

- [2] 李西云,陶汝国,赵世文. 云南省 16 年毒覃引起的食物中毒分析[J]. 中国食品卫生杂志,2003,15(1):49-51.
- [3] 陆应昶,赵金扣,胡晓抒,等. 江苏省高血压病空间地理分布影响因素初探[J]. 中华流行病学杂志,2004,25(7):637-639.
- [4] 中华人民共和国国家测绘局. 1:1 000 000 中国数字化地图(DMDC)国际版[Z]. 北京:中国地图出版社,1996:1-129.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB 14938—94 食物中毒诊断标准及技术处理总则[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 国家突发公共卫生事件应急预案[Z]. 2006.
- [7] 中华人民共和国卫生部. 国家突发公共卫生事件相关信息报告管理工作规范[Z]. 2006.
- [8] 何慧敏,杨莉,黄开勇. 桂林市道路交通伤害的 GIS 空间分析[J]. 中华疾病控制杂志,2012,16(11):995-997.
- [9] 蒋敏,李晓松,冯子健,等. 四川省 HIV/AIDS 空间自相关分析[J]. 现代预防医学,2008,35(22):4329-4331.
- [10] 赵江,万蓉. 2008—2009 年云南省食物中毒流行特征分析[J]. 中国公共卫生管理,2011,27(1):98-99.
- [11] 余思洋,王晓雯,赵江,等. 云南省 2004—2010 年野生蕈食物中毒分析[J]. 中国食品卫生杂志,2012,24(1):71-73.
- [12] 毛新武,李迎月,何仪洁,等. 广州市 2000—2005 年蘑菇中毒调查[J]. 中国热带医学,2007,7(1):166-167.
- [13] 成月佳,丁克琴,鲍昌俊,等. 基于 GIS 技术的江苏省伤寒、副伤寒疫情空间分析[J]. 中国卫生统计,2011,28(6):632-634.

研究报告

X-射线荧光光谱仪快速筛查大米中镉的含量

彭新凯^{1,2},汪辉²,袁良经³

(1. 湖南省食品安全生产工程技术研究中心,湖南长沙 410013; 2. 长沙市食品质量监督检测中心,湖南长沙 410013; 3. 钢研纳克检测技术有限公司,北京 100081)

摘要:目的 建立 X-射线荧光法测定大米中镉含量的分析方法。方法 样品经粉碎后,压片,直接置于仪器上测定 25 min。结果 仪器方法检出限和定量限分别为 0.035 和 0.094 mg/kg;准确度标准偏差为 0.015 5, $t_d = 0.30$,重复性 $\chi^2 = 5.32$, 12 h 内仪器稳定性 $\chi^2 = 11.07$, 随机两台仪器测定结果的标准偏差为 0.021 3。结论 X-射线荧光光谱仪检出限和定量限能够满足大米中镉的检测的标准要求,仪器准确度、重复性和稳定性符合快速测定要求,X-射线荧光法为大米中镉的快速筛查提出了新方法,同时为基层粮库稻米收购,食品原料验收和监管提供了技术支持。

关键词:X-射线荧光光谱仪;大米;镉;快速筛查;食品安全

中图分类号:R155; O657.4 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2014)06-0551-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2014.06.008

Rapid screening of cadmium in rice by X-ray fluorescence spectrometer

PENG Xin-kai, WANG Hui, YUAN Liang-jing

(Food Safety Production Engineering Research Center of Hunan Province, Hunan Changsha 410013, China)

Abstract: Objective A method of X-ray fluorescence spectrometer was established for rapid screening of cadmium in rice. **Methods** The rice was detected by X-ray fluorescence spectrometer after crushed. **Results** The limit of detection and quantification of detection were 0.035 and 0.094 mg/kg, the standard deviation of accuracy was 0.015 5 and the value of t -test was 0.30. Chi-square value of repeatability was 5.32, and the chi-square value of stability was 11.07 within 12 h. The standard deviation was 0.021 3 between two instruments. **Conclusion** The results indicated that the X-ray fluorescence spectrometer could meet the standard requirements of cadmium in rice. The accuracy, repeatability and stability of instrument could meet the requirement of rapid screening. A new rapid screening method for cadmium in rice was developed. It provided technical support for purchasing grain in grassroots grain depot, acceptance check and supervision of food raw material.

Key words: X-ray fluorescence spectrometer; rice; cadmium; rapid screening; food safety

收稿日期:2014-10-15

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目子课题(2012BAK17B17);湖南省科技计划项目(2014TT2027)

作者简介:彭新凯 男 高级工程师 研究方向为食品质量分析 E-mail:csfvqs@163.com

镉是自然界中一种有毒的重金属元素,对人体健康有一定影响,当土壤、地下水、空气等环境受到镉污染后,镉在生物体内有蓄积作用,通过食物链进入人体从而对人体健康造成威胁^[1-3];大米中镉含量超标会使人体骨骼、肾脏等部位引起慢性镉中毒。一般大米中镉的含量较低,但部分地区由于环境的污染造成大米中镉含量超过国标限量值(0.2 mg/kg)^[4]。目前,镉的含量通常采用原子吸收分光光度计(atomic absorption spectrometer, AAS)^[5]和电感耦合等离子体仪(inductively coupled plasma, ICP)^[6-7]进行测试,这两种方法需要将样品抽检后送回实验室进行分析测试,操作复杂,耗时较长,效率较低。2013年广东的“镉大米”事件突出地反映了基层粮库现场收粮和抽检分析周期长的缺点。因此,需要建立一种简单、快捷、准确、可靠的分析方法以满足日常的食品风险监测和基层粮库的现场收粮的检测需求。

X-射线荧光光谱仪也主要用于对样品中无机元素分析测试。相对于常见的无机元素分析仪器,X-射线荧光光谱仪比较轻便,分析速度快,样品制备过程简单,含量分析范围宽,这些优势使得该仪器广泛地应用于资源、能源、生态环境、地质、钢铁、建材、新材料领域的科学研究、产品检验和仲裁分析测试等^[8-14]。目前,国内外关于采用X-射线荧光测定食品中重金属含量的报道甚少^[15-16],尤其是采用该方法测定大米中重金属镉的报道几乎没有。本文采用NX-100F型X-射线荧光光谱仪,对大米中镉的快速筛查进行研究。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品

测试所用的大米均购自湖南的超市。生物成分分析标准湖南大米[GBW10045(GSB-23)],购自中国计量科学研究院]。

1.1.2 主要仪器与试剂

NX-100F型X-射线荧光光谱仪(湖南省安全生产工程研究中心,钢研纳克检测技术有限公司联合研制)、食品重金属检测仪专用样品杯:5 ml、样品粉碎机。

1.2 方法

1.2.1 标准品中镉含量的测定

湖南省粮油产品质量监测中心制备的粉碎均匀的低、中、高浓度(YP1, YP2, YP3)的3个大米样品和GBW10045(GSB-23)大米样品,由北京、江西、河南、湖北、湖南、广东、四川七省国家粮食质量监

测中心采用国家标准方法定值:低浓度大米样品(YP1)镉含量为0.066 mg/kg,中浓度大米样品(YP2)镉含量为0.224 mg/kg,高浓度大米样品(YP3)镉含量为0.493 mg/kg,GBW10045的大米样品镉含量为0.190 mg/kg(镉含量为 0.19 ± 0.02 mg/kg,由国家地质实验测试中心、中国科学院上海应用物理研究所、安徽省地质实验研究所、湖北省地质实验研究所等十三家检测机构定值)。

1.2.2 空白样品中镉含量的测定

镉空白大米样品:采用GB/T 5009.15—2003《食品中镉的测定》^[5]中石墨炉原子吸收光谱法测定的不含镉的大米样品(检出限为 1×10^{-4} mg/kg)。

1.2.3 大米样品中镉的含量测定

采用粉碎机将大米样品打碎后,压片,直接放入NX-100F型X-射线荧光光谱中,仪器预热4 min后,按下仪器的测定开关,即开始样品数据采集测试,约25 min后,仪器软件界面直接读出大米样品中的镉的含量。

2 结果与分析

2.1 标准工作曲线的校准

NX-100F型X-射线荧光光谱仪内置了一条标准工作曲线,线性关系为0.991 6,线性范围为0.05 ~ 0.9 mg/kg在日常测试过程中,采用GBW10045生物成分分析标准物质(湖南大米)作为质控样品,定期对仪器进行校准,已确保数据的准确性。

2.2 检出限和定量限

取镉空白大米样品,分别按照“1.2.2”对其进行前处理和分析测试,样品平行测试24次,镉的平均含量为0.010 mg/kg,标准偏差为0.008 3。分别按照3倍信噪比和10倍信噪比计算出X-射线荧光光谱仪的检出限(LOD)和定量限(LOQ)依次为0.035和0.094 mg/kg。GB 2762—2012《食品污染物限量》^[4]中规定大米中镉含量的限量值为0.2 mg/kg, NX-100F型X-射线荧光光谱仪检出限和定量限完全可以满足日常检测要求。

2.3 准确度和重复性试验

以GBW10045生物成分分析物质(湖南大米)和由七家检测机构采用AAS或ICP-MS共同定值的低、中、高浓度(YP1, YP2, YP3)的3个样品作为测试样品,每个样品平行测试2次,结果见表1。由测试结果算得 $t_d = 0.30 < \text{临界值 } t_{(0.05,7)} = 2.36$,表明NX-100F型X-射线荧光光谱仪测定大米中的镉含量具有较好的准确度^[17]。

重复测定生物成分分析物质(湖南大米)6次,测试结果为0.190 ~ 0.232 $\mu\text{g}/\text{kg}$,标准偏差为

表1 准确度测试结果($n=2$)

Table 1 Testing results of accuracy

样品	标准值 /(mg/kg)	实测值 /(mg/kg)
YP1	0.066	0.031 0.075
YP2	0.224	0.228 0.232
YP3	0.493	0.515 0.500
GBW10045	0.190	0.185 0.194

0.015 5, 根据 GB/T 4889—2008《数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验》^[18], 查附录 A 表 A.4 得到 $\chi^2 < 11.07$ 。

结果表明 NX-100F 型 X-射线荧光光谱仪测定大米中的镉具有较好的准确性、重复性, 为出具公正、准确、可靠、科学的测试数据提供了有力的支撑。

2.4 稳定性考察

以生物成分分析物质(湖南大米)作为测试样品, 每隔 1 h 测试同一样品, 连续测定 12 h, 记录采集时间和测试结果, 结果为 0.200 ~ 0.244 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 标准偏差为 0.015 4, 根据 GB/T 4889—2008, 查附录 A 表 A.4 得 $\chi^2 < 21.03$ 。

同时随机选定两台 NX-100F 型 X-射线荧光仪同时测定同一样品, 平行测定 8 次, 对比两台仪器测定数据, 测定结果见表 2。由表中测试结果算得 $t_d = 0.55 < 2.36$, 表明 NX-100F 型 X-射线荧光光谱仪测定大米中镉含量具有可靠稳定性。

表2 两台仪器的测定结果($n=8$)

Table 2 Deference result of two instruments

标称值 /(mg/kg)	1#仪器实测值 /(mg/kg)	2#仪器实测值 /(mg/kg)
0.066	0.031	0.048
0.066	0.075	0.109
0.224	0.228	0.228
0.224	0.232	0.223
0.493	0.515	0.477
0.493	0.500	0.503
0.190	0.185	0.200
0.190	0.194	0.205

2.5 实际样品测定

取市售大米样品 12 份, 采用 X-射线荧光法测定镉含量。结果发现, 这些大米中的镉含量为 0.065 ~ 1.13 mg/kg 。

3 小结

本文采用 X 荧光射线荧光光谱仪对大米中镉含量的快速筛查, 分别考察了检出限和定量限, 准确度、重复性和稳定性等方法学实验, 结果令人满意。NX-100F 型 X-射线荧光光谱仪检出限和定量

限能够满足大米中镉的检测的标准要求, 这为大米中镉的快速筛查提出了新方法, 为基层粮库稻米收购, 食品原料验收和监管提供了技术支撑, 但是本方法在某些情况会产生一定的误差, 所以本方法还需要进一步的改进与完善。

参考文献

- [1] JI W C, CHEN Z Q, LI D, et al. Identifying the criteria of cadmium pollution in paddy soils based on a field survey [J]. Energy Procedia, 2012, 16: 27-31.
- [2] Dmuchowski W, Gozdowski D, Baczewska A H. Comparison of four bioindication methods for assessing the degree of environmental lead and cadmium pollution [J]. J Hazardous Materials, 2011, 197: 109-118.
- [3] LI Y, LI C H, ZHENG Y Z, et al. Cadmium pollution enhanced ozone damage to winter wheat: biochemical and physiological evidences [J]. J Environmental Sciences, 2011, 23(2): 255-265.
- [4] 中华人民共和国卫生部, GB 2762—2012 食品中污染物限量 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.15—2003 食品中镉的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [6] Shabani M B, Shiina Y, Kirscht F G, et al. Recent advanced applications of AAS and ICP-MS in the semiconductor industry [J]. Materials Science and Engineering B, 2003, 102(1/3): 238-246.
- [7] Papaefthymiou H, Papatheodorou G, Christodoulou D, et al. Elemental concentrations in sediments of the Patras Harbour, Greece, using INAA, ICP-MS and AAS [J]. Microchemical Journal, 2010, 96: 269-276.
- [8] Bosco G L. Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2013, 45: 121-134.
- [9] ZHU Y, Weindorf D C, ZHANG W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. soil texture [J]. Geoderma, 2011, 167-168: 167-177.
- [10] Ida H, Kawai J. Analysis of wrapped or cased object by a hand-held X-ray fluorescence spectrometer [J]. Forensic Science International, 2005, 151: 267-272.
- [11] Kato N, Nakai I, Shindo Y. Change in chemical composition of early Islamic glass excavated in Raya, Sinai Peninsula, Egypt: on-site analyses using a portable X-ray fluorescence spectrometer [J]. J Archaeological Science, 2009, 36(8): 1698-1707.
- [12] Figi R, Nagel O, Tuchschnid M, et al. Quantitative analysis of heavy metals in automotive brake linings: a comparison between wet-chemistry based analysis and in-situ screening with a handheld X-ray fluorescence spectrometer [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 676(1/2): 46-52.
- [13] Weindorf D C, ZHU Y, McDaniel P, et al. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. spodic and albic horizons [J]. Geoderma, 2012, 189-190: 268-277.
- [14] Ida H, Kawai J. An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2005, 60(1): 89-93.

[15] Desideri D, Meli M A, Roselli C, et al. Polarized X ray fluorescence spectrometer (EDPXRf) for the determination of essential and non essential elements in tea[J]. Microchemical Journal, 2011, 98(2):186-189.

[16] 饶秀勤, 应义斌, 黄海波, 等. 基于 X 射线荧光技术的茶叶产地鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3):837-839.

[17] 郭翠, 王建华, 杜恒清, 等. 辣椒油中苯并芘参考标准物质的制备与定值[J]. 食品科学, 2010, 31(4):194-197.

[18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 4889—2008 数据的统计处理和解释 正态分布均值和方差的估计与检验[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

研究报告

酪蛋白磷酸肽和维生素 C 联用对大鼠骨骼的影响

刘忠华, 刘文杰, 张燕, 彭学莲

(山东省疾病预防控制中心, 山东 济南 250014)

摘要:目的 探讨酪蛋白磷酸肽和维生素 C 联合应用对大鼠骨密度的影响。方法 将 Wistar 雄性大鼠按体重随机分为 5 组, 分别设立 0.3、0.6、1.8 g/kg BW 三个剂量组及碳酸钙对照组和低钙对照组。各组均饲喂低钙基础饲料, 剂量组灌胃强化了酪蛋白磷酸肽和维生素 C 的高效补钙胶囊样品 1 次/d; 碳酸钙对照组灌胃 522.5 mg/kg BW 碳酸钙(含钙量与 1.8 g/kg BW 剂量组相同) 1 次/d; 低钙对照组以等体积的去离子水灌胃。连续给予 3 个月后测试增加骨密度等各项指标。结果 经口给予大鼠不同剂量的高效补钙胶囊, 1.8 g/kg BW 剂量组能明显提高大鼠的骨钙含量, 增加股骨中点骨密度; 0.6、1.8 g/kg BW 剂量组能增加股骨远心端骨密度; 且各组股骨重量不低于碳酸钙对照组。结论 酪蛋白磷酸肽和维生素 C 联合应用可有效增加大鼠的骨密度。

关键词: 钙; 碳酸钙; 酪蛋白磷酸肽; 维生素 C; 骨密度; 补钙; 强化营养素

中图分类号: R155; O614.23⁺¹ 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2014)06-0554-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2014.06.009

A study on the effect of casein phosphopeptides and vitamin C combined on the rat bone

LIU Zhong-hua, LIU Wen-jie, ZHANG Yan, PENG Xue-lian

(Shandong Center for Disease Control and Prevention, Shandong Jinan 250014, China)

Abstract: Objective To investigate the influence of casein phosphopeptides and vitamin C combined on the bone density of rats. **Methods** Wistar male rats were randomly divided into 5 groups by body weight (three experimental groups and two control groups). Three experimental groups were low, medium and high dose groups with the dosage of 5, 10, 30 times of human recommended amount respectively. All experimental groups were administered by gavage a low calcium foundation feed, and the efficient calcium capsule was administered once a day which contain casein phosphopeptides and vitamin C. Daily calcium carbonate consumption (as Ca) of calcium carbonate control group was the same as high dose group, and low calcium control group were administered an equal volume of deionized water by gavage. Bone density and other indicators were detected after three months. **Results** High dose of casein phosphopeptides and vitamin C could significantly increase the rat bone calcium content and femur midpoint of bone density, the high and medium dose could increase the femur distal end bone density, and all experimental groups' femur weight were no less than the calcium carbonate control group. **Conclusion** The casein phosphopeptides and vitamin C combined could effectively increase bone mineral density

Key words: Ca; calcium carbonate; casein phosphopeptides; vitamin C; bone density; calcium intake; strengthening nutrients

2002—2005 年我国骨质疏松症患病率为 8.8%^[1], 列居民慢性疾病患病率第三位。国际骨

质疏松基金会的统计数据显示^[2], 骨质疏松症目前危害着全球大约三分之一 50 岁以上的女性和五分之一 50 岁以上的男性。由此可见, 骨质疏松症已成为一种世界范围的健康问题。为此, 1997 年世界卫生组织(WHO)将每年的 10 月 20 日定为“世界骨质

收稿日期: 2014-09-04

作者简介: 刘忠华 女 主任医师 研究方向为食物致敏

E-mail: h53182679589@126.com