

# 糊化制样 X 射线荧光光谱法快速检测 鲜香菇中的铅、砷、镉

何世慧<sup>1</sup>, 王雨萱<sup>1</sup>, 王宗义<sup>1\*</sup>, 刘明博<sup>2</sup>, 严国富<sup>3</sup>, 廖学亮<sup>2</sup>

(1. 北京农学院食品科学与工程学院, 食品质量安全北京实验室, 农产品有害微生物及农残安全检测与控制北京市重点实验室, 北京 102206; 2. 钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081; 3. 北京雷力平衡农业发展有限公司, 北京 101407)

**摘要:** **目的** 建立糊化制样能量色散 X 射线荧光(energy-dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)光谱法快速检测鲜香菇中铅(Pb)、砷(As)和镉(Cd)的新方法。**方法** 鲜香菇样品与稀硝酸水溶液均质糊化后, 直接进行 EDXRF 光扫描, 通过谱峰识别进行定性, 以加标校正曲线进行定量。**结果** 样品基质中待测元素谱峰无干扰, 方法线性良好( $r^2 \geq 0.995$ ); Pb、As 和 Cd 的检出限分别为 0.34、0.14 和 0.19 mg/kg, 定量限分别为 1.15、0.47 和 0.63 mg/kg; 总体加标回收率为 93.7%~105.8%, 相对标准偏差为 0.92%~20.60%; 以食品安全限量为关注浓度, 应用本方法进行合格性快速筛选, Pb、As 和 Cd 含量在关注浓度及以上时阳性检出率为 100%, 在 0.2 mg/kg 以下时, 假阳性检出率小于等于 10%, 符合快速检测方法的要求。**结论** 该方法操作简单、快速和绿色无污染, 可为食用菌产品的质量控制和检测提供有效的方法借鉴。

**关键词:** 能量色散 X 射线荧光; 糊化制样; 铅; 砷; 镉; 鲜香菇; 快速检测

## Rapid determination of lead, arsenic and cadmium in fresh *Lentinula edodes* by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry with gelatinizing sample preparation

HE Shi-Hui<sup>1</sup>, WANG Yu-Xuan<sup>1</sup>, WANG Zong-Yi<sup>1\*</sup>, LIU Ming-Bo<sup>2</sup>,  
YAN Guo-Fu<sup>3</sup>, LIAO Xue-Liang<sup>2</sup>

(1. Beijing University of Agriculture, College of Food Science and Engineering, Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, Beijing Key Laboratory of Detection and Control of Spoilage Microorganisms and Pesticide Residues in Agricultural Products, Beijing 102206, China; 2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China; 3. Beijing Leili Balance Agricultural Development Co., Ltd., Beijing 101407, China)

**ABSTRACT: Objective** To develop a new method for rapid determination of lead (Pb), arsenic (As) and cadmium (Cd) in fresh *Lentinula edodes* (*L. edodes*) by energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry with gelatinizing sample preparation. **Methods** The fresh *L. edodes* samples were homogenized and gelatinized with the dilute nitric acid aqueous solution, and then EDXRF spectrometry scanning was carried out directly. Qualitative

基金项目: 首都科技创新券资助项目(2020)、北京农学院研究生科研创新项目(2022)

Fund: Supported by the Capital Science and Technology Innovation Voucher Project (2020), and the Graduate Research Innovation Project of Beijing University of Agriculture (2022)

\*通信作者: 王宗义, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: wangzongyi001@sina.com

\*Corresponding author: WANG Zong-Yi, Ph.D, Associate Professor, Beijing University of Agriculture, No.7, Beinong Road, Changping District, Beijing 102206, China. E-mail: wangzongyi001@sina.com

analysis was conducted through spectral peak recognition, and quantitative analysis was conducted through calibration curve addition. **Results** The characteristic EDXRF peaks measured had no interference, and the method linearity was good ( $r^2 \geq 0.995$ ). The limits of detection of Pb, As and Cd were 0.34, 0.14 and 0.19 mg/kg, and the limits of quantification were 1.15, 0.47 and 0.63 mg/kg, respectively. The overall recoveries were 93.7%–105.8%, and the relative standard deviations were 0.92%–20.60%. With the food safety limits of targets elements as the concentration of concern, this method was used to carry out the qualified fast screening. The positive detection rates of As, Pb and Cd content were 100% at the concentration of concern and above, and the false positive detection rate was less than or equal to 10% when the concentration was below 0.2 mg/kg, which met the requirements of the fast detection method. **Conclusion** This method is simple, fast, green and pollution-free, and can provide an effective reference for the quality control and detection of edible mushroom products.

**KEY WORDS:** energy-dispersive X-ray fluorescence; gelatinizing sample preparation; lead; arsenic; cadmium; fresh *Lentinula edodes*; rapid determination

## 0 引言

香菇是一种风味独特, 营养丰富的食材, 富含蛋白质、碳水化合物和膳食纤维<sup>[1]</sup>, 且兼具一定的药用价值, 有改善疾病和增强免疫的作用<sup>[2]</sup>, 具备很好的功能食品开发前景<sup>[3]</sup>。目前, 我国是世界上最大的香菇产销国<sup>[4]</sup>, 2020 年香菇产量达 1188 万 t, 在我国脱贫攻坚和乡村振兴建设中发挥了重要作用<sup>[5]</sup>。

受生态环境、栽培基质重金属污染<sup>[6-7]</sup>和食用菌相对较高重金属富集能力的影响, 食用菌在生长过程中容易富集环境中的铅(Pb)、镉(Cd)和铬等重金属, 致重金属含量超标<sup>[8]</sup>, 给人体健康带来潜在危害<sup>[9-10]</sup>。就香菇而言, 我国 Pb、砷(As)和 Cd 的关注浓度参照 NY/T 749—2018《绿色食品 食用菌》鲜香菇的食品安全限量, 即 As、Pb 和 Cd 分别为 0.5、1 和 0.5 mg/kg。部分省市香菇抽检结果, 均存在不同程度的重金属超标现象, 其中 Cd 超标率最高<sup>[4]</sup>引起广泛关注<sup>[11]</sup>。因而, 开发适宜的重金属快速检测方法, 用于香菇产品质量安全监测和生产控制, 对提升安全监测效率和产品质量, 很有价值。

食用菌中 Pb、As、Cd 的检测, 虽然有原子吸收光谱法(atomic absorption spectrometry, AAS)<sup>[12]</sup>、原子荧光光谱法(atomic fluorescence spectrometry, AFS)<sup>[13]</sup>、电感耦合等离子体-发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)<sup>[14]</sup>和电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)<sup>[15]</sup>等主流可靠方法, 但均需消解处理, 检测时间长、成本高, 不能满足快速检测的需要。重金属的快速检测方法如电化学检测方法<sup>[16]</sup>、免疫学检测方法<sup>[17]</sup>和 X 射线荧光光谱法等, 均已逐渐在食品中得到应用。其中 X 射线荧光(X-ray fluorescence, XRF)光谱法是一种通过 X 射线照射试样, 使待测元素内层电子激发, 产生特征 X 射线荧光, 而建立起来的一种检测方法, 具有快速和无

污染的特点, 可实现原位、无损和多元素同步检测<sup>[18-20]</sup>, 在能源<sup>[21]</sup>、冶金<sup>[22]</sup>、土壤<sup>[23-25]</sup>、产地溯源<sup>[26-27]</sup>、质量监测<sup>[28]</sup>和食品<sup>[29-30]</sup>等方面均获得了应用, 特别是能量色散 X 射线荧光(energy-dispersive X-ray fluorescence, EDXRF)光谱技术, 由于仪器结构简单、容易小型化, 近年来发展迅速。但由于 EDXRF 光谱的定量通常需要系列标准样建模<sup>[31]</sup>; 而农产品多为新鲜态, 一些标准样通常不易制备和储存, 商品化获得难, 这又给 EDXRF 技术的应用带来一定难度。因此, 针对特定的应用对象, 研究简单的制样技术和定量方法是 EDXRF 光谱技术要解决问题的一个重要方面。本研究针对新鲜香菇试样, 拟通过研究简单的糊化制样方法, 建立加标曲线, 实现对 Pb、As 和 Cd 的快速检测, 为 EDXRF 光谱技术在食用菌产业领域的应用提供方法借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

实验用鲜香菇样品(产于天津, 美团自营超市); 实际检测样品 20 份(网购)。

Pb、As、Cd 标准储备溶液(质量浓度为 1000  $\mu\text{g/mL}$ , 证书编号分别为 GSB 04-1742-2004、GSB 04-1721-2004 和 GSB 04-1714-2004, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 硝酸、盐酸、硼氢化钠、过氧化氢(分析纯, 西陇科学股份有限公司); 氢氧化钾、硫脲、L-抗坏血酸(分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司)。

### 1.2 仪器与设备

NX-100S 能量色散 X 射线荧光光谱仪(钢研纳克检测技术股份有限公司); TAS-990 原子吸收光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司); AFS-9130 原子荧光光谱仪(北京吉天仪器有限公司); MASTER 16 微波消解仪、ECH-20D 微机控温加热板(上海新仪微波化学科技有限公司); EHD36

微控电热消解仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); Smart Plus 超纯水机(力康生物医疗科技控股有限公司); MJ-WBL2531H 搅拌机(广东美的生活电器制造有限公司); FW100 高速粉碎机(泰斯特仪器有限公司); BSA224S 电子天平(精度 0.1 mg, 德国赛多利斯科学仪器有限公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 溶液配制

Pb、As 和 Cd 混合标准溶液: 分别移取 Cd、As 储备溶液 1250  $\mu\text{L}$ 、Pb 储备溶液 2500  $\mu\text{L}$  于 50 mL 容量瓶中, 加入用 1% (V/V) 硝酸溶液定容至刻度, 得 Cd、As 和 Pb 分别为 25、25 和 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准溶液。

#### 1.3.2 糊化试样的制备

将约 500 g 鲜香菇刀切成小块(<1  $\text{cm}^3$ ), 混匀, 称取该小块鲜香菇试样 50 g(精确至 0.001 g)至 250 mL 搅拌杯中, 加入 40 mL 超纯水, 再加入 1% (V/V) 硝酸溶液 10 mL, 旋紧带搅拌刀头的上盖, 倒置于搅拌机上匀浆至无明显可见的颗粒物, 取部分浆状试样至专用样品杯中待测。

#### 1.3.3 系列糊化加标试样的制备

分别称取 6 份混匀的小块鲜香菇试样各 50 g 于 250 mL 搅拌杯中, 加入 40 mL 超纯水, 再依次加入混合标准溶液 0、0.60、1.00、2.00、6.00 和 10.00 mL, 再分别加入 1% (V/V) 硝酸 10.00、9.40、9.00、8.00、4.00 和 0 mL; 按照 1.3.2 的方法均质, 得到相当于原始试样中 Cd、As 加入浓度分别为 0、0.30、0.50、1.00、3.00 和 5.00  $\text{mg}/\text{kg}$ , Pb 加入浓度分别 0、0.60、1.00、2.00、6.00 和 10.00  $\text{mg}/\text{kg}$  的系列加标试样, 转移至专用样品杯中待测。

#### 1.3.4 样品测定条件

将样品杯置于自动进样器的样品盘上, 由自动进样器送入仪器进行 X 射线荧光扫描, 仪器分析条件见表 1。

表 1 EDXRF 光谱仪的工作参数  
Table 1 Working parameters of EDXRF spectrometer

元素	特征 X 荧光谱线	光管电压 /kV	光管电 /mA	检测时间 /s	滤光片 编号
As	$K_{\alpha 1}$	38	1000	300	1#
Pb	$L_{\beta 1}$	38	1000	300	1#
Cd	$K_{\alpha 1}$	64	800	600	0#

注: 1#为中原子序数元素滤光片; 0#为大原子序数元素滤光片。

#### 1.3.5 加标曲线与定量方法

以各待测元素归一化谱峰值(待测元素谱峰面积与 X 射线靶材的康普顿散射谱峰面积的比值)对加标浓度 ( $\text{mg}/\text{kg}$ ) 建立加标曲线, 定量计算如式(1):

$$w = \frac{R_x - R_0}{\alpha} \quad (1)$$

式(1)中:  $w$  为试样中待测元素含量( $\text{mg}/\text{kg}$ ),  $R_x$  为待测样品的归一化谱峰值,  $R_0$  为仪器空白的归一化谱峰值,  $\alpha$  为加标

曲线的斜率( $\text{kg}/\text{mg}$ )。

#### 1.3.6 选择性、检出限与定量限

通过观测目标重金属元素附近的能量谱峰干扰情况判断方法的选择性。分别以空白试样待测元素谱峰处信号强度的 3 倍标准差和 10 倍标准差时, 对应的元素量值作为检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantification, LOQ)。

#### 1.3.7 加标回收和精密度实验

在定量限浓度水平、关注浓度水平(食品安全限量)和更高浓度水平对样品进行加标, 进行 3 水平 6 重复的加标实验, 计算回收率和相对标准偏差。

#### 1.3.8 以食品安全限量为关注浓度定性快速检测的方法评价

选取 Pb、As 和 Cd 本底值相对较低的香菇试样, 分别按 GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》、GB 5009.12—2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》和 GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》对香菇试样中 Pb、As 和 Cd 进行测定, 同时以有证书的质控样做质控, 获得该试样 Pb、As 和 Cd 的可靠本底值。在 Pb、As 和 Cd 本底含量的基础上, 按 1.3.3 的方法通过加标获得关注浓度水平的加标试样 20 个; 再按 1.3.4 和 1.3.5 的方法进行光谱扫描和定量测定, 按 95% 置信水平确定实测值的区间范围, 取区间下限为阈值。然后分别测定包含关注浓度的不同浓度水平的加标样品(每个浓度水平样品数 10~20 个), 实测值高于阈值的记为阳性样品, 绘制浓度-阳性率曲线。

## 1.4 数据处理

数据采集使用 NCS EDXRF V9.0.7; 数据处理与统计分析使用 Office Excel 2021。

## 2 结果与分析

### 2.1 制样方法

香菇样品直接均质较为困难费时, 实验发现样品加水后破碎较为容易, 当样品与加水的质量比达到 1:1 时, 均质非常容易, 3 min 内即可完成, 样品呈稳定的可流动的糊状, 封存于样品杯中的试样, 经 EDXRF 光谱扫描 24 h 内(于冰箱冷藏保存, 检测时取出)待测元素荧光值保持稳定。实验中, 部分水用 1% (V/V) 的硝酸代替, 与加标试样基质成分完全一致, 防止制备加标样时, 待测元素水解沉淀, 不利于均一试样的制备。该制样方法既满足了 EDXRF 光谱测定对样品均一化的要求, 又方便加标试样的制备, 同时 3 种待测元素稀释倍数也均在可接受的范围内。

### 2.2 方法的选择性、线性和定量方法

实验考察了鲜香菇中 3 种待测元素的能量谱峰干扰情况, EDXRF 光谱图如图 1 所示, 在目标重金属元素附近,

未见干扰峰出现,可见方法的选择性良好。通过对鲜香菇样品加标制样,EDXRF 光谱扫描,制作加标曲线,结果显示在加标浓度范围内,As、Pb 和 Cd 的方法线性良好,  $r^2 \geq 0.995$ , 结果见表 2。

EDXRF 光谱的定量,基本参数法通常较适于样品中的主次量元素,微痕元素以校准曲线法较为准确,但使用校准曲线法通常需要基质成分与待测样品一致且含系列浓度目标元素的标准样,而食品、农产品样品基质复杂,形态不一,商品化标样不易获得,这又给 EDXRF 光谱在食品、农产品元素快速检测领域的应用带来了实际困难;本

研究通过糊化制样,采用加标曲线进行定量,很好地解决了这一问题。

### 2.3 检出限、定量限、加标回收率和精密度

方法检出限和定量限亦列于表 2, Pb、As 和 Cd 的检出限(0.14~0.34) mg/kg 均低于食用菌的相应食品安全限量,定量限(0.47~1.15) mg/kg 浓度水平与关注浓度水平相当。3 种重金属元素的回收率和精密度,列于表 3,回收率为 93.7%~105.8%,相对标准偏差为 0.92%~20.60%,表明方法的准确性和重复性良好。

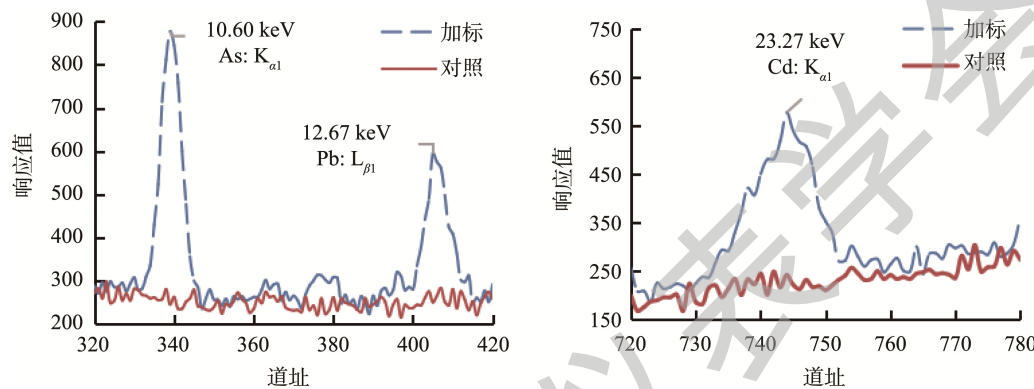


图 1 鲜香菇中 As、Pb、Cd 的 EDXRF 光谱

Fig.1 EDXRF spectrum of As, Pb and Cd in fresh *L. edodes*

表 2 鲜香菇中 As、Pb、Cd 标准曲线的  $r^2$ 、LODs 和 LOQs  
Table 2  $r^2$ 、LODs and LOQs of the standard curves of As, Pb and Cd in fresh *L. edodes*

元素	线性方程	加标范围/(mg/kg)	$r^2$	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)
As	$Y=0.0439X+0.006$	0.30~5.00	0.995	0.14	0.47
Pb	$Y=0.0198X+0.0069$	0.60~10.0	0.999	0.34	1.15
Cd	$Y=0.0147X+0.0077$	0.30~5.00	0.998	0.19	0.63

注: X 为鲜香菇中 As、Pb、Cd 的加标浓度, Y 为 EDXRF 仪器响应值。

表 3 鲜香菇中 As、Pb、Cd 的回收率

Table 3 Recoveries of As, Pb and Cd in fresh *L. edodes*

元素	加标浓度/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
As	0.5	104.6	20.20
	1.0	105.8	9.41
	5.0	103.1	2.56
Pb	1.0	103.8	13.20
	2.0	93.7	7.21
	10.0	99.0	0.92
Cd	0.5	105.4	20.60
	1.0	96.8	11.70
	5.0	101.1	1.56

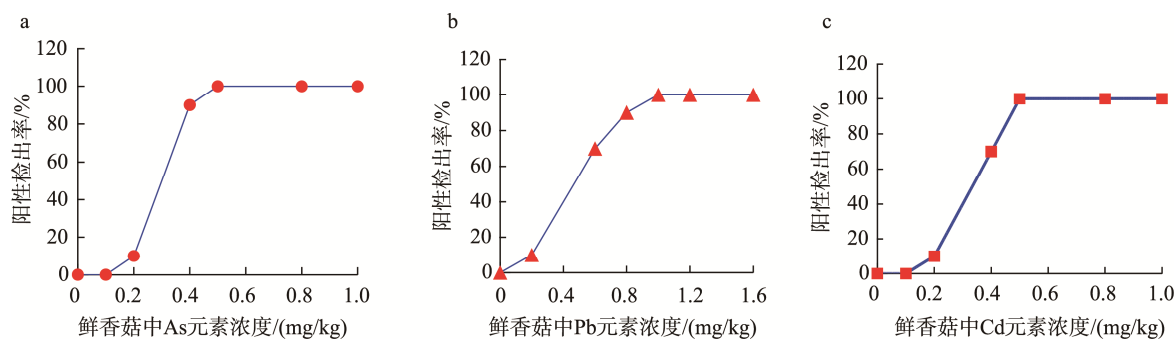
注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

### 2.4 用于快速筛选方法的评价

由于实际样品 Pb、As 和 Cd 含量多在关注浓度水平以下,应用本方法定量不甚理性,但由于方法制样简单,不需要样品消解,用时少,检测成本低等优势,用作香菇样品中 Pb、As 和 Cd 的合格性快速筛选,是一种有效、简便的手段。

样品 As、Pb 和 Cd 的本底值分别为未检出、0.1 和 0.1 mg/kg,按 1.3.8 的方法,对加标至关注浓度样品实际测定,得 Pb 的测定值区间为(1.127±0.311) mg/kg, As 的测定值区间为(0.547±0.162) mg/kg, Cd 的测定值区间为(0.502±0.182) mg/kg。即 Pb、As 和 Cd 的阈值分别为 0.815、0.388、0.320 mg/kg,以此阈值判定得 Pb、As 和 Cd 的浓度-阳性检出率曲线如图 2 所示。

结果显示,在 Pb、As 和 Cd 关注浓度及以上浓度水平,方法检出阳性率为 100%,即假阴性率为 0%,在低于 0.2 mg/kg 的浓度水平上,各元素方法检出阳性率为小于等于 10%,即假阳性率小于等于 10%,满足 GB/T 35656—2017《化学分析方法验证确认和内部质量控制实施指南 报告定性结果的方法》假阴性率小于等于 5%、假阳性率应该小于等于 15%的规定。由于实际检测过程中,就大量筛查样品而言,3 种目标元素处于 0.2 mg/kg 至各元素关注浓度的较窄浓度区间的样品出现的概率不大,且其他类快速检测方法也存在类似问题。因此本方法,可作为一种有效的快速筛查方法,用于鲜香菇产品中 Pb、As 和 Cd 污染的合格性判定。



注: a 为鲜香菇中 As 的浓度-阳性检出率曲线; b 为鲜香菇中 Pb 的浓度-阳性检出率曲线; c 为鲜香菇中 Cd 的浓度-阳性检出率曲线。

图 2 鲜香菇中 Pb、As、Cd 的浓度-阳性检出率曲线

Fig.2 Curves of concentration of Pb, As and Cd in fresh *L. edodes*-positive detection rates

## 2.5 实际样品的快速筛选

网购不同商家的鲜香菇样品 20 个, 应用本方法进行实际样品快速筛选, 结果显示 Pb 均为阴性, 有 4 个样品的 Cd、1 个样品的 As 超过了阈值, 显示阳性, 与 YU 等<sup>[32]</sup>香菇产品监测显示 Cd 超标率相对较高的结果一致。快速筛选方法显著缩小实验室使用精确测定方法进一步确证的样品数量至原样品数的 20%, 显著提高了检测效率。

## 3 结论

本研究采用糊化制样结合加标曲线定量, 建立了鲜香菇中 Pb、As、Cd 的 EDXRF 光谱快速检测方法。糊化制样方法简单、快速、容易操作, 可随做随用; 适用于新鲜样品, 避免了样品干燥、粉碎等步骤; 取样量大, 具有更好的试样代表性; 同时通过高速均质, 容易获得加标元素分布均匀加标试样, 克服了定量分析时标准样不易制备的困难。糊化制样, 结合加标曲线定量, 很好地实现了鲜香菇中 Pb、As、Cd 的 EDXRF 光谱快速检测, 虽然样品有适当的稀释, 但检出限、定量限和重复性能够满足鲜香菇产品中 Pb、As、Cd 含量的合格性快速筛选的需要, 这为食用菌产业产品质量的监测与控制提供了有效的方法借鉴。

## 参考文献

- [1] LI QZ, LIU JY, SHANG XD, *et al.* Characterizing diversity based on the chemical and nutritional composition of shiitake culinary-medicinal mushroom *Lentinula edodes* (agaricomycetes) commonly cultivated in China [J]. *Int J Med Mushrooms*, 2021, 23(8): 51–64.
- [2] PONNUSAMY C, UDDANDRAO VVS, PUDHUPALAYAM SP, *et al.* *Lentinula edodes* (edible mushroom) as a nutraceutical: A review [J]. *Biosci Biotechnol Res Asia*, 2022, 19(1): 1–11.
- [3] 李萌萌, 章文贤. 香菇功能食品研发概况[J]. *中国果菜*, 2021, 41(1): 21–25.  
LI MM, ZHANG WX. General situation of research and development of shiitake mushroom functional food [J]. *China Fruit Veg*, 2021, 41(1): 21–25.
- [4] 乔鑫, 睦红卫. 香菇富集重金属镉的研究进展[J]. *食品安全导刊*, 2021, 314(21): 179–180, 182.
- [5] QIAO X, SUI HW. Research progress on enrichment of heavy metal cadmium in *Lentinula edodes* [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2021, 314(21): 179–180, 182.
- [6] 聂远洋, 贾亚娟, 卢森, 等. 乳酸菌发酵香菇对肠道菌群的调节作用及其产品研制[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(12): 75–84.  
NIE YY, JIA YJ, LU S, *et al.* Regulation of *Lentinula edodes* fermented by lactic acid bacteria on gut microbiota and product development [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2022, 41(12): 75–84.
- [7] 陈亚精. 常见食用菌对五种有害重金属的吸附及其危害分析评估[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.  
CHEN YJ. Testing and hazardous risk assessment of the five harmful metallic elements in dried edible fungi [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [8] 刘朋虎, 雷锦桂, 王义祥, 等. 食用菌富集重金属主要特征与相关机制研究进展[J]. *热带作物学报*, 2017, 38(12): 2407–2414.  
LIU PH, LEI JG, WANG YX, *et al.* Advances in research on characteristics and related mechanisms of heavy metal enrichment by edible fungi [J]. *Chin J Trop Crop*, 2017, 38(12): 2407–2414.
- [9] 刘哲, 王康, 穆虹宇, 等. 香菇中重金属含量风险分析及栽培基质对重金属累积的作用[J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(6): 1226–1232.  
LIU Z, WANG K, MU HY, *et al.* Risk assessment of heavy metals in *Lentinula edodes* and the role of substrate in accumulation of heavy metals [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2019, 38(6): 1226–1232.
- [10] LIN HC, HAO WM, CHU PH. Cadmium and cardiovascular disease: An overview of pathophysiology, epidemiology, therapy, and predictive value [J]. *Port J Cardiol: Off J Port Soc Cardiol*, 2021, 40(8): 611–617.
- [11] FATOKI JO, BADMUS JA. Arsenic as an environmental and human health antagonist: A review of its toxicity and disease initiation [J]. *J Hazard Mater Adv*, 2022, 5: 100052.
- [12] 邢仕歌, 雍炜, 李永亮, 等. 2020 年北京市售食用菌中重金属含量及健康风险分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(16): 6661–6666.  
XING SG, YONG W, LI YL, *et al.* Heavy metals content and human health risks of edible mushrooms sold in Beijing [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(16): 6661–6666.
- [13] 宋玥, 周天慧, 张萍, 等. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定食用菌中总砷[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 9–17.  
SONG Y, ZHOU TH, ZHANG P, *et al.* Determination of total arsenic in edible mushrooms by furnace atomic absorption spectrometry with

- microwave digestion [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2022, 12(4): 9–17.
- [13] 张妮娜, 陈绍占, 刘丽萍, 等. 液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法测定干制食用菌中 5 种砷形态[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(10): 3252–3258.  
ZHANG NN, CHEN SZ, LIU LP, *et al.* Determination of five arsenic forms in dried edible fungi by liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(10): 3252–3258.
- [14] 赵晓燕, 陈磊, 李晓贝, 等. 食用菌中重金属相关研究进展[J]. *食用菌学报*, 2019, 26(2): 135–140.  
ZHAO XY, CHEN L, LI XB, *et al.* Research progress on heavy metals in edible fungi [J]. *Acta Edulis Fungi*, 2019, 26(2): 135–140.
- [15] 饶书恺, 邱树毅, 谢锋. 贵州省栽培食用菌重金属含量的测定及健康风险评估[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(18): 54–58.  
YAO SK, QIU SY, XIE F. Determination of heavy metal content and health risk assessment of cultivated edible fungus in Guizhou Province [J]. *Food Ferment Ind*, 2021, 47(18): 54–58.
- [16] 张雨苗, 王惠琴, 马莉, 等. 电化学和光纳探针技术用于重金属离子快速检测的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(3): 97–105.  
ZHANG YM, WANG HQ, MA L, *et al.* Research progress on electrochemistry and optical nanoprobe techniques for rapid detection of heavy metal ions [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(3): 97–105.
- [17] 张海涛, 祁苏娴, 董曼佳, 等. 时间分辨荧光免疫层析法定量检测稻谷中的镉[J]. *中国粮油学报*, 2021, 36(11): 170–173.  
ZHANG HT, QI SX, DONG MJ, *et al.* Time-resolved fluorescent immunochromatographic for quantitative detection of cadmium in rice [J]. *J Chin Cere Oils Assoc*, 2021, 36(11): 170–173.
- [18] 徐勤. EDXRF 光谱仪的设计与开发[D]. 南京: 东南大学, 2020.  
XU Q. Design and development of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [D]. Nanjing: Southeast University, 2020.
- [19] 马捷思. 源于基本参数法的 XRF 光谱模拟算法研究及应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2022.  
MA JS. Research and application of XRF spectral simulation algorithm based on fundamental parameter method [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2022.
- [20] 徐伟轩, 陈文彬. 能量色散 X 射线荧光光谱法对食品接触用紫砂制品中的钡元素测定研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(2): 475–483.  
XU WX, CHEN WB. Determination of barium in purple sand products for food contact by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2023, 43(2): 475–483.
- [21] 曾令羲. X 射线荧光光谱法在石油产品分析中的应用[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2022, 42(22): 139–141.  
ZENG LX. Application of X-ray fluorescence spectrometry in the analysis of petroleum products [J]. *China Petrol Chem Stand Qual*, 2022, 42(22): 139–141.
- [22] 王子杰, 王干珍, 汤行, 等. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定铋矿石中铋及主量组分[J]. *冶金分析*, 2018, 38(8): 21–25.  
WANG ZJ, WANG GZ, TANG X, *et al.* Determination of bismuth and major components in bismuth ore by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. *Metall Anal*, 2018, 38(8): 21–25.
- [23] 王世芳, 罗娜, 韩平. 能量色散 X 射线荧光光谱检测土壤重金属砷、锌、铅和铬(英文)[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(5): 1648–1654.  
WANG SF, LUO N, HAN P. Application of energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry to the determination of As, Zn, Pb and Cr in soil [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2018, 38(5): 1648–1654.
- [24] CROFFIE MET, WILLIAMS PN, FENTON O, *et al.* Optimising sample preparation and calibrations in EDXRF for quantitative soil analysis [J]. *Agronomy*, 2020, 10(9): 1309.
- [25] 倪子月, 程大伟, 刘明博, 等. X 射线荧光光谱法对于土壤中痕量汞的快速检测(英文)[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(3): 734–738.  
NI ZY, CHENG DW, LIU MB, *et al.* The rapid detection of trace mercury in soil with EDXRF [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2021, 41(3): 734–738.
- [26] 熊颖. 基于 EDXRF 技术的小麦中 9 种矿物元素快速检测方法及其产地判别研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.  
XIONG Y. Study on rapid detection method of 9 mineral elements in wheat and its origin discrimination based on EDXRF method [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018.
- [27] LILEK N, KANDOLF BA, BERTONCELJ J, *et al.* Use of EDXRF elemental fingerprinting for discrimination of botanical and geographical origin of Slovenian bee pollen [J]. *X-Ray Spectrom*, 2022, 51(3): 186–197.
- [28] 温丹华. 基于 EDXRF 技术对大米中 Cd 检测方法的研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.  
WEN DH. Study on detection method of Cd in rice based on EDXRF technology [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2019.
- [29] MCCARTHY WP, DALYK, FENELON A, *et al.* Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry as a tool for the rapid determination of the five major minerals (Na, Mg, K, P and Ca) in skim milk powder [J]. *Int J Dairy Technol*, 2020, 73(2): 459–467.
- [30] LI F, MENG L, DING W, *et al.* Review of energy-dispersive X-ray fluorescence on food elements detection [J]. *X-Ray Spectrom*, 2022, 51(4): 346–364.
- [31] 石洪玮, 刘晓静, 刘贵巧, 等. 单波长激发-能量色散 X 射线荧光光谱法检测蔬菜中多种重金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 1–8.  
SHI HW, LIU XJ, LIU GQ, *et al.* Determination of heavy metals in vegetables by single wavelength excitation-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chin J Inorg Anal Chem*, 2022, 12(4): 1–8.
- [32] YU HL, SHEN XF, CHEN HY, *et al.* Analysis of heavy metal content in *Lentinula edodes* and the main influencing factors [J]. *Food Control*, 2021, 130: 108189.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

## 作者简介



何世慧, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: 1625300652@qq.com

王宗义, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: wangzongyi001@sina.com