# 液相色谱-原子荧光光谱法检测水产品中 无机砷含量及其风险评估

韩晓鸥\*,平小红,张媛媛
(辽宁省疾病预防控制中心,沈阳 110005)

摘 要:目的 采用液相色谱-原子荧光光谱法测定水产品中亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)的含量;并建立数学预测模型推断市场中水产品中无机砷阳性样品的概率。方法 水产品中加入  $20\,$  mL  $0.15\,$  mol/L 的  $HNO_3$  溶液,放置过夜。置  $90\,$   $^{\circ}$  恒温箱中热浸提  $3.0\,$  h。提取完毕,使  $2\,$  种形态神的化合物溶出,提取液冷却后上机检测。样品检测数据运用风险评估软件@RISK6.2 建立数学模型。结果 由模型可知水产品和水质产品中无机砷阳性样品检出的亚砷酸盐 As(III)的流行率为 7.6%,砷酸盐 As(V)的流行率为 3.1%。结论 通过模型可以推断出采样地中大型超市、小型市场中水产品和水质产品中无机砷阳性样品检出的概率,数学模型的建立为有关部门对水产品的风险管理提供技术支撑。

关键词: 液相色谱法; 原子荧光法; 水产品; 无机砷; 风险评估

# Determination of inorganic arsenic content in seafood by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry and its risk assessment

HAN Xiao-Ou\*, PING Xiao-Hong, ZHANG Yuan-Yuan

(Liaoning Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shenyang 110005, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for determination of 2 kinds of inorganic arsenic including arsenite As (III) and arsenate As (V) in seafood by liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry (LC-AFS), and to establish a mathematical model to infer the probability of inorganic arsenic positive samples in the markets. **Methods** Samples were soaked in 20 mL 0.15 mol/L HNO<sub>3</sub> solutions over night, and were heat extracted in a thermostat at 90 °C for 3 h. After being cooled, the extract was introduced for LC-AFS analysis. The mathematical model was established by using the risk assessment software @RISK6.2. **Results** The prevalence rate of arsenite As (III) was 7.6% and the prevalence rate of arsenate As (V) was 3.1%. **Conclusion** The established model can infer the probability of inorganic arsenic positive samples in seafood and water samples in large supermarkets and small markets, which can provide technical support for the risk management of seafood.

**KEY WORDS:** liquid chromatography; atomic fluorescence spectrometry; seafood; inorganic arsenic; risk assessment

<sup>\*</sup>通讯作者: 韩晓鸥, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全. E-mail: 147000840@qq.com

<sup>\*</sup>Corresponding author: HAN Xiao-Ou, Engineer, Liaoning Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shenyang 110005, China. E-mail: 147000840@qq.com

# 1 引言

水产品中脂肪含量丰富、含有丰富的 Omega- $3(\omega-3)$ 多不饱和脂肪酸磷脂等营养成分[1], 因此成为人们餐桌上 必不可少的美食、水产品中的大量砷富集源于地下水、地 表水和海水中, 由于地热活动会使水中砷的含量增加[2], 水中的砷含量日益增加、直接导致水产动植物中砷含量增 加, 所以对于水产品的食品安全越来越受到人们重视, 过 多摄入会引发地方性砷中毒, 但砷的作用机制尚不完全清 楚、砷代谢差异会影响砷挤出人群的健康效应<sup>[3-5]</sup>。砷(As) 作为一类金属元素、其毒性很大程度取决于其存在形式和 价态, 其中无机砷[As(III)和 As(V)]的毒性最大, 而一甲基 砷(monomethylarsine, MMA)、二甲基砷(dimethylarsine DMA)毒性非常小、几乎无毒性。根据 GB 2762-2012《食 品安全国家标准 食品中污染物限量》[6]规定、无机砷限量 值水产动物鱼类及其制品限值 0.1 mg/kg, 其他制品限制 0.5 mg/kg。因此、对水产品的质量安全控制侧重于无机砷 [As(III)和 As(V)]的检测, 在最新发布的对无机砷测定的 GB 5009.11-2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机 砷测定》[7]中, 主要采用液相色谱-原子荧光联用光谱法 (liquid chromatography-atomic fluorescence spectrometry, LC-AFS) 和 液 相 色 谱 - 电 感 耦 合 等 离 子 质 谱 法 (liquid chromatography-inductively coupled plasma spectrometry, LC-ICP/MS), 其中 LC-ICP/MS 相关实验设备 昂贵, 在国内一般实验室应该不多[8-14]。

本研究通过 LC-AFS, 对辽宁省内地区的 100 多份样品进行检测, 并运用风险评估软件@RISK6.2 建立了水产品中无机砷的风险评估模型, 通过评估, 可以为政府和相关研究部门的管理提供帮助<sup>[15]</sup>。

# 2 材料和方法

#### 2.1 材料与试剂

在辽宁省各个典型城市购买样品共 200 份, 其中包括山城 30 份, 内陆城市 30 份, 沿海城市 70 份, 沿江城市 70 份, 样 品为当地水产品及水产相关制品(如鱿鱼丝, 烤鱼片等)

硼氢化钾(分析纯, 纯度 96%, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钾(分析纯, 纯度 85%, 国药集团化学试剂有限公司); 硝酸(分析纯, 纯度 65%~68%, 国药集团化学试剂有限公司); 盐酸(分析纯, 纯度 36%~38%, 国药集团化学试剂有限公司); 正己烷(色谱纯, 纯度 99.9%, 美国飞世尔公司); 亚砷酸盐 As(III)(GBW 08667, 中国计量科学研究院); 砷酸盐 As(V)(GBW08666, 中国计量科学研究院)

# 2.2 仪器与设备

e2695 型液相色谱仪(美国沃特世公司); AFS-9730 型

全自动双道原子荧光光度计(北京海光仪器有限公司); KQ5200DB 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); 台式冷冻离心机 (美国热电公司); LAB DANCER S25 型漩涡混匀器(德国艾卡仪器设备有限公司); BS110S 型电子天平(德国赛多利斯公司); S25 高速粉碎机(德国艾卡仪器设备有限公司); 移液枪(1000、200 mL, 德国 Eppendorf 仪器公司); 数显电热恒温干燥箱(上海阳光实验仪器有限公司)。

#### 2.3 试验方法

#### 2.3.1 标准溶液的配制

亚砷酸盐 As(III): 以亚砷酸根计为 124.3  $\mu g/g$ 。 用移液枪准确吸取 20  $\mu L$  亚砷酸盐标准液,用高纯水定容至 1.5 mL,浓度为 1000 ng/mL 标准溶液储备液。

砷酸盐 As(V): 以砷酸根计为 32.4 μg/g。用移液枪准 确吸取 86 μL 砷酸盐标准液, 用高纯水定容至 1.5 mL, 浓度为 1000 ng/mL 标准溶液储备液。

#### 2.3.2 仪器条件

液相色谱: 色谱柱: 阴离子交换色谱柱, Hamilton PRP X-100(250 mm×4.1 mm,10 µm); 柱温 30 ℃; 流动相: 浓度约 5 mmol/L 磷酸氢二钠, 45 mmol/L 磷酸二氢钾, pH 约 5.92;进样量 100 μl。

原子荧光色谱: 砷空心阴极灯电流为 75 mA,光电倍增管压为 300 V,载气流量为 400 mL/min,屏蔽气流量为 800 mL/min,原子化器高度为 8 mm。

# 2.3.3 线性范围和检出限

配制标准使用液: 分别吸取亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)2 种无机砷标准溶液储备液 20、40、80、100  $\mu$ L 加入流动相配制成 2.0 mL 标准使用液, 浓度为 10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 ng/mL,取 100  $\mu$ L 进样。以峰面积(Y)为纵坐标、目标物的质量浓度(X)为横坐标,绘制标准曲线。

当称样 1.000 g 时, 对样品空白进行 11 次连续测定,由 3 倍标准偏差得出方法检出限。

#### 2.3.4 样品前处理

将样品用高速粉碎机打碎,称取样品 1.000~g(准确至 0.001~g),置 50~mL 聚丙烯离心管中,加入 20~mL 0.15~mol/L 的  $HNO_3$  溶液,放置过夜。置 90~C 恒温箱中热浸提 3.0~h,每 0.5~h 振摇 1~min。提取完毕,取出冷却至室温,10000~r/min 离心 15~min,取 5~mL 上清夜置于离心管中,加入 5~mL 正己烷,振摇 1~min,10000~r/min 离心 15~min,弃去上层液体。按此过程重复  $1~\chi$ ,吸取下层清夜,经  $0.45~\mu m$  有机滤膜过滤进样测定。

## 2.3.5 回收率和精密度

采用在空白样品中添加标准溶液的方法,进行添加回收率重复性实验。选择未检出无机砷的鱼类样品为空白样品,分别取浓度为 1000 μg/L 的标准储备液 0.4、0.8、1.2 mL 加入样品中,冰箱冷藏保存 24 h,再按照 2.3.3 进行样

品前处理, 重复做样品 6次, 检测样品重现性。

#### 2.3.6 数学模型

根据测定的样品检出率,运用风险评估软件 @RISK6.2 风险评估软件进行数学模拟,通过数学模型预测辽宁省2种无机砷阳性样品检出概率。

# 3 结果与分析

# 3.1 线性范围和检出限

如图 1 所示: 2 种无机砷分离度大于 1.8, 表明 2 个组分之间分离效果好。根据相关系数(表 1)得出 2 个组分峰面积与质量浓度呈良好的线性关系,可以通过外标法定量。 当称样 1.000~g 时,亚砷酸盐 As(III) 的检出限为 0.015~mg/kg,定量限为 0.040~mg/kg,砷酸盐 As(V)的检出限为 0.030~mg/kg,定量限为 0.080~mg/kg

# 3.2 提取条件的选择

# 3.2.1 提取溶剂

在样品量不变的条件下考察了不同提取溶剂体积(10、20、30、40、50 mL)对同一加标样品中亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)2 种无机砷提取效果的影响,实验结果见图 2。

从图 2 中可见, 提取溶剂体积为 20、30、40、50 mL时, 亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)回收率较高, 且无显著差异。考虑到增加提取试剂用量会降低方法的灵敏度, 且大量的有机溶剂的使用不利于环境保护, 还会增加检测成本, 故选取提取溶液体积为 20 mL。

#### 3.2.2 提取温度和时间

同样改变恒温箱提取温度在 70、80、90、105  $^{\circ}$  时分别对亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)2 种无机砷回收率进行检测,回收率开始增加趋势明显,90  $^{\circ}$  后基本保持不变,因此选择 90  $^{\circ}$  为提取温度。

分别计算提取时间为 1,2,3,4h 时亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)的回收率,回收率开始增加趋势明显,3h 后基本保持不变,因此选择 3h 为提取时间。

#### 3.3 方法回收率和精密度

根据试验得出方法回收率和精密度见表 2。

由表 2 可知, 亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)无机砷回收率在  $91.3\% \sim 97.5\%$ , 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为  $0.6\% \sim 2.8\%$ 。说明该提取方法回收率高, 重现性好, 可用于水产品中无机砷检测。

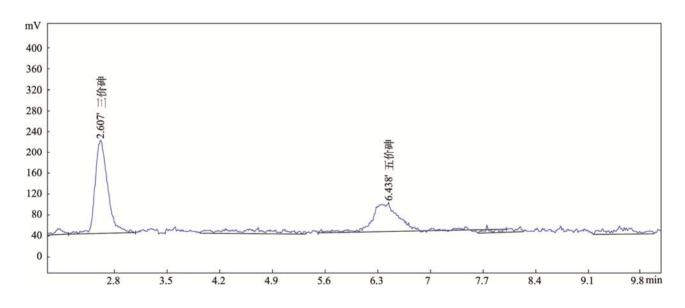


图 1 2 种无机砷标准混标分离色谱图

Fig. 1 Chromatogram of standard mixture of 2 kinds of inorganic arsenic

表 1 线性回归方程和相关系数

Table 1 Regression equations and correlation coefficients

 无机砷	线性范围(ng/ml)	线性方程	相关系数	检出限(mg/kg)	定量限(mg/kg)
亚砷酸盐 As(III)	0 ~ 50	<i>Y</i> =0.04 <i>X</i> +5.379e	0.9994	0.015	0.040
砷酸盐 As(V)	0 ~ 50	<i>Y</i> =0.04 <i>X</i> +3.59e	0.9991	0.030	0.080

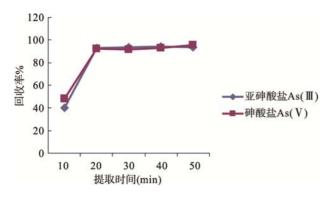


图 2 提取溶剂体积对回收率的影响

Fig. 2 Effects of extraction solvent volumes on recoveries

表 2 回收率与精密度(n=6)
Table 2 Results of precision and recovery (n=6)

	添加量 (ng/mL)	检测值 (ng/mL)	回收率 (%)	相对标准 偏差(%)
亚砷酸盐 As(III)	20	19.5	97.5	1.8
	40	37.6	94.0	1.9
	60	57.8	96.3	1.5
砷酸盐 As(V)	20	18.6	93.0	2.8
	40	36.5	91.3	1.3
	60	57.8	96.3	0.6

## 3.4 暴露评估模型建立

应用本方法对 200 份样品进行检测,结果见表 3。有个别样品亚砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)有检出,检出数据均远小于国家限值(0.5 mg/kg)。砷酸盐 As(III)、砷酸盐 As(V)检出样品定义为阳性样品,计算出样品检出率。

#### 3.4.1 亚砷酸盐 As(III)阳性样品流行率模型

根据表 3 阳性样品检出率统计, 建立辽宁省亚砷酸盐

As(III)阳性样品的流行率模型,模拟为 RiskTriang (0.06, 0.07, 0.1)。该地区超标流行率模型见图 3。

表 3 样品检测结果
Table 3 Analytical results of samples

	内陆	山城	沿海	沿江	总计
样本数(份)	30	30	70	70	200
亚砷酸盐 As(III) 阳性检出率(%)	6.7%	10.0%	5.7%	8.6%	7.5%
砷酸盐 As( V )阳 性检出率(%)	3.3%	3.3%	2.9%	2.9%	4.0%

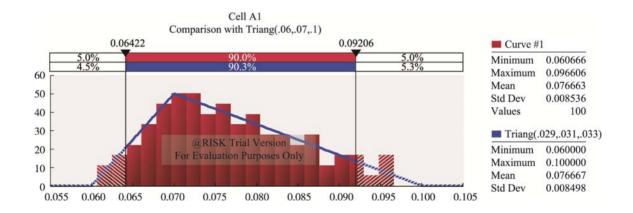
由数学模型得出,亚砷酸盐 As(III)阳性样品检测出流行率在 6.472%~9.206%之间,由数据模型得出亚砷酸盐 As(III)阳性样品检出流行率最大为 7.6%, 因此定义水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III)阳性样品检出流行率为 7.6%。

3.4.2 超级市场水产品和水产制品中 As(III)阳性样品预测模型

通过调查得出辽宁省一般超级市场中水产品和水产制品的种类为50种左右,根据亚砷酸盐As(III)阳性样品检出流行率为7.6%,在这50种样品中有一种水产品或水产制品检测出亚砷酸盐As(III)的概率可以模拟为RiskBinomial(50,0.076)。

由图 4 得某市一般大型超级市场水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III)阳性样品检出率 1 的概率为 3.8%。3.4.3 中小市场水产品和水产制品中 As(III)阳性样品预测

通过调查得出辽宁省中一般小市场中水产品和水产制品的种类为 30 种左右,根据水产品水产制品的流行率为 7.6%,在这 30 种样品中有一种水产品或水产制品检测出 亚 砷 酸 盐 As(III) 的 概 率 可 以 模 拟 为 RiskBinomial(30,0.076)。



模型

图 3 辽宁省亚砷酸盐 As(III)超标流行率

Fig. 3 The prevalence rate of arsenite As(III) in Liaoning

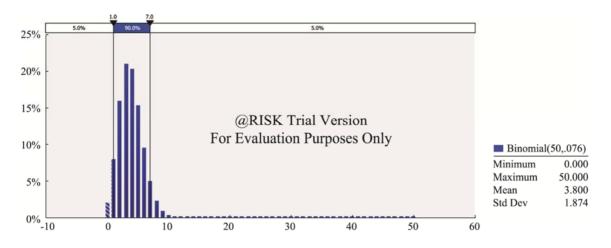


图 4 大型超级市场水产品或水产制品亚砷酸盐 As(III)阳性样品的概率 Fig. 4 The inferior quality of sea food of arsenite As(III) in supermarkets

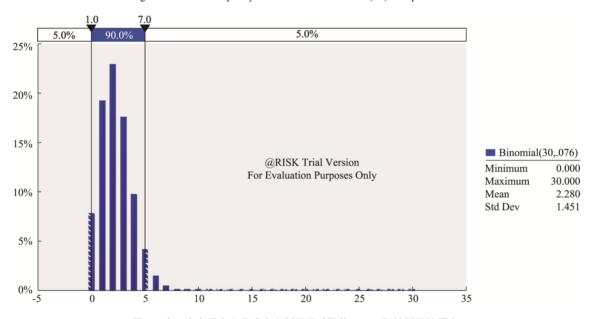


图 5 中、小市场水产品或水产制品亚砷酸盐 As(III)阳性样品的概率 Fig. 5 The inferior quality of sea food of arsenite As(III) in medium and small markets

由图 5 得小市场水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III) 阳性样品检出率 1 的概率为 2.28%。

3.4.4 水产品和水产制品中 As(V)阳性样品流行率模型

根据表 3 阳性样品检出率统计,建立辽宁省砷酸盐 As(V)阳性样品的流行率模型,模拟为 RiskTriang (0.029, 0.031, 0.033)。该地区超标流行率模型见图 6。

由数学模型得出,砷酸盐 As(V) 阳性样品检测出流行率在  $2.9597\%\sim3.2331\%$  之间,由数据模型得出砷酸盐 As(V) 阳性样品检出流行率最大为 3.1%,因此定义水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III) 阳性样品检出流行率为 3.1%

3.4.5 大型超级市场水产品和水产制品中 As(V)阳性样品 预测模型

通过调查得出辽宁省一般超级市场中水产品和水产

制品的种类为 50 种左右,根据砷酸盐 As(V) 阳性样品检出流行率为 3.1%,在这 50 种样品中有一种水产品或水产制品检测出砷酸盐 As(V) 的概率可以模拟为 RiskBinomial (50,0.031)。

由图 7 得一般大型超级市场水产品和水产制品中砷酸盐 As(V)阳性样品检出率 1 的概率为 1.6%。

3.4.6 中小市场水产品和水产制品 As(V)阳性样品预测模型

通过调查得出辽宁省中一般小市场中水产品和水产制品的种类为 30 种左右,根据水产品水产制品的流行率为 3.1%,在这 30 种样品中有一种水产品或水产制品检测出砷酸盐 As(V)的概率可以模拟为 RiskBinomial(30,0.031)

由图 8 得小市场水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III) 阳性样品检出率 1 的概率为 0.93%。

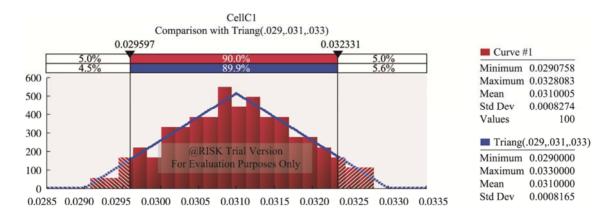


图 6 辽宁省砷酸盐 As(V)超标流行率 Fig. 6 The prevalence rate of arsenate As(V)in Liaoning

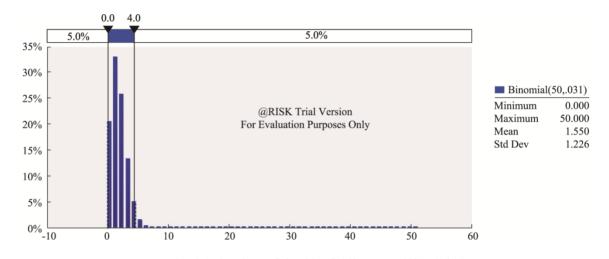


图 7 大型超级市场水产品或水产制品砷酸盐 As(V) 阳性样品的概率 Fig. 7 The inferior quality of sea food of arsenate As(V) in supermarkets

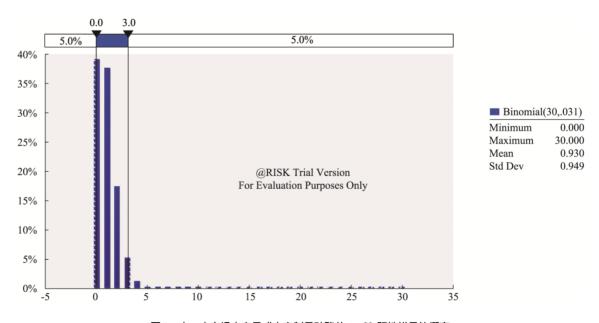


图 8 中、小市场水产品或水产制品砷酸盐 As(V) 阳性样品的概率 Fig. 8 The inferior quality of sea food of arsenate As(V) in medium and small markets

# 4 结论与讨论

通过评估结果表明, 辽宁省水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III)阳性样品检出流行率为 7.6%, 一般大型超级市场水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III)阳性样品检出率

1 的概率为 3.8%, 小市场水产品和水产制品中亚砷酸盐 As(III)阳性样品检出率 1 的概率为 2.28%。辽宁省水产品和水产制品中砷酸盐 As(V)阳性样品检出流行率为 3.1%, 一般大型超级市场水产品和水产制品中砷酸盐 As(V)阳性样品检出率 1 的概率为 1.6%, 小市场水产品和水产制品中砷酸盐 As(V)阳性样品检出率 1 的概率为 0.93%。

内陆城市、山城中无机砷亚砷酸盐 As(III)的检测率较低,而沿江、沿海城市水产品中亚砷酸盐 As(III)的检出率较高,由于亚砷酸盐 As(III)的较高的降解能力,随着水产品储存、运输的时间的增加,亚砷酸盐 As(III)会转变成其他形态的砷,因此亚砷酸盐 As(III)的检出率会下降。虽然检测样品结果,各个组分均在限制以内,但沿海、沿江地区的亚砷酸盐 As(III)检出率较高,虽然含量值不足以对人们的健康构成严重威胁,但较高的检出率应该使有关部门引起重视。

#### 参考文献

- [1] 王松, LI Ke, 崔鹤, 等, 南极磷虾油中总砷含量及砷形态分析[J]. 分析 化学, 2016, 5(44): 767-772.
  - Wang S, Li K, Cui H, *et al.* Quantitative analysis of total and different species of arsenic in oil of Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. Chin J Anal Chem, 2016, 5(44): 767–772.
- [2] 吴军,杨晓燕,姜平,等.不同价态无机砷染毒大鼠肝脏砷形态分析 [J].中国公共卫生,2011,7(27):893-894.
  - Wu J, Yang X, Jiang P. *et al.* Distribution of arsenic metabolite in liver of rats treated with arsenite and arsenate [J]. Chin J Public Health, 2011, 7(27): 893–894.
- [3] 徐宛宛, 李晰, 梁秀芬, 等. 内蒙古不同浓度砷暴露人群尿砷代谢产物研究[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(8): 956.
  - Xu YY, LI X, Liang XF, *et al.* Study on urinary arsenic metabolites of population with different concentrations of arsenic in drinking water in Inner Mongolia [J]. Chin J Public Health, 2006, 22(8): 956.
- [4] 张爱华, 洪峰, 黄晓欣, 等. 燃煤型砷中毒患者遗传损伤及癌变机理 [J]. 中国地方病学杂志, 2003, 22: 12-15.
  - Zhang AH, Hong F, Huang XX, *et al.* Study on mechanism of carcinogenic effect and genetic damage of arsenism caused by burning coal pollution [J]. Chin J Endemiol, 2003, 22: 12–15.
- [5] 吴军,姜平,王灏,等.亚砷酸钠染毒大鼠肝脏组织砷形态分析前处理 方法的研究[J].新疆医科大学学报,2010,33(4):325-328.
  - Wu J, Jiang P, Wang H, *et al.* Extracted methods of arsenic speciation in liver of rats treated with sodium arsenite [J]. J Xinjiang Med Univ, 2010, 33(4): 325–328.

- [6] GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
  GB 2762-2012 China food safety national standard for maximum levels of contaminants in foods [S].
- [7] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷测定[S]. GB/T 5009.11-2014 Determination of total arsenic and inorganic-arsenic in foods [S].
- [8] Duker AA, Carranza EJM, Hale M. Arsenic geochemistry and health [J]. Environ Int. 2005. 31: 631–641.
- [9] Lloyd-Smith M, Wickens J. Mapping the hotspots: DDT-contaminated dumpsites in Australia [J]. Glob Pestic Camp, 2000, 10: 1.
- [10] Tyrovola K, Nikolaidis NP. Arsenic mobility and stabilization in topsoils [J]. Water Res, 2009, 43: 1589–1596.
- [11] 田雨, 蔡璇, 郑锡波, 等. 高效液相色谱-氢化物发生-原子荧光光谱法 分析桂皮中砷形态化合物的检测方法[J]. 化学工程师, 2014, 28(2):
  - Tian Y, Cai X, Zheng XB, *et al.* Arsenic speciation analysis in cinnamon by high performance liquid chromatography-hydride generational atomic fluorescence spectrometry [J]. Chem Eng, 2014, 28(2): 19–21.
- [12] 曹军,于伯华,沈山江,等.高效液相色谱-原子荧光光谱联用技术测定水产品及产地底泥中4种砷的形态残留[J].检验检疫学刊,2013,5:53-56
  - Cao J, Yu B, Shen S, *et al.* Analysis of arsenic speciation in aquatic products and environments by HPLX-HG-AFS [J]. Inspect Quarant Sci, 2013, 5: 53–56.
- [13] 董喆,高明义,李梦怡,等.高效液相色谱-氢化物发生原子荧光联用 法检测不同基质食品中的砷含量及其形态[J].食品安全质量检测学报, 2016,7(3):927-931.
  - Dong Z, Gao MY, Li MY, *et al.* Determination of arsenic content and speciation in foods of different matrixes by high performance liquid chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(3): 927–931.
- [14] 张坤,杨长晓. 液相色谱-原子荧光联用测定海带和紫菜中的砷形态前处理方法比较[J]预防医学情报杂志,2016,9(32):964-968.
  - Zhang K, Yang CX. Comparison of sample pretreatment methods for analysis of arsenic speciation in kelp and laver by liquid chromatograghy-atomic fluorescence spectrometry [J]. J Prev Med Inf, 2016, 9(32): 964–968.
- [15] 褚小菊, 冯力更, 张筠, 等. 巴氏牛奶中蜡样芽孢杆菌的风险评估[J]. 中国乳品工业, 2006, 34(6): 23-26.
  - Chu XJ, Feng LG Zhang Y, et al. Risk assessment of bacillus cereus in pasteurized milk [J]. China Dairy Ind, 2006, 34(6): 23–26.

(责任编辑: 姜姗)

#### 作者简介



韩晓鸥,硕士,工程师,主要研究方 向食品安全。

E-mail: 147000840@qq.com