

- 2010,20(9):2262-2263.
- [15] 侯水平, 伍业健, 周勇, 等. 广州市 2012 年腹泻病人沙门菌血清学、耐药及 PFGE 分型分析[J]. 现代预防医学, 2014, 41(15):2689-2692.
- [16] 沈福杰, 宿飞, 王宇, 等. 上海市黄浦区沙门氏菌感染特征及主要血清型分析[J]. 中华疾病控制杂志, 2012, 16(11):958-961.
- [17] 刘谢, 柯碧霞, 何冬梅, 等. 2007—2013 年广东省肠炎沙门菌耐药情况分析[J]. 中华疾病控制杂志, 2015, 19(3):269-272.
- [18] 沈艺玄, 宋启发, 高红, 等. 宁波市河水环境中沙门菌分布特征和耐药性[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(6):709-713.
- [19] 陈玉贞, 邵坤, 关冰, 等. 2003—2010 年山东省食源性沙门菌血清分型及药敏分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2012, 24(1):9-13.
- [20] 沈伟伟, 裴丹红, 盛莹, 等. 台州市食源性沙门菌耐药性、毒力因子及分子分型研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(4):315-323.
- [21] 秦丽云, 郭玉梅, 吕国平, 等. 2011 至 2012 年石家庄地区沙门菌食物中毒分离株分子流行病学特征[J]. 微生物学杂志, 2014, 34(1):84-87.
- [22] 白莉, 李薇薇, 王岗, 等. 我国 4 省肉鸡屠宰场沙门氏菌脉冲场凝胶电泳分子分型[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(4):303-308.
- [23] WATTIAU P, BOLAND C, BERTRAND S. Methodologies for *Salmonella enterica* subsp. *enterica* subtyping: gold standards and alternatives[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(22):7877-7885.
- [24] 梅玲玲, 罗芸, 叶菊莲, 等. 浙江省 209 株沙门菌 PFGE 指纹图谱研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(11):2478-2481.
- [25] 娄静, 刁保卫, 李杰, 等. 沙门菌脉冲场凝胶电泳分型与血清型的对应关系[J]. 中华流行病学杂志, 2013, 34(6):618-621.
- [26] 王炳发, 曹春远, 陈前进, 等. 两起肠炎沙门菌所致食物中毒的病原学研究及溯源分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(1):32-36.
- [27] 林茂锐, 周旋, 李明友, 等. 84 株沙门菌耐药特征及分子分型结果分析[J]. 中国人兽共患病学报, 2016, 32(6):553-557.

## 研究报告

# 海鱼自然基质中汞和砷质量控制样品研制及在能力验证中应用

罗建波, 王晶, 黄伟雄, 陈文胜, 胡曙光, 苏祖俭, 谭慧嘉, 梁旭霞, 梁春穗, 范建彬, 黄泓耀  
(广东省疾病预防控制中心 国家食品安全风险监测参比实验室, 广东 广州 511430)

**摘要:**目的 研制汞、砷质量控制样品, 对承担国家食品安全风险监测工作的各级疾病预防控制机构实施能力验证计划。方法 采用直接测汞(DMA)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法分别测定广东省采集的 16 种海鱼肌肉中汞和砷含量, 确定以深海网箱养殖的单条大型鞍带石斑鱼为原料, 然后经选取肌肉、干燥、脱脂、粉碎等步骤制成鱼肉粉样品。采用单因子方差分析样品均匀性和 *t* 检验检查稳定性。结果 所制备鱼肉粉样品的均匀性和稳定性均良好。采用该样品对 193 个实验室实施能力验证计划, 检测总汞和总砷满意率分别为 81.1% 和 80.2%, 其中采用 DMA 测定总汞和 ICP-MS 测定总砷的满意率最高。结论 该鱼肉粉样品可作为质量控制样品应用于实验室检测汞、砷能力验证。本研究可为海产食品基质标准物质的研制以及相关食品安全国家标准的修订提供科学参考。

**关键词:**海鱼; 汞; 砷; 直接测汞法; 电感耦合等离子体质谱法; 质量控制样品

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2017)05-0543-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2017.05.005

## Preparation of natural-matrix quality control materials for determining Hg and As in marine fish and its usage in proficiency testing

LUO Jian-bo, WANG Jing, HUANG Wei-xiong, CHEN Wen-sheng, HU Shu-guang, SU Zu-jian, TAN Hui-jia, LIANG Xu-xia, LIANG Chun-sui, FAN Jian-bin, HUANG Hong-yao  
(Guangdong Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Guangzhou 511430, China)

收稿日期:2017-06-13

作者简介:罗建波 男 主任技师 研究方向为食品理化检验及质量控制 E-mail:zhikong@cdep.org.cn

通信作者:王晶 男 副主任技师 研究方向为食品理化检验 E-mail:wjgdcdc@126.com

**Abstract: Objective** To prepare the quality control materials (QCMs) of mercury, arsenic in marine fish and implement the proficiency test in the centers for disease control and prevention that are responsible for national food safety risk monitoring. **Methods** Sixteen species of marine fish were collected from Guangdong Province and the total mercury and arsenic in these samples were determined using direct mercury analyzer (DMA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) respectively. *Epinephelus lanceolatus* was selected to prepare the QCMs, which was cultivated in deep sea cages. The procedure of preparing QCMs included freeze mincing the muscle, drying, degreasing, comminution and seal package. One way ANOVA was used for evaluating the homogeneity of QCMs, and *t* test for the stability. **Results** The experimental result showed that the *Epinephelus oanceolatus* QCMs remained well homogeneous and stable. The QCMs were used for proficiency testing which 193 laboratories had taken part in, the satisfactory performance rates of total mercury and arsenic were 81.1% and 80.2% respectively. DMA for mercury determination and ICP-MS for arsenic determination were the most efficient method. **Conclusion** The fish powder QCMs were suitable for total mercury, arsenic in food proficiency testing. This research provide method ology reference for both preparation of seafood based QCMs and edition of national food safety standard.

**Key words:** Marine fish; mercury; arsenic; direct mercury analyzer; inductively coupled plasma mass spectrometry; quality control materials

汞和砷的毒性较大,经食物等途径进入人体会对健康造成严重危害。GB 2762—2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》<sup>[1]</sup>对食物中汞、砷含量规定了限量指标。历年开展的国家食品安全风险监测都将汞、砷列为重点监测项目。开展食物中汞、砷质量控制样品<sup>[2-3]</sup>研制并对参与国家食品安全风险监测的各级检验机构进行能力验证考核,有利于促进实验室技术水平的提高,保障检测汞、砷数据的准确性。2015—2017年在广东省茂名市、汕头市等地渔港采集的16种海鱼中汞、砷的检测结果表明海鱼中汞、砷的存在形态及基体结合形式较复杂,汞、砷含量较高,且即使同网捕捞、品种相同、体型相近的海鱼中汞、砷含量也常会有较大差别。为了保证能力验证考核的实用性,更好地评估相关检验方法的有效性,本研究选择深海网箱养殖的单条大型鞍带石斑鱼(*Epinephelus lanceolatus*)肌肉直接制备同批海鱼粉质量控制样品,不进行人工添加目标物或稳定剂等特殊处理,使质量控制样品中汞、砷存在形态与实际样品相近。采集单条大型海鱼能更好地控制汞、砷含量的均匀性,以保证成批制备并分装单元量大的质量控制样品的质量。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 原材料采集

采集分别在广东省雷州市、湛江市和海南省三亚市附近海域深海网箱养殖的大型鲜活鞍带石斑鱼制备质量控制样品,每批样品取一条鞍带石斑鱼肌肉加工制备而成。在当地市场购买鲜活鱼体,用自来水冲洗干净后宰杀,去鱼鳞、鱼皮和内脏后切割出鲜鱼肌肉,在冷藏条件下立即运送回实验室,在0℃冷藏放置过夜后待处理。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

350X型电感耦合等离子质谱仪(美国Perkin Elmer Nexion)、DMA80型直接测汞仪(意大利Milestone)、CEM MARS 6型微波消解仪(美国CEM MARS)、Berghef Speedwave 2型微波消解仪(德国Berghef Speedwave)、万分之一天平、恒温干燥箱、电热恒温鼓风干燥箱、电热鼓风干燥箱、绞肉机(绞笼转速106/260 r/min,功率9/11 kW,肉块温度0~5℃)、摇摆式高速万能粉碎机(功率900 W,容量200 g,转速25 000 r/min,细度50~200目)、多向运动混合机。

汞标准储备液(GSBG62069-90,1 000 mg/L,国家钢铁材料测试中心),砷、铝、钡、镉、铬、铜、铅、锡、锌混合标准储备液(GSB04-1767-2004,10.00 mg/L)和金标准储备液(GSB04-1715-2009,1 000 mg/L)均购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,鱼肉中的总汞与甲基汞含量标准物质(GBW10029,中国计量科学研究院),欧盟鱼肉参考物质(ERM-BB422,欧洲标准局Fish Muscle European Reference Materials),硝酸、硫酸均为优级纯,石油醚(分析纯,沸程30~60℃)。

## 1.2 方法

### 1.2.1 海鱼肌肉粉制备

将冷藏后鲜鱼肌肉放入绞肉机(绞笼转速为160 r/min,肉块温度保持在5℃以下)绞成肉糜,将肉糜平铺在不锈钢盘中(厚度为0.5~1 cm),置于恒温干燥箱中80~85℃干燥15 h。样品放冷捣碎后加入1~1.5倍量石油醚(沸程30~60℃)进行浸泡脱脂处理,过滤弃去石油醚层。将样品平铺在不锈钢盘中,置于通风柜中挥发除去残存石油醚,再放入恒温干燥箱中85℃干燥1 h。在恒温恒湿条件下采用摇摆式高速万能粉碎机(转速25 000 r/min)将样品打

成粉末,采用多向混合机充分混匀30 min,再分装为净重约10 g/瓶,置于聚乙烯瓶中拧紧瓶盖密封。样品标记为海鱼粉A、海鱼粉B和海鱼粉C,储存于-4℃冷库中<sup>[4-6]</sup>。

### 1.2.2 直接测汞仪测定总汞<sup>[7]</sup>

将石英样品舟及镍样品舟洗涤干净后放入马弗炉中500℃煅烧1 h后备用。制备含量为0、5.00、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 ng/ml的汞标准溶液系列,各准确吸取0.100 ml于石英样品舟中。仪器升温程序为室温至100℃,60 s;100℃升至200℃,30 s;200℃升至700℃,60 s;700℃保持90 s。氧气量为0.4 MPa,汞齐热解时间12 s,记录时间30 s,长池信号读数以峰高计,仪器工作站直接绘制标准曲线。

称取样品30~100 mg(精确至0.1 mg)于镍样品舟中。仪器升温程序为室温升至200℃,20 s;200℃保持60 s;200℃升至700℃,90 s,700℃保持90 s,其他条件与石英样品舟绘制标准曲线条件一致。仪器工作站直接计算出汞含量测定结果,同时做空白试验。

### 1.2.3 电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法测定金属污染物<sup>[8]</sup>

称取样品约0.3~0.5 g(精确至0.1 mg)于微波消解罐中,加入5 ml硝酸,拧紧消解罐上盖放置1 h后消解。升温程序:室温经5 min升至120℃,恒温5 min;经5 min升至160℃,恒温10 min;经5 min升至190℃,恒温20 min。消解后放冷,将消

解罐慢慢拧开,置于赶酸器上140℃赶酸至约1 ml,样品液转移至50 ml一次性使用塑料管中,用水冲洗消解罐内壁3次并入塑料管中,定容至20 ml,用于测定砷、锰、铁、镍、铜、锌、镉、钡、铅等元素,同时做试剂空白试验。

仪器操作参数条件为射频(RF)功率1 300 W、等离子体气流量16 L/min、载气流量1.2 L/min、辅助气流量0.97 L/min、氦气流量4~5 ml/min、样品提升速率0.8 r/s、采样深度8~10 mm、扫描方式跳峰、重复次数3。

## 2 结果与分析

### 2.1 海鱼中汞、砷含量调查

#### 2.1.1 采样点选择

由于不同品种海鱼中汞、砷含量差异较大,为确保制备样品含量水平的代表性,在制备前期,开展了海鱼中汞、砷的监测。茂名市地处广东西部,博贺渔港为全国10大渔港之一。该渔港渔船捕捞区域主要集中在珠江口至粤西中浅海渔场,远洋渔船捕捞作业至南海西沙、中沙、南沙群岛各海域。2014年博贺渔港海洋捕捞量为16万吨,位居广东省各渔港镇的捕捞量之首。汕头市地处广东东部,汕头渔船捕捞区域主要集中在粤东至中国台湾浅海渔场,位于南海与东海交界处,2014年汕头市各海港捕捞总量约16.1万吨。两地海产食品捕捞量排名见表1,亦可反映南海海域广东沿海捕捞量的基本情况。

表1 茂名市和汕头市渔港主要海产品食品捕捞量排名  
Table 1 Seafood rankings in harbors of Maoming and Shantou

采样点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
茂名市渔港	蓝圆鲈	大眼鲷	带鱼	鱿鱼	海虾	马鲛鱼	金线鱼	鲳鱼	石斑鱼	海鳗
汕头市渔港	带鱼	拟沙丁鱼	鲮鱼	大眼鲷	蓝圆鲈	金线鱼	梭子蟹	海鳗	马面鲈	鲇鱼

注:捕捞量由茂名市电白区海洋与渔业局和汕头市渔业协会提供

#### 2.1.2 海鱼样品采集

2015—2017年在茂名市和汕头市采集海鱼16种共74份,海鱼油4份。所采集的海鱼包括了捕捞量较高(表1)及历年监测汞、砷含量较高的品种。茂名市采样点分别为水东镇和博贺渔港,汕头市采样点分别为海门渔港、汕头市区和南澳岛。采样环节主要为海港、农贸市场、餐饮店等。采集后的海鱼立即运回当地疾病预防控制中心实验室进行样品制备后分别放入洁净塑料瓶中,外加洁净塑料袋以防外界污染。样品在-4℃下保存,冷藏条件下及时运回本实验室测定。

#### 2.1.3 检测结果

74份海鱼肌肉中总汞含量范围0.003~1.120

mg/kg,均值0.182 mg/kg;总砷含量范围0.31~32.80 mg/kg,均值4.99 mg/kg,测定结果详见表2<sup>[9-12]</sup>。本次调查采集了凤尾鱼油、金枪鱼油、鲨鱼肝油及三文鱼油,海鱼油中总汞含量均较低,范围0.003 2~0.007 2 mg/kg,均值0.004 4 mg/kg。海鱼油中各金属元素仅总砷含量较高,分别为3.69、14.34、4.50及2.26 mg/kg,均值6.20 mg/kg。

本次测定的74份海鱼肌肉样品中在茂名博贺渔港采集的一份吻沟双髻鲨(*Sphyrna lewini*)样品汞含量最高,为1.120 mg/kg,但鱼肝油中汞的含量却很低,仅为0.004 mg/kg。说明海鱼中的汞主要蓄积在肌肉中,海鱼脂肪含汞极低。鲨鱼肝脏中的锰、铁、铜、锌、镉高于肌肉中的含量,详见表3。

表2 海鱼肌肉中总汞和总砷含量的测定结果

Table 2 Determination results of total mercury and arsenic in marine fish muscle

样品名称	拉丁学名	测定份数	鱼体长范围/cm	鱼体质量范围/kg	总汞含量/(mg/kg)		总砷含量/(mg/kg)	
					范围	$\bar{x}$	范围	$\bar{x}$
鲨鱼	<i>Sharks</i>	7	47~94	0.40~3.55	0.051~1.120	0.353	2.74~21.80	10.7
红烟管鱼	<i>Fistularia petimba</i>	2	100~128	1.00~1.10	0.220~0.494	0.357	1.98~3.38	2.68
石斑鱼	<i>Epinephelus</i>	7	45~110	1.35~47.40	0.066~0.697	0.323	0.63~2.07	1.51
海鳗	<i>Muraenox cinereus</i>	7	25~180	0.90~9.00	0.077~0.713	0.254	0.60~32.80	13.6
金线鱼	<i>Nemipterus virgatus</i>	8	23~30	0.18~0.61	0.042~0.321	0.153	2.29~13.00	6.61
拟沙丁鱼	<i>Sardinops melano sticta</i>	2	20~22	0.05~0.07	0.094~0.217	0.156	1.23~2.53	1.88
海鲈鱼	<i>Perca fluviatilis</i>	1	100	15.00	0.136	0.136	1.87	1.87
马面鲀	<i>Thamnaconus modestus</i>	6	50~65	1.35~2.00	0.019~0.032	0.020	4.59~8.72	6.40
蓝圆鲈	<i>Decapterus maruadsi</i>	2	20~23	0.12~0.14	0.069~0.131	0.100	1.03~2.24	1.64
油甘鱼	<i>Seriola quinqueradiata Temminck and Schlegel</i>	1	46	1.40	0.100	0.100	1.36	1.36
马鲛鱼	<i>Scomberomorus niphonius</i>	8	55~120	1.20~8.00	0.017~0.229	0.115	0.51~3.41	1.84
带鱼	<i>Trichiurus haumela</i>	8	87~130	1.25~2.25	0.016~0.780	0.234	1.32~7.60	4.11
大眼鲷	<i>Priacanthus tayenus</i>	4	20~29	0.28~0.45	0.045~0.606	0.280	2.09~6.85	4.98
鲮鱼	<i>Mugil cephalus</i>	4	32~47	0.50~0.98	0.003~0.053	0.029	0.58~5.97	3.09
鲳鱼	<i>Stromateoides argenteus</i>	3	19~36	0.21~1.77	0.019~0.037	0.025	1.49~3.13	2.44
三文鱼	<i>Oncorhynchus keta</i>	4	64~70	5.50~6.50	0.012~0.022	0.017	0.31~1.13	0.73
合计	—	74	19~180	0.05~47.40	0.003~1.120	0.182	0.31~32.80	4.99

注:4批三文鱼样品均由国外进口;—为该项不进行合计

表3 吻沟双髻鲨(*Sphyrna lewini*)肌肉、鱼肝及鱼肝油中金属污染物测定结果(mg/kg)Table 3 Determination results of metal elements in muscle, liver and liver oil of *Sphyrna lewini*

检测项目	锰	铁	镍	铜	锌	砷	镉	钡	汞	铅
肌肉	0.105	5.60	<0.1	<0.20	3.25	10.63	<0.02	<0.05	1.120	<0.05
肝脏	0.430	80.30	<0.1	1.07	7.40	9.77	3.58	<0.05	0.622	<0.05
鱼肝油	<0.010	<1.00	<0.1	<0.20	<1.00	4.50	<0.02	<0.05	0.004	<0.05

## 2.2 质量控制样品研制

### 2.2.1 制备基质选择

海鱼肌肉中总汞、总砷的存在形态多样,与基质结合形式复杂。若采用添加汞、砷标准物质制备质量控制样品,往往难以代表检测实际食品的技术难度。同时由于制备技术的局限性,采用添加汞、砷标准物质制备样品的均匀性往往受到影响。选择海鱼自然基质制备质量控制样品,不进行人工添加目标物,保持鱼体中汞、砷等元素代谢结合的基本性质,且样品均匀性较好。采用该样品实施能力验证计划可更好地评估相关检验方法的准确性。

### 2.2.2 原材料选择

海鱼肌肉中总汞、总砷含量相对较高,但因品种不同差异较大。即使同一品种中的总汞、总砷含量波动也会较大(表2)。本研究在茂名市、汕头市等地海港分别采集同网捕捞、品种相同、体型接近的鲳鱼、鲮鱼、金线鱼、马鲛鱼等海鱼,每种4~5条,测定每条鱼中总汞、总砷含量。4种海鱼中总汞、总砷含量的相对标准偏差(RSD)分别为5.95%~31.5%和13.0%~49.1%,详见表4。提示,即使同网捕捞、品种相同、体型接近的海鱼中总汞、总砷的含量在每条海鱼之间可能也会有较大差别,即存在明显的不均匀性问题。若采用多条同品种海鱼制备同批质量控制样品在确保目标物均匀性方面有较大的难度。

表4 同品种不同鱼体肌肉中总汞、总砷含量测定结果

Table 4 Determination results of total mercury and arsenic in muscle of the same species of different marine fish

样品名称	测定条数	体长范围/cm	体质量范围/kg	总汞含量			总砷含量		
				范围/(mg/kg)	$\bar{x}$ /(mg/kg)	RSD/%	范围/(mg/kg)	$\bar{x}$ /(mg/kg)	RSD/%
金线鱼	5	21~24	0.18~0.23	0.0652~0.0865	0.0741	10.8	3.56~4.83	4.10	13.0
鲳鱼	4	17~20	0.15~0.21	0.0188~0.0211	0.0194	5.95	1.34~4.62	2.85	47.7
马鲛鱼	5	44~49	0.69~0.81	0.0139~0.0219	0.0170	19.5	1.26~2.71	2.16	29.4
鲮鱼	5	31~33	0.33~0.36	0.0018~0.0043	0.0032	31.5	0.411~2.04	1.34	49.1

在茂名市、汕头市等地海港分别采集鲨鱼、红烟管鱼、石斑鱼、马鲛鱼、海鳗、带鱼等样品,在同一条鱼中分别取背部肌肉和尾部肌肉测定总汞、总砷含量的

RSD分别为1.45%~6.00%和1.58%~10.80%,详见表5。提示,在质量控制样品目标物均匀性方面,采用同条海鱼制备比采用多条相同品种海鱼更有优势。

表5 同鱼体不同部位肌肉中总汞、总砷含量测定结果

Table 5 Determination results of total mercury and arsenic in back and tail muscle of marine fish

样品名称	体长 /cm	体质量 /kg	总汞含量范围 / (mg/kg)	$\bar{x}$ / (mg/kg)	RSD /%	样品名称	体长 /cm	体质量 /kg	总砷含量范围 / (mg/kg)	$\bar{x}$ / (mg/kg)	RSD /%
鲨鱼	94	3.55	1.158 ~ 1.263	1.212	4.66	金线鱼	24	0.46	4.11 ~ 4.67	4.47	7.13
鲨鱼	90	4.10	0.219 ~ 0.241	0.239	5.47	金线鱼	22	0.41	3.61 ~ 4.07	3.83	6.08
石斑鱼	45	1.35	0.436 ~ 0.452	0.445	1.45	马鲛鱼	47	0.81	2.66 ~ 2.89	2.71	6.10
红烟管鱼	128	1.10	0.209 ~ 0.230	0.217	3.44	马鲛鱼	44	0.69	1.24 ~ 1.28	1.26	1.58
马鲛鱼	100	8.20	0.165 ~ 0.193	0.186	6.00	鲮鱼	32	0.33	1.88 ~ 2.21	2.04	8.00
马鲛鱼	55	1.20	0.046 2 ~ 0.051 8	0.049 6	4.12	鲳鱼	20	0.21	2.87 ~ 3.05	2.95	3.18
海鳗	152	6.55	0.151 ~ 0.174	0.162	5.64	鲳鱼	17	0.15	1.29 ~ 1.37	1.34	3.17
带鱼	140	2.25	0.121 ~ 0.134	0.127	4.86	三文鱼	68	6.20	0.848 ~ 1.07	0.954	10.80

### 2.2.3 海鱼肉粉制备

表2列出了各种海鱼的体型情况及总汞、总砷含量范围。由于本次制备的质量控制样品所需单元量很大,综合考虑后确定以大型鲜活鞍带石斑鱼为样品。采集3条分别在广东省雷州市、湛江市礮洲岛和海南省三亚市附近海域深海网箱养殖的鞍带石斑鱼,取肌肉为原材料分别加工制备成海鱼粉A、海鱼粉B和海鱼粉C三批质量控制样品(表6),制备过程严格按照实验室内部研制质量控制样品指南操作<sup>[3,12]</sup>。值得注意的是网箱养殖海鱼肌肉中

的脂肪含量相对较高,鱼肌肉干燥后需采用石油醚浸提除去脂肪。石油醚加入比例依据鱼肌肉脂肪含量而定,本次制备石油醚加入量为肌肉量的1~1.5倍,可根据海鱼肌肉中脂肪含量适当调节石油醚使用量。石油醚加入比例过低脱脂效果不理想,制备后的样品存在色泽不均、容易结团等问题。石油醚比例过高则造成浪费。另外,由于质量控制样品的制备量较大,采用真空冷冻干燥方式有一定难度,经试验证实鱼肉糜在常压下90℃干燥不会导致鱼肉中汞的挥发损失,故采用90℃直接干燥样品。

表6 鲜活鞍带石斑鱼制备质量控制样品情况

Table 6 Information of the preparation of QCMs with *Epinephelus lanceolatus*

样品编号	养殖海域	养殖时间 /年	鱼体质量 /kg	鱼体长度 /cm	溶剂提取比例	海鱼粉重量 /kg	分装样品数
海鱼粉A	广东雷州	7~8	47.4	135	1.5:1	3.91	320
海鱼粉B	海南三亚	5~6	33.2	113	1.5:1	2.93	200
海鱼粉C	广东湛江	6~7	46.9	124	1.0:1	4.58	380

注:溶剂提取比例为石油醚体积(ml):鱼粉重量(g)

### 2.2.4 质控样品测定结果

采用直接测汞(DMA)法测定海鱼粉中总汞含量,微波消解-ICP-MS法测定总砷含量,测定结果见表7<sup>[8,11]</sup>。同时测定欧盟鱼肉参考物质(ERM-BB422)和鱼肉中总汞和甲基汞标准物质

(GBW10029)进行对比试验,GBW10029总汞均值在标示值 $[(0.85 \pm 0.03) \text{ mg/kg}]$ 范围内,该样品没有标示总砷含量。ERM-BB422的总汞、总砷均值也在标示值 $[(0.601 \pm 0.030) \text{ 和 } (12.7 \pm 0.7) \text{ mg/kg}]$ 范围内。

表7 海鱼粉样品与标准物质中总汞、总砷含量测定结果

Table 7 Determination results of total mercury and arsenic of QCMs and CRMs

样品名称	直接测汞仪测定总汞结果				微波消解-ICP-MS测定总砷结果			
	测定次数	范围 / (mg/kg)	$\bar{x} \pm s$ / (mg/kg)	RSD /%	测定次数	范围 / (mg/kg)	$\bar{x} \pm s$ / (mg/kg)	RSD /%
海鱼粉A	13	0.379 ~ 0.418	0.393 ± 0.013	3.22	19	1.68 ~ 2.05	1.93 ± 0.087	4.5
海鱼粉B	14	0.641 ~ 0.741	0.698 ± 0.028	4.01	14	1.11 ~ 1.32	1.23 ± 0.06	4.9
海鱼粉C	14	0.299 ~ 0.326	0.316 ± 0.007	2.06	15	1.70 ~ 2.24	2.07 ± 0.14	6.7
ERM-BB422	8	0.593 ~ 0.675	0.620 ± 0.028	4.35	15	12.00 ~ 14.20	12.6 ± 0.50	4.1
GBW10029	8	0.770 ~ 0.848	0.822 ± 0.032	3.86	—	—	—	—

注:—为无测定结果

## 2.3 样品质量评价

### 2.3.1 样品均匀性检查

样品均匀性检查采用单因子方差分析<sup>[12-17]</sup>。从海鱼粉A、B、C三批质量控制样品中分别随机抽取10份进行均匀性试验,每份样品做2次平行测

定,数据分析结果见表8。海鱼粉A、B、C中总汞和总砷的 $F$ 值均 $< F_{0.05(9,10)}$ ,表明海鱼粉A、B、C中总汞和总砷含量是均匀的。将3批样品分别发送到两家技术支持机构进行应用检验,试验结果表明样品的均匀性良好。

表8 海鱼粉中总汞、总砷均匀性检验的方差分析数据

Table 8 Evaluation of the homogeneity of QCMs

样品名称	测定项目	差方和(SS)		均方和(MS)		自由度(f)		F	F <sub>0.05(9,10)</sub>
		组间	组内	组间	组内	组间	组内		
海鱼粉 A	总汞	0.001 36	0.001 58	0.000 15	0.000 16	9	10	0.958 0	3.02
	总砷	0.074 50	0.069 40	0.008 28	0.006 94	9	10	1.192 8	3.02
海鱼粉 B	总汞	0.009 17	0.005 76	0.001 02	0.000 58	9	10	1.769 6	3.02
	总砷	0.047 62	0.021 80	0.005 29	0.002 18	9	10	2.427 1	3.02
海鱼粉 C	总汞	0.000 43	0.000 41	0.000 05	0.000 04	9	10	1.165 6	3.02
	总砷	0.204 02	0.150 20	0.022 67	0.015 02	9	10	1.509 2	3.02

## 2.3.2 样品稳定性检查

样品的均匀性检查结果可作为稳定性检查的第一次数据。将3批海鱼粉在室温条件下分别放置20 d和4个月后各抽取样品,采用 $t$ 检验进行第二次和第三次稳定性检查<sup>[13-18]</sup>。试验结果(表9)可判定第二次和第三次检测值与第一次检测值之间差异无统计学意义 $[t < t_{0.05(24)}]$ ,说明室温贮存条件下

4个月内,海鱼粉样品中总汞和总砷含量稳定性良好。将3批海鱼粉分别抽取2瓶,随同能力验证发样时邮寄给国内两家不同的参加实验室,请其收到样品后原包装寄回,然后进行飞行运输稳定性检查,试验结果也表明样品稳定性良好。稳定性检查结果表明,在本轮能力验证期间,样品中总汞、总砷含量不会发生变化。

表9 测定海鱼粉中总汞、总砷含量稳定性试验数据( $\bar{x} \pm s$ )

Table 9 Evaluation of the stability of QCMs

样品名称	测定项目	第一次测定 /(mg/kg)	第二次测定 /(mg/kg)	第三次测定 /(mg/kg)	第二次与 第一次比较 $t$	第三次与 第一次比较 $t$	$t_{0.05(24)}$
海鱼粉 A	总汞	0.393 ± 0.012 7	0.401 ± 0.011 8	0.400 ± 0.006 00	1.393	1.504	2.064
	总砷	1.93 ± 0.087 0	1.89 ± 0.128	1.87 ± 0.073 6	0.443	1.018	2.064
海鱼粉 B	总汞	0.698 ± 0.027 9	0.701 ± 0.025 6	0.705 ± 0.022 1	0.390	0.719	2.064
	总砷	1.23 ± 0.061 0	1.24 ± 0.070 4	1.21 ± 0.049 0	0.687	0.370	2.064
海鱼粉 C	总汞	0.316 ± 0.006 00	0.312 ± 0.008 00	0.314 ± 0.005 00	0.932	0.337	2.064
	总砷	2.07 ± 0.139	1.98 ± 0.085 3	2.05 ± 0.094 7	1.339	0.166	2.064

## 2.4 能力验证计划的应用

## 2.4.1 实施情况

受国家食品安全风险评估中心委托,2016年本实验室实施了项目编号为HMRL1601的海鱼粉中总汞、总砷检测能力验证计划<sup>[19]</sup>。该计划采用海鱼粉A、B、C作为测试样品,对全国范围内193个承担食品安全风险监测的疾病预防控制机构实施能力验证。本实验室根据海鱼粉研制过程的检测技术要点为参加实验室提供了能力验证作业指导书<sup>[20-21]</sup>。

## 2.4.2 考核结果评价

对各参加实验室反馈的海鱼粉A、B、C样品中总汞、总砷检测结果进行统计,采用稳健(Robust)统计技术的中位值为指定值,标准化四分位距(NIQR)作为评定标准差。按下式计算 $Z$ 值: $(x - X)/NIQR$ ,式中 $x$ 为该实验室检测结果; $X$ 为所有实验室检测结果的中位值; $IQR = Q_3 - Q_1$ , $NIQR = 0.7413 \times IQR$ 。根据 $Z$ 值评价参加实验室的检测结果,即: $|Z| \leq 2$ 为满意结果; $2 < |Z| < 3$ 为有问题结果; $|Z| \leq 3$ 为不满意结果<sup>[22-23]</sup>。本次能力验证计划共有190家实验室参加了海鱼粉中总汞检测,192家实验室参加了海鱼粉中总砷检

测。统计结果表明总汞和总砷检测结果的满意率分别为81.1%(154/190)和80.2%(154/192)。

## 2.4.3 检验方法间比较

参加本次能力验证计划的实验室主要采用ICP-MS法和原子荧光光谱(AFS)法测定总砷含量,满意率分别为92.6%(50/54)和79.0%(109/138)。部分实验室选用GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》<sup>[10]</sup>第一篇第二法AFS法进行测定,但却未按该标准规定的样品前处理方法,而是采用微波消解,由于海鱼粉消解不完全导致采用AFS法测定总砷的结果偏低。

总汞含量测定主要采用DMA、ICP-MS和AFS法。3种检测方法的满意率分别为96.0%(24/25)、88.6%(31/35)和76.2%(99/130),采用DMA法测定总汞的满意率最高。GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》<sup>[11]</sup>第一篇第一法AFS法测定采用微波消解样品,所推荐的消解程序对海鱼粉消解不完全,导致采用AFS法测定总汞的满意率较低。建议对GB 5009.17—2014进行修订,增加DMA法并对AFS法的前处理进行改进。

### 3 小结

本研究在对海鱼中总汞、总砷含量分析的基础上,选择同条海鱼肌肉为原料制备同批质量控制样品,不进行人工添加目标物或稳定剂制备质量控制样品,经均匀性和稳定性检查,制备的质量控制样品性能良好。应用所制备的样品对 193 个实验室实施了能力验证考核,为国家食品安全风险监测提供了有力的技术支持。

### 参考文献

- [ 1 ] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB 2762—2012 [S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [ 2 ] ISO. ISO Guide 30: 1992 Terms and definitions used in connection with reference materials [Z]. 1992.
- [ 3 ] 中国合格评定国家认可委员会. 实验室内部研制质量控制样品的指南: CNAS-GL05 [S/OL]. (2017-02-16) [2017-04-21]. <https://www.cnas.org.cn/rkgf/sysrk/rkzn/2017/02/880854.shtml>.
- [ 4 ] 王向勇,张磊,李敬光,等. 牛乳中二噁英类化合物标准物质的研制[J]. 中国食品卫生杂志,2014,26(3):205-209.
- [ 5 ] 孙兴权,李莉,高世光,等. 己烯雌酚动物自然基体标准物质研究进展[J]. 化学试剂,2013,35(7):619-624.
- [ 6 ] 卢宪波,陈吉平,王淑秋,等. 贻贝中有机氯农药和多氯联苯标准物质的研制及同位素稀释高分辨质谱法定值[J]. 色谱,2012,30(9):915-921.
- [ 7 ] 刘锐,梁春穗. 直接测汞法在各类型食品分析中的应用研究[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(6):974-976.
- [ 8 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中多元素的分析: GB 5009. 268—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [ 9 ] DJEDIBEGOVIC J, LARSSSEN T, SKRBO A, et al. Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [J]. Food Chemistry, 2012, 131(2): 469-476.
- [ 10 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定:GB 5009. 11—2014 [S].

北京:中国标准出版社,2014.

- [ 11 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定:GB 5009. 17—2014 [S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [ 12 ] ISO. ISO Guide 80:2014 guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs) [Z]. 2014.
- [ 13 ] 国家标准物质研究中心. 标准物质定值的通用原则及统计学:JJF 1343—2012[S]. 北京:中国计量出版社,2012.
- [ 14 ] 中国合格评定国家认可委员会. 标准物质/标准样品定值的一般原则和统计方法:CNAS-GL29 [S/OL]. (2015-06-04) [2017-04-21]. <https://www.cnas.org.cn/rkgf/sysrk/rkzn/2015/06/868942.shtml>.
- [ 15 ] 中国合格评定国家认可委员会. 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南:CNAS-GL03 [S/OL]. (2015-06-04) [2017-04-21]. <https://www.cnas.org.cn/rkgf/sysrk/rkzn/2015/06/868966.shtml>.
- [ 16 ] ISO. ISO Guide 35: 1989 certification of reference materials-general and statistical principles [Z]. 1989.
- [ 17 ] ISO. ISO 3534-1 (1993) statistics-vocabulary and symbols-PART1 probability and general statistical terms [Z]. 1993.
- [ 18 ] ISO. ISO 13528-2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison [Z]. 2015.
- [ 19 ] 中国合格评定国家认可委员会. 能力验证计划提供者认可准则 (ILAC G13: 2000): CNAS-CL03 [S/OL]. (2010-01-18) [2017-04-21]. <https://www.cnas.org.cn/rkgf/sysrk/jbzz/2010/01/722790.shtml>.
- [ 20 ] ISO. ISO/IEC 17043: 2010 conformity assessment-general requirements for proficiency testing [Z]. 2010.
- [ 21 ] 中国合格评定国家认可委员会. 能力验证规则:CNAS-RL02 [S/OL]. (2016-04-19) [2017-04-21]. <https://www.cnas.org.cn/jcgrk/jcgrkkgf/rkgz/04/877500.shtml>.
- [ 22 ] 中国国家标准化委员会. 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法: GB/T 28043—2011 [S]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [ 23 ] 中国合格评定国家认可委员会. 能力验证结果的统计处理和验证评价指南: CNAS-GL02 [S/OL]. (2014-09-29) [2017-04-21]. <https://www.cnas.org.cn/rkgf/sysrk/rkzn/2014/09/821333.shtml>.

## · 公告 ·

# 总局关于发布《食用植物油中乙基麦芽酚的测定》 食品补充检验方法的公告

2017 年第 97 号

按照《食品补充检验方法工作规定》,《食用植物油中乙基麦芽酚的测定》食品补充检验方法已经国家食品药品监督管理总局批准,现予发布。

特此公告。

附件:食用植物油中乙基麦芽酚的测定(BJS 201708)

食品药品监管总局

二〇一七年八月十七日

(相关链接:<http://www.sda.gov.cn/WS01/CL0087/176550.html>)