

保健食品中山梨酸含量测定能力验证结果分析

王玉川, 李 硕*, 李 莉*, 王海燕

(中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘 要: **目的** 分析测定保健食品中山梨酸的能力验证结果。**方法** 用单因素方差分析和 t 检验对样品的均匀性和稳定性进行了检验。对参加能力验证项目并反馈结果的实验室所报结果进行稳健统计分析, 用 Z 比分数评价各实验室检测能力。**结果** 制备的样品均匀性符合要求并且在能力验证计划实施的周期内保持稳定, 能够满足能力验证计划的要求。52 家反馈结果的实验室中 39 家结果为满意结果, 满意率为 75%。**结论** 多数参加本次能力验证项目的实验室数据结果评价为满意, 表明总体上本次能力验证项目参加单位的检测水平良好。

关键词: 实验室能力验证; 保健食品; 山梨酸; 食品安全监管

Analysis of proficiency test results for determination of sorbic acid in health food

WANG Yu-Chuan, LI Shuo*, LI Li*, WANG Hai-Yan

(National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the proficiency test results for determination of sorbic acid in health food. **Methods** Homogeneity and stability of samples were tested and confirmed by one-way ANOVA and t test. Robust statistical of proficiency testing results was conducted to evaluate the performance of laboratories through analysis of Z score. **Results** The homogeneity of the prepared sample met the requirements and remained stable during the period of the proficiency testing. Thirty-nine of 52 laboratories had satisfactory results, accounting for 75%. **Conclusion** The majority of participant laboratories passed the proficiency testing with satisfactory results, indicating that the testing capability for determination of sorbic acid in health food is acceptable.

KEY WORDS: laboratory proficiency test; health food; sorbic acid, food safety administration

1 引 言

防腐剂能有效抑制微生物的生长和繁殖, 可延长液体制剂的保存时间, 但过量摄入会对人体产生危害^[1-3]。山梨酸是食品中常用的防腐剂, 但添加量必须符合食品安全

国家标准, 食用过量添加山梨酸的食品会对人体造成潜在安全风险^[4-7]。按照 GB 16740-2014《食品安全国家标准 保健食品》^[8]规定, 保健食品不得对人体产生任何急性、亚急性或慢性危害。为确保防腐剂的添加量符合食品安全国家标准要求、保障人民群众的饮食安全, 中国食品药品检

*通讯作者: 李硕, 工程师, 主要研究方向为食品、化妆品检测。E-mail: pahayokolide@sina.com

李莉, 副研究员, 主要研究方向为食品、化妆品检测。E-mail: lili_nicpbp@126.com

*Corresponding author: LI Shuo, Engineer, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China. E-mail: pahayokolide@sina.com

LI Li, Associate Professor, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China. E-mail:

lili_nicpbp@126.com

定研究院组织开展了保健食品中山梨酸含量测定能力验证项目,以期客观评价参加实验室测定保健食品中山梨酸含量的技术水平,促进实验室提升检测能力,并通过有效运用能力验证评价结果及时发现问题、采取纠正措施,以期为保健食品安全监管提供技术支撑。

2 材料与方 法

2.1 仪器和试剂

1260 型安捷伦高效液相色谱仪(美国安捷伦公司); AL204 电子天平(可读性 0.1 mg, 最大称量值 210 g, 瑞士梅特勒公司); Vortex Genie 2 涡旋混匀器(美国 Scientific Industries 公司); KQ 3200DE 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

山梨酸对照品(纯度 99%, 德国 Dr.Ehrenstorfer 公司); 甲醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 乙酸铵(分析纯, 国药集团试剂有限公司)。

2.2 能力验证样品制备

2.2.1 样品制备

研制生产样品共 400 瓶, 其中单一浓度 200 瓶样品为能力验证评价样品, 其余 200 瓶样品为干扰样品, 所有样品均为无色液体。样品采用西林瓶盛放, 加盖胶塞密封并以铝塑盖进一步固定, 每瓶样品净重约 10 g, 密封, 贴标签, 在常温下保存。

2.2.2 均匀性检验

对能力验证样品的均匀性评价是能力验证计划的首要环节^[9]。在能力验证实施前, 从制备好的样品中随机抽取 12 份样品进行均匀性考察, 每瓶样品平行测定 2 次。

2.2.3 稳定性检验

为确保样品在能力验证计划运行周期保持稳定, 在均匀性检验完成后的 0、4 周、样品发放前以及在各参加实验室数据结果回收后各随机抽取 3 瓶样品进行稳定性考察, 每瓶样品平行测定 2 次。

2.3 检测方法

采用 GB 5009.28-2016《食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》^[10]中第一法“液相色谱法”作为检测方法。

3 结果与分析

3.1 样品均匀性考察结果

按照 CNAS-GL003: 2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》^[11]要求, 采用单因素方差分析法(one-factor analysis of variance, one-way ANOVA)对样品进行均匀性检验。按照评价要求, 当测定结果的 F 值 $< F_{\alpha}(\gamma_1, \gamma_2)$ 时, 认为样品是均匀的。本次能力验证样品均匀性检验的 F 值=1.69,

小于临界值 $[F_{0.05}(11,12)=2.72]$, 表明在 $P<0.05$ 显著性水平时, 测试样品中的山梨酸含量是均匀的。

3.2 样品稳定性考察结果

按照 CNAS-GL003: 2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》^[11]要求, 采用 t 检验法对样品的稳定性进行考察。结果表明, 每个时间点样品的 t 值均小于 95%置信区间查表值, 在此次能力验证实施期间内样品中山梨酸的含量是稳定的。

3.3 参加实验室概况

本次能力验证共向 54 家实验室发放了样品, 其中 2 家实验室在接收样品后放弃了参加本次能力验证项目, 其余 52 家实验室均按要求时限反馈了数据结果。52 家实验室分布于 24 个省(自治区、直辖市)(详见表 1), 其中参加本次能力验证计划的实验室较多的省(自治区、直辖市)为辽宁和北京, 各 5 家, 其次为新疆, 共 4 家。按 52 家参加单位中, 按照实验室层级来分, 有 5 家直属机构实验室, 9 家省级机构实验室, 31 家地市级机构实验室, 7 家公司/第三方实验室; 按照实验室类别来分有 41 家食品药品检验机构实验室, 1 家农业检验机构实验室, 7 家公司/第三方实验室和 3 家质检/出入境实验室。

表 1 参加实验室地域分布情况
Table 1 Regional distribution of participated laboratories

省份	实验室数	省份	实验室数
安徽	1	北京	5
福建	1	甘肃	2
广东	2	广西	2
河北	2	河南	2
黑龙江	2	湖南	2
吉林	1	江苏	3
江西	1	辽宁	5
内蒙古	1	山东	1
山西	3	陕西	2
四川	3	天津	1
新疆	4	云南	2
浙江	2	重庆	2

3.4 回收数据的总体分布特征

本次能力验证共收回 52 个实验室的检测结果, 统计测定结果数据的频数, 根据浓度分组及频数绘制分布直方图并进行正态拟合, 见图 1。本次能力验证回收的检查结果基本服从正态分布, 可以用基于正态分布的稳健统计技术进行数据分析^[12,13], 评价参加实验室的检测结果。

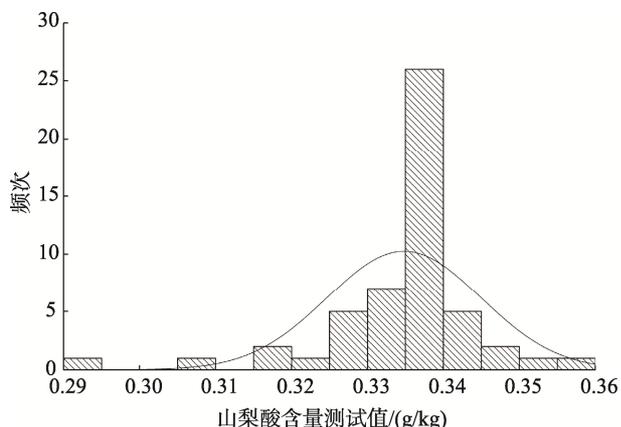


图 1 保健食品中山梨酸含量测定结果分布频数直方图
Fig.1 Histogram of frequency distribution of sorbic acid content in health food

参照 CNAS-GL002: 2018《能力验证结果的统计处理和评价指南》^[14]规定, 以 Z 比分数对参加实验室上

报的数据结果进行能力评价, 即当 $|Z| \leq 2$ 时, 结果“满意”; 当 $2 < |Z| < 3$ 时, 结果“可疑”; 当 $|Z| \geq 3$ 时, 结果“不满意”。从收回的 52 个参加实验室的数据来看(详见图 2), 39 家实验室 $|Z| \leq 2$, 结果“满意”; 6 家实验室 $2 < |Z| < 3$, 结果“可疑”, 应查找问题分析原因; 7 家实验室 $|Z| \geq 3$, 结果“不满意”, 应开展纠错措施。从图 3 中可以更加直观地看出参加能力验证实验室的总体情况, 便于参加实验室自行评估其检验能力, 发现其自身与其他实验室的差距^[15]。

本次能力验证计划《保健食品中山梨酸测定作业指导书》未指定具体的测定方法, 对于参加能力验证的实验室, 可参照 GB 5009.28-2016《食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》“第一法 液相色谱法”进行含量测定, 上报 2 次平行测定结果及平均值。2 次测定的结果偏差可以用来对定量分析结果的精密度进行评价。从图 4 的偏差棒状图可以直观地看出参加实验室测量结果的重复性和再现性, 对于大多数实验室其测定结果精密度较好, 具有较好的结果重复性; 部分实验室的测定结果精密度较差, 应自行查找原因。

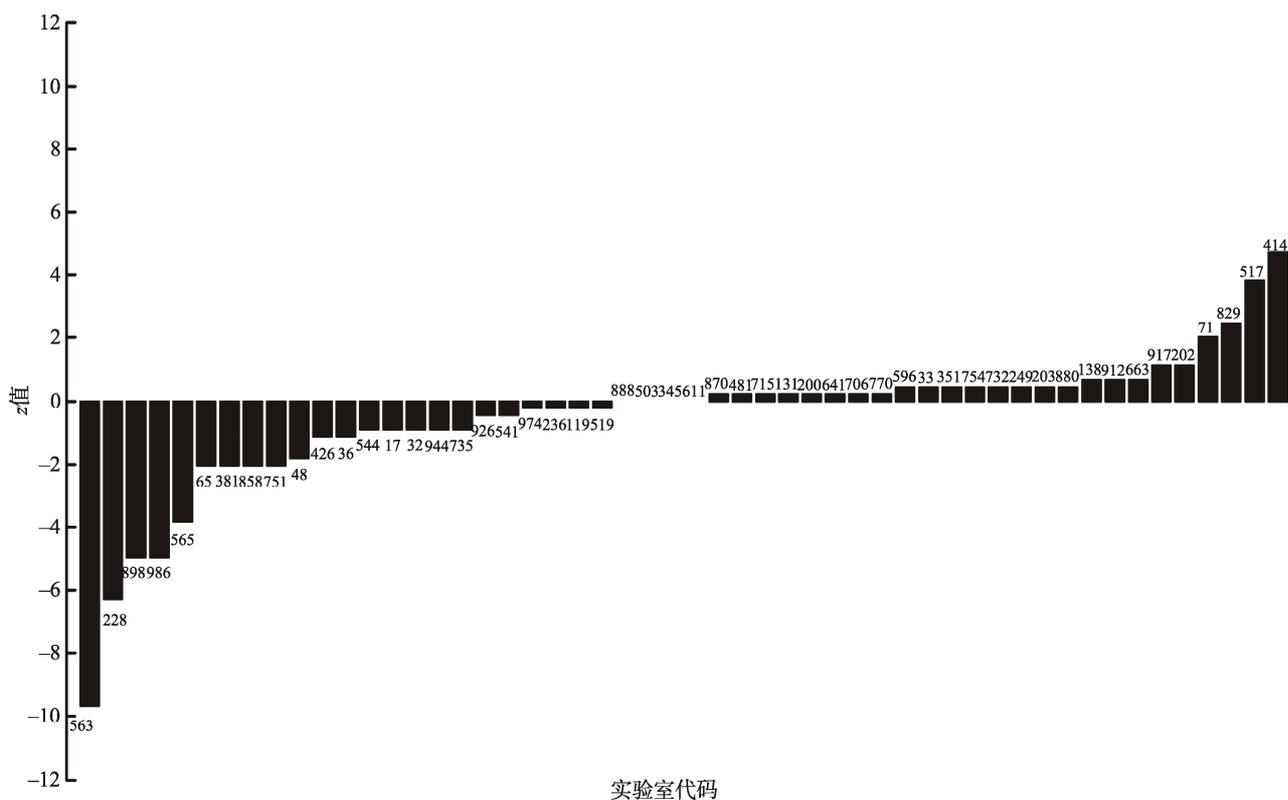


图 2 保健食品中山梨酸含量测定结果 Z 比分数柱状图
Fig.2 Histogram of Z-score of the proficiency test for determination of sorbic acid in health food

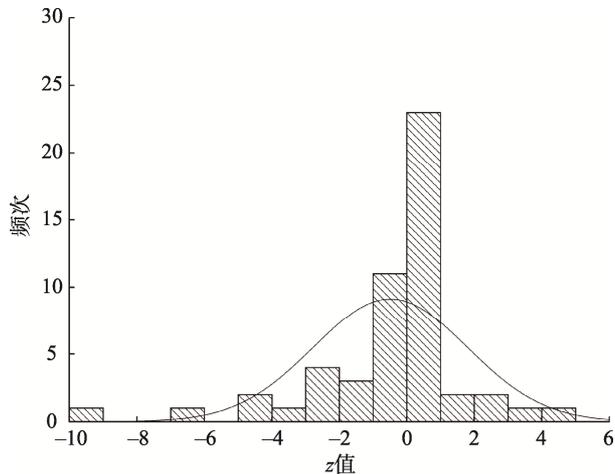


图 3 保健食品中山梨酸含量测定结果 Z 值直方图
Fig.3 Histogram of frequency distribution of Z-score for determination of sorbic acid in health food

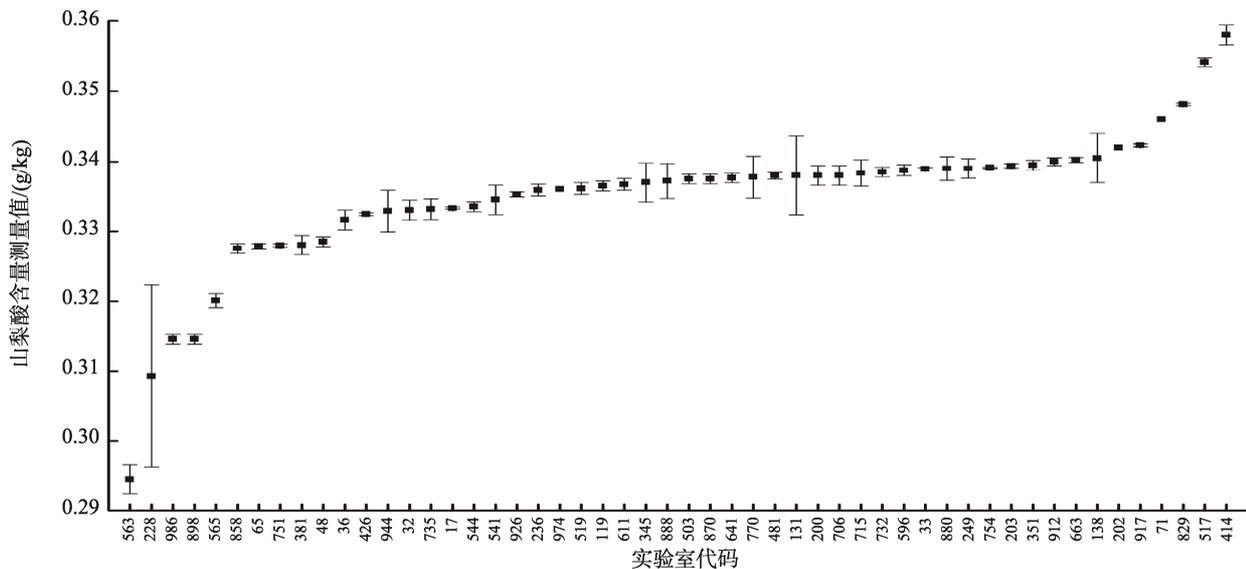


图 4 保健食品中山梨酸含量测定结果的偏差棒状图
Fig.4 Bar chart of deviation of determination of sorbic acid in health food

4 结 论

本次参加保健食品中山梨酸含量测定能力验证项目的实验室来自全国 24 个省、自治区、直辖市,纵向覆盖直属机构实验室、省级机构实验室、地市级机构实验室及公司/第三方实验室;横向覆盖食品药品检验机构实验室、农业检验机构实验室、质检/出入境实验室及公司/第三方实验室,基本上能从地域、层级、所属行政机构类别上反映我国食品检验机构对保健食品中山梨酸含量检测能力。75%的总体满意率表明绝大部分实验室在此项目上具备良好的完成日常食品检验任务的能力。对于能力验证结果为可疑和不满意的实验室,可结合自身的情况,参照实验原始记录认真追溯检测过程,查找数据离群的原因,纠正实验过程中出现的错误,进一步减少随机误差,以期改善自身的检测能力。

参考文献

- [1] 罗艳,涂晓琴,钟庆元,等. HPLC 测定 12 种口服液类保健食品中的 6 种防腐剂[J]. 华西药学杂志, 2015, 30(3): 331-333.
Luo Y, Tu XQ, Zhong QY, *et al.* Determination of 6 kinds of preservatives in 12 kinds of oral-liquid health food by HPLC [J]. West China J Phar Sci, 2015, 30(3): 331-333.
- [2] 朱邦语,刘博龙,李鑫,等. 山梨酸钾在食品检测中的研究新进展[J]. 吉林农业, 2019, (22): 78.
Zhu BY, Liu BL, Li X, *et al.* Research progress of potassium sorbate in food detection [J]. Jilin Agric, 2019, (22): 78.
- [3] Yun SS, Kim JH, Lee SJ, *et al.* Naturally occurring benzoic, sorbic, and propionic acid in vegetables [J]. Food Addit Contam: Part B, 2019, 12(3): 167-174.
- [4] 唐亚利,刘彬丽,金绍明,等. 肉糜中苯甲酸、山梨酸测定能力验证研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(1): 95-101.
Tang YL, Liu BL, Jin SM, *et al.* Proficiency testing of determination of benzoic acid and sorbic acid in meat emulsion [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(1): 95-101.
- [5] 李慧敏. HPLC 法检测口服液类保健食品中苯甲酸和山梨酸的含量[J]. 中国药事, 2013, 27(1): 38-40.
Li HM. Determination of benzoic acid and sorbic acid in health food by HPLC [J]. Chin Phar Aff, 2013, 27(1): 38-40.
- [6] Talhouni A, Al-Ebini Y, Sirhan AY, *et al.* Development and validation of an RP-HPLC method for simultaneous determination of sorbic acid, benzoic acid, and natamycin in domestic yogurt in Jordan [J]. Int J Appl Eng Res, 2018, 13(7): 4693-4701.

- [7] Ling MP, Lien KW, Wu CH, *et al.* Dietary exposure estimates for the food preservatives benzoic acid and sorbic acid in the total diet in Taiwan [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(7): 2074–2082.
- [8] GB 16740-2014 食品安全国家标准 保健食品[S].
GB 16740-2014 National food safety standard-Health food [S].
- [9] GB/T 27043-2012 合格评定 能力验证的通用要求[S].
GB/T 27043-2012 Conformity assessment-General requirements for proficiency testing [S].
- [10] GB 5009.28-2016 食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定[S].
GB 5009.28-2016 National food safety standard-Determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in food [S].
- [11] CNAS-GL003: 2018 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].
CNAS-GL003: 2018 Guidance on evaluating the homogeneity and stability of samples used for proficiency testing [S].
- [12] GB/T 28043-2011 利用实验室间比对进行能力验证的统计方法[S].
GB/T 28043-2011 Statistical methods for use in proficiency testing by inter-laboratory comparisons [S].
- [13] GB/T 27043-2012 合格评定 能力验证的通用要求[S].
GB/T 27043-2012 Conformity assessment-General requirements for proficiency testing [S].
- [14] CNAS-GL 002: 2018 能力验证结果的统计处理和评价指南[S].
CNAS-GL 002: 2018 Guidance on statistic treatment of proficiency testing results and performance evaluation [S].
- [15] 毛燕, 赵立群, 张宁, 等. Origin 软件在能力验证数据报告图示制作上

的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4569–4575.

Mao Y, Zhao LQ, Zhang N, *et al.* Application of Origin software in drawing report graphical representation of proficiency testing data [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(11): 4569–4575.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

王玉川, 硕士, 主要研究方向为食品、化妆品检测。

E-mail: 543649666@qq.com

李 硕, 工程师, 主要研究方向为食品、化妆品检测。

E-mail: pahayokolide@sina.com

李 莉, 副研究员, 主要研究方向为食品、化妆品检测。

E-mail: lili_nicpbp@126.com