

大米监督抽检中总汞、镉、铬检验方法的偏离验证

罗科丽*, 陈丽仪, 刘冰洋

(中山市食品药品检验所, 中山 528400)

摘要: **目的** 验证大米监督抽检中总汞、镉、铬检验方法的偏离, 提高检验效率和降低仪器损耗。**方法** 分别从方法的准确度、精密度以及回收率进行验证。**结果** 偏离验证的结果为: 偏离方法准确度满意; 精密度在 2.60%~13.88%之间, 在规定的范围内; 回收率在 86%~106%之间。**结论** 偏离方法简单、准确、高效, 可用于大米的监督检验。

关键词: 大米; 监督抽检; 重金属元素; 偏离验证

Deviation validation of total mercury, cadmium and chromium inspection methods in rice supervision and inspection

LUO Ke-Li*, CHEN Li-Yi, LIU Bing-Yang

(Zhongshan Institute of Food and Drug Control, Zhongshan 528400, China)

ABSTRACT: Objective To verify the deviation of inspection methods of total mercury, cadmium and chromium in rice supervision and inspection, so as to improve inspection efficiency and reduce instrument loss. **Methods** The method was verified from its accuracy, precision and recovery. **Results** The results of deviation validation were: the accuracy of deviation method was satisfactory; the precision was between 2.60% to 13.88%, within the prescribed range; the recovery rate was between 86% to 106%. **Conclusion** The deviation method is simple, accurate and efficient, and can be used in rice supervision and inspection.

KEY WORDS: rice; supervision and inspections; heavy metal elements; deviation validation

1 引言

大米作为我国主要的粮食作物, 不仅为人体提供碳水化合物、蛋白质、脂肪和维生素等主要营养成分, 还为人提供提供各种微量元素^[1,2]。同时, 大米也成为重金属进入人体的主要渠道^[3]。从食品安全方面考虑的重金属污染, 目前最引人关注的是汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、砷(As)以及铬(Cr)等有显著生物毒性的重金属。有毒重金属通过食物链进入人体, 在体内积累, 可能对免疫系统、血液系统、神经系统、生殖系统以及肝脏、肾脏等器官造成伤害, 从而损害人体健康^[4-9]。例如, 汞特别是甲基汞, 主要危害神

经系统, 尤其是中枢神经系统, 并且这种损害是不可逆的; 镉主要损害肾脏、骨骼和消化系统, 肾脏是镉慢性中毒的靶器官, 可引起蛋白尿、氨基酸尿、糖尿和高钙尿, 造成软骨质和骨质疏松; 铅可对人体的神经系统、造血系统和肾脏产生损害, 铅中毒后的主要表现为智力低下、反应迟钝、贫血等慢性中毒症状; 过量摄入砷会导致中毒或死亡, 慢性砷中毒主要表现为末梢神经炎和神经衰弱等症状, 急性砷中毒主要表现为剧烈腹痛、腹泻、恶心、呕吐等症状, 抢救不及时会导致死亡; 浓度过高的铬会对人体产生危害, 特别是六价铬。据报道, 皮肤接触了六价铬可能导致过敏或皮肤癌, 甚至导致遗传性基因受损。

*通讯作者: 罗科丽, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: kellyluoke@163.com

*Corresponding author: LUO Ke-Li, Engineer, Zhongshan Institute of Food and Drug Control, Zhongshan 528400, China. E-mail: kellyluoke@163.com

《国家食品安全监督抽检实施细则》(2020 年版)中检验铅、总砷、总汞、镉、铬依据的法律法规或标准为 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[10-11]。GB 2762-2017 规定铅、总砷、总汞、镉、铬的检验方法分别为: GB 5009.12-2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》、GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》、GB 5009.17-2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》、GB 5009.15-2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》和 GB 5009.123-2014《食品安全国家标准 食品中铬的测定》^[12-16]。GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》和 GB 5009.12-2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》中包含电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), 总汞、镉、铬的检验没有 ICP-MS 法, 总汞一般采用原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS), 镉、铬采用石墨炉原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS), 导致同一个大米样品至少要分 4 次才能测定 5 种元素, 既耗时耗力、效率低下, 又损耗仪器、增加仪器设备的负担。

ICP-MS 具有检出限低、分析速度快、动态线性范围宽、能同时测定多种元素的优点。GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》第一法 ICP-MS 法可同时测定食品中的铅、砷、汞、镉、铬^[17]。

为了提高检验效率和降低仪器损耗, 本研究采用米粉质控样品作为验证大米监督抽检中总汞、镉、铬检验方法的偏离是否可行, 偏离的方法选用 ICP-MS 法, 分别从方法的准确度、检出限、精密度以及回收率对其进行验证, 并用能力验证加以证明。

2 材料与方法

2.1 实验材料

2.1.1 质控样品

米粉质控样品(样品编号: T07324QC, 含总砷、无机砷、镉、铅和总汞)(food analysis performance assessment scheme, FAPAS); 婴幼儿米粉中铬质控样品(样品编号: CFAPA-QC249B-3)(大连中食国实检测技术有限公司)。

2.1.2 主要试剂

硝酸(痕量金属级, 上海安谱实验科技股份有限公司); Hg 标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); Cd、Cr 标准溶液(100 $\mu\text{g/mL}$, 国家钢铁材料测试中心研纳克检测技术有限公司); 内标储备液 Li⁶、Sc、Ge、Y、In、Tb、Bi (10 $\mu\text{g/mL}$, 美国安捷伦科技有限公司); 调谐液 Ce、Co、Li、Mg、Tl、Y (1 $\mu\text{g/L}$, 美国安捷伦科技有限公司)。

2.1.3 主要仪器

Ethos UP 微波消解仪(意大利 Milestone 公司); VB24

Plus 赶酸器(莱伯泰科有限公司); PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪(珀金埃尔默股份有限公司); AFS-9230 双道原子荧光光度计(北京吉天仪器有限公司); Agilent 7900 电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS(美国安捷伦科技有限公司); Integral 3 超纯水机(密理博中国有限公司)。

2.2 与标准方法的偏离

2.2.1 前处理方法的偏离

目前一般采用微波消解的前处理方法。GB 5009.268-2016 第一法 ICP-MS 法微波消解法对消解的功率没有明确要求, GB 5009.11-2014 第一法 ICP-MS 法微波消解法的控制温度、保持时间与 GB 5009.268-2016 的微波消解法有所差异。此外, 微波消解后, GB 5009.268-2016 的 ICP-MS 法只需短暂加热或超声即可定容, GB 5009.11-2014 的 ICP-MS 法要求消解完全后赶酸, 但对赶酸温度和程度没有明确要求。微波消解的功率和时间直接影响样品消解的程度。酸度太大对仪器的损耗非常严重。赶酸温度过高, 会造成元素挥发, 特别是汞元素。因此, 前处理方法的偏离主要是在微波消解程序 and 是否赶酸两方面。

2.2.2 检验方法的偏离

目前, 国家食品安全监督抽检实施细则中总汞的检验方法为 AFS 法, 镉、铬的检验方法为 AAS 法, 虽然细则规定铅和总砷的检验方法可以用 ICP-MS 法, 但铅的检验方法中, ICP-MS 法仅仅是作为第二法, 而不是首选方法; ICP-MS 还没有作为食品安全监督抽检中总汞、镉、铬规定的检验方法。ICP-MS 可以同时测定铅、总砷、总汞、镉、铬, 为了提高检验效率和降低仪器损耗, 本研究总汞、镉、铬的检验方法采用 ICP-MS 法。因此, 检验方法的偏离主要是总汞、镉、铬检验方法的偏离。

2.3 实验方法

2.3.1 样品处理

称取 0.5 g 样品(因质控样是粉末, 故不需制样)于消解管中, 加入 6 mL 硝酸, 拧好盖子后放置 0.5 h, 放入微波消解系统进行消解, 微波消解程序见表 1。冷却至室温后打开密闭消解管, 放入赶酸器中在 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行赶酸(过高的温度会让 Hg 有损失, 因此赶酸温度不能过高), 赶至余酸量小于 1 mL。用超纯水将消解液转移至 25 mL 具塞比色管, 定容, 消解液呈淡黄色或无色。摇匀待用, 同时做试剂空白。

表 1 微波消解程序
Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	功率/W	控制温度/ $^{\circ}\text{C}$	升温时间/min	恒温时间/min
1	1200	120	5	5
2	1500	150	5	10
3	1500	190	5	20

2.3.2 上机测定

自动调谐模式: He 模式; 等离子体模式: HMI; 气溶胶稀释: HMI-4; 按照 ICP-MS 仪器操作规程进行上机操作。

3 结果与分析

3.1 准确度

为了验证偏离方法是否准确, 分别用 GB 2762-2017 规定的检验方法和偏离方法(ICP-MS 法)测定米粉质控样中总汞、镉和铬, 因米粉质控样品 T07324QC 含总砷和铅元素, 在验证过程中也一并把总砷和铅的结果列出参考, 结果见表 2。

从表 2 可以看出, 大米监督抽检中, 用 GB 2762-2017 规定的检验方法与 ICP-MS 法测定的结果均达到满意, 且 ICP-MS 法可以同时测定 5 种元素, 更加简单高效。

3.2 精密度

在相同条件下, 取 7 份平行, 分别用 ICP-MS 法测定米粉质控样品中铅、总砷、总汞、镉和铬, 以计算其精密度, 结果见表 3。

从表 3 可以看出, 大米监督抽检中, 用 ICP-MS 法测定米粉质控样品中铅、总砷、总汞、镉和铬的精密度小于

15%, 在标准方法规定的精密度范围内。

3.3 回收率

根据之前测得的米粉质控样各元素含量, 分别加入 3 个水平的(0.5、1、2 倍, 因 Cr 质控样含量较高, 考虑到加入太高含量的标准溶液会导致残留, 因此 Cr 的加标水平分别为 0.1、0.25、0.5 倍)标准溶液进行加标回收实验, 分别用 ICP-MS 法测定米粉质控样品中铅、总砷、总汞、镉和铬, 计算其回收率, 结果见表 4。

从表 4 可以看出, 用 ICP-MS 法测定米粉质控样品中铅、总砷、总汞、镉和铬的回收率在 86%~106%, 回收率较好。

3.4 能力验证与质量监控

《国家食品安全监督抽检实施细则》(2020 年版)对大米的监督抽检删除了汞和铬元素, 但依旧保留铅、砷、镉元素, GB 2760-2017 规定铅、总砷的检验方法有 ICP-MS 法, 但镉的检验方法只有 AAS 法。本实验室参与了 2019 年 5 月 FAPAS 举办的鱼罐头中镉的能力验证实验(测试编号 07336), 分别采用 ICP-MS 和 AAS 法对其进行测定, 结果分别为 8.95 μg/kg 和 11.27 μg/kg, 指定值为 9.36 μg/kg, Z 值分别为-0.2 和 0.9, 均是满意的结果。

表 2 不同方法测定米粉质控样品中铅、总砷、总汞、镉和铬

Table 2 Determination of lead, total arsenic, total mercury, cadmium and chromium in powdered rice quality control samples by different methods

	铅(以 Pb 计)	总砷(以 As 计)	总汞(以 Hg 计)	镉(以 Cd 计)	铬(以 Cr 计)
GB 2762-2017 规定的检验方法	GB 5009.12-2017 第二法 石墨炉原子吸收光谱法	GB 5009.11-2014 第一篇 第二法 氢化物发生原子荧光光谱法	GB 5009.17-2014 第一篇 第一法 原子荧光光谱分析法	GB 5009.15-2014 石墨炉原子吸收光谱法	GB 5009.123-2014 石墨炉原子吸收光谱法
结果/(mg/kg)	0.11	0.24	0.093	0.13	2.81 (Z =0.61)
偏离方法(ICP-MS 法)(mg/kg)	0.106	0.320	0.0932	0.118	2.99 (Z =0.39)
质控证书上给出的质控样品 Z≤2 的范围	0.087~0.212	0.190~0.426	0.085~0.212	0.069~0.176	2.92 (指定值)
结果是否满意	满意	满意	满意	满意	满意

表 3 ICP-MS 法测定米粉质控样品中铅、总砷、总汞、镉和铬的精密度

Table 3 Precision of determination of lead, total arsenic, total mercury, cadmium and chromium in powdered rice quality control samples by ICP-MS

	铅(以 Pb 计)	总砷(以 As 计)	总汞(以 Hg 计)	镉(以 Cd 计)	铬(以 Cr 计)
平均值/(mg/kg)	0.1636	0.3184	0.1204	0.1235	2.8353
标准偏差	0.023	0.008	0.011	0.004	0.080
RSD/%	13.88	2.60	9.04	3.53	2.80

表 4 ICP-MS 法测定米粉质控样品中铅、总砷、总汞、镉和铬的回收率(%)

Table 4 Recoveries of lead, total arsenic, total mercury, cadmium and chromium in powdered rice quality control samples by ICP-MS(%)

	铅(以 Pb 计)	总砷(以 As 计)	总汞(以 Hg 计)	镉(以 Cd 计)	铬(以 Cr 计)
低含量	90	106	92	102	100
中含量	92	104	93	103	94
高含量	92	104	102	98	86

4 结论与讨论

本研究验证了大米监督抽检中总汞、镉、铬检验方法偏离,验证结果表明:偏离方法 ICP-MS 法的准确度满意;精密密度在 2.80%~9.04%之间,在规定的范围内;回收率在 86%~103%之间。偏离方法简单、准确、高效,可用于大米的监督检验。虽然国家食品安全监督抽检实施细则(2020 年版)对大米的监督抽检删除了汞和铬元素,但依旧保留铅、砷、镉元素,特别是镉元素,依然是大米风险监测的重点元素。因此,寻求准确、快速、高效测定大米中重金属元素的方法,仍然是食品检验努力的方向之一。

GB 5009.268-2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》实施 3 年多还没有作为《国家食品安全监督抽检实施细则》检验总汞、镉、铬依据的法律法规或标准方法。目前,随着电感耦合等离子体质谱法的普及以及技术的成熟,再加上 ICP-MS 法具有的优点,希望专家学者能尽快考虑将 ICP-MS 法纳入国家食品安全监督抽检规定的检验方法,以提高检验效率和降低仪器损耗,更好地保障食品安全。

参考文献

- [1] Li Y, Liu K, Chen F. Effect of selenium enrichment on the quality of germinated brown rice during storage [J]. *Food Chem*, 2016, (207): 20-26.
- [2] Morris CF. Cereals: Overview of uses: Accent on wheat grain [M]. *Ref Module Food Sci*, 2016: 1-7.
- [3] 李喆, 赵岚, 陈彦凤, 等. 大米中重金属检测技术研究进展[J]. *食品工业*, 2018, 39(2): 251-255.
Li Z, Zhao L, Chen YF, *et al.* Research progress on analytical methods for heavy metals in rice [J]. *Food Ind*, 2018, 39(2): 251-255.
- [4] 张宏康, 王中媛, 蔡斯斯. ICP-MS 测定食品及相关产品中重金属等元素的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(17): 195-200.
Zhang HK, Wang ZY, Cai SS. Research progress of ICP-MS in determination of heavy metal elements in food and relative products [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(17): 195-200.
- [5] 熊金恩, 李壹, 熊晓辉. 基于核酸适配体分析方法结合纳米材料监测食品有毒重金属的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(4): 211-218.
Xiong JE, Li Y, Xiong XH. Advances in aptamer-based analytical methods combined with nanomaterials for monitoring toxic heavy metals in food [J]. *Food Res Dev*, 2020, 41(4): 211-218.
- [6] 张梦梅, 刘书亮. 乳酸菌吸附重金属的影响因素、机理及应用研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(15): 316-322.
Zhang MM, Liu SL. Progress in research on the biosorption of heavy metals by lactic acid bacteria: influencing factors, mechanism and application [J]. *Food Sci*, 2018, 39(15): 316-322.
- [7] 冷进松, 高雪梅, 王磊鑫. 食品中重金属污染的危害及其检测技术研究进展[J]. *农产品加工*, 2015, 12: 50-53.
- [8] Leng JS, Gao XM, Wang LX. Hazards of heavy metal pollution in food and progress in study on analysis technologies [J]. *Farm Prod Proc*, 2015, 12: 50-53.
- [9] 王瑛, 林钰清, 李爱军, 等. 重金属危害机制及益生菌清除重金属机制研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(3): 281-292.
Wang Y, Lin YQ, Li AJ, *et al.* Research progress on the mechanism of heavy metal contamination and probiotics sequestration [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(3): 281-292.
- [10] 李霞雪, 刘爱平, 陈亚, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定蔬菜中铬、镉、砷、铅、汞的含量[J]. *理化检验(B)化学分册*, 2019, (1): 39-45.
Li XX, Liu AP, Chen Y, *et al.* ICP-MS determination of chromium, cadmium, arsenic, lead and mercury in vegetables with microwave digestion of samples [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2019, (1): 39-45.
- [10] 国家食品安全监督抽检实施细则(2020 年版) [Z].
Rules of national food safety supervision and inspection (2020 Version) [Z].
- [11] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [12] GB 5009.12-2017 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
GB 5009.12-2017 National food safety standard-Determination of lead in food [S].
- [13] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [14] GB 5009.17-2014 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定[S].
GB 5009.17-2014 National food safety standard-Determination of total mercury and organic mercury in food [S].
- [15] GB 5009.15-2014 食品安全国家标准 食品中镉的测定 [S].
GB 5009.15-2014 National food safety standard-Determination of cadmium in food [S].
- [16] GB 5009.123-2014 食品安全国家标准 食品中铬的测定[S].
GB 5009.123-2014 National food safety standard-Determination of chromium in food [S].
- [17] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multielements in food [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介

罗科丽, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: kellyluoke@163.com