

试纸法快速测定食品中镉的含量

李琴, 杨璐, 杨弘, 侯艳霞 (湖北大学知行学院, 湖北武汉 430011)

摘要 [目的]以试纸作为载体,建立了食品中有害重金属镉的快速检测方法。[方法]以马铃薯为样品,在试样中加入抗坏血酸和碘化钾,用硫酸调节 pH,取混合试样与制作好的镉试纸片反应后,与标准比色板比较。[结果]以 0.3% 乙醇溶液配制的 0.002% 维多利亚蓝 B 作为显色剂溶液,使用快速定量滤纸浸泡在配制好的显色剂溶液中,在 40~45 °C 恒温浸泡 80~90 min 后避光晾干制作成镉试纸。用干灰化法处理样品,在消化处理后的试样中加入少量 0.06 mol/L 抗坏血酸溶液和 1.20 mol/L 碘化钾溶液并混匀,使用浓硫酸 2.0 mL 调节试液的 pH,最后测出的马铃薯中有害重金属镉的含量约为 0.041 6 mg/kg。[结论]该研究建立的方法具有检测灵敏、快速方便等特点,可用于食品中镉含量的快速检测。

关键词 镉;快速检测;试纸

中图分类号 TS207.5⁺1 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)21-0077-03

Fast Determination of Cadmium Content in Food by Test Paper Method

LI Qin, YANG Lu, YANG Hong et al (Zhixing College of Hubei University, Wuhan, Hubei 430011)

Abstract [Objective] It was based on the test paper as the carrier, to establish a fast determination method of harmful heavy metal cadmium in food. [Method] Taking potato as the sample, adding ascorbic acid and potassium iodide into the processed sample, adjusting the pH with sulfuric acid, the mixed sample was reacted with the prepared cadmium paper, and compared with the standard colorimetric plate. [Result] The 0.002% Victoria blue B prepared with 0.3% ethanol solution was used as a chromogenic agent solution and was immersed in the formulated chromogenic agent solution using rapid quantitative filter paper. After soaking for 80-90 min at constant temperature at 40-45 °C, the paper was dried and made into a cadmium test paper. The samples were treated by dry ashing, and a small amount of 0.06 mol/L ascorbic acid solution and 1.20 mol/L potassium iodide solution were added into the digested sample and mixed. Concentrated sulfuric acid solution of 2.0 mL was used to adjust pH. The experimental results measured the content of cadmium in potato was about 0.041 6 mg/kg. [Conclusion] The method was sensitive, rapid and convenient, and could be used for the rapid detection of cadmium in food.

Key words Cadmium; Fast determination; Test paper

重金属镉在人体内长期积聚将对骨骼、肾脏等造成不可逆转性的损害,是对人体健康威胁最大的有害元素之一。所以,及时检测出食品中的镉含量就显得格外重要。近年来,国内外许多学者对镉离子的快速检测技术进行了研究,研发出了多种快速检测方法^[1-3],主要有免疫分析方法、酶分析法、生物化学传感器法^[4]、试纸法^[5]等。但前 3 种方法都需要特定的仪器,而试纸法操作简单、成本低、携带方便,不需要特定的仪器,现场检测时也不用特定的专业人员。所以笔者研究的是采用试纸法来检测食品中镉的含量。

1 材料与方 法

1.1 试剂 镉标准溶液(1 000 mg/L);1.20 mol/L 碘化钾溶液;0.06 mol/L 抗坏血酸溶液;2.0% 邻菲罗啉溶液;0.3% 乙醇溶液;0.002% 维多利亚蓝 B 溶液;用 0.3% 乙醇溶液为显色剂溶剂配制;8 mol/L 硝酸溶液;6 mol/L 盐酸溶液;6 mol/L 硫酸溶液;1.0% 淀粉溶液。

1.2 方 法

1.2.1 制作镉试纸片。取直径为 12.5 cm 的快速定量滤纸^[6],浸泡在由 0.3% 的乙醇配制的 0.002% 维多利亚蓝 B 显色剂中,在 45 °C 恒温水浴锅中加热 80 min 后取出,在阴凉干燥处悬挂晾干,用裁纸刀将试纸裁成 8 mm × 6 mm 的纸片,低温避光保存。

1.2.2 样品前处理。用干灰化法灰化^[7]马铃薯试样。称取 30 g 样品于瓷坩锅中灰化完全,再将冷却好的样品置于电炉上,加入 1 mol/L 的硝酸 3 mL 消解灰分,将用硝酸消化好的试样转移至 25 mL 比色管中,用去离子水定容,待检测。

1.2.3 制作镉标准比色板。将配制好的系列镉标准溶液和去离子水各取 5 mL 于 9 个小烧杯中,依次加入现配制的抗坏血酸溶液、碘化钾溶液,然后再加酸,调节酸度,摇匀。将系列镉标准混合溶液和空白试样与镉试纸反应,制成标准比色板^[8],如图 1 所示。



图 1 镉试纸标准比色板

Fig. 1 Cadmium test paper standard colorimetric plate

1.2.4 样品检测。取 5 mL 用硝酸消解处理后的马铃薯试样溶液于 25 mL 小烧杯中,依次加入新配制的抗坏血酸溶

液、碘化钾溶液和酸,再加入 2.0% 的邻菲罗啉 1.0 mL,摇匀。取混合试样与镉试纸片反应后,与标准比色板比较。估计试样中镉的含量,记录检测结果^[9-12]。

2 结果与分析

将混合试样与镉试纸片反应后即得到马铃薯试样检测结果如图 2 所示,与图 1 标准比色板对比,镉含量约为

基金项目 湖北省大学生科技创新项目。

作者简介 李琴(1982—),女,湖北恩施人,实验师,硕士,从事分析化学研究。

收稿日期 2017-05-22

0.05 mg/L。



图2 马铃薯试样检测结果

Fig.2 Potato sample test result

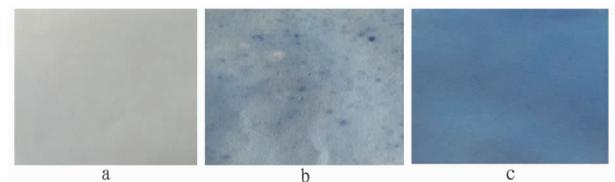
根据下列公式可计算出马铃薯中镉的含量:

$$C_1 = \frac{C_2 \times V}{m}$$

式中, C_1 为土豆中镉的含量; C_2 为溶液中镉的浓度; V 为试样体积; m 为土豆试样质量。

根据试验结果计算得出, 所测马铃薯中镉的含量约为 0.041 6 mg/kg。结果与小组其他成员用石墨炉原子吸收法测得的结果(0.046 1 mg/kg)相接近^[13-15]。

2.1 显色剂溶剂选择 将浸泡完成的滤纸取出, 如图 3a, 显色剂溶剂为无水乙醇, 虽然维多利亚蓝 B 在无水乙醇中溶解度较好, 但由该试剂浸泡所得的试纸颜色非常浅, 说明维多利亚蓝 B 未完全附着到试纸上。图 3b 显色剂溶剂为常温去离子水, 维多利亚蓝 B 只能部分溶解, 无法达到相应的浓度, 且浸泡所得滤纸颜色不均匀, 有未溶解的维多利亚蓝 B 颗粒附着在试纸上。如图 3c, 显色剂溶剂为 0.3% 的乙醇溶液, 维多利亚蓝 B 溶解度较好, 且试纸上色度也较好。所以 0.3% 乙醇溶液为最佳显色剂溶剂。



注: a. 无水乙醇; b. 去离子水; c. 0.3% 乙醇溶液

Note: a. anhydrous ethanol; b. deionized water; c. 0.3% ethanol solution

图3 不同溶剂浸泡所得试纸对比

Fig.3 Comparison of different solvent immersion test paper

2.2 试纸浸泡温度 由于维多利亚蓝 B 微溶于冷水, 需加热, 但温度过高溶液会产生不溶性红棕色沉淀, 使试纸上出现色斑, 如图 4 所示。当温度大于 50 °C 时, 可观察到溶液开始有沉淀生成, 慢慢从溶液底部上升, 漂浮到溶液表面。温度过低, 维多利亚蓝 B 不易溶解, 所以温度 40 ~ 45 °C 为试纸最佳浸泡温度。



图4 出现色斑的镉试纸

Fig.4 Appearance of cadmium stain test paper

2.3 试纸浸泡时间 当试纸浸泡时间低于 70 min 时, 试纸上色度较差; 浸泡时间大于 100 min 时, 试纸纤维易断, 不易

晾干。所以试纸浸泡时间 80 ~ 90 min 为最佳。

2.4 试纸晾挂方式 如图 5 所示, 图中左边的试纸为非避光处晾干, 可明显看到试纸上的显色剂在阳光照射下部分被分解; 右边的试纸在避光处晾干, 试纸颜色上色度适中且均匀。所以试纸在晾干时需注意避光。



注: 图中左边为非避光处晾干, 右边为避光处晾干

Note: For the left, dry in a light place; for the right, dry in a lucifuge place

图5 不同晾挂方式所得镉试纸对比

Fig.5 Comparison of cadmium test strips from different dry hanging methods

2.5 试验反应温度 该试验得出, 放在恒温水浴锅里反应的反应板与常温下反应的反应板在相同时间内的显色反应无明显差别。所以选择在常温下反应, 方便且容易观察显色情况。

2.6 酸的种类 维多利亚蓝 B^[16] 在强酸条件下呈淡黄色, 所以需加入强酸调节酸度。如图 6, 加入 8 mol/L 硝酸 0.8 mL 时, 溶液变色, 其颜色与碘单质颜色相近, 猜测是浓硝酸将碘化钾中的碘离子氧化生成碘单质。如图 7 所示, 用现配的淀粉试纸验证溶液变色, 确定为碘单质析出。浓盐酸和维多利亚蓝 B 反应易生成蓝色沉淀, 且盐酸易挥发, 在反应过程中盐酸会随时间逐渐挥发直至试纸颜色恢复到原本的颜色, 无法判断反应终点。所以最终确定用浓硫酸作为酸度调节剂。



图6 碘单质析出现象

Fig.6 The phenomenon of precipitation of iodine element



图7 碘单质析出验证对比

Fig.7 Comparison and verification of iodine precipitation iodine single substance

2.7 酸的用量 维多利亚蓝 B 试纸本身可做酸碱指示剂使用, 随 pH 的变化, 试纸会显现出不同的颜色。用不同酸量配制空白试样, 其显色会有明显的不同。维多利亚蓝 B 显色试纸在强酸性条件下为淡黄色, 而当酸的浓度不够时, 空白试

纸会显蓝色或蓝绿色,色差区分度不够。当酸的浓度过高时,空白试纸颜色会加深,逐渐向棕红色靠拢。如果空白颜色太深,空白的底色会影响到镉离子显色的识别度,降低试

纸检测灵敏度。图 8 为不同酸用量的空白试纸显色情况,结果可见 2.0 mL 酸用量显色最佳,因此 2.0 mL 即为酸的最适用量。



图 8 不同酸量显色现象

Fig. 8 The phenomenon of different acid dosage coloration

3 结论与讨论

该研究以维多利亚蓝 B 作为显色剂,以 0.3% 的乙醇溶液为显色剂溶剂,并使用快速定量滤纸浸泡在配制好的显色剂溶液中,在 40~45 °C 恒温浸泡 80~90 min 后避光晾干制作成镉试纸。用干灰化法处理样品,使用浓硫酸 2.0 mL 调节试液的 pH,最后测出的马铃薯中镉的含量约为 0.041 6 mg/kg。该研究建立的方法具有操作简便、成本低、分析速度快、灵敏度高、专一性好等优点,可为现场快速筛查、检测食品中的镉含量提供更加简便、快捷的途径,并且也不需要特定的专业技术人员。该方法具有实用价值,可进行市场化应用来更好地防止镉的污染,保障食品安全,提高人们的生活品质。

参考文献

[1] 蒋武,黄旺森,卢立用. 镉离子快速检测方法研究进展[J]. 广东化工, 2013,40(17):130-131.

[2] 邱万山. 食品中镉的检测技术[J]. 理化检验-化学分册,2015,51(4):567-572.

[3] 徐正. 水产品中镉快速检测技术研究及应用[D]. 大连:大连海洋大学,2010.

[4] 唐逢杰,张凤,金庆辉,等. 石墨烯修饰铂电极传感器测定水中微量重金属镉和铅[J]. 分析化学,2013,41(2):278-282.

[5] 王锦鹏,韩宁,李卫东,等. 试纸法在重金属检测中的应用[J]. 纺织检测与标准,2016(4):12-14.

[6] 郭玉香,徐应明,孙有光,等. 试纸法快速检测环境水体中重金属镉[J]. 农业环境科学学报,2006,25(2):541-544.

[7] 赵静,孙海娟,冯叙桥. 食品中重金属镉污染状况及其检测技术研究进展[J]. 食品工业科技,2014,35(16):371-376.

[8] 薛文静,杨钊,陈安珍,等. 水产品中镉快速检测试纸方法研究[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(7):1801.

[9] OKYERE H,VOEGBORLO R B,AGORKU S E. Human exposure to mercury,lead and cadmium through consumption of canned mackerel,tuna,pilchard and sardine[J]. Food chemistry,2015,179:331-335.

[10] YAN J L,QUAN G X,DING C. Effects of the combined pollution of lead and cadmium on soil urease activity and nitrification[J]. Procedia environmental sciences,2013(18):78-83.

[11] 郭颖初,嵇辛勤,王开功,等. 动物性食品中镉的污染及其检测技术[J]. 畜牧与兽医,2013,45(2):90-93.

[12] 徐红颖,包玉龙,王玉兰. 常见蔬菜中重金属铅、镉、铬、神含量测定[J]. 食品研究与开发,2015,36(3):85-89.

[13] 徐慧,吴晓萍,杨捷,等. 食品中镉的检测方法研究进展[J]. 中国食物与营养,2010(4):61-63.

[14] 董壮,高洋,邵秋荣. 原子吸收分光光度法测定食品中镉的检测方法[J]. 中国科技信息,2016(5):18-19.

[15] 王晓,邵丽,滕振勇. 石墨炉原子吸收法测定马铃薯中的铅和镉[J]. 食品研究与开发,2013(23):104-106.

[16] 张成志,叶芳胜,周华琼. 维多利亚蓝 B 作为酸碱指示剂的应用研究[J]. 西南民族大学学报(自然科学版),2005,31(2):177-179.

(上接第 74 页)

[6] ASSEMENT M M E. Ecosystems and Human well-being[M]. Washington D C:Island Press,2005.

[7] MITCHELL M J,BURKE M K,SHEPARD J P. Seasonal and spatial patterns of S, Ca,and N dynamics of a Northern hardwood forest ecosystem[J]. Biogeochemistry,1992,17(3):165-189.

[8] 关文彬,王自立,陈建成,等. 贡嘎山地区森林生态系统服务功能价值评估[J]. 北京林业大学学报,2002,22(4):80-84.

[9] 黄继红,路兴慧,郭仲军,等. 新疆布尔津县天然林生态系统服务功能评估[J]. 北京林业大学学报,2015,37(1):62-69.

[10] 蒋延玲,周广胜. 中国主要森林生态系统公益的评估[J]. 植物生态学报,1999,23(5):427-431.

[11] 吴钢,肖寒,赵景柱,等. 长白山森林生态系统服务功能[J]. 中国科学(C 辑),2001,31(5):471-473.

[12] 王兵,杨锋伟,郭浩,等. 森林生态系统服务功能评估规范:LY/T 1721—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[13] 穆叶赛尔·吐地,吉力力·阿不都外力,姜逢清. 天山北坡东西段林沿土壤有机质含量特征对比分析[J]. 水土保持研究,2013,20(1):70-75.

[14] 熊黑钢,秦珊. 新疆森林生态系统服务功能经济价值估算[J]. 干旱区资源与环境,2006,20(6):146-149.

[15] 张毓涛,常顺利,芦建江,等. 天山云杉森林 8 hm² 样地的建立及三维

可视化管理[J]. 林业科学,2011,47(10):179-183.

[16] 陈曦,许文强,罗格平,等. 天山北坡不同环境条件下雪岭云杉(*Picea schrenkiana*)林限土壤属性[J]. 生态学报,2008,28(1):53-61.

[17] 张震,刘萍,丁易,等. 天山云杉林不同发育阶段种群分布格局研究[J]. 北京林业大学学报,2010,32(3):75-79.

[18] 阿米娜·艾力,常顺利,张毓涛,等. 天山云杉森林土壤有机碳沿海拔的分布规律及其影响因素[J]. 生态学报,2014,34(7):1626-1634.

[19] HE S F,JIANG D M,LA-MU-SA A,et al. Sand-fixing effects of *Caragana microphylla* shrub in Keerqin sandy land[J]. Journal of soil and water conservation,2007,21(1):84-87.

[20] NELSON E,SANDER H,HAWTHOME P,et al. Projecting global land-use change and its effect on ecosystem service provision and biodiversity with simple models[J]. Plos one,2010,5(12):14321-14327.

[21] POLASKY S,NELSON E,PENNINGTON D,et al. The impact of land-use change on ecosystem services, biodiversity and returns to landowners: A case study in the state of minnesota[J]. Environmental & resource economics,2011,48(2):219-242.

[22] 余新晓,鲁绍伟,靳芳,等. 中国森林生态系统服务功能价值评估[J]. 生态学报,2005,25(8):2096-2102.

[23] WANG B,LU S W. Evaluation of economic forest ecosystem services in China[J]. Chinese journal of applied ecology,2009,20(2):417-425.