

李海露,孙玉桃,吴小丹,等. 稀硝酸浸提法检测植物中的镉含量[J]. 江苏农业科学,2020,48(11):223-226.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.11.044

稀硝酸浸提法检测植物中的镉含量

李海露,孙玉桃,吴小丹,唐友云,李微艳,杨 茜,杨 军

(湖南省土壤肥料研究所,湖南长沙 410125)

摘要:采用稀硝酸浸提法测定国家有证标准物质和各类烘干植物样品中的镉含量。结果表明:稀硝酸浸提法测得国家标准物质中的镉含量均在证书参考范围,各类植物样品中镉含量与国标法测得结果间无显著差异,且该法准确度和精密度高、重复性好、方法检出限和定量性低、适用性广,适合在常温下大批次高通量快速提取和检测植物中的镉元素。

关键词:稀硝酸;浸提;植物;镉;检测方法

中图分类号: S132 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)11-0223-04

目前国家标准和行业标准中并没有专门针对植物中镉的检测方法,大部分检测实验室和科研工作者测定植物中的镉含量都是参照 GB/T 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》和 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》^[1],然而植物样品和食品样品的性质有很大区别,植物样品成分天然、单一,而大部分食品经过再加工、多种物质混合、加入添加剂等过程制成,所以植物中的镉元素会比食品中的镉元素更容易提取出来。目前已有不少研究用稀酸提取大米样品中的镉元素^[2-6],且取得了良好结果,本试验结合已有研究基础,归纳稀硝酸浸提检测植物中镉含量的方法,并对方法的准确性、精密性、适用性等方面进行测定,以期在常温下大批次、高通量快速提取和检测植物中的镉元素提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验样品 国家标准物质[GBW07604(GSV-3 杨树叶)、GBW10016(GSB-7 茶叶)、GBW10020(GSB-11 柑橘叶)、GBW10044(GSB-22 四川大米)、GBW10045(GSB-23 湖南大米)],大米标准样品[GBW(E)100351、GBW(E)100354、GBW(E)100361]以及水稻、玉米、百合等植物制成样品。

1.1.2 试剂及材料 硝酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);镉标准溶液(1 000 $\mu\text{g/mL}$,钢铁研究总院国家钢铁材料测试中心);磷酸氢二铵(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);硝酸溶液(0.5%):取 5 mL 硝酸,用超纯水稀释至 1 L,混匀;镉标准使用溶液(100 $\mu\text{g/L}$):由镉标准溶液用 100 $\mu\text{g/L}$ 硝酸溶液逐级稀释得到;镉标准曲线:分别吸取镉标准使用溶液 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。此标准系列镉质量浓度分别为 0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00 $\mu\text{g/L}$,适用一般样品的测定(可根据仪器灵敏度和样品浓度适当调整曲线范围)。

收稿日期:2019-04-25

基金项目:湖南省农业科技创新资金专项(编号:2016QN24)。

作者简介:李海露(1986—),男,湖南郴州人,助理研究员,主要从事理化检测研究工作。E-mail:282877119@qq.com。

通信作者:孙玉桃,副研究员,主要从事理化检测研究工作。
E-mail:tfsnhjc@163.com。

[12]杨 玲,陈 阳,杨小生,等. 响应面法优化仙茅多糖酶解工艺及体外免疫活性[J]. 江苏农业科学,2020,48(8):229-237.

[13]钱 敏,李春阳,刘玉皎. 响应面法优化蚕豆多酚超声辅助提取工艺[J]. 食品工业科技,2018,39(9):194-200.

[14]Jia M, Yu Q, Chen J, et al. Physical quality and *in vitro* starch

digestibility of biscuits as affected by addition of soluble dietary fiber from defatted rice bran[J]. Food Hydrocolloids,2020,99:1-8.

[15]Zou J, Xu M, Wen L, et al. Structure and physicochemical properties of native starch and resistant starch in Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) [J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 237:1-10.

高纯氩气(99.999%,长沙众赛特种气体供应公司);高纯氦气(99.999%,长沙众赛特种气体供应公司)。

1.1.3 仪器和设备 超纯水器(AWL-2002-U,美国艾科浦有限公司);电子天平(ME204, Metter-Toledo;实际分度值(d)=0.000 1 g);回旋振荡摇瓶机(ZHWY3112,上海智城分析仪器制造有限公司);石墨炉原子吸收分光光度计(ZEEnit 600,德国耶拿分析仪器股份公司);电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP/OES)[ICAP-7400Duo,赛默飞世尔科技(中国)有限公司];电感耦合等离子体质谱仪(ICP/MS)(NexION2000B,珀金埃尔默仪器有限公司);其他样品制备设备:恒温干燥箱、高速粉碎机、尼龙筛。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 植物样品采集后,洗净,取整株或所需部位,60 ℃下杀青,105 ℃恒温烘干水分,用粉碎机粉碎1~3 min,过40目或60目尼龙筛,混匀备用。

1.2.2 分析过程 称取1.000 0 g制备好的植物样品,置于150 mL具塞三角瓶中,准确加入50 mL硝酸溶液,在室温[(25±2 ℃)]下放入回旋振荡摇瓶机上,以180~190 r/min转速恒温提取30 min。取下,离心或者干过滤,弃去最初滤液5~6 mL,再滤下的滤液上机测定。

1.2.3 试样溶液的测定 将仪器按厂家推荐条件和实际试验环境调至最佳工作状态,上机测定,先测定标准曲线各样点,然后测定样品空白、试样。平行测定次数不少于3次。若测定结果超出标准曲线范围,用硝酸溶液稀释后再行测定。仪器参考条件:

石墨炉原子吸收分光光度计:谱线228.8 nm;狭缝0.8 nm;灯电流3.0 mA;灯类型:空芯阴极灯(HCL);光电倍增管(PMT)自动;背景校正为塞曼模式;磁场模式为2-磁场;积分模式峰面积;积分时间为2.5 s;进样量为20 μL;添加5 μL磷酸氢二铵(1%)作基体改进剂;干燥温度为110 ℃;灰化温度为800 ℃;原子化温度为1 500 ℃;除残温度为2 300 ℃。

电感耦合等离子体发射光谱仪:分析谱线Cd 226.502 nm;水平测量模式;射频(RF)功率为1 150 W;曝光时间为15 s(紫外管)/8 s(可见光);载气流速为14 L/min;雾化器气体流量为0.5 L/min;辅助气流量为0.5 L/min。电感耦合等

离子体质谱仪:¹¹¹Cd;RF功率为1 300 W;载气流速为15 L/min;雾化器气体流速为1.0 L/min;辅助气流量为1.0 L/min;氦气(He)碰撞模式;He流速为3.5 mL/min;

1.2.4 计算公式与数据处理方法 试液中镉含量按如下公式进行计算:

$$C = \frac{(C_1 - C_0) \times V \times D}{m \times 1\ 000}。$$

式中: C 表示试样中镉的含量,mg/kg; C_1 表示试液中镉的含量,μg/L; C_0 表示空白液中镉的含量,μg/L; V 表示试液测定体积,mL; D 表示分取倍数; m 表示试样质量,g;1 000表示单位换算系数。

结果以重复性条件下获得的2次独立测定结果的算式平均值表示,保留3位有效数字。

2 结果与分析

2.1 稀硝酸浸提法测定植物中镉含量的准确度

采用浸提方法浸提国家标准物质中的镉含量,滤液分别用石墨炉原子吸收分光光度计、电感耦合等离子体发射光谱仪、电感耦合等离子体质谱仪进行测定。由表1可以看出,稀硝酸浸提法浸提国家标准物质中镉的测定值均在标准物质证书参考范围,且同一浸提液用原子吸收分光光度计、ICP/OES、ICP/MS 3种检测设备测定的结果无显著性差异,测得标准物质中镉含量最低在0.018 mg/kg,最高达到1.287 mg/kg。选用3种不同镉含量标准物质[GBW10016 茶叶、GBW10020 柑橘叶、GBW(E)100351 大米],分别在样品中加入50 μg/L镉标准溶液1、2 mL,使得样品加标浓度分别为1、2 μg/L。用稀硝酸浸提法检测,计算回收率,由表2可知,其回收率为97.3%~102.8%,稀硝酸浸提法测得植株中镉的综合回收率为(100.2±3.6)%。

2.2 稀硝酸浸提法测定植物中镉含量的精密度

选用3种不同镉含量标准物质,分别重复7次,计算每个标样的相对标准偏差;在不同时间段用稀硝酸浸提测定6次,计算其重复性和再现性。由表3可以看出,3种标样中镉含量的平均值分别为0.061、0.172、0.419 mg/kg;相对标准偏差分别为2.6%、1.7%、1.0%;3种标样的重现性限分别为0.005、0.011、0.015 mg/kg;再现性限分别为0.005、0.011、0.002 mg/kg,精密度符合化学分析方法验证确认和内部质量控制(GB/T 32465—2015《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》)的要求。

表 1 稀硝酸浸提法对有证标准物质的测试结果 ($n=5$)

标样类型	标样编号	镉含量 (mg/kg)			
		原子吸收光谱仪	ICP/OES	ICP/MS	证书参考值
杨树叶	GBW07604	0.311a	0.318a	0.316a	0.32 ± 0.07
茶叶	GBW10016	0.061a	0.062a	0.061a	0.062 ± 0.004
柑橘叶	GBW10020	0.172a	0.175a	0.176a	0.17 ± 0.02
四川大米	GBW10044	0.018a	0.018a	0.018a	0.018 ± 0.02
湖南大米	GBW10045	0.185a	0.192a	0.195a	0.19 ± 0.02
大米	GBW(E)100351	0.418a	0.421a	0.422a	0.42 ± 0.02
大米	GBW(E)100354	1.285a	1.283a	1.287a	1.28 ± 0.03
大米	GBW(E)100361	0.109a	0.112a	0.112a	0.11 ± 0.01

注:同行数据后标有不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

表 2 稀硝酸浸提法加标回收测试结果

样品编号	样品加标浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测定质量浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)
GBW10016(茶叶)	0	1.244	
	1	2.211	97.3
	2	3.255	100.9
GBW10020(柑橘叶)	0	3.435	
	1	4.532	102.8
	2	5.468	101.0
GBW(E)100351(大米)	0	8.522	
	1	9.536	100.2
	2	10.652	101.5

表 3 稀硝酸浸提法精密度测试结果

样品编号	平均值 ($n=7$) (mg/kg)	保证值 (mg/kg)	相对标准偏差 (%)	重现性限 (r) (mg/kg)	再现性限 (R) (mg/kg)
GBW10016(茶叶)	0.061	0.062 ± 0.004	2.6	0.005	0.005
GBW10020(柑橘叶)	0.172	0.170 ± 0.020	1.7	0.011	0.011
GBW(E)100351(大米)	0.419	0.420 ± 0.020	1.0	0.015	0.002

2.3 稀硝酸浸提法测定植物中镉含量的方法检出限和方法定量限

按照 HJ 168—2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》^[7] 要求,样品分析的全部步骤重复 11 次空白试验,将各测定结果换算为样品中浓度,计算 11 次平行测定值的标准偏差,结合称样质量和浸提剂体积,计算方法检测限和方法定量限。由表 4 可见,稀硝酸浸提法测植物中镉含量分别用石墨炉原子吸收分光光度计、ICP/OES、ICP/MS 3 种不同类型仪器的方法检测限分别为 0.000 1、0.000 2、0.000 1 mg/kg;方法定量限分别为 0.000 6、0.000 9、0.000 5 mg/kg。

表 4 稀硝酸浸提法的方法检出限和方法定量限 mg/kg

测试仪器	方法检出限	方法定量限
石墨炉原子吸收分光光度计	0.000 1	0.000 6
ICP/OES	0.000 2	0.000 9
ICP/MS	0.000 1	0.000 5

2.4 稀硝酸浸提法测定植物中镉含量的实际应用

分别选取常见样品大米、茶叶、百合、草莓等,或整株或按不同部位制成样品,采用稀硝酸浸提法测定其中镉含量,并与国标法 (GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》,GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》)测得的镉含量进行比对,分析结果见表

5. 整批样品中,测得镉含量最低的样品为香柚(去皮)样,仅 0.007 mg/kg;最高镉含量的样品为水稻根样,达到 12.500 mg/kg,而整批样品由稀硝酸浸提法测定的结果和国标法测得结果进行比对分析,两者并无显著差异($P=0.95$),相对标准偏差

(RSD)范围:0.1%~8.2%,相对误差(RD)范围:0.1%~11.5%,结合样品中镉含量来进行质控分析,均能满足化学分析方法验证确认和内部质量控制(GB/T 32465—2015《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》)的要求。

表 5 稀硝酸浸提法测得的多种样品中的镉含量

样品	镉含量(mg/kg)		RSD (%)	相对误差 (%)	样品	镉含量(mg/kg)		RSD (%)	相对误差 (%)
	国标法	浸提法				国标法	浸提法		
香柚(去皮)	0.007	0.007	1.1	1.6	月季地上部	1.120	1.050	4.3	6.1
香芋(去皮)	0.042	0.043	3.0	4.2	百合(整株)	2.310	2.170	4.2	6.0
香姜(去皮)	0.283	0.275	2.1	3.0	百合地上部	2.280	2.260	0.9	1.2
苎麻(茎叶)	0.305	0.305	0.1	0.1	百合地下部	2.300	2.250	1.7	2.4
香米(精米)	0.219	0.213	1.9	2.7	草莓上茎部	1.170	1.110	3.8	5.3
香菇	0.641	0.637	0.5	0.7	草莓下茎部	3.120	3.000	2.8	3.9
金针菇	0.039	0.035	6.8	9.7	草莓根	2.600	2.390	6.0	8.4
茶叶	0.134	0.122	6.5	9.2	西瓜上茎叶	1.850	1.790	2.1	3.0
甘薯(块根)	0.009	0.010	7.1	10.0	西瓜下茎叶	3.060	2.880	4.4	6.2
桑叶	2.740	2.590	3.8	5.4	西瓜根	2.200	2.100	3.4	4.8
白菜	0.051	0.055	4.5	6.4	甜瓜上茎叶	0.831	0.799	2.7	3.9
糙米	0.572	0.570	0.3	0.4	甜瓜下茎叶	2.290	2.230	1.7	2.4
棉花(叶)	1.410	1.410	0.1	0.1	甜瓜根	0.763	0.749	1.3	1.8
烟叶	0.526	0.531	0.7	1.0	玉米粒	0.015	0.014	2.8	3.9
筒禾米	0.015	0.013	8.2	11.5	玉米秸秆	0.305	0.301	0.9	1.3
牧草	1.350	1.320	1.8	2.6	玉米根	0.339	0.333	1.3	1.8
甜高粱	10.500	10.500	0.3	0.5	水稻糙米	1.460	1.430	1.5	2.1
油葵茎	1.080	1.070	0.8	1.1	水稻谷壳	0.873	0.865	0.7	0.9
油葵叶	1.970	1.940	1.1	1.5	水稻秸秆	4.150	4.080	1.1	1.6
油葵籽	1.430	1.330	5.1	7.3	水稻根	12.500	12.600	0.9	1.3

注:镉含量均为干基含量。

3 结论与展望

通过测定国家标准物质和实际样品,发现稀硝酸浸提法测定植物中镉含量的准确度和精密度好,均能满足化学分析方法验证确认和内部质量控制要求,方法检出限和定量性小于 0.001 mg/kg,测样范围为 0.007~12.5 mg/kg,经与国标法比对无显著性差异($P=0.95$),该法能适用于制成烘干样的植物样品中镉含量的检测,而稀硝酸浸提法在酸的用量、试验温度、检测周期等方面较传统国标法有着明显的优势,是一个能节约大量物力、人力且环境友好的检测方法,适合向检测实验室推广使用,更适合科研工作者对于植物中镉含量的快速检测分析。

参考文献:

[1] 中华人民共和国卫生部. 食品卫生检验方法 理化部分:GB/T 5009—2017[S]. 北京:中国标准出版社,2017.

[2] 李海露,唐友云,李微艳,等. 稀酸浸提稻米和秸秆中镉元素提取效率与浸提因子关系探究[J]. 湖南农业科学,2018(5):89-91.

[3] 周明慧,王松雪,伍燕湘. 稀酸温和提取直接进样快速测定大米中镉含量[J]. 国粮油学报,2015,30(20):97-102.

[4] 王立,方兰云,杨仁康. 快速酸浸提-石墨炉原子吸收法测定大米中镉[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(17):2453-2455.

[5] 李琦,熊宁,尚艳娥,等. 酸提取处理 ICP-OES 测定稻谷中镉元素的方法验证试验[J]. 粮油食品科技,2015,23(1):58-62.

[6] 肖青青,袁丽红,张华,等. 直接提取进样石墨炉原子吸收法测定大米中的镉含量[J]. 粮油食品科技,2016,24(1):61-63.

[7] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.