DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260331002
引用格式: 金美玲, 丁西, 李彭, 等. 粮食中无机砷快速提取及电化学检测法开发与评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 1–6.
Jin Meiling, Ding Xi, Li Peng, et al. Development and evaluation of methods for rapid extraction and electrochemical detection of inorganic arsenic in grain [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 1–6. (in Chinese with English abstract).

粮食中无机砷快速提取及电化学检测法开发与评价

金美玲[1,2], 丁 西[2], 李 彭[1], 彭 磊[2], 唐 凤[2], 李光磊[1], 邢常瑞[1*], 袁 建[1]

(1. 南京财经大学食品科学与工程学院/江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心/江苏省粮油品质控制及深加工技术重点实验室, 南京 210023; 2. 武汉千星铄金科技有限公司, 武汉 430063)

摘 要: 目的 建立一种基于一次性丝网印刷电极的阳极电极溶出法, 用于粮食中无机砷的快速定量检测, 并对该方法进行系统验证。**方法** 采用丝网印刷电极, 结合快速提取温和前处理方法, 通过对电极形状、油墨碳基材料及工作缓冲液中四氯金酸钠浓度进行优化, 确定最佳检测条件。对方法的线性范围、检出限、定量限、精密度和准确度进行验证, 并且与 GB 5009.11—2024《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中的液相色谱-电感耦合等离子体质谱法进行对比, 最后验证方法的重复性, 建立现场快速筛查的方法。**结果** 在优化条件下, 该方法在 0.046~0.440 mg/kg 浓度范围内线性关系良好, 决定系数(r^2)为 0.9991, 检出限为 0.018 mg/kg, 定量限为 0.062 mg/kg。加标回收率为 85%~92%, 相对标准偏差为 5.8%~12.4%。与 GB 5009.11—2024 比对结果无显著性差异, 多台仪器测定结果的配对 t 检验 P 均大于 0.05。**结论** 本方法操作简单、检测快速、成本低廉, 适用于粮库和加工企业的现场快速定量检测, 具有良好的推广应用前景。

关键词: 无机砷; 大米; 电化学检测; 丝网印刷电极
中图分类号: TS207.3 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)17–0001–06

Development and evaluation of methods for rapid extraction and electrochemical detection of inorganic arsenic in grain

JIN Mei-Ling[1,2], DING Xi[2], LI Peng[1], PENG Lei[2], TANG Feng[2], LI Guang-Lei[1], XING Chang-Rui[1*], YUAN Jian[1]

(1. *School of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics/Jiangsu Collaborative Innovation Center of Modern Grain Circulation and Safety/Jiangsu Key Laboratory of Grain and Oil Quality Control and Deep Processing Technology, Nanjing* 210023, *China*; 2. *Wuhan Qianxing Shuojin Technology Co., Ltd., Wuhan* 430063, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish an anodic stripping voltammetry method based on disposable screen-printed electrodes for the rapid quantitative detection of inorganic arsenic in grain, and systematically validate the proposed method. **Methods** Screen-printed electrodes were employed combining with rapid extraction and mild pretreatment methods. The optimal detection conditions were determined by optimizing the electrode geometry, carbon-based ink

收稿日期: 2026-03-31
基金项目: 国家自然科学基金项目(32272418); 国家重点研发计划项目(2024YFF1105700)
第一作者: 金美玲(2003—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为粮食质量与品质控制。E-mail: 2645681143@qq.com
***通信作者:** 邢常瑞(1987—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为粮食质量与品质控制。E-mail: xingchangrui@nufe.edu.cn

materials and the concentration of sodium tetrachloroaurate in the working buffer. The method was validated in terms of linear range, limit of detection, limit of quantitation, precision and accuracy. And it was compared with the liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry method in GB 5009.11—2024 *National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in foods*. Finally, the repeatability of the method was verified, and a method for on-site rapid screening was established. **Results** Under the optimized conditions, the method exhibited a good linear relationship within the concentration range of 0.046–0.440 mg/kg, with a determination coefficient (r^2) of 0.9991. The limit of detection was 0.018 mg/kg, and the limit of quantitation was 0.062 mg/kg. The spiked recoveries ranged from 85% to 92%, with relative standard deviations of 5.8%–12.4%. No significant difference was observed between the results of this method and those obtained by the GB 5009.11—2024. The paired *t*-test *P* for measurements from multiple instruments were all greater than 0.05. **Conclusion** This method is simple to operate, rapid and low-cost, making it suitable for on-site rapid quantitative detection in grain depots and processing enterprises, with good prospects for promotion and application.

KEY WORDS: inorganic arsenic; rice; electrochemical detection; screen-printed electrodes

0 引 言

稻谷是全球最重要的粮食作物，我国作为水稻种植大国，其产量与质量安全至关重要[1]。大米作为绝大多数居民日常主食，它的质量直接关系到人民的身体健康[2]。近年来，随着城镇化与工业化进程加快，土壤和水体环境中的重金属污染问题也日趋严重[3–4]。砷是广泛存在于自然界中的类金属元素，主要包括无机砷和有机砷两类形态，其中无机砷的毒性远高于有机砷，已被世界卫生组织国际癌症研究机构确认为I类人类致癌物[5–6]。相对于小麦、玉米等粮食作物，水稻因其特殊的生长环境，对砷具有更强的富集能力，且吸收累积的砷以高毒性无机砷为主[7–8]。这一特性使得大米成为人体摄入无机砷的主要膳食来源之一，稻米砷污染及其安全风险问题日益受到广泛关注[9]。

目前，大米中无机砷的含量定量分析主要依赖于色谱与原子光谱/质谱技术，常用方法包括氢化物发生-原子荧光光谱法[10]、高效液相色谱-原子荧光光谱技术和高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法[11–13]等。文涛等[14]采用氢化物发生原子荧光光度法测定了稻米中的总砷及无机砷含量。杨欢等[15]用液相色谱-原子荧光光谱技术建立了分析紫米、红米和普通糙米中亚砷酸盐[As(III)]、砷酸盐[As(V)]、二甲基砷酸(dimethylarsinic acid, DMA)和一甲基砷酸(monomethyl arsenic acid, MMA) 4 种砷形态，通过对色谱条件的优化实现了 4 种砷化物可在 10 min 内实现分离和测定。上述基于大型设备检测大米中砷的方法已成为砷总量和砷形态测定的标准方法[16]，具有准确度高、稳定性好等优势。然而，这些方法普遍存在操作整体流程烦琐复杂、依赖昂贵设备、检测费用高、对操作人员专业要求高等局限性，难以满足粮食收购现场对无机砷进行快速筛查的实际需求。

电化学传感器以其灵敏度高、响应快、成本低、设备小型化等优势在重金属检测领域发挥着重要作用。传统的电化学检测多采用玻璃碳电极或金电极作为工作电极。刘瑶等[17]综述了不同水环境中 As(III)检测的电化学传感器，目前常用汞电极、裸固体电极、修饰电极，在水环境领域应用广泛。然而这类电极在使用前需要进行复杂的打磨、抛光和活化处理，操作烦琐，且对操作人员要求高。近年来，迅速发展起来的丝网印刷电极具有操作简单、即用即抛、性能稳定等优点。严虹等[18]验证了电化学方法快速检测稻谷中无机砷的方法，检测结果的回收率均在 85%以上。该方法使用了便携式丝网印刷电极片，成本低，制作方便。目前通过原位电氧化还原修饰丝网印刷电极，使其表面原位形成纳米金膜，过程简单，纳米金表面具有高度洁净度和高活性的特点。Wang 等[19]通过原位电沉积结合 *L*-半胱氨酸自组装到金纳米粒子(AuNPs)上促进了 As(III)的富集，提高测定特异性和灵敏度。但是目前多数方法对样品中砷的提取都采用了浓酸浸提法，不适合用于现场快速前处理。Narukawa 等[20]开发了一种加热辅助预处理水提取方法，采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法进行砷形态的测定。在美国国家标准技术研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)标准物质中检测出了 As(III)、As(V)、MMA 和 DMA，但是该方法需要液相色谱仪等大型仪器设备，无法实现现场快速检测。因此探索温和快速的样品中砷提取法结合电化学实现粮食收购现场的快速筛查具有广阔前景。

本研究采用原位电氧化还原修饰丝网印刷电极，结合温和的快速提取前处理方法，避免了浓酸和高温，构建一种适用于大米中无机砷现场快速定量测定的便携式电化学方法。通过研究优化了工作电极的形状、油墨碳基材料以及缓冲液中四氯金酸钠浓度，建立标准曲线方程，获得检出限与定量限、精密度与回收率，并进行实际样品测定，为大米等粮食中重金属污染的快速检测提供技术支持。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

大米粉无机砷质控样(浓度范围为 0.046~0.440 mg/kg, 国家粮食和物资储备局科学研究院); 二亚乙基三胺五乙酸、亚硫酸钠、四氯金酸钠、无机砷标准溶液、硝酸、硫酸、亚硫酸钠(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); PR406 导电碳浆[汉高乐泰(中国)有限公司]; GC-801-1 油墨碳基材料(深圳市广莱集丝印器材有限公司); C-1011-6 油墨碳基材料(爱迪克科技股份有限公司); CI-2018 油墨碳基材料(东莞依美聚合产品有限公司); Capiton-CI 油墨碳基材料(深圳市盛田丰科技有限公司); CH-8MOD2 油墨碳基材料(十条化工株式会社); 实验用水为符合 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》规定的一级水。

1.2　仪器与设备

PEI201-B 型单通道便携式电化学重金属检测仪(武汉千星铄金科技有限公司); LA203E 电子天平(精度 0.001 g, 梅特勒托利多科技有限公司); SB-120DT 加热超声仪(宁波新芝生物科技股份有限公司); TGL-16M 离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); MX-S 涡旋混合器(大龙兴创实验仪器股份公司); 1260/7900 型高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪(安捷伦科技有限公司)。

1.3　实验方法

1.3.1　样品前处理

准确称取(1.00±0.02) g 粉碎过 40 目筛网的大米样品, 置于 10 mL 离心管中, 加入 5 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液, 旋紧盖子, 75 ℃超声 15 min, 冷却后放入离心机中 4000 r/min 离心 3 min, 用注射器吸取约 2 mL 上清液, 经 0.45 μm 滤头过滤于 5 mL 离心管中, 另取 1 mL 滤液于 2 mL 离心管中, 并加入 100 μL 亚硫酸钠的还原剂与之混合, 混合后即为待测样品。亚硫酸钠将样品中可能存在的 As(V)还原为 As(III), 以确保电化学信号反映总无机砷含量。

1.3.2　电化学检测条件

采用方波伏安法进行检测, 参数设置如下: 沉积电位–0.8 V、沉积时间 300 s、活化时间 200 s、扫描起始电位–0.15 V、终止电位 0.35 V、电位增量 0.004 V、振幅 0.025 V、频率 12.5 Hz。

取一次性丝网印刷电极插入电极插头。取 900 μL 含四氯金酸钠的 0.05 mol/L 硫酸溶液置于反应池, 充分压下电极插头, 使丝网电极工作区域完全浸没于溶液中, 点击仪器“活化”按钮进行电极活化。活化完成后 2 min 内向反应池缓慢加入 400 μL 待测样品液进行检测, 获得溶出电流信号。

1.3.3　检测条件的优化

为提高方法的检测灵敏度, 对影响检测性能的关键参数进行了优化[21–23]。本研究考察了不同工作电极形状(正方形、圆形、长方形、椭圆形)、不同油墨碳基材料(PR406、GC-810-1、C-1011-6、CI-2018、Capiton-CI、CH-8MOD2)以及工作缓冲液中四氯金酸钠浓度(0.0%~1.0%)对砷溶出电流信号的影响, 确定最佳检测条件。

1.3.4　基质匹配标准工作曲线的建立

本研究采用与待测样品相同基质的大米无机砷质控样制备系列浓度点, 以抵消基质效应和提取损失对定量的影响。取大米无机砷质控样(0.046、0.081、0.120、0.190 和 0.440 mg/kg)按照 1.3.1 方法进行前处理, 1.3.2 方法进行检测, 记录各浓度对应的氧化还原电流, 以电流值为横坐标(X, μA), 无机砷浓度值为纵坐标(Y, mg/kg), 绘制标准工作曲线。

1.3.5　方法学验证

对方法的检出限、定量限、精密度和准确度进行验证。取 10 份空白样品测定计算检出限和定量限; 取低、中、高 3 个浓度加标样品(各 7 份)测定回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD); 并与液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, LC-ICP-MS)进行比对, 评估方法准确性。

1.3.6　与液相色谱-电感耦合等离子体质谱法的对比

分别取无机砷浓度为 0.081、0.190、0.440 mg/kg 的大米样品(每个浓度 6 份), 分别采用本方法和 GB 5009.11—2024《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》中的 LC-ICP-MS 进行检测, 记录相应的检测结果, 计算回收率和 RSD, 并对结果进行分析对比。

1.3.7　糙米粉中无机砷检测和稳定性测试

取糙米粉真实样品(无机砷含量为 0.185 mg/kg), 由 3 台不同便携式重金属快速检测仪分别进行检测, 每台仪器测试 7 次, 并通过 t 检验进行统计分析[24]。根据低、中、高 3 个浓度加标样品的检测结果, 计算阴性临界值和阳性临界值, 确定样品的判定范围。

1.4　数据处理

所有测定结果均进行重复实验。使用 SPSS 27.0 软件对数据进行统计分析, 采用 Origin 2024 绘图软件进行图表的绘制。

2　结果与分析

2.1　检测条件的优化结果

在构建对大米中无机砷的现场快速定量检测的电化学传感器时, 工作电极、油墨碳基材料及工作缓冲液中四氯金酸钠浓度对检测信号的影响很大。工作电极的表面积越大其响应曲线的峰值电流越大, 圆形或方形电极形状比不规则形状传质更均匀、稳定性更好[23], 因此在确保丝网印刷效果的前提下应选择最大工作电极面积。油墨碳基材

料的不同即电极的导电性、比表面积、活性附着位点和孔隙结构都会不同[25], 则会影响电子转移速度与抗干扰的能力[26]。Mei 等[27]研究表明, 通过修饰电极和纳米颗粒表面、调节溶液组成以及调控外部条件可以调控电催化纳米碰撞体系, 纳米颗粒与电极相互作用及影响电子转移过程。本研究优化工作缓冲液中四氯金酸钠浓度, 其浓度会影响金纳米的沉淀量与分散状态。过低会导致金膜不连续或太薄, 导致响应信号偏弱, 检测灵敏度下降; 浓度过高会导致金膜过厚或粗糙, 纳米颗粒发生团聚, 最终降低信号稳定性[28]。

本研究首先详细考察了工作电极形状、油墨碳基材料及工作缓冲液中四氯金酸钠浓度对砷溶出电流信号的影响, 并选择 5 μg/L 无机砷标准溶液进行优化测定(n=7)。在相同面积条件下, 不同形状的工作电极对检测信号影响差异很大, 结果如表 1 所示。

表 1 不同工作电极形状对电流信号的影响
Table 1 Effects of different working electrode shapes on current signals

工作电极形状	电流信号平均值/μA	变异系数/%
正方形	0.322	4
圆形	0.271	7
长方形	0.280	7
椭圆形	0.224	13

正方形工作电极有最高的电流信号平均值(0.322 μA)并且变异系数最小(4%), 即稳定性最高。圆形、长方形和椭圆形工作电极的电流信号平均值分别为 0.271、0.280、0.224 μA, 变异系数为 7%、7%和 13%。因此, 选择正方形工作电极进行后续实验。表 2 显示了不同油墨碳基材料对电流信号的影响。PR406 的电流信号平均值最高(0.322 μA), 变异系数最小(4%), 明显优于其他材料。GC-801-1、C-1011-6 等材料的电流响应信号较低或稳定性较差。因此, 选择 PR406 作为工作电极的油墨碳基材料。

表 2 不同油墨碳基材料对电流信号的影响
Table 2 Effects of different ink carbon-based materials on current signals

油墨碳基材料	电流信号平均值/μA	变异系数/%
PR406	0.322	4
GC-801-1	0.187	11
C-1011-6	0.143	11
CI-2018	0.279	15
Capiton-CI	0.295	9
CH-8MOD2	0.112	16

四氯金酸钠浓度的影响如表 3 所示, 随着四氯金酸钠浓度的增加, 目标物电流响应信号先升高后降低, 当四氯金酸钠的浓度为 0.50%时, 目标物电流信号响应值最大(0.36 μA)。因此, 选择含有 0.50%四氯金酸钠的 0.05 mol/L 硫酸溶液作为砷工作缓冲液。Nunez-Bajo 等[29]在多孔碳纸基电极上电沉积纳米金颗粒, 并将其应用于白葡萄酒中无机砷的分析, 对 As(III)和总砷的检测限为 2.2 ng/mL 和 2.4 ng/mL。综合上述优化结果, 确定了最佳检测条件为: 正方形工作电极、PR406 材料和 0.5%四氯金酸钠的 0.05 mol/L 硫酸溶液。

表 3 四氯金酸钠的浓度对电流信号的影响
Table 3 Effects of sodium tetrachloroaurate concentration on current signals

四氯金酸钠浓度/%	电流响应信号/μA	变异系数/%
0.10	0.10	3
0.20	0.25	8
0.35	0.31	11
0.50	0.36	13
0.75	0.29	9
1.00	0.23	8

2.2 样品前处理过程优化

周明慧等[30]研究了稻米无机砷检测的关键因素并建立了相应检测方法。为提高大米和糙米样品中无机砷的提取效率, 并简化前处理操作流程以适应现场快速检测的需求, 本研究对比了微波萃取和超声提取两种方式对无机砷提取率的影响[20,31]。结果表明, 采用微波萃取法时, 该方法对设备要求高, 难以满足现场快速检测的需求。样品提取后稀释 50 倍上机检测, 平均提取率为 95%。本研究探究了超声提取时间对提取效率的影响。结果表明, 提取 15 min 时, 无机砷的提取率稳定在 63.4%左右, 显著缩短了处理时间。同时, 超声过夜提取的提取率为 64%, 表明延长提取时间并不能增加提取效果。

谷物细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 1.0 mol/L 硝酸在 75 ℃超声条件下难以完全水解这些多糖结构, 导致部分无机砷仍被包裹于细胞壁残渣中。无机砷可能与大米的蛋白质或淀粉形成结合态, 而稀酸提取不足以完全释放结合态砷。另外, 超声提取的机械作用相比微波消解较弱, 避免使用浓酸的同时也降低了破壁效率。微波辅助提取方法涉及浓酸或者生物酶的使用[20,30], 操作安全性差并且处理过程较烦琐。超声提取法操作简单、设备简便, 更适合现场快速检测的需求。本方法的提取时间(15 min)显著短于多数微波辅助方法。综合考虑提取效率、操作过程和现场适用性, 本研究选择超声 15 min 作为样品前处理方法。

2.3 基质匹配标准工作曲线、检出限及定量限

在优化条件下, 对系列浓度的大米无机砷质控样进行测定, 以对应的氧化还原电流值为横坐标(X, μA), 质控样大米中无机砷浓度值为纵坐标(Y, mg/kg), 绘制标准工作曲线。在无机砷浓度在 0.046~0.440 mg/kg 的范围内, 电流值与无机砷浓度值呈现出较好的线性关系

(Y=0.9719X–0.00761), 决定系数达到 0.9991。通过连续测试 10 次空白大米样品, 取其平均值的标准偏差乘以大米无机砷标准物质标准曲线斜率结果的 3 倍作为检出限, 10 倍作为定量限, 该方法对大米中无机砷检测的检出限为 0.018 mg/kg, 定量限为 0.062 mg/kg, 表明该方法具有较高的灵敏度, 能够实现较低含量的无机砷准确测定。

2.4　精密度、回收率及方法比对

在最优条件下, 对低、中、高 3 个浓度大米无机砷加标样品进行测定, 并计算回收率和 RSD。低浓度样品(0.100 mg/kg)的回收率为 85%, RSD 为 12.4%; 中浓度样品(0.200 mg/kg)的回收率为 85%, RSD 为 5.8%; 高浓度样品(0.400 mg/kg)的回收率为 92%, RSD 为 8.5%。结果表明, 本方法的准确度和精密度满足大米中无机砷含量测定的要求。本方法与 GB 5009.11—2024 的对比结果如表 4 所示, 两种方法对 3 种浓度样品的测定结果接近, 精密度良好, RSD 均不超过 10.0%。

表 4　本方法与 GB 5009.11—2024 方法检测结果对比

Table 4　Comparison of detection results between this method and the GB 5009.11—2024 method

样品编号	标准参考值/(mg/kg)	LC-ICP-MS			本方法		
		平均值/(mg/kg)	RSDs/%	回收率/%	平均值/(mg/kg)	RSDs/%	回收率/%
GBW(E)100357	0.081	0.085	4.4	104.3	0.088	10.0	108.2
GBW(E)100349	0.190	0.195	4.9	102.5	0.210	9.1	110.4
METAL-DJTZK-035	0.440	0.440	4.7	100.0	0.462	7.3	105.0

尽管本方法的提取率约为 63.4%, 但通过使用相同基质的标准物质建立校正曲线, 系统性的提取损失可被有效补偿。该方法在不同浓度加标样品中呈现出良好的精密度, 表明在当前实验条件下可以用于现场快速提取, 可用于大米中无机砷的准确定量。同时, 本方法测定值普遍略高于 LC-ICP-MS 结果, 可能原因是还原步骤使总砷信号略有增强, 以及质控样与加标样品的基质差异。尽管如此, 两种方法间无统计学差异(t 检验, P>0.05), 说明本方法的系统误差在可接受限度内。

2.5　糙米粉中无机砷检测和应用

取糙米粉真实样品(无机砷含量 0.185 mg/kg), 采用 3 台便携式重金属检测仪分别测定 7 次, 3 台仪器测定均值分别为 0.199、0.193、0.191 mg/kg, 两两配对 t 检验的 P 均大于 0.05, 表明仪器间无显著性差异, 仪器稳定性良好。这说明该方法具有良好的重复性, 适合多台设备在不同场所同时使用。根据低、中、高 3 个浓度加标样品的测定结果, 计算阴性临界值和阳性临界值, 确定样品的判定范围, 如表 5 所示。当检测结果小于阴性临界值时判定为阴性, 大于阳性临界值时判定为阳性, 介于两者之间需复检。该判定范围为现场快速筛查提供了明确的依据。尽管未系统考察不同产地、不同品种大米样品, 但糙米基质中获得的良好回收率初步表明本方法对谷物基质具有较好的适应性。

表 5　检测结果的判定范围(mg/kg)

Table 5　Determination range of test results (mg/kg)

样品	加标浓度	理论浓度	平均值	阴性临界值	阳性临界值
低浓度	0.100	0.165	0.141	0.106	0.176
中浓度	0.200	0.265	0.225	0.198	0.251
高浓度	0.400	0.465	0.427	0.354	0.499

3　结　论

本研究开发了一种温和前处理方式结合原位修饰丝网印刷电极的大米无机砷快速定量检测方法, 通过对工作电极形状、油墨碳基材料及工作缓冲液浓度的系统优化, 确定了最佳检测条件。该方法在 0.046~0.440 mg/kg 浓度范围内线性关系良好, 检出限和定量限均低于国家标准限量值, 灵敏度高。加标回收实验和与 GB 5009.11—2024 的比对结果表明, 该方法准确可靠, 精密度良好。本方法操作简单、检测快速、成本低廉, 无需复杂的电极预处理, 具有良好的推广应用前景。

参考文献

[1] Lyu Yanfeng, Zhang Xiaohong, Yang Xiangdong, et al. Performance assessment of rice production based on yield, economic output, energy consumption, and carbon emissions in Southwest China during 2004—2016 [J]. Ecological Indicators, 2020, 117: 106667.

[2] Adomako E E A, Aboagye-Ghunney K, Owusu P. Survey of rice (*Oryza sativa* L.) production ecosystems in northern Ghana confirms low risk of exposure to potential toxic elements from local grain consumption [J]. FACETS, 2024, 9: 1–7.

[3] Bhat A, Hara T O, Tian Furong, et al. Review of analytical techniques for arsenic detection and determination in drinking water [J]. Environmental Science Advances, 2023, 2(2): 171–195.

[4] Norton G, Deacon C, Mestrot A, et al. Arsenic speciation and localization in horticultural produce grown in a historically impacted mining region [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(12): 6164–6172.

[5] Alrashdi M M, Strashnov I, Richards L A, et al. Total arsenic and inorganic arsenic in Myanmar rice [J]. Heliyon, 2024, 10(24): e40987.

[6] De Conti, Madia F, Schubauer-Berigan M K, et al. Carcinogenicity of some metals evaluated by the IARC Monographs: a synopsis of the evaluations of arsenic, cadmium, cobalt, and antimony [J]. Toxicology and

Applied Pharmacology, 2025, 504: 117506.

[7] Chen Jiana, Zhou Chuanming, Cao Fangbo, et al. Carcinogenic risks of inorganic arsenic in white rice in Asia [J]. Journal of Agriculture and Food Research, 2024, 18: 101444.

[8] Cubadda F, Ciardullo S, D'Amato M, et al. Arsenic contamination of the environment−food chain: a survey on wheat as a test plant to investigate phytoavailable arsenic in italian agricultural soils and as a source of inorganic arsenic in the diet [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(18): 10176–10183.

[9] Tsai Nien-Ting, Chiang Chow-Feng, Chang Chia-Hua, et al. Impact of cooking and processing on arsenic concentrations and dietary risk in rice products from central Taiwan [J]. LWT, 2025, 237: 118770.

[10] Musil S, Matoušek T, Currier J M, et al. Speciation analysis of arsenic by selective hydride generation-cryotrapping-atomic fluorescence spectrometry with flame-in-gas-shield atomizer: achieving extremely low detection limits with inexpensive instrumentation [J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(20): 10422–10428.

[11] Wang Peilong, Zhao Genlong, Tian Jing, et al. High-performance liquid chromatography−inductively coupled plasma mass spectrometry based method for the determination of organic arsenic feed additives and speciation of anionic arsenics in animal feed [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(9): 5263–5270.

[12] Qu Haiou, Mudalige T K, Linder S W. Arsenic speciation in rice by capillary electrophoresis/inductively coupled plasma mass spectrometry: enzyme-assisted water-phase microwave digestion [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(12): 3153–3160.

[13] Hwang I M, Lee H M, Lee H W, et al. Determination of toxic elements and arsenic species in salted foods and sea salt by ICP-MS and HPLC-ICP-MS [J]. ACS Omega, 2021, 6(30): 19427–19434.

[14] 文涛, 潘南萍, 钟树良, 等. 稻米中总砷及无机砷含量的测定与分析[J]. 粮食与食品工业, 2014, 21(5): 99–103.
Wen Tao, Pan Nanping, Zhong Shuliang, et al. Determination and analysis of total arsenic and inorganic arsenic content in rice [J]. Cereal and Food Industry, 2014, 21(5): 99–103.

[15] 杨欢, 许萍, 李洪艳, 等. 液相色谱-原子荧光光谱联用分析不同种类稻米中 4 种砷形态含量[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(6): 28–34.
Yang Huan, Xu Ping, Li Hongyan, et al. Analysis of four arsenic species in different types of rice by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry [J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2023, 31(6): 28–34.

[16] 苏莹, 林津, 冯灏, 等. LC-ICP-MS 法同时测定富硒大米中有机硒和无机砷[J]. 湖北农业科学, 2024, 63(9): 191–195.
Su Ying, Lin Jin, Feng Hao, et al. Simultaneous determination of organic selenium and inorganic arsenic in selenium-rich rice by LC-ICP-MS [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2024, 63(9): 191–195.

[17] 刘瑶, 薛强, 王荣, 等. 电化学传感器检测不同水环境中砷(III)的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(5): 99–108.
Liu Yao, Xue Qiang, Wang Rong, et al. Research progress of electrochemical sensors for detection of As(III) in different water environments [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(5): 99–108.

[18] 严虹, 郑秉照, 张晓燕, 等. 基于电化学方法的稻谷中无机砷含量快速检测方法验证[J]. 粮食与饲料工业, 2026, (1): 134–138.
Yan Hong, Zheng Bingzhao, Zhang Xiaoyan, et al. Validation of rapid electrochemical method for determination of inorganic arsenic in paddy rice [J]. Cereal & Feed Industry, 2026, (1): 134–138.

[19] Wang Wenjing, Yi Zhijian, Liang Qiongxin, et al. *In situ* deposition of gold nanoparticles and *L*-cysteine on screen-printed carbon electrode for rapid electrochemical determination of As(III) in water and tea [J]. Biosensors, 2023, 13(1): 130.

[20] Narukawa T, Chiba K. Heat-assisted aqueous extraction of rice flour for arsenic speciation analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(14): 8183–8188.

[21] Guo Zheng, Yang Meng, Huang Xingjiu. Recent developments in electrochemical determination of arsenics [J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2017, 3(1): 130–136.

[22] 艾益静. 金属掺杂碳基材料的界面调控及其电化学传感性能研究[D]. 海口: 海南师范大学, 2024: 18.
Ai Yijing. Interfacial regulation and electrochemical sensing performance of metal-doped carbon-based materials [D]. Haikou: Hainan Normal University, 2024: 18.

[23] 孙鹏程, 杜海英, 李瑞鑫, 等. 基于有限元模拟的丝网印刷电化学传感器的设计及制备[J]. 传感器与微系统, 2025, 44(2): 108–111, 115.
Sun Pengcheng, Du Haiying, Li Ruixin, et al. Design and fabrication of screen-printed electrochemical sensor based on finite element simulation [J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2025, 44(2): 108–111, 115.

[24] Damarla S K, Sun Xi, Xu Fangwei, et al. Statistical test-based practical methods for detection and quantification of stiction in control valves [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(10): 4410–4421.

[25] 白雪华, 孟佩俊, 李淑荣, 等. 基于金纳米粒子-纳米氧化铈-石墨烯复合物修饰电极对环境水体中 As(III)的检测[J]. 现代化工, 2024, 44(05): 251–256.
Bai Xuehua, Meng Peijun, Li Shurong, et al. Determination of As(III) in environmental water based on gold nanoparticle-cerium oxide-graphene composite modified electrode [J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(5): 251–256.

[26] Greco K V, Bonesteel J K, Chanut N, et al. Limited accessibility to surface area generated by thermal pretreatment of electrodes reduces its impact on redox flow battery performance [J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(12): 13516–13527.

[27] Mei Jinlian, LI Xiuting. Controlling the collision behavior and signals in electrocatalytic nano-impact [J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2024, 46: 101529.

[28] Martynov L Y, Dymova A V, Semyachkin I A, et al. Electrochemical and microscopic study of a rotating disk Gold-Film electrode for voltammetric determination of arsenic (III) [J]. Microchemical Journal, 2024, 205: 111177.

[29] Nunez-Bajo E, Blanco-López M C, Costa-García A, et al. Electrogeneration of gold nanoparticles on porous-carbon paper-based electrodes and application to inorganic arsenic analysis in white wines by chronoamperometric stripping [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(12): 6415–6423.

[30] 周明慧, 陈曦, 张洁琼, 等. 稻米中无机砷检测关键因素研究及方法建立[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(9): 112–117.
Zhou Minghui, Chen Xi, Zhang Jieqiong, et al. Key factors and method establishment for inorganic arsenic detection in rice [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(9): 112–117.

[31] Guzmán-Mar J L, Hinojosa-Reyes L, Mizanur-Rahman G M, et al. Simultaneous extraction of arsenic and selenium species from rice products by microwave-assisted enzymatic extraction and analysis by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(8): 3005–3013.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)