

## 2000 年 ~ 2001 年食品中金属污染物监测质量控制结果与分析

王永芳<sup>1</sup> 韩宏伟<sup>2</sup> 赵 馨<sup>2</sup> 王竹天<sup>2</sup>

(1. 卫生部卫生监督中心,北京 100007;2. 中国疾控中心营养与食品安全所,北京 100021)

**摘 要:**为了更好地实施食品污染物监测计划,确保污染物监测数据的准确性和可靠性,我们采用盲样考核的形式,于 2000 年和 2001 年分别组织全国 10 个省级实验室进行了金属污染物的实验室分析质量控制。质控结果:砷和镉各有 1 个实验室的测定值在 3 倍标准差之外,判定为离群值;有 3 个实验室汞的测定结果落在标准值范围内,其余均高于标准值,说明汞的测定存在较大的系统误差;2000 年铅的测定结果变异较大,通过分析原因 2001 年重新进行了铅的测定,分析结果有明显改善,有 6 个实验室测定结果落在标准值范围内,所有实验室的测定结果均在 3 倍标准差范围内。

**关键词:**食品;金属,重;食品污染;质量控制;数据说明,统计;评价研究

### Quality control and analysis of the heavy metals contamination monitoring in food in 2000 ~ 2001

Wang Yongfang, et al.

(National Center for Health Inspection and Supervision, China, Beijing 100007)

**Abstract:** In order to implement the Plan of Food Contamination Monitoring and ensure the accuracy and reliability of monitored data, we carried out a program of quality control for determination of lead, arsenic, cadmium and mercury in ten labs of 10 provinces in 2000 and 2001. The results indicated that the contents of arsenic and cadmium in one of the 10 labs were out of 3 standard deviations. There was also a great systematic errors in the determination of lead as the contents of lead in 7 of 10 labs were higher than the standard value. There was also a great variation in the determination of lead in 2000. The quality of analysis improved after recognition of the causes in 2001. There after, the results of determination of lead in 6 of 10 labs were in the standard range while all the determination were within the 3 standard deviation.

**Key Words:** Food; Metals, Heavy; Food Contamination; Quality Control; Data Interpretation, Statistical; Evaluation Studies

随着经济的高速发展以及全球性食品贸易的快速增长,所带来的食品安全问题已引起世界各国的高度重视,各国政府纷纷发展和运用高新技术,建立并完善各自的食物污染物监测系统和预警系统。为保障我国的食物安全,我国于 2000 年建立并启动了全国食物污染物监测网络。为了保障污染物监测数据的准确性和可靠性,同时建立了食物污染物的分析质量保证体系,并于 2000 年和 2001 年组织污染物协作组的 10 个省级实验室,进行了金属污染物铅、砷、镉、汞的实验室检测质量控制工作。通过对

食物污染物监测的质量控制,了解我国食物污染物监测水平,找出存在的问题,有针对性地采取措施,从而提高我国食物污染物监测的整体水平,尽快与全球食物污染物监测规划(GEMS/FOOD)接轨。<sup>[1,2]</sup>

### 1 材料和方法

#### 1.1 参加成员

2000 年 北京、重庆、广东、吉林、河南、浙江、福建、湖北 8 省市疾病预防控制中心(或卫生防疫站),卫生部食品卫生监督检验所。

基金项目:国家科技部基金资助课题  
作者简介:王永芳 女 副研究员

This work was supported by the Special Funds of Ministry of Science and Technology, China.

2001年 北京、重庆、广东、吉林、河南、浙江、福建、湖北、江苏、陕西 10 省市疾病预防控制中心(或卫生防疫站)。

## 1.2 质控样品制备

2000年质量控制样品是由卫生部食品卫生监督检验所研制的,采用某种植物样品,经粉碎研细于振荡器混合均匀,经均匀性、稳定性测试后确定其为质量控制样品。

2001年的质控样品为国家一级标准物质杨树叶,编号为 GBW07604。

质检样品的标准值分别为铅:  $1.5 \pm 0.2$  mg/kg; 汞:  $0.026 \pm 0.03$  mg/kg。

## 1.3 质控内容和方法

指标 2000年:铅、砷、镉。

2001年:铅、汞。

测定方法:

铅 GB 5009.12—1996 石墨炉原子吸收法

镉 GB 5009.15—1996 石墨炉原子吸收法

砷 GB 5009.11—1996 氢化物原子荧光法

汞 GB 5009.17—1996 氢化物原子荧光法

## 1.4 质控结果数据处理方法

1.4.1 计算统计量  $\bar{x}$  (平均值)、 $s$  (标准差)、 $RSD\%$  (相对标准偏差)。

### 1.4.2 离群值的剔除

离群值的剔除方法有多种,<sup>[3~6]</sup>我们采用  $t$  值表法剔除离群值,分别计算统计量  $t_n$  (对应最大值  $x_n$ )、 $t_1$  (对应最小值  $x_1$ ),然后查  $t$  值表,如果  $t_n$  或  $t_1$  大于  $t$  值,则最大值  $x_n$  或最小值  $x_1$  为离群值,应剔除。

$$t_n = \frac{x_n - \bar{x}}{s} \quad t_1 = \frac{\bar{x} - x_1}{s}$$

### 1.4.3 计算剔除离群值后的统计量

$\bar{x}$ 、 $s$ 、统计值、 $\bar{x} \pm s$ 、 $\bar{x} \pm 2s$ 、 $\bar{x} \pm 3s$  及测定结果分别落在上述区域中的实验室数和所占总实验室数的百分比。对于标准物质还要计算测定结果落在标准值及不确定度 ( $A \pm U$ ) 区域中的实验室数和所占总实验室数的百分比,并计算测定结果的统计允许限 ( $U = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ ),其中  $t$  为在一定显著性下,与自由度  $f = n - 1$  对应的  $t$  分布的分位点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2000年质量控制结果分析

#### 2.1.1 2000年的质量控制结果

2000年质控样品发放至 10 个实验室,其中有 9 个实验室按时寄交了测定结果,有 1 个实验室因故

未能提交结果。9 个实验室对质控样品的测定结果分析见表 1。

表 1 2000 年金属污染物质量控制结果及分布表 mg/kg

实验室编号	铅 Pb	砷 As	镉 Cd
1	3.88	0.56	0.054
2	2.58	0.55	0.052
3	2.80	0.51	0.050
4	3.28	0.62	0.055
5	2.76	0.58	0.050
6	1.35	0.48	0.049
7	4.23	0.32	0.054
8	3.60	0.66	0.069
9	3.50	0.55	0.055
$\bar{x}$	3.109	0.537	0.054
$S_{n-1}$	0.807	0.092	0.006
$RSD\%$	26.0	17.1	10.4
离群值	最小值	最小值	最大值
剔除离群值后 $\bar{x}$	1.35	0.32	0.069
剔除离群值后 $S_{n-1}$	3.329	0.564	0.052
在 $\bar{x} \pm s$ 范围内实验室数目 (%)	0.546	0.054	0.002
在 $\bar{x} \pm 2s$ 范围内实验室数目 (%)	5(55.6)	5(55.6)	3(33.3)
在 $\bar{x} \pm 3s$ 范围内实验室数目 (%)	8(88.9)	8(88.9)	8(88.9)
在 $\bar{x} \pm 3s$ 范围外实验室数目 (%)	8(88.9)	8(88.9)	8(88.9)
在 $\bar{x} \pm 3s$ 范围外实验室数目 (%)	1(11.1)	1(11.1)	1(11.1)

#### 2.1.2 2000年铅的质量控制结果分析

全部测定结果在 1.35 mg/kg 至 4.23 mg/kg 之间,其平均值为 3.109 mg/kg,标准差为 0.807 mg/kg,相对标准偏差为 26.0%。经  $t$  值检验法发现有 1 个离群值,即 6 号实验室的 1.35 mg/kg,剔除离群值的平均值为 3.329 mg/kg,标准差为 0.546 mg/kg。从质量控制图 1 中可以看到,在 1 倍标准差 ( $\bar{x} \pm s$ ) 范围内的实验室有 5 个,占 55.6%。有 3 个实验室在 1 倍标准差 ( $\bar{x} \pm s$ ) 和 2 倍标准差 ( $\bar{x} \pm 2s$ ) 之间。在 2 倍标准差 ( $\bar{x} \pm 2s$ ) 之内的实验室有 8 个,占 88.9%。在 3 倍标准差 ( $\bar{x} \pm 3s$ ) 之外的实验室有 1 个,占 11.1%。

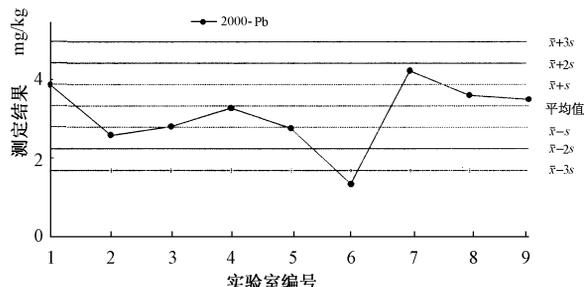


图 1 2000 年铅质量控制图

#### 2.1.3 2000年砷的质量控制结果分析

全部测定结果在 0.32 mg/kg 至 0.66 mg/kg 之间,其平均值为 0.537 mg/kg,标准差为 0.092 mg/kg,相对标准偏差为 17.1%。经  $t$  值检验法发现有 1 个

离群值,即7号实验室的0.32 mg/kg,剔除离群值的平均值为0.564 mg/kg,标准差为0.054 mg/kg。从质量控制图2中可以看到,在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )范围内的实验室有5个,占55.6%。有3个实验室在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )和2倍标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )之间,在2倍标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )之外的实验室有8个,占88.9%。在3倍标准差( $\bar{x} \pm 3s$ )之外的实验室有1个,占11.1%。

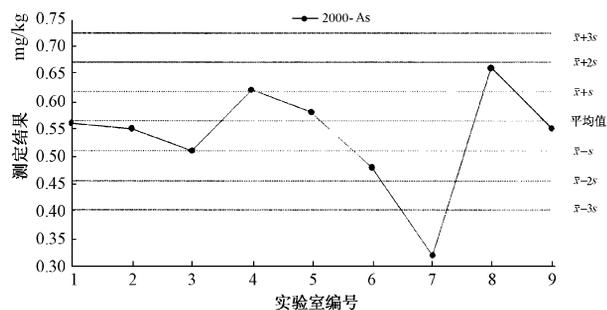


图2 2000年砷质量控制图

#### 2.1.4 2000年镉的质量控制结果分析

全部测定结果在0.049 mg/kg至0.069 mg/kg之间,其平均值为0.054 mg/kg,标准差为0.006 mg/kg,相对标准偏差为10.4%。经t值检验发现有1个离群值,即8号实验室的0.069 mg/kg,剔除离群值的平均值为0.052 mg/kg,标准差为0.002 mg/kg。从质量控制图3中可以看到,在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )范围内的实验室有3个,占33.3%,有5个实验室在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )和2倍标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )之间,在2倍标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )之外的实验室有8个,占88.9%。在3倍标准差( $\bar{x} \pm 3s$ )之外的实验室有1个,占11.1%。

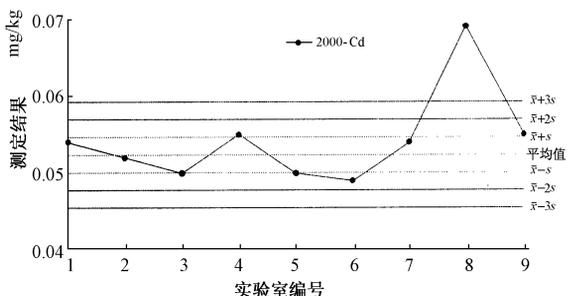


图3 2000年镉质量控制图

#### 2.1.5 2000年质控结果分析及评价

2000年9个实验室中没有1个实验室的3项结果都在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )范围之内;有2项结果在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )范围内同时另1项结果在2倍标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )范围内的实验室有5个;有1个实验室有1项结果在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )范围内,另2项结果在2倍标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )之内;有2个实验室有1项结果在1倍标准差( $\bar{x} \pm s$ )范围内,有1项结果在2倍

标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )之内,第三项结果为离群值;有1个实验室有2项结果在2倍标准差( $\bar{x} \pm 2s$ )之内,第三项结果为离群值。

2000年的质量控制样品为非国家标准物质,没有标准参考值,虽然我们也对其进行了均匀性和稳定性检验,将其作为本次质量控制样品,但是其稳定性和均匀性与国家一级标准物质相比还存在一定的差距,在进行质量控制结果评价时,以剔除离群值后的平均值作为其“标准值”,与真值之间存在一定的偏差,从而使质量控制结果出现一定的偏差。为了防止类似误差的影响,我们在2001年的质控工作中采用了国家一级标准物质,在质控汞的同时重新对铅进行了质控,结果见2.2。

### 2.2 2001年质量控制结果分析

#### 2.2.1 2001年的质量控制结果

2001年共向10个实验室发放了质控样品,10个实验室均按时寄交了测定结果,具体结果及分析见表2。

表2 2001年金属污染物质量控制结果及分布表 mg/kg

实验室编号	铅 Pb	汞 Hg
1	1.06	0.044
2	1.68	0.028
3	1.67	0.038
4	1.52	0.048
5	1.60	0.028
6	1.31	0.029
7	1.28	0.037
8	1.34	0.081
9	2.00	0.030
10	1.20	0.033
$\bar{x}$	1.4660	0.0350
$s_{n-1}$	0.2653	0.0069
RSD %	18.1	38.7
标准值及不确定度 ( $A \pm U$ )	1.5 $\pm$ 0.2	0.026 $\pm$ 0.003
离群值	无离群值	最大值 0.081
剔除离群值后 $\bar{x}$	1.4660	0.0350
剔除离群值后 $s_{n-1}$	0.2653	0.0069
统计允许限 $U = \bar{x} \pm \frac{kx}{\sqrt{n}}$	1.4660 $\pm$ 0.1898	0.0350 $\pm$ 0.0057
统计平均值与标准值的差异 $ \bar{x} - A $	0.0340	0.0090
$\left[ \left( \frac{kx}{\sqrt{n}} \right)^2 + U^2 \right]^{1/2}$	0.2757	0.0065
在 ( $A \pm U$ ) 范围内实验室数目 (%)	6(60.0)	3(30.0)
在 $\bar{x} \pm s$ 范围内实验室数目 (%)	7(70.0)	7(70.0)
在 $\bar{x} \pm 2s$ 范围内实验室数目 (%)	9(90.0)	9(90.0)
在 $\bar{x} \pm 3s$ 范围内实验室数目 (%)	10(100.0)	9(90.0)
在 $\bar{x} \pm 3s$ 范围外实验室数目 (%)	0(0.0)	1(10.0)

#### 2.2.2 2001年质量控制样品情况

2001年金属污染物监测质量控制选择国家标

准物质 GBW07604 杨树叶作为质量控制样品,其优点为: 铅、汞两个项目均有确定的标准值和不确定度; 样品的稳定性、均匀性得到保证。其标准值为有代表性的中央数值的平均值,铅标准值和不确定度为  $1.5 \pm 0.2$  mg/kg; 汞的标准值和不确定度为  $0.026 \pm 0.003$  mg/kg。可以直接用该范围评价参加质量控制的实验室,但是较为严格。如果用测定结果的统计平均值(剔除离群值)及其标准差的 2 倍或 3 倍值作为评价范围,同时参考其标准值及不确定度,可以得到较为客观的评价结果。对于标准物质,也可以进行测定结果和标准值的一致性检验,来确定测定方法的准确度是否能够满足质量控制的要求,即用测定结果的随机误差的不确定度 ( $\pm \frac{t_s}{\sqrt{n}}$ ) 近似的表示测定方法的准确度。如果  $|\bar{x} - A| \left[ \left( \frac{t_s}{\sqrt{n}} \right)^2 + U^2 \right]^{1/2}$ , 即测定结果与标准值一致,说明测定方法无明显的系统误差存在,否则,就应寻找原因,改进测定方法。

### 2.2.3 2001 年铅的质控结果分析

10 个实验室的测定结果在 1.06 ~ 2.00 mg/kg 之间,用  $t$  值检验法检验无离群值,测定值平均值  $\bar{x} = 1.466 0$  mg/kg,与此标准物质的标准值  $A = 1.5$  mg/kg 的差距不大,标准差  $s = 0.265 3$  mg/kg,与此标准物质标准值的不确定度  $U = 0.2$  mg/kg 也较接近。计算  $|\bar{x} - A| = 0.034 0 < \left[ \left( \frac{t_s}{\sqrt{n}} \right)^2 + U^2 \right]^{1/2} = 0.275 7$ ,说明质量控制结果的准确度与标准物质的要求相符,测定结果与标准值一致,测定方法无明显的系统误差存在。10 个实验室中有 6 个实验室的测定结果落在标准值及不确定度 ( $A \pm U$ ) 区域中,占总实验室数的 60.0%,有 7 个实验室的测定结果在平均值的 1 倍标准差  $\bar{x} \pm s$  内,有 9 个实验室的测定结果在平均值的 2 倍标准差  $\bar{x} \pm 2s$  内,全部实验室的测定结果都在平均值的 3 倍标准差  $\bar{x} \pm 3s$  内,没有实验室的测定结果在平均值的 3 倍标准差  $\bar{x} \pm 3s$  外,见图 4。

### 2.2.4 2001 年汞的质控结果分析

10 个实验室的测定结果在 0.028 ~ 0.081 mg/kg 之间,用  $t$  值检验法检验,最大值 0.081 mg/kg 为离群值,剔除离群值后测定值平均值  $\bar{x} = 0.035 0$  mg/kg,与此标准物质的标准值  $A = 0.026$  mg/kg 有较大差距,标准差  $s = 0.006 9$  mg/kg,也与此标准物质标准值的不确定度  $U = 0.003$  mg/kg 有较大差距。计算  $|\bar{x} - A| = 0.009 0 > \left[ \left( \frac{t_s}{\sqrt{n}} \right)^2 + U^2 \right]^{1/2} = 0.006 5$ ,说明质量控制结果的准确度未达到标准物质的要

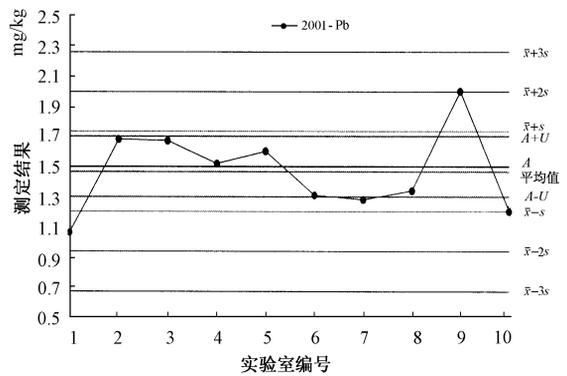


图 4 2001 年铅质量控制图

求。从质量控制图 5 上可以看到,10 个实验室的测定结果,包括离群值,均高于标准物质标准值,只有其中的 3 个实验室的测定结果落在标准值及不确定度 ( $A \pm U$ ) 区域中,占总实验室数的 30.0%,但也仅落在  $A$  与  $A + U$  之间,说明测定方法有明显的系统误差存在,应寻找原因,改进测定方法。有 7 个实验室的测定结果在平均值的 1 倍标准差  $\bar{x} \pm s$  内,占总实验室数的 70.0%,有 9 个实验室的测定结果在平均值的 2 倍标准差  $\bar{x} \pm 2s$  内,占总实验室数的 90.0%,还有 1 个实验室的测定结果在平均值的 3 倍标准差  $\bar{x} \pm 3s$  外。出现这种情况的可能原因为

标准物质的标准值较低,仅为 0.026 mg/kg,在这样低的浓度下,如果不注意采取措施消除环境中汞的污染,那么,环境中痕量汞的污染就会对测定结果产生较大的影响,参加质量控制的实验室都对汞测定中空白数据较高有所反映,但由于未要求报告空白测量值,所以无法进行量化分析;可能部分实验室对汞的测定方法的掌握还不够,还需要继续对测定方法的干扰因素、适用范围、试样的前处理条件、污染的消除措施等进行深入工作,使之能满足污染物监测的需要。

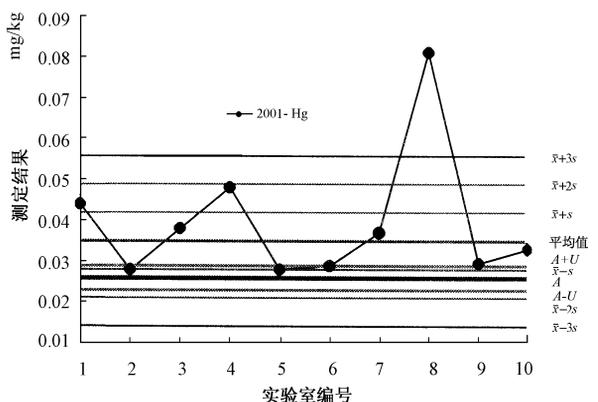


图 5 2001 年汞质量控制图

## 2.3 2001 年与 2000 年铅的质量控制结果的分析比较

图6为2000年和2001年两次铅的质量控制结果的比较。2000年铅的质量控制测定结果其平均值为3.109 mg/kg,标准差为0.807 mg/kg,相对标准差为26.0%。经t值检验发现有一个离群值,从质量控制图上可以看到变异很大。分析可能存在的原因有质控样品均匀性差,有些实验室测定铅的水平存在问题。为此在2001年的污染物监测质量

控制中,为了避免质控样品不均匀带来的影响,采用了国家一级标准物质作为质控样品,并且重新进行了铅的质控检测,结果10个实验室测定平均值 $\bar{x} = 1.4660$  mg/kg,与此标准物质的标准值 $A = 1.5 \pm 0.2$  mg/kg的极为接近,与2000年相比铅的分析水平有了明显的提高。

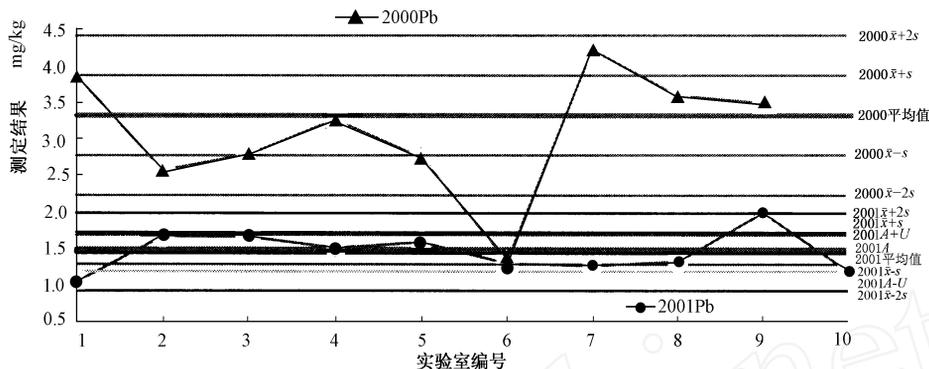


图6 2000年与2001年铅质量控制结果的比较图

### 3 小结

通过对两年的金属污染物实验室质量控制结果的分析,基本上了解了各参加实验室的分析水平,检验了实验室检验人员的实验技能,提高了各实验室及其检验人员对开展实验室质量保证和质量控制的认识,促进了各实验室室内质量控制的开展,为我国食品污染物监测计划的实施奠定了科学的基础。但也应看到有些实验室对个别指标的测定结果尚存在问题,需要进一步加强实验室质检工作,提高检测水平,在加强实施良好的实验室操作规范(CLP)的基础上,尽快建立起一整套的食品污染物监测实验室质量保证体系,以全面满足食品中污染物监测的要求。

analytical quality assurance study of pesticide residues in orange powder [R]. Geneva, Switzerland, 1999.

[2] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Quality assurance in the food control chemical laboratory [A]. In: Manual of Food Quality Control 14 [C]. Rome, 1993.

[3] 钱耆生,沈国超. 化工产品质量保证——标准化、计量、质量管理 [M]. 北京:中国计量出版社,1994.

[4] 蒋子刚,顾雪梅. 分析检验的质量保证和计量认证 [M]. 上海:华东理工大学出版社,1998.

[5] 潘秀荣. 分析化学准确度的保证和评价 [M]. 北京:中国计量出版社,1987.

[6] 韩宏伟,王竹天,杨祖英,等. 人参皂甙和褪黑素分析的质量控制 [J]. 中国食品卫生杂志,2001,13(3):11-15.

[收稿日期:2002-05-13]

### 参考文献:

[1] World Health Organization. Report on the Joint WHO/GTZ

中图分类号:R15;X836 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2003)02-0102-05

## 短消息

《中国食品卫生杂志》编辑部现存有少量1999年~2002年杂志,有欲购者,请速与编辑部联系,联系方式见《中国食品卫生杂志》2003年征订启事。

1999年(缺第2期)55元/套;2000年70元/套;2001年70元/套;2002年75元/套。

《中国食品卫生杂志》编辑部