

婴儿谷物食品中金属污染物检测的 FAPAS 能力验证结果与分析

林爱琴*, 云 玘

(海南省食品药品检验所儋州分所, 儋州 571700)

摘要: **目的** 分析参加 FAPAS 婴儿谷物食品中金属污染物能力验证的实验结果。**方法** 根据 FAPAS 组织方提供的能力验证作业指导书及常用的国标方法, 对样品以及质控样品进行金属污染物成分检验检测。**结果** 通过质控样品实验, 加标回收, 人员比对多种质控手段下, 样品中总砷、无机砷、镉、硒、铬、铅、总汞这 7 种目标金属污染物均有检出具体的含量, 各组相对标准偏差为 0.4%~10.7%。**结论** 本次能力验证结果为满意, 验证结果对提高实验人员能力水平、增强实验室竞争力具有一定的意义。

关键词: 婴儿谷物食品; 金属污染物; FAPAS 能力验证

FAPAS proficiency testing results and analysis of metal contamination detection in infant cereal

LIN Ai-Qin*, YUN Pin

(Hainan Institute For Food and Drug Control Danzhou Branch, Danzhou 571700, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the FAPAS proficiency testing results for metal contamination in infant cereal food. **Methods** According to the FAPAS organization's ability instructions and the commonly used national standard methods, the samples and quality control samples were tested for metal pollutant composition. **Results** Through quality control sample test, standard addition recovery and researchers comparison, under a variety of means to control samples total arsenic and inorganic selenium, chromium, lead, arsenic, cadmium, total mercury that 7 kinds of target metal pollutants have checked out the specific content, and the relative standard deviation value was 0.4%~10.7%. **Conclusion** The results of this ability verification are satisfactory, which has certain significance to improve the ability level of laboratory personnel and enhance the competitiveness of laboratory.

KEY WORDS: infant cereal food; metal pollutants; FAPAS proficiency test

1 引言

婴幼儿谷类辅助食品指以一种或多种谷物为主要原料, 且谷物占干物质组成的 25%以上, 添加适量的营养强化剂和(或)其他辅料, 经加工制成的适于 6 月龄以上婴儿

和幼儿食用的辅助食品^[1,2]。婴幼儿是人体成长发育的最初阶段, 消化器官能力较弱, 因此需要食用婴幼儿谷类辅助食品来补充营养。食品中的重金属(包括镉、铅、汞以及类金属砷等元素)残留会对婴幼儿造成极大的危害, 其中汞可对消化系统、神经系统等造成损害, 砷、镉可引发癌症^[3,4]。

*通讯作者: 林爱琴, 助理工程师, 主要研究方向为食品检验与分析。E-mail: 574080127@qq.com

*Corresponding author: LIN Ai-Qin, Assistant Engineer, Hainan Institute For Food and Drug Control Danzhou Branch, Danzhou 571700, China. E-mail: 574080127@qq.com

因此对于身体抵抗能力较弱的婴幼儿来说,对婴幼儿谷类辅助食品中的重金属进行监管是是否必要的。我国 GB 10769-2010《食品安全国家标准 婴幼儿谷类辅助食品》^[5]中对婴幼儿谷类辅助食品中污染物限量做了详细规定,以保障婴幼儿食品安全。

目前食品中常用的金属污染物检测方法有电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma massspectrometry, ICP-MS)^[6],原子吸收法^[7],原子荧光法^[8]等。其中 ICP-MS 具有动态线性范围宽、检测限低,可同时分析多元素的优点,而被广泛使用。

能力验证是利用实验室间比对来判定实验室和检测机构能力的活动,是检测实验室常规状态的检测方法,是通过外部措施补充其内部质量控制方法的技术方法^[9,10]。英国 FAPAS(Food Analysis Performance Assessment Scheme)分析实验室能力验证是专门从事食品检测分析方面的能力评估体系,通过实验室间测试结果的比对来判定实验室能力的合格评定活动^[11]。通过能力验证可以客观地考核实验室的检测能力和体系管理^[12],监管机构借此来确定检测实验室的能力和水平,提高客户对本实验室的信任程度,利于实验室的生存与发展^[13,14]。本研究对婴幼儿谷物食品中金属污染物检测的 FAPAS 能力验证结果进行了分析,研究采用 ICP-MS 测定婴幼儿谷物食品中的总砷、镉、硒、铬、铅、总汞,采用液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定食品中的无机砷,以期提高实验人员能力水平,并为婴幼儿食品的安全检测提供参考意义。

2 材料及方法

2.1 实验材料

2.1.1 实验样品

样品由组织方 FAPAS 英国总部提供的婴幼儿谷物食品,白色干燥粉末,真空密封包装,样品编号 07348,到达本实验室时包装完好,组织方要求在收到样品一个月后在官方网站填报实验结果信息。本实验室质控样品通过 FAPAS 方购买,干粉末状,真空密封包装完好,编号 T07314QC、T07320QC。

2.1.2 实验试剂

硝酸(优级纯,美国 Fisher chemical 公司);正己烷(色

谱纯,美国 TEDIA 公司)。

碳酸铵(分析纯,广东光华科技股份有限公司);砷单元素标准溶液、镉单元素标准溶液、铅单元素标准溶液(100 μg/mL)、汞单元素标准溶液(1000 μg/mL)、砷酸根标准物质[(17.5±0.4) μg/g]、亚砷酸根标准物质[(75.7±1.2) μg/g](中国计量科学研究院);硒单元素标准溶液、铬单元素标准溶液(1000 μg/mL,国家有色金属及电子材料分析测试中心);内标物质(Bi、Sc、Ge、In、Li、Tb、Y)(10.0 μg/mL,美国 Perkin Elmer 公司)。

2.1.3 实验仪器

Sartorius CP225D 电子天平(北京赛多利斯科学仪器有限公司);DHG-9245A 电热鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司);EHD-40 赶酸仪(北京东航科仪仪器有限公司);MARS6 微波消解仪(美国 CEM 公司);HHitech 纯水仪(上海和泰仪器有限公司);2-16KL 离心机(德国 SIGMA 公司);NEXLONTM350X 电感耦合等离子体质谱仪、Nexion 300x 液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);AS-7 阴离子色谱柱(美国赛默飞公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 样品消解处理

总砷、总汞、铅、镉、铬、硒:试样混匀,称取试样约 0.5 g,置于微波消解内罐,加入硝酸 8 mL,在电加热板上 100 °C,0.5 h 进行预消解,按消解程序(表 1)进行微波消解处理。冷却后取出消解罐,于赶酸仪中 120 °C 的温度条件下加热赶酸,直至剩余消解液约为 0.5 mL。消解罐自然冷却至室温后,将消化液转移至 25 mL 容量瓶中,用少量水洗涤 2~3 次,合并洗涤液,用超纯水定容至刻度,混匀得到样品测试液,同时做试剂空白实验^[15]。

无机砷:试样混匀,称取试样约 1 g,于 50 mL 塑料离心管中,加入 10 mL 0.15 mol/L 硝酸溶液,放置过夜。于 90 °C 恒温箱中热浸提 2.5 h,每 0.5 h 震荡 1 min,提取完毕,取出冷却至室温。8000 r/min 离心 15 min。取 5 mL 上清液置于离心管中,加入 5 mL 正己烷,震荡 1 min,8000 r/min 离心 15 min,弃去上层正己烷。按此过程重复一次。吸取下层清液,经 0.45 μm 有机滤膜及 C₁₈ 小柱净化后进行分析,按同一操作方法作空白实验^[16]。

表 1 微波消解程序
Table 1 Microwave digestion procedure

步骤	功率/W	控制温度/°C	升温时间/min	恒温时间/min
1	1200	140	12	5
2	1200	165	5	12
3	1200	195	5	10

2.2.2 标准溶液配制

总砷、镉、硒、铬、铅标准液: 准确吸取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 砷标准使用液 0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 mL; 准确吸取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 镉标准使用液 0.05、0.25、0.40、0.50、0.75、1.50 mL; 准确吸取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 硒标准使用液 0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00 mL; 准确吸取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 铬标准使用液 0.50、2.50、5.00、7.50、15.00 mL; 准确吸取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 铅标准使用液 0.25、0.40、0.50、0.75、1.50 mL 置于 50 mL 容量瓶中, 加 2%硝酸溶液定容至刻度, 混匀得到以上物质的标准系列溶液。

总汞标准液: 准确吸取浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 汞标准使用液 0.50、1.00、2.50、3.75、5.00、7.50 mL, 置于 50 mL 容量瓶中, 加含 0.2%金元素 2%硝酸溶液定容至刻度, 混匀得到汞标准系列溶液。

无机砷: 准确吸取浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 无机砷标准使用液 2.50 mL, 置于 5 mL 容量瓶中, 加超纯水溶液定容至刻度, 得到浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 标准应用液。准确吸取 50 $\mu\text{g/L}$ 标准应用液 10、20、100、200、400、600 $\mu\text{g/L}$, 加超纯水溶液定容至 1 mL, 混匀得到无机砷标准系列溶液。

内标使用液: 取适量内标单元素贮备液或内标多元素标准贮备液^[17], 用 2%硝酸溶液配制成 50 $\mu\text{g/L}$ 浓度的内标使用液。

2.2.3 仪器工作条件

电感耦合等离子体质谱仪仪器参数如表 2 所示。

2.2.4 元素含量计算

总砷、无机砷、总汞、镉、铬、铅、硒含量计算公式如公式(1)所示

$$X = \frac{(C - C_0) \times V}{m} \quad (1)$$

式中:

X—样品中的元素含量, $\mu\text{g/kg}$;

C—上机样品溶液中元素的浓度, $\mu\text{g/L}$;

C_0 —上机空白溶液中元素的浓度, $\mu\text{g/L}$;

V—定容体积/试样消化液体积, mL;

m—样品称样量, g。

无机砷含量等于 As(III)和 As(V)含量的加和。

3 结果与分析

3.1 标准曲线

实验根据优化的仪器条件, 以质量浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标(X), 信号强度为纵坐标(Y), 绘制标准曲线(表 3)。可知方法, 相关系数良好, 可以满足方法使用。

表 2 电感耦合等离子体质谱仪仪器参数
Table 2 Inductively coupled plasma mass spectrometer instrument parameters

参数名称	参数
射频功率	1500 W
等离子体气流量	15 L/min
载气流量	0.8 L/min
辅助气流量	0.4 L/min
氦气流量	4 L/min
雾化室温度	2 $^{\circ}\text{C}$
样品提升速率	0.3 r/s
采样深度	8 mm
采样模式	跳峰
检测方式	自动
每峰测定点数	3
重复次数	3

表 3 相关系数

Table 3 correlation coefficient

元素	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性系数	标准方程
铅(以 Pb 计)	0.50 ~ 3.0	0.999933	$Y=0.031X+0.000$
铬(以 Cr 计)	1.00 ~ 30.0	0.999929	$Y=0.070X+0.000$
镉(以 Cd 计)	0.10 ~ 3.0	0.999894	$Y=0.004X+0.000$
硒(以 Se 计)	0.50 ~ 12.0	0.999966	$Y=0.002X+0.000$
总汞(以 Hg 计)	0.10 ~ 1.50	0.998812	$Y=0.003X+0.000$
总砷(以 As 计)	0.50 ~ 12.0	0.999986	$Y=0.016X+0.000$
无机砷 As-3(以 As 计)	0.5 ~ 30.0	0.999792	$Y=2.53668E+04X-1.09443E+03$
无机砷 As-5(以 As 计)	0.5 ~ 30.0	0.999904	$Y=3.93849E+04X-8.30271E+03$

3.2 检测结果

根据多组实验数据进行比较筛选, 最终结果如(表 4), 每一组实验数据由 2 名实验人员同时操作, 每人都做双平行实验。可知相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)范围为 0.4%~10.7%, 实验结果|Z|值小于 2 且接近 0, 说明实验结果比较满意。

表 4 实验结果
Table 4 Experimental results

元素	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD/%	Z 值
总砷(以 As 计)	114.52	0.4	-0.3
无机砷(以 As 计)	105.28	6.4	0.3
铬(以 Cr 计)	395.51	0.8	0.1
镉(以 Cd 计)	30.49	1.7	0.1
总汞(以 Hg 计)	21.20	2.2	-0.6
铅(以 Pb 计)	29.13	10.7	0.0
硒(以 Se 计)	116.35	2.0	-0.4

3.3 质控样品实验

为确保实验数据的准确性, 实验过程中使用已知浓

表 5 实验室质控样品测定值和参考值($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 5 Samples of laboratory quality control measurements and reference value($\mu\text{g}/\text{kg}$)

元素	总砷(以 As 计)	无机砷(以 As 计)	铬(以 Cr 计)	镉(以 Cd 计)	总汞(以 Hg 计)	铅(以 Pb 计)	硒(以 Se 计)
T07314QC	218.21	189.38	/	32.42	23.16	43.78	/
T07314QC 参考值	240(145~336)	189(111~266)	/	34.0(19.0~48.9)	26.2(14.7~37.8)	45.6(25.6~65.7)	/
T07320QC	/	/	387.10	/	/	/	153.13
T07320QC 参考值	/	/	378(238-518)	/	/	/	159(92-227)

表 6 07348 样品加标回收实验结果($n=3$)

Table 6 Results of 07348 sample standard addition recovery test($n=3$)

元素	添加量 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	本底值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	RSD/%
总砷(以 As 计)	330 165	443.23 276.53	114.52 114.52	99.61 98.19	1.3 2.1
无机砷 (以 As 计)	99.03 50.20	202.78 154.46	105.28 105.28	98.46 97.97	0.4 0.6
铬(以 Cr 计)	297.62 148.5	690.21 542.01	395.51 395.51	99.02 98.65	0.8 1.5
镉(以 Cd 计)	89.93 45.06	120.56 73.58	30.49 30.49	100.16 95.63	1.7 2.8

度质控样品和实验样品同时进行前处理和上机检测, 以此追踪实验过程中有可能存在的实验误差。此次质控样品实验结果如(表 5)。由实验结果可知, 质控样品 T07314QC, T07320QC 的测定值均在参考值范围内, 说明实验方案对前处理方法和仪器测定方法选择是合适的, 其结果是准确的。

3.4 加标回收率实验

向样品中加入各元素标准中间液(实验员 B 对编号号的样品加入减半的各元素标准中间液), 同实验处理后上机测定数值, 计算加标回收率, 如表 6 所示。各元素回收率为 93.86%~100.27%, RSD 范围 0.4%~9.5%, 说明本实验使用的方法可靠, 可信。

3.5 平行实验人员比对实验

通过 2 名实验员多次反复实验, 且每次实验两人同时操作双平行进行平行实验人员比对实验。由表 4 和 6 可知每组平行实验 RSD 范围(0.4%~10.7%, 满足检验标准中 RSD 小于 20%的要求。表 6 中半量加标由实验员 B 进行, 加标回收率相对差在 0.49%~4.57%, 人员比对结果差异小于 10%, 说明实验中样品较均一稳定, 实验中由外部带来的影响较小, 实验误差在可控制范围内, 实验结果受到实验人员差异影响较小。

续表 6

元素	添加量 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	测定值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	本底值 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	RSD/%
总汞(以 Hg 计)	31.15 16.3	51.86 36.50	21.20 21.20	98.43 93.86	2.5 2.2
铅(以 Pb 计)	89.93 46.31	118.64 73.16	29.13 29.13	99.53 95.08	9.5 5.2
硒(以 Se 计)	168.07 80.10	284.88 195.45	116.35 116.35	100.27 98.75	1.9 2.3

4 结论与讨论

本研究对婴儿谷物食品中金属污染物检测的 FAPAS

能力验证结果进行了分析。通过参加这次能力验证实验室总结出一些注意事项: (1)参加能力验证是人员在能力验证之前需进行考核训练。(2)实验室收到组织方提供样品后按规定保存, 样品称量过程谨慎避免吸潮。(3)本实验涉及到多元素测定, 故应提前做好试剂耗材以及实验方法的验证。(4)汞元素不稳定, 易挥发, 需要单独操作, 降低赶酸温度, 加金标准溶液稳定剂维持稳定, 合理安排上机浓度, 进样后及时清洗进样系统。

本次 FAPAS 实验各项目均取得满意结果。满意的能力验证结果可作为实验室持续保持其技术能力的证据。实验中通过加标回收实验、质控样品实验、人员比对 3 个方面进行有效的质量控制, 评价结果一致。通过 FAPAS 实验检验人员有针对性对问题进行细化分析与总结, 关注最优实验方法的摸索; 实验过程防止交叉污染; 多种质控手段等综合分析对实验的影响, 最终选择最优方案。不过本实验室仍存在很多待改进之处, 尤其与国外发达国家相比, 要达到发达国家能力验证的水平, 还需有关部门和各实验室的共同努力。

参考文献

- [1] 屈鹏峰, 邓陶陶, 崔伟. 2015~2019 年度婴幼儿谷类辅助食品监督抽检结果统计与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3695-3703.
Qu PF, Deng TT, Cui W. Statistics and analysis of results of the national food safety supervision and sampling inspection on cereal-based complementary foods for infants and young children in 2015-2019 [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(11): 3695-3703.
- [2] 韩军花. 我国婴幼儿辅助食品标准: 现状、问题及展望[J]. 食品科学技术学报, 2017, 35(5): 7-11.
Han JH. Complementary food standards for infants and children of China: Current situation, problems and prospects [J]. J Food Sci Technol, 2017, 35(5): 7-11.
- [3] 石春红, 曹美萍, 胡桂霞. 松江区消费环节大米重金属污染状况及安全评价[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(21): 7240-7244.
Shi CH, Cao MP, Hu GX. Contamination status and safety assessment of heavy metals in rice consumed in Songjiang district [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(21): 7240-7244.
- [4] 王玉兰, 徐红颖, 包玉龙. 婴幼儿配方奶粉中重金属铬、铅、砷的含量测定[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(7): 102-105.
Wang YL, Xu HY, Bao YL. determination of the content of heavy metals chromium, lead, arsenic in infant formula dried milk [J]. Food Res Dev, 2015, 36(7): 102-105.
- [5] GB 10769-2010 食品安全国家标准 婴幼儿谷类辅助食品[S].
GB 10769-2010 National food safety standard-Cereal-based complementary foods for infants and young children [S].
- [6] 邱巧丽, 王立, 赵永钢, 等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法同时测定茶叶中 16 种稀土元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2018, 28(12): 1426-1428, 1433.
Qiu QL, Wang L, Zhao YG, et al. Simultaneous determination of 16 rare earth elements in tea by microwave digestion-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2018, 28(12): 1426-1428, 1433.
- [7] 陈海元. 原子吸收法测定茶叶中的镉[J]. 现代食品, 2018, 3(2): 71-72.
Chen HY. Determination of cadmium in tea by atomic absorption spectrometry [J]. Mod Food, 2018, 3(2): 71-72.
- [8] 李崇江, 刘海涛, 蓝图, 等. 干灰化-氢化物发生-原子荧光光谱法测定马铃薯中铅[J]. 粮食科技与经济, 2018, 43(2): 58-60, 64.
Li CJ, Liu HT, Lan T, et al. Dry Incineration-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry determination of lead in potatoes [J]. Grain Sci Technol Econ, 2018, 43(2): 58-60, 64.
- [9] 汪小福, 陈笑芸, 缪青梅, 等. 食品分析水平测试计划(FAPAS)转基因检测能力验证中的方法分析与质量控制[J]. 中国食品学报, 2016, 16(7): 224-230.
Wang XF, Chen XY, Miao QM, et al. Analysis and quality control for the detection of transgenic in fapas proficiency tests [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2016, 16(7): 224-230.
- [10] 李兴根. 能力验证在检测实验室管理中的作用[J]. 现代测量与实验室管理, 2016, 24(5): 46-48.
Li XG. Ability to verify in the role of testing laboratory management [J]. Mod Meas Lab Manag, 2016, 24(5): 46-48.
- [11] 艾焯, 杨帆, 潘广. 烘焙食品中转基因成分定性检测的 FAPAS 能力验证结果与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2428-2432.
Ai Y, Yang F, Pan G. FAPAS capability verification results and analysis of qualitative testing of genetically modified ingredients in baked goods [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(8): 2428-2432.
- [12] CNAS-RL02:2010 能力验证规则[S].
CNAS-RL02: 2010 Capability verification rules [S].
- [13] GB/T 15483.1-2011 利用实验室间比对的能力验证[S].
GB/T 15483.1-2011 Uses the ability to verify between laboratories [S].
- [14] 陈雨欣, 朱荣, 石建华. 牛肉粉中猪源性成分定性检测 FAPAS 能力验证结果与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(20): 5325-2327.
Chen YX, Zhu R, Shi JH. Validation results and analysis of FAPAS capability for qualitative detection of porcine-derive components in beef powder [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(20): 5325-2327.
- [15] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-elements in foods [S].
- [16] GB 5009.11-2014 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB 5009.11-2014 National food safety standard-Determination of total arsenic and inorganic arsenic in food [S].
- [17] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-elements in foods [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



林爱琴, 助理工程师, 主要研究方向为食品检验与分析。
E-mail: 574080127@qq.com