

## 研究报告

## 鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯成分分析标准物质的研制

刘潇<sup>1</sup>,张磊<sup>2</sup>,周妍<sup>1</sup>,曹文成<sup>1</sup>,刘小方<sup>1</sup>,赵云峰<sup>2</sup>,闻胜<sup>1</sup>

(1. 湖北省疾病预防控制中心应用毒理湖北省重点实验室,湖北 武汉 430079;

2. 国家食品安全风险评估中心,北京 100022)

**摘要:**目的 研制鱼肉粉基体中二噁英及二噁英类多氯联苯成分分析标准物质。方法 以草鱼为原料,采用污染物含量较高的飞灰样品配合饲料喂养,经去骨去皮,匀浆干燥、研磨筛分等过程后制得候选标准物质,经均匀性和稳定性评价,由8家实验室定值,分析评估其不确定度。结果 经检验基体标准物质均匀性良好,能长期稳定保存至少12个月,PCDD/Fs的特性值为0.017~1.4 pg/g,扩展不确定度为0.02~0.6 pg/g;DL-PCBs的特性值为0.54~16 pg/g,扩展不确定度为0.28~6 pg/g。此标准物质已通过标准物质评审,编号为GBW(E)100741。结论 该标准物质均匀性及稳定性良好,定值准确,可用于食品、环境等领域二噁英及二噁英类多氯联苯的量值溯源、分析检测、质量控制、实验室能力验证、分析仪器校准、分析方法的准确性评估和验证等。

**关键词:**多氯代苯并二噁英;多氯代苯并呋喃;二噁英类多氯联苯;鱼肉粉;标准物质;研制;定值

**中图分类号:**R155 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2021)06-0749-06

**DOI:**10.13590/j.cjfh.2021.06.019

### Development and certification of a reference material for PCDD/Fs and DL-PCBs in fish powder

LIU Xiao<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>2</sup>, ZHOU Yan<sup>1</sup>, CAO Wencheng<sup>1</sup>, LIU Xiaofang<sup>1</sup>, ZHAO Yunfeng<sup>2</sup>, WEN Sheng<sup>1</sup>

(1. Hubei Provincial Key Laboratory for Applied Toxicology, Hubei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hubei Wuhan 430079, China; 2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

**Abstract: Objective** To prepare reference materials of dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in fish powder matrix. **Methods** Using fly ash to feed grass carp, the fish samples were peeled, homogenized, dried, packed and sterilized. After homogeneity and stability studies, coordinated values were determined by 8 laboratories, and the uncertainty was evaluated. **Results** The reference material had good uniformity and the stability was more than 12 months. The characteristic values of PCDD/Fs were 0.017-1.4 pg/g, the expanded uncertainty were 0.02-0.6 pg/g and the characteristic values of DL-PCBs were 0.54-16 pg/g, expanded uncertainty were 0.28-6 pg/g. The matrix reference material was approved by the evaluation committee (GBW (E) 100741). **Conclusion** The matrix reference material has good homogeneity and stability, which can be used in the quality control for analyzing, laboratory ability verification, analytical instrument calibration, analysis method accuracy evaluation and verification, etc.

**Key words:** Polychlorinated dibenzo-p-dioxins; polychlorinated dibenzofurans; dioxin-like polychlorinated biphenyls; fish powder; matrix reference material; prepare; characterization

二噁英及二噁英类多氯联苯包括多氯代苯并

二噁英和多氯代苯并呋喃(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, PCDD/Fs)及二噁英类多氯联苯(Dioxin-like polychlorinated biphenyls, DL-PCBs),是《斯德哥尔摩国际公约》中最受关注的首批必须优先控制的持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs),具有持久性、生物蓄积性、半挥发性、高毒性等特点<sup>[1-3]</sup>。而且环境中的二噁英及二噁英类多氯联苯一旦产生,很难自然降解消除,国际癌症研究机构将其归类为一级

收稿日期:2021-10-08

基金项目:国家重点研发计划(2017YFC1601300);国家重点研发计划(2017YFC1600500);湖北省医学青年拔尖人才(S2020JY23);湖北省卫生健康科研基金(WJ2021Q049)

作者简介:刘潇 女 主管技师 研究方向为食品质量安全

E-mail:xiaoxiao19880924@qq.com

通信作者:闻胜 男 研究员 研究方向为食品质量安全

E-mail:wenshengy@aliyun.com

致癌物,食物是二噁英进入人体的主要途径之一,长期食用受污染的食物,将会导致二噁英在人体内的高度累积,对人体健康造成极大的危害<sup>[4-5]</sup>。然而,二噁英及二噁英类多氯联苯在食品中含量低,同分异构体多,分析难度极大,对实验室的检测能力和质量控制都具有较高的要求<sup>[6]</sup>。

有证标准物质是实验室质量控制一种有效手段,但是目前环境、食品等基体中二噁英及二噁英类多氯联苯的标准物质在国内外的研究存在着基体类型单一、数量严重不足、量值水平不合理等问题,难以满足我们日常工作中实验室质控的需要;并且在我国尚无鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯的有证标准物质<sup>[7-8]</sup>。因此,本研究是以草鱼为原料,通过较高浓度饲料的暴露得到具备一定污染物含量的鱼肉,经混匀干燥、研磨筛分以及分装制备后,进行均匀性检验和稳定性检验,并组织 8 个实验室协作定值和不确定度评估制得 500 瓶鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯成分分析标准物质。本研究可为食品、环境等领域二噁英及二噁英类多氯联苯的量值溯源、分析检测、质量控制、实验室能力验证、分析仪器校准、分析方法的准确性评估和验证等工作提供支持。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 主要仪器与试剂

高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪(HRGC-HRMS)(DFS, ThermoScientific, 美国),色谱柱为DB-5MS(60 m×0.25 mm i. d. ×0.25 μm)。

PCDD/Fs 校正曲线:EPA-1613CVS(CSL-CS3);PCDD/Fs 定量内标:EPA1613-LCS;PCDD/Fs 回收率内标:EPA1613-ISS;DL-PCBs 校正曲线:WM48-CVS(CS1-CS5);DL-PCBs 定量内标:P48-W-ES;DL-PCBs 回收率内标:P48-RS。均采购于加拿大 Wellington Laboratories 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 候选物的制备

标准物质的制备参照《一级标准物质技术规范JJF11006-1994》和《标准物质定值的通用原则及统计学原理JJF1343-2012》<sup>[9-10]</sup>。选择草鱼作为目标鱼类,采用飞灰样品配合饲料喂养,得到具备一定污染物含量的鱼肉。进行无污化处理,将草鱼去骨去皮,混匀干燥,研磨筛分使其含水率≤3%。均匀性初检合格后进行分装,每个包装单元 20 g,封装过程中,充氮气保护,加盖密封用铝袋真空封口包装,共制备 500 个单元,另外,采用 4 kGy 的辐照进行照射处理,置于-20℃冷库中保存。

#### 1.2.2 检测方法

实验室所用的检测方法以食品安全国家标准(GB 5009.205—2013)为基础进行优化<sup>[11]</sup>。具体操作步骤如下:称取 5 g 鱼粉样品与适量硅藻土混合均匀填充至萃取池中,添加定量内标,密闭后于加速溶剂萃取仪提取。提取液使用减压旋转蒸发近干,正己烷复溶,加入 44% 的酸化硅胶除脂净化,进一步净化使用全自动样品净化系统,依次接入多层硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭柱,设定洗脱程序,将浓缩的提取液转移到进样管,按洗脱程序对样品净化分离,分别收集 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 组分,洗脱液浓缩至约 20 μL,加入回收率内标溶液。高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪分析检测。

#### 1.2.3 均匀性检验

均匀性是标准物质的基本属性,用于描述标准物质特性的空间分布。按《标准物质定值的通用原则及统计学原理JJF1343-2012》规定,当 200<N≤500 时,抽样单元数不少于 15 个。因此,从本批样品中随机抽取 15 个样品,作 3 次重复测定,通过比较组间方差和组内方差判断各组测量值之间有无系统偏差。

检测数据采用单因素方差分析法进行统计分析,通过比较 F 检验值与 F $\alpha$  临界值的大小判断标准物质是否均匀。在相同条件下的 15 组等精度测量数据如下:

$$\begin{aligned} & X_{11}, X_{12}, X_{13}, \text{平均值 } \bar{x}_1; \\ & X_{21}, X_{22}, X_{23}, \text{平均值 } \bar{x}_2; \\ & \dots\dots\dots \\ & X_{151}, X_{152}, X_{153}, \text{平均值 } \bar{x}_{15}; \end{aligned}$$

其中:  $m = 15, N = 45$ ;

$$\text{均值: } \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{15} \sum_{j=1}^3 x_{ij};$$

$$\text{组间差方和: } Q_1 = \sum_{i=1}^{15} n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2;$$

$$\text{组内差方和: } Q_2 = \sum_{i=1}^{15} \sum_{j=1}^3 (x_{ij} - \bar{x}_i)^2;$$

$$\text{组间自由度: } v_1 = m - 1 = 14;$$

$$\text{组内自由度: } v_2 = N - m = 30;$$

$$\text{组间方差: } S_{\text{组间}}^2 = \frac{Q_1}{v_1};$$

$$\text{组内方差: } S_{\text{组内}}^2 = \frac{Q_2}{v_2};$$

$$\text{统计量: } F = \frac{S_{\text{组间}}^2}{S_{\text{组内}}^2}.$$

#### 1.2.4 稳定性检验

稳定性是指在特定的时间间隔和储存条件下,标准物质的特性量保持在规定范围内的能力,包含运输条件下的短期稳定性和保存期限的长期稳定

性<sup>[12]</sup>。短期稳定性模拟 60 ℃ 运输条件下的稳定性情况,选择第 0、1、3、7、14 d 共 5 个时间点,每个时间点取 2 个样品,测其平均值。长期稳定性是考察储存条件下的稳定性,对鱼肉粉中的二噁英及二噁英类多氯联苯进行了连续 12 个月的测定,选择第 0、1、3、6、12 月这 5 个时间点检测。

采用一元线性拟合方程检验各化合物的稳定性,以  $x$  代表时间,以  $y$  代表特性值,拟合成一条直线,通过比较  $t_{0.95,n-2} \times s(\beta_1)$  与  $|\beta_1|$  的大小判断是否稳定。

$$\text{其中斜率: } \beta_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2};$$

根据公式直线截距:  $\beta_0 = \bar{y} - \beta_1 \bar{x}$ ;

拟合直线的标准偏差:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \beta_1 x_i)^2}{n - 2};$$

$$\text{斜率不确定度: } s(\beta_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}.$$

### 1.2.5 标准物质的定值

标准物质的定值由 8 家实验室协作定值完成,各实验室均参加并通过国际比对考核。实验室都采用 2.2.2 中描述的方法进行样品测定,并以加拿大 Wellington 公司提供的 WMF-01 作为质控样。根据多个实验室合作定值时测量数据的处理原则,数据处理经过组内可疑值检验,正态分布检验,组间可疑值检验和等精度检验剔除界外值后,将有效数据汇总,计算剩余数据的总平均值和标准偏差<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 均匀性检验分析

均匀性检验数据采用  $F$  检验进行统计分析处理,结果如表 1。本研究组间自由度为 14,组内自由度为 30,查表  $F_{0.05(14,30)} = 2.04$ 。由表中结果可看出鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯的  $F$  值均小于  $F_\alpha(2.04)$ ,表明样品均匀性良好,能满足实验要求。

表 1 鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯均匀性检测结果

Table 1 Results of the homogeneity assessment of dioxins in fish powder

化合物	平方(Q)		方差(S <sup>2</sup> )		自由度(v)		F	结论
	组间	组内	组间	组内	组间	组内		
2,3,7,8-TCDD	0.000 2	0.000 2	0.000 0	0.000 0	14	30	1.915 8	均匀
1,2,3,7,8-PeCDD	0.001 7	0.004 0	0.000 1	0.000 1	14	30	0.898 5	均匀
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.001 1	0.001 3	0.000 1	0.000 0	14	30	1.751 6	均匀
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.001 0	0.002 1	0.000 1	0.000 1	14	30	1.034 6	均匀
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.001 1	0.002 0	0.000 1	0.000 1	14	30	1.181 2	均匀
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.030 9	0.036 6	0.002 2	0.001 2	14	30	1.809 8	均匀
OCDD	2.1400	2.445 7	0.152 9	0.081 5	14	30	1.8750	均匀
2,3,7,8-TCDF	0.042 0	0.045 3	0.003 0	0.001 5	14	30	1.986 6	均匀
1,2,3,7,8-PeCDF	0.032 2	0.044 4	0.002 3	0.001 5	14	30	1.553 6	均匀
2,3,4,7,8-PeCDF	0.032 1	0.073 9	0.002 3	0.002 5	14	30	0.932 1	均匀
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.002 8	0.005 9	0.000 2	0.000 2	14	30	1.031 3	均匀
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.004 3	0.004 6	0.000 3	0.000 2	14	30	1.988 2	均匀
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.003 4	0.003 6	0.000 2	0.000 1	14	30	2.016 1	均匀
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.000 8	0.001 0	0.000 1	0.000 0	14	30	1.646 6	均匀
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.002 2	0.002 3	0.000 2	0.000 1	14	30	2.039 9	均匀
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.000 9	0.000 9	0.000 1	0.000 0	14	30	2.019 6	均匀
OCDF	0.001 2	0.001 4	0.000 1	0.000 0	14	30	1.721 1	均匀
PCB 77	12.43	14.07	0.89	0.47	14	30	1.893 1	均匀
PCB 126	1.33	3.89	0.09	0.13	14	30	0.730 6	均匀
PCB 169	0.22	0.24	0.02	0.01	14	30	1.909 7	均匀
PCB 81	0.15	0.31	0.01	0.01	14	30	1.068 8	均匀
PCB 105	37.42	52.08	2.67	1.74	14	30	1.539 4	均匀
PCB 114	0.37	0.44	0.03	0.01	14	30	1.830 1	均匀
PCB 118	312.82	440.52	22.34	14.68	14	30	1.521 7	均匀
PCB 123	0.32	0.48	0.02	0.02	14	30	1.451 6	均匀
PCB 156	7.84	11.10	0.56	0.37	14	30	1.513 1	均匀
PCB 157	0.80	1.63	0.06	0.05	14	30	1.048 1	均匀
PCB 167	2.83	4.88	0.20	0.16	14	30	1.244 7	均匀
PCB 189	2.30	3.96	0.16	0.13	14	30	1.245 4	均匀

注:  $F_{0.05}(14,30) = 2.04$

2.2 稳定性检验分析

2.2.1 短期稳定性

短期稳定性检验结果见表 2, 本研究短期稳定

性检验结果中所有化合物均满足  $|\beta_1| < t_{0.95, n-2} \times s(\beta_1)$ , 表明标准物质中各组份在 60 °C 条件下存放两周特性值是稳定的。

表 2 鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯短期稳定性检验统计结果

Table 2 Results of short-term stability assessment of dioxins in fish power

	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\beta_1$	$\beta_0$	$s^2$	$s(\beta_1)$	$t_{0.95, 3}$	$t * s(\beta_1)$	结论
2,3,7,8-TCDD	5.0	0.032 8	-0.000 3	0.034 1	0.000 00	0.000 1	3.182 0	0.000 4	稳定
1,2,3,7,8-PeCDD	5.0	0.099 2	0.000 5	0.096 5	0.000 03	0.000 5	3.182 0	0.001 5	稳定
1,2,3,4,7,8-HxCDD	5.0	0.048 2	-0.000 2	0.049 4	0.000 01	0.000 3	3.182 0	0.000 8	稳定
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5.0	0.059 4	0.000 1	0.058 7	0.000 01	0.000 3	3.182 0	0.001 0	稳定
1,2,3,7,8,9-HxCDD	5.0	0.028 2	0.000 3	0.026 9	0.000 00	0.000 2	3.182 0	0.000 5	稳定
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.0	0.342 3	-0.001 1	0.348 0	0.000 25	0.001 4	3.182 0	0.004 4	稳定
OCDD	5.0	1.8161	-0.007 9	1.855 7	0.006 82	0.007 2	3.182 0	0.023 1	稳定
2,3,7,8-TCDF	5.0	0.498 7	-0.000 6	0.501 6	0.001 00	0.002 8	3.182 0	0.008 8	稳定
1,2,3,7,8-PeCDF	5.0	0.301 3	0.001 8	0.292 2	0.000 23	0.001 3	3.182 0	0.004 2	稳定
2,3,4,7,8-PeCDF	5.0	0.363 1	0.000 6	0.360 2	0.000 20	0.001 2	3.182 0	0.004 0	稳定
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5.0	0.093 6	-0.000 7	0.097 3	0.000 04	0.000 5	3.182 0	0.001 7	稳定
1,2,3,6,7,8-HxCDF	5.0	0.104 2	-0.001 2	0.110 3	0.000 03	0.000 5	3.182 0	0.001 5	稳定
2,3,4,6,7,8-HxCDF	5.0	0.094 1	-0.001 1	0.099 6	0.000 04	0.000 5	3.182 0	0.001 7	稳定
1,2,3,7,8,9-HxCDF	5.0	0.023 6	0.000 3	0.022 2	0.000 00	0.000 1	3.182 0	0.000 2	稳定
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5.0	0.063 4	-0.000 4	0.065 3	0.000 02	0.000 4	3.182 0	0.001 2	稳定
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5.0	0.026 3	-0.000 4	0.028 4	0.000 01	0.000 2	3.182 0	0.000 7	稳定
OCDF	5.0	0.067 1	0.000 0	0.067 0	0.000 01	0.000 2	3.182 0	0.000 8	稳定
PCB 77	5.0	7.056	-0.041	7.261	0.026	0.014	3.182	0.045	稳定
PCB 126	5.0	2.725	-0.005	2.749	0.022	0.013	3.182	0.041	稳定
PCB 169	5.0	0.810	0.002	0.798	0.001	0.003	3.182	0.010	稳定
PCB 81	5.0	0.897	0.001	0.894	0.003	0.005	3.182	0.015	稳定
PCB 105	5.0	9.165	-0.063	9.478	0.118	0.030	3.182	0.096	稳定
PCB 114	5.0	1.277	-0.009	1.323	0.002	0.004	3.182	0.013	稳定
PCB 118	5.0	23.246	-0.150	23.993	0.467	0.060	3.182	0.191	稳定
PCB 123	5.0	1.192	-0.012	1.252	0.003	0.005	3.182	0.015	稳定
PCB 156	5.0	5.688	-0.034	5.857	0.023	0.013	3.182	0.042	稳定
PCB 157	5.0	2.174	-0.008	2.214	0.007	0.007	3.182	0.023	稳定
PCB 167	5.0	3.314	-0.015	3.388	0.020	0.012	3.182	0.039	稳定
PCB 189	5.0	3.101	-0.013	3.164	0.004	0.005	3.182	0.017	稳定

2.2.2 长期稳定性

长期稳定性检验结果见表 3。由结果可看出  $|\beta_1| < t_{0.95, n-2} \times s(\beta_1)$ , 表明标准物质中 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 DL-PCBs 在 12 个月内无不稳定变化趋势。

2.3 标准物质的定值

此次定值选用的方式是 8 家实验室使用一种测定方法对该标准物质的含量进行合作定值, 每家实验室提供 6 个独立重复测定数据。共有 17 种 PCDD/Fs 和 12 种 PCBs 被检测协作定值, 其中 1,2,3,7,8,9-HxCDF 的检测数据在检测限附近, 予以剔除。其他 16 种 PCDD/Fs 和 12 种 PCBs 的总均值和标准偏差结果见表 4。

2.4 不确定度评估与结果表述

本次研制标准物质的不确定度主要由 4 个部分组成:(1)均匀性引入的不确定度( $u_{bb}$ )。当  $s_{组间}^2 >$

$s_{组内}^2$  时,  $u_{bb} = \sqrt{\frac{s_{组间}^2 - s_{组内}^2}{n}}$ ,  $s_1^2$  为组间方差,  $s_2^2$  为组内

方差,  $n$  为组内测量次数, 当  $s_{组间}^2 < s_{组内}^2$  时,  $u_{bb} =$

$$\sqrt{\frac{s_{组内}^2}{n}} \times \sqrt{\frac{2}{v_2}}$$

,  $v_2$  为组内自由度; (2)稳定性引入的不确定度( $u_s$ ), 可分为短期稳定性引入的不确定度( $u_{sts}$ )和长期稳定性引入的不确定度( $u_{lts}$ )。不确定度  $u = s(\beta_1) \times t$ ,  $t$  为时间,  $s(\beta_1)$  为斜率不确定度; (3)实验室联合定值过程引入的不确定度( $u_{char}$ )。

$$u_{char} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{p(p-1)}}$$

,  $p$  为参与定值的实验室数,  $\bar{\bar{x}}$  为总均值,  $\bar{x}_i$  为每个实验室的测定平均值; (4)测量方法引入的 B 类不确定度, 包含标准曲线, 标准溶液, 称量重量以及称量体积等引入的不确定度( $u_B$ )。

将上述不确定度分量进行合成, 则鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯成分分析标准物质定值结果的合成相对标准不确定度为:  $u_{rel} =$

$$\sqrt{u_{rel\_bb}^2 + u_{rel\_s}^2 + u_{rel\_char}^2 + u_{rel\_B}^2}$$

, 具体见表 5。

表3 鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯长期稳定性检验统计结果

Table 3 Results of long-term stability assessment of dioxins in fish power

	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\beta_1$	$\beta_0$	$s^2$	$s(\beta_1)$	$t_{0.95,3}$	$t * s(\beta_1)$	结论
2,3,7,8-TCDD	4.4	0.031 1	-0.000 5	0.033 2	0.000 0	0.000 2	3.182 0	0.000 6	稳定
1,2,3,7,8-PeCDD	4.4	0.099 9	-0.000 3	0.101 3	0.000 0	0.000 4	3.182 0	0.001 3	稳定
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4.4	0.049 5	0.000 4	0.047 9	0.000 0	0.000 3	3.182 0	0.000 9	稳定
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.4	0.055 6	-0.000 6	0.058 5	0.000 0	0.000 3	3.182 0	0.001 0	稳定
1,2,3,7,8,9-HxCDD	4.4	0.028 0	-0.000 3	0.029 3	0.000 0	0.000 2	3.182 0	0.000 7	稳定
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4.4	0.331 0	-0.002 0	0.339 8	0.000 0	0.000 7	3.182 0	0.002 3	稳定
OCDD	4.4	1.591 5	0.003 7	1.575 2	0.003 6	0.006 2	3.182 0	0.019 7	稳定
2,3,7,8-TCDF	4.4	0.524 7	-0.000 8	0.528 2	0.001 6	0.004 1	3.182 0	0.013 1	稳定
1,2,3,7,8-PeCDF	4.4	0.302 2	-0.000 1	0.302 6	0.000 1	0.001 1	3.182 0	0.003 6	稳定
2,3,4,7,8-PeCDF	4.4	0.395 3	-0.004 9	0.417 0	0.000 1	0.001 0	3.182 0	0.003 1	稳定
1,2,3,4,7,8-HxCDF	4.4	0.095 3	-0.000 3	0.096 8	0.000 1	0.000 8	3.182 0	0.002 5	稳定
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4.4	0.107 3	0.001 4	0.101 1	0.000 0	0.000 7	3.182 0	0.002 2	稳定
2,3,4,6,7,8-HxCDF	4.4	0.093 5	-0.000 5	0.095 6	0.000 0	0.000 7	3.182 0	0.002 2	稳定
1,2,3,7,8,9-HxCDF	4.4	0.023 4	-0.000 5	0.025 4	0.000 0	0.000 2	3.182 0	0.000 7	稳定
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.4	0.064 0	-0.001 1	0.068 8	0.000 0	0.000 4	3.182 0	0.001 1	稳定
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4.4	0.024 9	0.000 3	0.023 7	0.000 0	0.000 2	3.182 0	0.000 7	稳定
OCDF	4.4	0.063 4	0.001 1	0.058 4	0.000 0	0.000 5	3.182 0	0.001 5	稳定
PCB 77	4.4	6.921	0.017	6.848	0.105	0.034	3.182	0.107	稳定
PCB 126	4.4	2.717	0.002	2.709	0.005	0.007	3.182	0.023	稳定
PCB 169	4.4	0.766	0.003	0.751	0.002	0.005	3.182	0.015	稳定
PCB 81	4.4	0.900	-0.009	0.938	0.004	0.006	3.182	0.020	稳定
PCB 105	4.4	9.063	0.153	8.392	0.113	0.035	3.182	0.111	稳定
PCB 114	4.4	1.269	0.004	1.249	0.004	0.006	3.182	0.020	稳定
PCB 118	4.4	23.580	0.460	21.554	1.221	0.114	3.182	0.364	稳定
PCB 123	4.4	1.170	0.008	1.133	0.001	0.003	3.182	0.011	稳定
PCB 156	4.4	5.664	0.030	5.531	0.027	0.017	3.182	0.054	稳定
PCB 157	4.4	2.184	0.003	2.172	0.005	0.008	3.182	0.024	稳定
PCB 167	4.4	3.373	0.020	3.286	0.006	0.008	3.182	0.025	稳定
PCB 189	4.4	3.029	0.007	2.998	0.002	0.005	3.182	0.016	稳定

表4 鱼肉粉中二噁英的总均值和标准偏差 (pg/g)

Table 4 Results of dioxins in fish power(pg/g)

	总均值 $\bar{x}$	标准偏差 $s$
2,3,7,8-TCDD	0.022	0.006 1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.081	0.021
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.040	0.009 6
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.051	0.011
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.034	0.015
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.21	0.051
OCDD	1.4	0.27
2,3,7,8-TCDF	0.39	0.095
1,2,3,7,8-PeCDF	0.20	0.047
2,3,4,7,8-PeCDF	0.28	0.043
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.070	0.015
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.085	0.020
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.079	0.023
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.044	0.023
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.017	0.008 4
OCDF	0.058	0.027
PCB 77	5.0	0.50
PCB 126	1.8	0.20
PCB 169	0.54	0.12
PCB 81	0.57	0.18
PCB 105	6.4	1.12
PCB 114	0.88	0.19
PCB 118	16	2.6
PCB 123	0.80	0.19
PCB 156	3.6	0.39
PCB 157	1.3	0.36
PCB 167	2.2	0.14
PCB 189	2.0	0.24

表5 不确定度评估结果

Table 5 Evaluation results of uncertainty

化合物	$u_{rel\_bb}$ /%	$u_{rel\_s}$ /%	$u_{rel\_char}$ /%	$u_{rel\_B}$ /%	$u_{rel}$ /%
2,3,7,8-TCDD	5.6	9.3	22.8	6.6	26.1
1,2,3,7,8-PeCDD	3.5	8.4	22.1	6.8	24.9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.7	10.0	19.9	7.3	25.0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.7	10.4	17.6	9.4	22.6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	6.4	12.9	36.7	10.2	40.7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.7	6.2	20.4	5.4	22.7
OCDD	8.5	6.1	16.5	9.8	21.8
2,3,7,8-TCDF	4.1	12.2	20.1	11.4	26.4
1,2,3,7,8-PeCDF	5.3	7.6	19.9	4.7	22.4
2,3,4,7,8-PeCDF	3.3	5.7	12.7	4.7	15.0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.5	12.8	18.1	8.0	23.6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	7.0	10.1	20.1	6.5	24.4
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6.7	12.0	24.8	5.8	28.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10.2	10.7	42.5	8.9	45.9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	14.9	16.7	40.2	6.2	46.4
OCDF	7.7	10.0	38.4	12.8	42.4
PCB 77	5.4	6.5	8.3	6.3	13.4
PCB 126	4.7	7.3	9.5	7.4	14.9
PCB 169	6.4	9.4	18.9	12.2	25.2
PCB 81	1.7	10.9	26.3	14.4	31.9
PCB 105	6.2	6.5	14.6	9.8	19.7
PCB 114	5.0	7.4	16.4	10.6	21.5
PCB 118	6.8	6.9	13.5	6.4	17.8
PCB 123	4.2	6.5	20.2	11.9	24.7
PCB 156	4.5	4.8	8.9	6.9	13.0
PCB 157	1.4	6.2	22.2	7.5	24.3
PCB 167	3.5	5.9	5.4	7.2	11.3
PCB 189	3.5	3.1	9.9	10.5	15.2

因此,合成标准不确定度  $u_{CRM} = u_{rel} \times \bar{x}$ 。采用置信概率  $P = 95\%$ , 包含因子  $k = 2$ 。则扩展相对标准不确定度为:  $U_{CRM} = u_{CRM} \times k$ 。鱼肉粉标准物质中 16 种 PCDD/Fs 和 12 种 DL-PCBs 的结果表述如表 6 所示。

表 6 鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯成分分析标准物质的定值结果 (pg/g)

Table 6 Characterization results of matrix reference materials (pg/g)

化合物	标准值	扩展不确定度 (k=2)
2,3,7,8-TCDD	0.022	0.012
1,2,3,7,8-PeCDD	0.081	0.042
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.040	0.020
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.051	0.024
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.034	0.028
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.21	0.10
OCDD	1.4	0.6
2,3,7,8-TCDF	0.39	0.22
1,2,3,7,8-PeCDF	0.20	0.10
2,3,4,7,8-PeCDF	0.28	0.10
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.070	0.034
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.085	0.042
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.079	0.046
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.044	0.042
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.017	0.016
OCDF	0.058	0.050
PCB 77	5.0	1.4
PCB 126	1.8	0.6
PCB 169	0.54	0.28
PCB 81	0.57	0.38
PCB 105	6.4	2.6
PCB 114	0.88	0.38
PCB 118	16	6
PCB 123	0.80	0.40
PCB 156	3.6	1.0
PCB 157	1.3	0.8
PCB 167	2.2	0.6
PCB 189	2.0	0.6

### 3 结论

本研究完成鱼肉粉中二噁英及二噁英类多氯联苯成分分析标准物质的研制,共制备鱼肉粉标准物质 500 瓶。均匀性,稳定性良好,定值准确,现已通过二级标准物质评审,证书编号为 GBW(E) 100741。可用于主要用于食品、环境等领域二噁英

及二噁英类多氯联苯的量值溯源、分析检测、质量控制、实验室能力验证、分析仪器校准、分析方法的准确性评估和验证等。

### 参考文献

[ 1 ] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), KNUTSEN H K, ALEXANDER J, et al. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food [ R ]. EFSA Journal, 2018, 16 (11): e05333.

[ 2 ] LAMMEL G, LOHMANN R. Identifying the research needs in the global assessment of toxic compounds 10 years after the signature of the Stockholm Convention [ J ]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 19 (6): 1873-1874.

[ 3 ] CAVALLO S, LAMBIASE S, SERPE F P, et al. Dioxins and dioxin-like PCBs in buffalo milk from the Campania region (Italy): Decreasing trend and baseline assessment over 10 years (2008-2018) [ J ]. Science of the Total Environment, 2021, 794: 148504.

[ 4 ] HULIN M, SIROT V, VASSEUR P, et al. Health risk assessment to dioxins, furans and PCBs in young children: The first French evaluation [ J ]. Food and Chemical Toxicology, 2020, 139: 111292.

[ 5 ] HOOGENBOOM R L A P, DAM G T, VAN LEEUWEN S P J, et al. High levels of dioxins and PCBs in meat, fat and livers of free ranging pigs, goats, sheep and cows from the island of Curaçao [ J ]. Chemosphere, 2021, 263: 128057.

[ 6 ] 张磊, 李敬光, 赵云峰, 等. 食品中二噁英类化合物国际比对结果分析及其在质量控制中的应用 [ J ]. 卫生研究, 2013, 42(3): 486-490.

[ 7 ] 刘素丽, 王宏伟, 赵梅, 等. 食品中基体标准物质研究进展 [ J ]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(1): 8-13.

[ 8 ] 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.

[ 9 ] 国家标准物质研究中心. 一级标准物质技术规范: JJF 1006—1994 [ S ]. 北京: 中国计量出版社, 1994.

[ 10 ] 国家质量监督检验检疫总局. 标准物质定值的通用原则及统计学原理: JJF 1343—2012 [ S ]. 北京: 中国质检出版社, 2012.

[ 11 ] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定: GB 5009.205—2013 [ S ]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

[ 12 ] 李红梅. 标准物质质量控制及不确定度评定 [ M ]. 北京: 中国质检出版社, 2014.