

# 粮食中重金属检测技术研究进展

吴 娆<sup>1,2,3</sup>, 张良晓<sup>1,2,4\*</sup>, 李培武<sup>1,2,4,5\*</sup>, 李光明<sup>1,2,5</sup>, 姜 俊<sup>1,2,5</sup>, 张 奇<sup>1,3,4</sup>, 张 文<sup>1,4,5</sup>

(1. 中国农业科学院油料作物研究所, 武汉 430062; 2. 农业部油料作物风险评估重点实验室, 武汉 430062; 3. 农业部油料作物生物学与遗传改良重点实验室, 武汉 430062; 4. 农业部生物毒素检测重点实验室, 武汉 430062; 5. 农业部油料及制品质量监督检验测试中心, 武汉 430062)

**摘 要:** 近年来接连发生的粮食重金属污染事件引发社会广泛关注。本文从样品前处理、分析检测技术等方面综述了粮食中重金属元素的分析方法。首先对当前我国粮食中重金属污染现状进行了分析, 综述了重金属元素前处理的方法, 包括消解法、固相萃取法、液液萃取法; 并分常规检测技术和快速检测技术着重总结了各种重金属元素分析检测技术的原理、优缺点及在粮食安全中的应用。其中常规检测技术包括原子光谱法、电感耦合等离子体光谱法、紫外分光光度计法, 快速检测技术有电化学分析法、生物传感器法以及免疫检测技术, 为保障人民群众粮食安全, 积极发展粮食中重金属元素检测技术, 前处理消解技术和色谱联用技术以及快速检测技术将是今后的重要发展方向。

**关键词:** 粮食; 重金属; 前处理; 分析方法

## Research progress on analytical methods for heavy metals in grains

WU Rao<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Liang-Xiao<sup>1,2,4,\*</sup>, LI Pei-Wu<sup>1,2,4,5,\*</sup>, LI Guang-Ming<sup>1,2,5</sup>,  
JIANG Jun<sup>1,2,5</sup>, ZHANG Qi<sup>1,3,4</sup>, ZHANG Wen<sup>1,4,5</sup>

(1. *Oil Crops Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China*; 2. *Laboratory of Risk Assessment for Oilseeds Products (Wuhan), Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China*;  
3. *Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops, Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China*;  
4. *Key laboratory of Detection for Mycotoxins, Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China*; 5. *Quality Inspection and Test Center for Oilseeds Products, Ministry of Agriculture, Wuhan 430062, China*)

**ABSTRACT:** In recent years, food safety has drawn more and more attention, including heavy metal contamination in grain. The analytical methods for heavy metal elements, including sample preparation methods, analysis testing technologies, were summarized in this review. First, the current situation of heavy metal pollution in China was described, and the pre-treatment methods of heavy metals were summarized, such

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAK08B03)、国家自然科学基金项目(21205118)、国家农产品质量安全风险评估重大项目(GJFP2014006)、“双打”相关产品检验鉴定方法研究专项(2012104010-4)

**Fund:** Supported by the National Key Technologies R&D Program (2012BAK08B03), the National Natural Science Foundation of China (21205118), National Key Project for Agro-product Quality & Safety Risk Assessment, PRC (GJFP2014006), and the Special Fund for “Quality Inspection” Research in the Public Interest (2012104010-4)

\*通讯作者: 张良晓, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全、代谢组学、化学计量学。E-mail: liangxiao\_zhang@hotmail.com

李培武, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为食品、农产品质量与食物安全标准与检测技术研究。E-mail: peiwuli@oilcrops.cn

\*Corresponding author: ZHANG Liang-Xiao, Associate Professor, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, No.2, Xudong 2<sup>nd</sup> Road, Wuchang District, Wuhan 430062, China. E-mail: liangxiao\_zhang@hotmail.com  
LI Pei-Wu, Professor, Oil Crops Research Institute of the Chinese Academy of Agricultural Sciences, No.2, Xudong 2<sup>nd</sup> Road, Wuchang District, Wuhan 430062, China. E-mail: peiwuli@oilcrops.cn

as digestion, solid phase extraction, and liquid-liquid extraction. Generally, detection methods for heavy metals could be divided into conventional and rapid detection technology. Conventional detection techniques included atomic spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, and ultraviolet spectrophotometry. Rapid detection methods contained electrochemical, biosensors and immunoassay technologies. Herein, their principles, advantages, disadvantages and application in cereal security were emphasized. To ensure food safety for human being and establish effective and suitable analytical methods, pre-treatment digestion and the hyphenated chromatographic analysis and rapid detection are the important developmental directions in the future.

**KEY WORDS:** grains; heavy metals; sample preprocessing; analytical methods

## 1 粮食中重金属污染现状

重金属是指原子密度大于  $5 \text{ g/cm}^3$  的一类金属元素, 主要包括镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)、铅(Pb)、铜(Cu)等 45 种<sup>[1]</sup>。重金属一般分为必需金属、非必需金属和有毒重金属。其中, 有毒重金属通过食物进入人体, 干扰人体正常生理功能, 危害人体健康。通常情况下, 重金属的自然本底浓度不会达到有害的程度, 但随着社会工业化的高度发展, 重金属污染越来越严重, 当其量超过正常净化范围则会引起土壤污染, 粮食首当其冲。有害重金属通过各种途径污染粮食, 经由食物链进入人体, 可以在生物体内富集, 给人体健康带来严重危害<sup>[2-3]</sup>。

根据中科院生态中心最新研究, 目前我国受 Cd、As、Cr、Pb、Cu 等重金属污染的耕地面积近 2000 万公顷, 约占耕地总面积的 1/5, 全国每年因重金属污染而减产粮食 1000 多万吨。2002 年, 农业部稻米及制品质量监督检验测试中心曾对全国市场稻米进行安全性抽检, 结果显示, 稻米中 Pb 超标最严重, 超标率达 28.4%; 其次就是 Cd, 超标率 10.3%<sup>[4]</sup>。大豆也存在重金属方面的超标, 其中以 Hg、Ni、Cr、Cd 和 Pb 为主<sup>[5]</sup>, 近几年相继报道了各类重金属污染粮食事件<sup>[6,7]</sup>。重金属污染对我国粮食安全构成了威胁, 引发了广泛关注。作为人类最主要的食物来源, 研发粮食中重金属的前处理方法和检测方法对保障粮食安全具有重要的意义。

## 2 重金属前处理方法

重金属前处理是一个复杂而繁琐的步骤, 粮食中重金属测定时, 首先要对样品进行前处理, 将待测元素消解转化为无机离子。针对待测元素选择一种合适的前处理方法是获得准确测定结果的保障。

### 2.1 消解法

#### 2.1.1 干法灰化法

干法灰化法主要是指将样品加热炭化, 使有机物灰

化后进行测定的方法, 包括低温和高温两种方法。对于酸难分解的样品, 一般会在高温下灰化, 这样试剂用量少, 空白值较低, 但高温状态, 对于易挥发的分析元素如 Pb、Cd、Cr 来说, 将会造成待测元素的损失, 造成结果偏低, 为此可以选择在试样中加入助灰剂, 如  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[8]</sup>, 或者直接采用低温干法灰化法, 可避免元素的挥发, 被污染的几率也很小, 空白值也能满足要求, 但由于此法需要专门的灰化装置, 费用比较昂贵, 灰化时间又比较长, 只有在测定特定样品时才采用该方法。

#### 2.1.2 湿法消解法

湿法消解是在样品中加入适当的氧化性强酸, 在高温下进行消解, 使有机物氧化, 适合小麦等生物样品。在实际处理过程中, 一般将几种强酸物质按比例混合使用, 若是难消化的粮食, 加入氧化剂, 如  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$  等, 可以提高消化效率<sup>[8]</sup>。与干法灰化法相比, 湿法消解能保证样品消解完全, 且易挥发的分析元素不会损失或者损失很少, 并可同时消化多个样品, 有助于样品的批量化处理, 但耗时长, 酸用量多, 空白值高, 对环境造成污染大。

#### 2.1.3 高压消解法

高压消解罐消解是利用外部加热, 在密闭的消解罐内产生高温高压, 使难溶物质能够快速消解。由于干法或者湿法消解都会使用一些强腐蚀性、强刺激性的  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  还具有毒性和受热易爆炸等特点, 而高压消解法不使用  $\text{HClO}_4$ , 安全性高, 也减少了浓  $\text{HNO}_3$  的使用, 对环境的影响将减小, 且此过程在密闭容器中进行的, 能防止挥发性元素的损失<sup>[9,10]</sup>, 结果稳定可靠。

#### 2.1.4 微波消解法

微波消解法是指用酸溶解样品, 微波穿透被加热液体, 利用极性分子在微波场内的变换产生能量, 是一种内部加热的方式。微波消解作为一种新型的、成熟的样品消解技术, 已广泛应用于各个领域, 如水质<sup>[11]</sup>、粮油<sup>[12]</sup>、药材<sup>[13]</sup>等。相比传统的消解方法, 微波消解具有灵敏度高、污染少、挥发损失少, 并能减少潜在的干扰等特点, 但不适用于含有机物质高的样品<sup>[14]</sup>, 且该法需要使用比较昂贵的微波消解仪, 一般只用来做一些常规湿法消解不能进行的

元素测定<sup>[15]</sup>。

## 2.2 固相萃取法(solid phase extraction, SPE)

固相萃取法采用选择性吸附、洗脱的方式对样品进行分离、富集,并能起净化作用,是浓缩痕量组分、提高方法灵敏度以及除去干扰物质的重要手段<sup>[16]</sup>,并能结合待测元素的特点,针对性地选用柱材料。此过程操作简单,方法灵敏度高,可不同程度地实现自动化,便于对样品进行批量处理,已广泛应用于水及食品中微量元素的检测<sup>[17,18]</sup>。通过改进填料,以便实现更大的柱效,同时有针对性地开发具有特殊选择性的特效柱材料,扩大 SPE 在痕量元素分析中的应用,实现元素的不同形态分析<sup>[19]</sup>。

## 2.3 液液萃取法(liquid-phase microextraction, LPME)

### 2.3.1 分散液-液微萃取

分散液-液微萃取是将萃取剂和分散溶剂分别混合到样品溶液中,形成混浊的溶液细滴,分析物都集中到了萃取剂中,通过进一步离心分离实现重金属元素的检测。分散液-液微萃取作为一种快速富集的前处理技术,广泛应用于环境和生物方面 Cd、Pb 等重金属前处理,近几年来,也在粮食中得到应用。Shrivastava 等<sup>[20]</sup>利用分散液-液微萃取对玉米、大米、小麦等作物中 Cu 进行富集检测,相比固相萃取而言,此法快速简单、成本低。Ünsal 等<sup>[21]</sup>利用此法实现了对小麦中 Cr 的形态分析,在 pH=6.0 时,能将 Cr(VI)与 Cr(III)进行分离,LOD 为 0.34 g/L。

### 2.3.2 浊点萃取法

浊点萃取法是近年来出现的一种新兴的液-液萃取技术,它以中性表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础,改变实验参数引发相分离,将疏水性物质与亲水性物质分离,同时富集样品中的痕量金属元素,如 Cr。与液-液微萃取相比,浊点萃取是一种有机溶剂消耗少甚至不使用有机溶剂的前处理技术,更有益于环境。Sun 等<sup>[22]</sup>通过水和正己烷洗脱富硒稻米,能很好地将无机砷和有机砷分离,并直接进行测定,安全快速,灵敏度高,但由于表面活性剂的存在,粘度较大,不能直接与传统的分析仪器联用,在 GC 和 HPLC 检测中可能会造成干扰,重复性不太好。新型吸附剂的开发,是浊点萃取法与其他分析仪器在线联用的基础。

## 3 粮食中重金属检测技术

### 3.1 常规检测技术

#### 3.1.1 原子光谱法

原子吸收光谱法具有检出限低、灵敏度高、抗干扰能力强等优点,其不足是无法同时测定多种重金属元素。原子光谱法主要包括火焰原子吸收光谱法、石墨炉原子吸收光谱法、原子发射光谱法、原子荧光光度法。

#### 3.1.1.1 火焰原子吸收光谱法(flame atomic absorption spectrometry, FAAS)

FAAS 是通过测量待测元素的原子在特定频率辐射能激发下所吸收的能量,来测定待测元素含量的方法,具有较高的灵敏度,在重金属元素的分析中应用很广泛。

姜芝萍等<sup>[23]</sup>采用密闭高压微波仪,用 HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 消解稻米样品后,FAAS 测定其中 Cu 和 Zn 的含量,优化消解条件后,其 RSD 为 0.05%~0.67%,加标回收率在 96.3%~98.7%之间,符合 GB/T5009-2003<sup>[24]</sup>食品中金属元素监测分析的要求。而杨葵华等<sup>[25]</sup>采用 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>(4:1, v:v)混合酸消解-AAS 对玉米籽粒中 Cu、Mn 含量进行测定,结果表明:平均回收率为 95%~104%,RSD 为 0.1%~0.9%,结果准确可靠。Akamatsu 等<sup>[26]</sup>采用 SPE-AAS 测定糙米中的 Cd, LOQs 可以达到 0.0054 mg/kg,比 AOAC 使用 GF-AAS(LOQs 为 0.01 mg/kg)更灵敏,且无需掩蔽剂,是一种可靠且重现性高的方法,若再结合 HCl 提取,将变得更有效。Shrivastava<sup>[20]</sup>、Ünsal<sup>[21]</sup>等都采用 LLME-AAS 测定谷物中重金属含量,其中小麦中 Cu、Cr 的 LOD 分别为 0.05 ng/mL、0.34 µg/L,是一种方法新颖、简单灵敏、成本低的方法。

#### 3.1.1.2 石墨炉原子吸收光谱法(graphite furnace atomic absorption spectrometry, GFAAS)

GFAAS 是通过用电流加热原子化进行原子吸收分析的方法,在该方法中样品全部参加原子化,其原子化效率高,分析灵敏度得到了显著地提高,具有良好的选择性。该法用于测定痕量金属元素,在性能上比其他许多方法好,因而其应用领域十分广泛,但其背景干扰严重,对难熔元素,使用后可能会有记忆效应。

倪小英等<sup>[27]</sup>用 GFAAS 分别测定大米中 Pb、Cd 含量,并比较了几种样品前处理的消解方法,兼顾其优缺点,选择微波消解进行大米的前处理,检出限分别为 Pb 0.005 mg/kg, Cd 0.0001 mg/kg;回收率及 RSD 均可满足日常检测要求,结果比较满意,切实可行。张春艳等<sup>[28]</sup>测定小麦粉国家标准物质中 Pb、Cu、Cd,方法的相对标准偏差分别为 18.7%(Pb)、6.04%(Cu)及 4.72%(Cd),检出限分别为 0.001(Pb 及 Cu)、0.0001(Cd) mg/kg,测定结果与倪小英<sup>[27]</sup>的一致,具有较好的重现性和较高的准确度,是一种检测 Pb、Cd 重金属的方法。高分辨连续源石墨炉原子吸收光谱法(HR-CS-GFAAS)可以直接测定固体样品中重金属含量,对样品不需要消解,避免引起分析物的丢失,能提高信号和基线的稳定性,是一种准确可靠的方法。Gunduz 等<sup>[29]</sup>对水稻谷物中 Pb 测定,也取得了不错的效果。

#### 3.1.1.3 原子发射光谱法(atomic emission spectrometry, AES)

电感耦合等离子原子发射光谱法(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)是利用等离子体形成的原理,根据特征谱线的存在与否,鉴别样品

中是否含有某种元素, 并根据特征谱线强度确定样品中相应元素的含量。ICP-AES 发射光谱可以用于测定除氫以外所有已知光谱的元素, 元素周期表内大部分元素在水溶液中的检出限达到 0.01~10 mg/L<sup>[30]</sup>。Babu<sup>[31]</sup>等用于水质中微量元素测定时, 回收率达到 99.6%以上, 适用于其他样品中微量成分分析到常量成分的测定<sup>[32-33]</sup>。

李玉明等<sup>[34]</sup>利用 ICP 测定小麦中的微量元素时, 使用了 HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 做消解剂, 溶解消化后进行测定, 结果表明: Pb 的回收率为 96.55%, RSD 为 0.06%, 检出限为 0.002 μg/mL。胡青等<sup>[35]</sup>利用 ICP-AES 同时测定红薯中 9 种微量元素, 回收率在 92.73%~102.4%之间, 相对标准偏差小于 3.22%, 实现了多元素同时测定, 该方法分析速度快、结果准确可靠, 满足分析要求, 为粮食中重金属元素的监测和分析提供了快速而准确的方法, 但 ICP-AES 的不足之处在于设备费用和操作费用较高, 且对有些元素优势并不明显。

#### 3.1.1.4 原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)

AFS 是在辐射能激发状态下, 通过测量待测元素原子蒸气所产生的荧光强度, 来测定其含量的一种方法。该方法的优点是检出限比原子吸收法低、谱线简单并且干扰少, 线性范围较宽, 缺点是应用元素有限、成本高<sup>[36]</sup>。

朱剑等<sup>[37]</sup>在对粮油食品中重金属无机 As 和总 Hg 测定时时选用氢化物原子荧光光谱法(hydride generation atomic fluorescence spectrometry, HG-AFS), 所检 15 个地区 31 个稻米样品的 As 含量在 0.045~0.110 mg/kg, Hg 含量在 0.0009~0.0100 mg/kg, 并得出通过去除胚等提高加工精度的措施, 可以在一定程度上减轻其危害, 但水冲淘洗的方法对减轻食用大米的污染作用不大。

测定来自不同地区大米中 Hg 含量时, 采用微波进行消解, 利用冷蒸汽原子荧光光谱法(cold vapour atomic fluorescence spectrometry, CV-AFS)进行测定, 结果显示, 大米中 Hg 的含量在 1.3~7.8 ng/g, 检测限为 0.9 ng/g<sup>[38]</sup>。在 MSFIA 系统下, 同样采用微波消解, CV-AFS 测定不同月份 12 份大米中的 Hg, 其含量在 2.15~7.25 ng/g, 结果与文献<sup>[38]</sup>测定的相吻合, 但检测限更低(0.48 ng/g)<sup>[39]</sup>。Mao 等<sup>[40]</sup>采用固体抽样电热蒸发原子荧光光谱法(SS-ETV-AFS)对大米中 Cd 进行测定, 来判断大米样品的同质性以及分析 Cd 时最低样本质量, 并进一步研究了不同研磨度对两者的影响。结果显示, 与微波消解 GFAAS 测定无显著差异, 但此方法灵敏、稳定、快速, 避免消解过程的麻烦和不必要的稀释。SS-ETV-AFS 抽取样本量仅需 3.48~4.27 mg, 相对 AOAC 法需要量(200~500 mg)少得多。Chen 等<sup>[41]</sup>借助微波辅助消解后, 利用硅胶 SAX 强阴离子交换吸附剂固相萃取法从大米中的有机 As 中分离出 As(V), 采用 HG-AFS 测定, 比 HG-AAS 具有更宽的线性范围, 为粮食中 As 测定

提供了一种有效的检测方法。

#### 3.1.2 电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)

ICP-MS 是一种常用的检测微量元素的方法, 由 ICP 焰炬、接口装置和质谱仪三部分组成<sup>[42]</sup>。该方法具有较高的灵敏度和精密度, 可同时测定多种重金属且干扰少、线性范围宽, 检出限可达到 ppt 级, 已经广泛用于测定蔬菜中的重金属<sup>[43]</sup>、生物样品痕量分析<sup>[44]</sup>等。由于湿式消解法是 HClO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的体系, 会产生大量的多原子离子而干扰 ICP-MS 对重金属元素的测定, 同时也会对仪器有腐蚀破坏作用, 所以利用 ICP-MS 测定粮食中重金属元素时, 一般会选择微波消解样品。

罗欢忠<sup>[45]</sup>、张鑫桐<sup>[46]</sup>等采用微波消解体系, 采用 ICP-MS 一次性分别同时测定大米、小麦粉中的 Pb 和 Cd 含量, 所建立的方法简便、快速, 准确度高, 可以用于实际样品的确证检测。Hsieh<sup>[47]</sup>等对小麦粉利用微波消解前处理, 然后采用反相 HPLC 对不同价态的 Se 进行分离, 进而由 ICP-MS 检测, 检测限为 0.04~0.07 μg/L。在食品中, 可以通过 HPLC 和 IEC 法对不同形态中 As 进行分离, 就大米而言, 采用后者只需要简单的缓冲系统, 操作更为方便<sup>[48,49]</sup>。Nacano<sup>[50]</sup>等利用 ICP-MS 测定不同季节时大米、蔬菜、水果以及肉类中的 As、Cd、Pb 含量, 结果表明, 重金属元素含量随着季节变化而不同, 大米中的 As 在 3 月(83 ng/g)时比 6 月、8 月和 11 月要低, Pb 含量在 11 月显著偏高, 而 Cd 在全年中变化很大, 其每天摄入量低于欧洲食品安全局和世界卫生组织规定的参考值。ICP-MS 由于仪器分析成本较高, 发达国家采用多一些, 国内大多仍没有普遍使用。

#### 3.1.3 紫外分光光度计法(ultraviolet spectrophotometry, UV)

分光光度法是基于被测物质对紫外-可见光辐射具有选择性吸收来进行分析测试, 通常要加显色剂, 根据显色程度的不同与标准系列进行比较定量, 本法操作简单, 不用经过复杂的消解处理, 且不需要昂贵的仪器和试剂, 如能找到对应元素合适的显色剂, 将不失为一种成熟的重金属检测方法。在 Triton X-100 存在下, Liu 等<sup>[51]</sup>利用自身合成的新型显色剂 2-乙酰巯基-氨基偶氮苯(AMPDAA)于三乙醇胺介质中, AMPDAA 与 Cd (1:1, v:v)反应生成红色络合物, 体系最大吸收波长 λ<sub>max</sub>=529 nm, Cd 浓度在 0~1.0 μg/mL 范围内符合比尔定律, 摩尔吸光系数 ε=2.4 × 10<sup>5</sup> L/(mol·cm)。该方法检测限为 6.5 μg/L, 可用于测定大米、谷物和米粉中的痕量 Cd。

#### 3.1.4 近红外漫反射光谱技术(near infrared diffuse reflectance spectroscopy, NIRS)

NIRS 是一种快速、准确、对样品无需化学性破坏、无污染的快速简便分析方法, 在农业科学领域得到迅速应用。Tremblay 等<sup>[52]</sup>用 NIRS 法快速测定了牛奶中的蛋白质含量, 周淑平<sup>[53]</sup>等测定了烤烟中 Ca、Mg、Fe、Mn 和 Zn

的含量。因此,在此基础上,利用NIRS法测定甘薯茎和叶中重金属含量理论上是可行。徐庆贤等<sup>[54]</sup>利用NIRS技术预测重金属Cd含量,以不同肥料种植的甘薯,取其叶和茎样品各67份,利用偏最小二乘回归法(PLS)对甘薯叶和茎中水分、蛋白质、Cd、Cu、Zn含量进行预测分析。结果表明:所建模型可用于快速预测甘薯叶和茎样品中Cd、Cu、Zn含量趋势,但模型精确度还有待提高,具备潜在技术应用可行性。

相比而言,原子光谱特征谱线单一,定性准确,并根据比尔定律能适当进行定量测定,灵敏度高,线性范围宽,已广泛应用于各方面重金属的检测;ICP-MS在分析中是种先进技术,具有多元素同时检测的显著优势,检出限低,但由于仪器设备昂贵,在国外使用较多;UV操作简单,测量成本低,但要找到合适的显色剂比较困难;NIRS是种无损检测技术,有利于现场检测,但方法还需进一步完善,应用领域前景广阔。

### 3.2 快速检测技术

随着经济的快速发展,人们对生活质量的要求不断提高,待检重金属样品量迅速增加,传统的检测技术已无法满足这种需求,因此发展了重金属污染物的快速检测技术。快速检测技术与传统检测技术相比,虽然只能对重金属污染物进行定性或半定量,灵敏度和准确性也低于传统检测技术,然而,快速检测技术所具有的方便、快速、经济的优点,非常适合现场检测,在粮食作物中重金属污染方面起预警作用。

#### 3.2.1 电化学分析法(electrochemical analysis, EA)

电化学分析法是发展比较早的一项分析技术,它是根据被测物质在溶液中的电化学性质及其变化为基础,建立物质组成与浓度之间的关系<sup>[55]</sup>。其优点有:仪器装置小、操作方便、易于自动化和连续分析。在化学成分分析中,检测限可以低至 $10^{-12}$  g/L(金属离子),并且适合多种元素的检测,特别适合在线检测,价格低廉<sup>[56]</sup>。

吸附溶出伏安法(adsorptive stripping voltammetry, ASV)是高灵敏度的电分析方法。Gholivand等<sup>[57]</sup>以滴汞电极为工作电极,碳酞亚胺为键合剂,采用吸附溶出伏安法连续检测痕量Pb和Zn。该方法成功应用于大米、大豆等实际样品中痕量Pb和Zn的检测,实测样品中Pb和Zn含量采用加标回收率加以验证,结果准确、可靠,重现性良好。

对于小麦面粉,高向阳等<sup>[58]</sup>在研究过程中,建立了一种小麦中微量Cd的快速检测新方法,即微波密闭快速溶样技术、浓度直读技术和离子选择性电极方法的有机结合。测量结果可靠,与国际方法对比无显著性差异,适合现场实时监测,是一种快速测定粮食作物中Cd的可行方法,有推广应用价值。

方波溶出伏安法作为一种测定痕量离子常用仪器分析方法,万素娟等<sup>[59]</sup>在研究大米中痕量Cd时,借鉴了此方法。采用湿法消解米粉,以银基汞膜电极为工作电极,铂电极为对极,饱和甘汞电极为参比电极,方波溶出伏安法测定显示:所测大米中的Cd含量比国家标准规定要高,Cd离子污染严重,对市售大米实施监测不容忽视。

伍季<sup>[60]</sup>、李向力<sup>[61]</sup>等采用微分电位溶出分析技术分别测定制品中的Cd、As。在一定浓度范围内,峰电流与Cd的量呈良好的线性关系,检出限可达0.24 ng/mL。对于As,优化实验条件后,检出限为3.63 ng/mL,与传统的AAS、GFAAS无显著差异,但具有检测速度快、成本低等优点。

#### 3.2.2 生物传感器(biosensor)

生物传感器是利用光信号转化为电信号而设计制作的光电型传感器,能够对试纸条的光强度进行检测。现已研制出多种传感器,如酶生物传感器、微生物传感器、免疫传感器等,应用于检测方面<sup>[62]</sup>。

欧阳云<sup>[63]</sup>利用吡咯烷二硫代甲酸与铜络合显色,且颜色强度随铬的浓度大小呈规律性变化,建立了一种检测重金属铜的光电型分析方法,对比可以看出此方法所需的检测时间明显少于确证性的原子吸收法,所以此种方法更适于现场快速检测。从标准曲线可以看出试纸条显色反应后的反射率与相应铜浓度的对数呈良好的线性关系 $R^2=0.9975(P<0.0001)$ ,检测限为0.0156 mol/L,表明此方法测得的检测限高于确证性的原子吸收法,但这种方法的精确度还需经过进一步优化加以提高。

#### 3.2.3 免疫检测技术(immune detection technology)

免疫学检测技术具有检测速度快、费用低廉、仪器简单易携、灵敏度高和选择性强等优点,可用于现场检验。主要包括放射免疫分析(radioimmunoassay, RIA)、酶免疫分析(enzyme immunoassay, EIA)、荧光免疫分析(fluoroimmunoassay, FIA)、KinExA免疫检测法、荧光偏振免疫检测法(fluorescence polarization immunoassay, FPIA)等。虽然不同的免疫分析方法被研究并应用到不同物质的检测,但是ELISA方法是被广泛接受的方法<sup>[64]</sup>。He等<sup>[65]</sup>采用ELISA对环境水样中的Cd(II)进行检测。该检测对Cd(II)的灵敏度很高,检测下限可达0.10  $\mu\text{g/L}$ ,线性范围在 $10^{-1}\sim 10^3$   $\mu\text{g/L}$ 。Wang等<sup>[66]</sup>已将ELISA用于水分及食品中 $\text{Hg}^+$ 的检测,检测限都达到0.08 ng/mL回收率在80.0~113.0%之间。因此,该项技术在粮食重金属检测方面有广泛的应用前景。

粮食中重金属的快速检测技术正在发展阶段,有些技术已经应用于实际,并取得了很好的效果。与传统的检测技术相比,准确度较高,操作不需要专业人士,检测成本低,分析速度快,有益于大批量生产和在线检测。

## 4 结论与展望

本文系统地综述了重金属检测技术。粮食中重金属检测的样品前处理技术中湿法消化和微波消解仍是主流的方法。由于对重金属存在形态的关注度增加, 固相萃取和液液萃取的技术将发挥更大的作用。在检测方法中, AAS、ICP-AES、ICP-MS 等传统重金属检测方法将是粮食质量安全检验中的主流方法。毛细管电泳、超临界色谱和气相色谱等分离方法与 ICP-AES 或者 ICP-MS 进行联用将会是今后形态分析的发展方向。同时, 由于我国分散生产经营的独特模型, 为满足人民群众对粮食安全检测的需求, 研究发展快速检测技术将是今后的重要发展方向之一。尤其以免疫方法、生物传感器、电化学方法为原理的快速检测方法及配套设备的研究将成今后一段时间的研究热点。

### 参考文献

- [1] 黄秀莲. 环境分析与监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.  
Huang XL. Environmental analysis and monitoring [M]. Beijing: Higher Education Press, 1989.
- [2] 李其林, 黄昀, 赵中金, 等. 重庆市蔬菜基地土壤重金属含量情况[J]. 土壤, 2001, 33(3): 159-162.  
Li QL, Huang Y, Zhao ZJ, *et al.* Heavy metal content of vegetable base in Chongqing [J]. Soils, 2001, 33(3): 159-162.
- [3] 陈晶中, 陈杰, 谢学俭, 等. 北京城市边缘土壤重金属污染物分布特征[J]. 土壤学报, 2005, 42(1): 149-152.  
Chen JZ, Chen J, Xie XJ, *et al.* The distribution character of heavy metals in peri-urban area of Beijing [J]. Acta Pedolog Sinica, 2005, 42(1): 149-152.
- [4] 路子显. 粮食重金属污染对粮食安全、人体健康的影响[J]. 粮食科技与经济, 2011, 36(4): 14-17.  
Lu ZX. The impact of heavy metal contamination of grain to food security and human health [J]. Grain Sci Technol Economy, 2011, 36(4): 14-17.
- [5] 冯亮, 张玥, 温丽英. 重金属对农产品的影响及其检测方法[J]. 食品安全导刊, 2011, 3: 46-48.  
Feng L, Zhang Y, Wen LY. Effects of heavy metals on agricultural products and its detection methods [J]. China Food Safe, 2011, 3: 46-48.
- [6] 空中飞. 湖南四个地方大米镉超标整治污染迫在眉睫[J]. 时事聚焦, 2013-05-22.  
Kong ZF. Hunan four local rice cadmium exceeded pollution is imminent [Z]. Focus, 2013-05-22.
- [7] 卓志强, 金喆. 广东 11 地市现“镉大米”凸显粮食安全监管漏洞[J]. 每日经济新闻, 2013-05-27.  
Zhuo ZQ, Jin J. 11 cities in Guangdong occurrence of "cadmium rice" highlights the vulnerability of food safety regulation [Z]. National Business Daily, 2013-05-27.
- [8] Capar SG, Mindak WR, Cheng J. Analysis of food for toxic elements [J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 389(1): 159-169.
- [9] 秦海波, 朱建明, 李社红, 等. 高压密封罐溶样-氢化物原子荧光法测定环境样品中的砷[J]. 矿物学报, 2010, 30(9): 398-402.  
Qin HB, Zhu JM, Li SH, *et al.* Determination of As in environmental samples by high pressure hermetic seal sample dissolution-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. Acta Mineral Sinica, 2010, 30 (9): 398-402.
- [10] 刘家常, 李欣. 高压消解-原子吸收光谱法测定奶粉中铜含量[J]. 中国卫生监督杂志, 2011, 18(5): 458-459.  
Liu JC, Li X. Determination of Cu in milk by high pressure digestion-atomic absorption spectrometry [J]. Chin J Health Inspection, 2011, 18(5): 458-459.
- [11] 陈伟珍, 杨桂珍, 杨建男, 等. 微波消解与 ICP-AES 联用测定水中的重金属[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(1): 35-36.  
Chen WZ, Yang GZ, Yang JN, *et al.* Determination of heavy metals in water by ICP-AES with microwave digestion [J]. Chin J Healthy Lab Technol, 2006, 16(1): 35-36.
- [12] 徐美琴, 陈骥. 微波消解技术在粮油分析中的应用[J]. 粮食加工, 2008, 33(2): 81-82.  
Xu MQ, Chen Q. Application of microwave digestion technology in grain and oil analysis [J]. Grain Proces, 2008, 33(2): 81-82.
- [13] 何佩雯, 杜钢, 赵海誉, 等. 微波消解-原子吸收光谱法测定 9 种中药材中重金属含量[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(9): 1707-1712.  
He PW, Du G, Zhao HY, *et al.* Determination of nine kinds of heavy metals in Chinese herbal medicines by microwave digestion-atomic absorption spectrometry [J]. J Pharm Anal, 2010, 30(9): 1707-1712.
- [14] 杨雪娇, 黄伟, 林涛, 等. 不同前处理方法检测食品中的重金属含量[J]. 现代食品科技, 2008, 24(10): 1051-1054, 1011.  
Yang XJ, Huang W, Lin T, *et al.* Determination of heavy metal content in foodstuffs by different pretreatment methods [J]. Mod Food Sci Tech, 2008, 24(10): 1051-1054, 1011.
- [15] 丁兴红, 范永升. 微波消解在中药毒性元素分析中的研究进展[J]. 时珍国医国药, 2009, 20(6): 1465-1466.  
Ding XH, Fan YS. Research progress of microwave digestion technology on toxic elements analysis in traditional Chinese medicine [J]. Lishizhen Med Materia Med Res, 2009, 20 (6): 1465-1466.
- [16] LeDoux M. Analytical methods applied to the determination of pesticide residues in foods of animal origin. A review of the past two decades [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(8): 1021-1036.
- [17] Nilsson UJ. Solid-Phase Extraction for Combinatorial Libraries [J]. J Chromatogr A, 2000, 885 (1/2): 305-319.
- [18] Ruiz-Gutierrez V, Perez-Camino MC. Update on Solid-Phase Extraction for the Analysis of Lipid Classes and Related Compounds [J]. J Chromatogr A, 2000, 885 (1/2): 321-341.
- [19] 李忠. 固相萃取技术在几类重要烟草化学成分分析中应用的研究[D]. 重庆: 重庆大学化学工程, 2004.  
Li Z. Research of solid phase extraction on chemical component analysis in several important categories of tobacco [D]. Chongqing: Chongqing University Chemical Engineering, 2004.
- [20] Shrivastava K, Jaiswal NK. Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of copper in cereals and vegetable food samples using flame atomic absorption spectrometry [J]. Food Chem, 2013, 141(3): 2263-2268.
- [21] Ünsal YE, Tüzün M, Soylak M. Speciation of chromium by the combination of dispersive liquid-liquid microextraction and microsample injection flame atomic absorption spectrometry [J]. Turk J Chem, 2014, 38(2): 173-181.

- [22] Sun M, Liu GJ, Wu QH. Speciation of organic and inorganic selenium in selenium-enriched rice by graphite furnace atomic absorption spectrometry after cloud point extraction [J]. *Food Chem*, 2013, 141: 66–71.
- [23] 姜芝萍, 黄宪文, 杨俊衡, 等. 微波消解-火焰原子吸收光谱法测定稻米中微量金属元素[J]. *分析仪器*, 2009, (4): 64–65.  
Jiang ZP, Huang XW, Yang JH, *et al.* Detection of trace elements in rice by microwave digestion-flame atomic absorption spectrometry [J]. *Anal Instrum*, 2009, (4): 64–65.
- [24] GB/T 5009-2003 食品卫生检验方法[S].  
GB/T 5009-2003 Methods of food hygienic analysis[S].
- [25] 杨葵华, 黎国兰. 火焰原子吸收分光光谱法测定玉米中铁、锰、铜、锌[J]. *食品与发酵科技*, 2011, 47(6): 87–88, 95.  
Yang KH, Li GL. Determination of Fe, Mn, Cu, Zn in maize by flame atomic absorption spectroscopy spectrometry [J]. *Food Ferment Technol*, 2011, 47(6): 87–88, 95.
- [26] Akamatsu S, Yoshioka N, Mitsuhashi T. Sensitive determination of cadmium in brown rice and spinach by flame atomic absorption spectrometry with solid-phase extraction[J]. *Food Add Contam A*, 2012, 29(11): 1696–1700.
- [27] 倪小英, 王玉枝, 陈渠玲, 等. 微波消解—石墨炉原子吸收法测定大米中的铅镉[J]. *微量元素与营养健康*, 2008, 25(5): 44–46.  
Ni XY, Wang YZ, Chen JL. *et al.* Determination of Pb, Cd in rice by microwave digestion-graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Trace Elem Nutr Health*, 2008, 25 (5): 44–46.
- [28] 张春艳, 袁晶, 潘国卿. 微波消解-原子吸收光谱法测定粮谷中铅、铜、镉、镁、锰、铁[J]. *理化检验*, 2008, 44(4): 355–356, 358.  
Zhang CY, Yuan J, Pan GQ. Determination of Pb, Cu, My, Mn and Fe in cereal grains by microwave digestion-atomic absorption spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal*, 2008, 44 (4): 355–356, 358.
- [29] Gunduz S, Akman S. Determination of lead in rice grains by solid sampling HR-CS GFAAS[J]. *Food Chem*, 2013, 141(3): 2634–2638.
- [30] 骆新峥. 食品中常见的重金属污染及检测技术研究进展[J]. *质量技术监督研究*, 2010, (6): 39–43.  
Luo XZ. Heavy metal contamination detection technology and research progress in common foods [J]. *Res Techn Qual Superv*, 2010 (6): 39–43.
- [31] Babu SH, Kumar KS, Suvardhan K, *et al.* Preconcentration technique for the determination of trace elements in natural water samples by ICP-AES [J]. *Environ Monitor Assess*, 2007, 128(1-3): 241–249.
- [32] 陈伟珍, 陈永生, 赖惠琴. 微波消解 ICP-AES 法测定食品中重金属的研究[J]. *食品研究与开发*, 2008, 29(6): 98–100.  
Chen WZ, Chen YS, Lai HQ. Determination of heavy metals in food with microwave digestion and ICP-AES [J]. *Food Res Dev*, 2008, 29(6): 98–100.
- [33] DB53/T 288-2009 食品中铅、砷、铁、钙、锌、铝、钠、镁、硼、锰、铜、钡、钛、锶、锡、镉、铬、钒含量的测定电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)法[S].  
DB53/T288-2009 Determination of Pb, As, Fe, Ca, Zn, Al, Na, Mg, B, Mn, Cu, Ba, Ti, Sr and Sn in food by ICP-AES [S].
- [34] 李玉明, 伦会荣. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定小麦中的微量元素[J]. *山东国土资源*, 2010, 26(11): 37–39.  
Li YM, Lun HR. Determination of trace elements in wheat by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Land Res Shandong Province*, 2010, 26 (11): 37–39.
- [35] 胡青, 王莹, 高倩倩, 等. ICP-AES 测定山药与红薯中的微量元素[J]. *沈阳师范大学学报*, 2011, 19(4): 553–555.  
Hu Q, Wang Y, Gao QQ, *et al.* Determination of trace elements in the yam and sweet potato by ICP-AES [J]. *J Shenyang Normal Univ*, 2011, 19(4): 553–555.
- [36] 王书言, 檀尊社, 张伟, 等. 浅谈农产品中重金属检测技术发展[J]. *河南农业*, 2009(4): 39–40 .  
Wang SY, Chan ZS, Zhang W, *et al.* Talking about heavy metal detection technology development in agricultural products [J]. *Henan Agric*, 2009 (4): 39–40.
- [37] 朱剑, 时南平, 王红娟. 稻米中砷汞铅镉重金属元素含量及分析[J]. *粮油检测与加工*, 2009, (1): 50–52.  
Zhu J, Shi NP, Wang HJ. The content and analysis of Cd, Hg, Pb in rice [J]. *Cereals and Oils Proces*, 2009, (1): 50–52.
- [38] Da Silva MJ, Paim APS, Pimentel MF, *et al.* Determination of mercury in rice by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after microwave-assisted digestion [J]. *Anal Chim Acta*, 2010, 667(1): 43–48.
- [39] Da Silva DG, Portugal LA, Serra AM, *et al.* Determination of mercury in rice by MSFIA and cold vapour atomic fluorescence spectrometry [J]. *Food Chem*, 2013, 137(1): 159–163.
- [40] Mao XF, Liu JX, Huang YT, *et al.* Assessment of Homogeneity and Minimum Sample Mass for Cadmium Analysis in Powdered Certified Reference Materials and Real Rice Samples by Solid Sampling Electrothermal Vaporization Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. *Agric Food Chem*, 2013, 61: 848–853.
- [41] Chen GY, Chen TW. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydride-generation atomic fluorescence spectrometric quantification [J]. *Talanta*, 2014, 119: 202–206.
- [42] 庞艳华, 薛大方, 田苗. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定食品中的18种元素[J]. *现代科学仪器*, 2011, (3): 78–80.  
Pang YH, Xue DF, Tian M. Determination of 18 kinds of trace elements in food by microwave digestion system and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Mod Sci Instrum*, 2011, (3): 78–80.
- [43] Alam MG, Snow ET, Tanaka A. Arsenic and heavy metal contamination of vegetables grown in Samta village, Bangladesh [J]. *Sci Total Environ*, 2003, 308: 83–96.
- [44] 陈杭亭, 曹淑琴, 曾宪津. 电感耦合等离子体质谱法在生物样品分析中的应用[J]. *分析化学*, 2001, 29(5): 592–600.  
Chen HT, Cao SQ, Zeng XJ. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry in biological samples [J]. *Anal Chem*, 2001, 29(5): 592–600.
- [45] 罗欢忠, 刘俊武. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定大米中的铅、镉、汞和砷[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(1): 470–473.  
Luo HZ, Liu JW. Determination of Pb, Cd, Hg and As in rice by inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave digestion [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2012, 29(1): 470–473.
- [46] 张鑫桐. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定小麦粉中的铅和镉[J]. *农业工程*, 2014, 1(4): 66–68.  
Zhang XT. Simultaneous detection of Pb and Cd in wheat flour by using inductively coupled plasma mass spectrometry with microwave reaction [J]. *Agric Eng*, 2014, 1(4): 66–68.

- [47] Hsieh YJ, Jiang SJ. Determination of selenium compounds in food supplements using reversed-phase liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Microchem J*, 2013, 110: 1–7.
- [48] Jackson BP, Taylor VF, Karagas MR, *et al.* Arsenic, organic foods and brown rice syrup [J]. *Environ Health Perspect*. 2012, 120(5): 623–626.
- [49] Narukawa T, Hioki A, Chiba K. Speciation and monitoring test for inorganic arsenic in white rice flour [J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(4): 1122–1127.
- [50] Nacano LR, de Freitas R, Barbosa JrF. Evaluation of Seasonal Dietary Exposure to Arsenic, Cadmium and Lead in Schoolchildren Through the Analysis of Meals Served by Public Schools of Ribeirão Preto, Brazil [J]. *J Toxicol Env Heal A*, 2014, 77(7): 367–374.
- [51] Liu YW, Yang D, Chang XJ. Direct spectrophotometric determination of trace cadmium(II) in food samples with 2-acetyl-mercapto-phenyl diazo-aminoazobenzene(AMPDAA) [J]. *Micromchim Acta*, 2004, 147(4): 265–271.
- [52] Tremblay L, Laporte MF, Léonil J, *et al.* Advanced Dairy Chemistry-1 proteins [M]. Kluwer Academic: Plenum Publishers, 2003.
- [53] 周淑平, 程贵敏, 李卫红, 等. 近红外光谱法快速测定烤烟中钙、镁、铁、锰和锌的含量[J]. *贵州农业科学*, 2007, 35(1): 28–30 .  
Zhou SP, Cheng GM, Li WH, *et al.* Determination of Ca, Mg, Fe, Mn and Zn in flue-cured tobacco by accelerated near infrared spectroscopy [J]. *J Guizhou Agric Sci*, 2007, 35(1): 28–30.
- [54] 徐庆贤, 沈恒胜, 林斌. 利用近红外漫反射光谱(NIRS)技术建立甘薯茎叶重金属预测模型[J]. *食品工业科技*. 2007, 28(3): 233–235.  
Xu Qx, Shen HS, Lin B. Using near-infrared diffuse reflectance spectroscopy (NIRS) technology to build predictive models of heavy metals in sweet potato leaf [J]. *Food Sci Technol*, 2007, 28(3): 233–235.
- [55] 张慧明, 吴君译. 电分析化学[M]. 重庆: 重庆出版社, 1987.  
Zhang HM, Wu JZ. *Electroanalytical Chemistry* [M]. Chongqing: Chongqing Publishing Press, 1987.
- [56] Stozhko NY, Kolyadina LI. Electrochemical sample preparation for the voltammetric determination of heavy-metal ions in wine [J]. *J Anal Chem*, 2005, 60(10): 901–907.
- [57] Gholivand MB, Ahmadi F, Sohrabi A. Adsorptive stripping voltammetric determination of ultra trace of zinc and lead with carbidopa as complexing agent in food and water samples [J]. *Electroanal*, 2007, 19(23): 2465–2471.
- [58] 高向阳, 陈启航, 冉慧慧, 等. 微波溶样快速测定南阳彩色小麦面粉中微量镉[J]. *安徽农业科学*, 2007, 35(7): 1893–1894, 1896.  
Gao XY, Chen QH, Ran HH, *et al.* Determination of trace Cd in Nanyang color wheat flour by accelerated microwave digestion [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2007, 35(7): 1893–1894, 1896.
- [59] 万素娟, 栾景合, 陈平, 等. 方波阳极溶出伏安法测定大米中的痕量镉[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2012, 32(2): 31–33.  
Wan SJ, Luan JH, Chen P, *et al.* Determination of trace cadmium in rice by square wave anodic stripping voltammetry [J]. *J Liaoning Shihua Univ*, 2012, 32(2): 31–33.
- [60] 伍季, 章建军, 李向力. 采用二次微分电位溶出法测定面粉中镉含量的研究[J]. *安徽农业科学*, 2008, 36(1): 100–101.  
Wu J, Zhang JJ, Li XL. Research flour cadmium content was determined by secondary DPSCA [J]. *J Anhui Agric Sci*, 2008, 36(1): 100–101.
- [61] 李向力, 王永, 王法云, 等. 基于微分电位溶出法分析技术的面制品中砷含量的快检方法[J]. *河南科学*, 2013, 31(9): 1355–1357.  
Li XL, Wang Y, Wang FY, *et al.* Method for rapid determination of As content in flour products based on potentiometric stripping analysis technology [J]. *Henan Sci*, 2013, 31(9): 1355–1357.
- [62] Wong WY, Chao H, Segal D, *et al.* Biosensor method for detecting analytes in a liquid: America, 6787368 [P]. 2004-9-7.
- [63] 欧阳云. 火焰原子吸收光谱法测定水质中低含量铜的质量控制[J]. *中国卫生检验杂志*, 2007, 17(2): 362–363 .  
Ou YY. Quality control of low copper in water by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Chin J Healthy Lab Technol*, 2007, 17(2): 362–363.
- [64] Reimer GJ, Gee SJ, Hammock BD. Comparison of a time-resolved fluorescence immunoassay and an enzyme-linked immunosorbent assay for analysis of atrazine in water [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 3353–3358.
- [65] He H, Tang B, Sun C, *et al.* Preparation of hapten-specific monoclonal antibody for cadmium and its ELISA application to aqueous samples [J]. *Front Env Sci Eng*, 2011, 5(3): 409–416.
- [66] Wang YZ, Yang H, Pschenitza M, *et al.* Highly sensitive and specific determination of mercury(II) ion in water, food and cosmetic samples with an ELISA based on a novel monoclonal antibody [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 403(9): 2519–2528.

(责任编辑: 赵静)

## 作者简介



吴 饶, 硕士研究生, 主要研究方向为农产品质量与安全。  
E-mail: wurao2013@163.com



张良晓, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要研究方向为食品质量与安全、代谢组学、化学计量学。  
E-mail: liangxiao\_zhang@hotmail.com



李培武, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为食品、农产品质量与食品安全标准与检测技术研究。  
E-mail: peiwuli@oilcrops.cn