光谱法总砷测定结果比较及趋势如

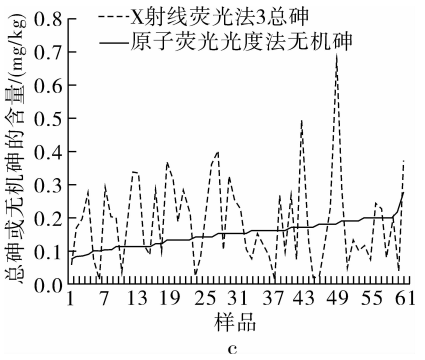
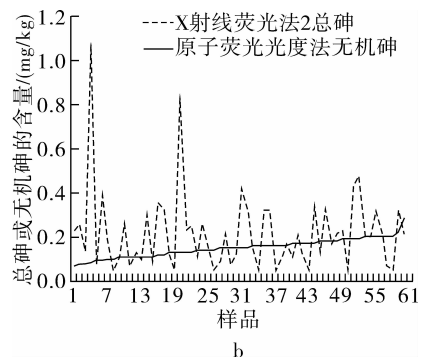
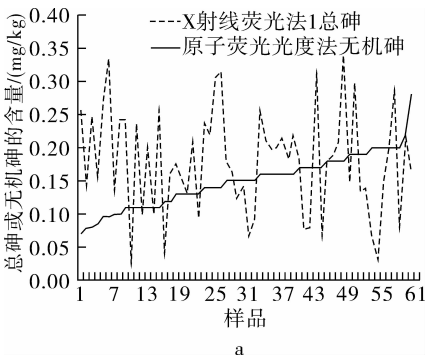
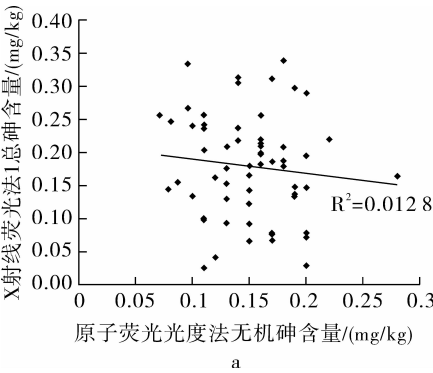


图5 标准方法测定无机砷与X射线荧光光谱法测定总砷结果比较图



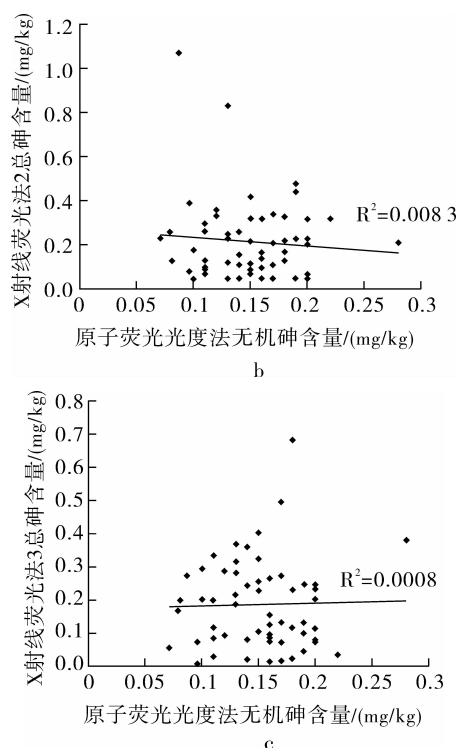


图6 标准方法测定无机砷与X射线
荧光光谱法测定总砷结果相关性图

图5和图6所示,结果表明标准方法测定的无机砷和X射线荧光光谱法测定总砷之间无相关性,而据姜杰等^[9]研究大米中总砷和无机砷含量的相关系数为0.723 9,解楠等^[10]研究相关系数为0.771 6。

3 结论

3种X射线荧光光谱仪快速测定结果与标准方法测定镉测定结果的相关系数分别为0.971 1、0.850 9和0.972 9,均呈极显著相关,回归方程分别为 $Y=0.849\ 5X+0.062\ 1$ 、 $Y=0.619\ 7X+0.049\ 3$ 和 $Y=0.872X+0.006\ 4$ 。检测结果定性判定正确率在65.7%~91.0%,检测结果在<0.16 mg/kg或>0.24 mg/kg范围,定性判定正确率达到78.3%~95.7%,与骆倩等^[16]的结果基本一致,说明X射线荧光光谱法测定能作为快速检测稻谷中镉阳性样品的初筛方法。

3种X射线荧光光谱仪快速测定镉的结果,定量判定符合率在19.4%~44.8%,以镉限量标准值0.2 mg/kg为基限,检测结果在>0.2 mg/kg范围内的符合率为68.8%、25.0%和68.8%,分别高于总的定量判定符合率31.5个百分点、5.6个百分点和24.0个百分点。

建议统一制备镉的定值标准物质。本研究表明,虽然X射线镉铅砷测定法1和X射线镉测定法

相关系数相差不大(分别为0.971 1和0.972 9),但X射线镉铅砷测定法1以假阳性样品为主,可能仪器定值偏高,所以按照国家质量安全标准限量值0.2 mg/kg做定性判定,判定正确率偏低;X射线镉测定法假阳性和假阴性样品一样,说明仪器定值恰当,判定正确率高。

根据本试验结果,3种X射线荧光光谱仪快速测定铅与标准方法测定铅结果,快速测定总砷结果与标准方法测定无机砷结果之间没有相关性,而姜杰等^[9]研究大米中总砷和无机砷含量的相关系数为0.723 9,解楠等^[10]研究相关系数为0.771 6,说明用X射线荧光光谱法快速测定方法测定稻谷样品中的铅和总砷方法有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 国家统计局. 中国统计年鉴, 2013.
- [2] GB 2762—2012, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- [3] GB/T 5009.15—2003, 食品中镉的测定[S].
- [4] GB/T 5009.12—2010, 食品中铅的测定[S].
- [5] GB/T 5009.11—2003, 食品中总砷及有机砷的测定[S].
- [6] 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.
- [7] 柯嫫, 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.
- [8] 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.
- [9] 姜杰, 张慧敏, 黎雪慧, 刘洁, 丘红梅. 大米中总砷及无机砷含量分析[J]. 职业与健康, 2007, 23(16): 1410-1412.
- [10] 解楠, 徐红斌, 曹程明, 周青, 葛宁. 大米中总砷和不同形态无机砷含量的测定[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(1): 146-148.
- [11] 倪小英, 王玉枝, 陈渠玲. 微波消解-原子吸收光谱法测定大米中的重金属铅镉[J]. 微量元素与健康研究, 2008, (25): 44-46.
- [12] 邵劲松, 高芹. 微波消解原子吸收光谱法测定大米中的重金属铅镉[J]. 粮食与食品工业, 2005(12): 42-44.
- [13] 樊祥, 伊雄海, 张继东, 吴亦晨, 宋春明. 食品中铅的快速检测方法研究[J]. 现代仪器, 2010(6): 62-65.
- [14] 高向阳, 高桂雅, 孔欣欣, 罗琴. 共振光散射法快速测定食品中痕量铅[J]. 粮油食品科技, 2014, 22(2): 76-79.
- [15] 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.
- [16] 骆倩, 赵美凤, 宁晖, 杜京霖, 等. 几种镉快速测定方法在稻谷样品测定中的应用研究[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(6): 80-83.