

监督管理

营养强化剂钙粉中铅检测能力验证的研究

项新华 穆效群 孙炎 毛红 田佩瑶 张妮娜
(北京市疾病预防控制中心,北京 100013)

摘要:目的 了解食品安全实验室铅检测能力,提高参加实验室铅检测技术水平和质量控制能力。方法 邀请实验室自愿参加,推荐采用日常测试方法检测食品中的铅,分割水平样品对设计,稳健统计技术处理能力验证计划的结果,Z比分数评价实验室的能力。结果 83个实验室参加了本次能力验证活动,有76个实验室报告了铅的检测结果,实验室铅结果满意率为78.9%,可疑结果率为14.5%,不满意结果率为6.6%。结论 参加本次能力验证的食品安全实验室绝大多数可以准确检测营养强化剂中铅。

关键词:食品安全实验室;营养强化剂;食品添加剂;钙粉;铅;能力验证

中图分类号:R155.51;TS207.7 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)03-0262-04

Proficiency Testing on the Determination of Lead in Food Additive Calcium Powder

XIANG Xin-hua, MU Xiao-qun, SUN Yan, MAO Hong, TIAN Pei-yao, ZHANG Ni-na
(Beijing Centers for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China)

Abstract: Objective To investigate the proficiency of testing lead in food safety labs in China and to enhance the technical level and quality control capability of labs participating in the test. **Method** Labs were invited to participate in the Proficiency Testing (PT) voluntarily. Using routine methods in their labs to detect lead in food additive calcium powder was recommended. Testing results were analyzed by Robust Stat. **Results** There were 83 labs participating in the PT, 76 labs reported their results, 78.9% of results were satisfied, 14.5% were uncertain and 6.6% were unsatisfied. **Conclusion** Most of food safety labs participating in the test could accurately detect lead in food additive calcium powder samples.

Key words: Food Safety Lab; Nutrient Supplements; Food Additives; Calcium Powder; Lead; Proficiency Testing

全国以钙为主的营养强化剂年产值达200多亿,针对特定人群的补钙产品已成为很多家庭的常备保健食品。保健食品存在不同程度的铅污染,钙制品带来的污染仅次于以植物为原料的保健食品^[1]。因此,补钙产品的安全性和有效性日益受到社会关注。为保证含钙保健食品的质量和安全性,提高食品安全实验室的铅检测能力,国家认证认可监督管理委员会(CNCA)组织了能力验证活动,指定北京市疾病预防控制中心具体协调。

1 材料与方法

1.1 能力验证样品

1.1.1 小试样品 为考察保健食品加工企业的生产工艺能否使样品中铅、钙含量和均匀性达到能力验证要求,委托该单位生产2种钙目标值分别为

25 g/100 g、30 g/100 g,铅含量相差0.5 mg/kg的小试样品,各1 kg。样品基质为该单位市售的钙粉。

铅采用ICP-MS方法^[2],钙采用国家标准方法,对小试样品进行均匀性检验。结果表明:钙含量可通过生产工艺控制在设计范围内;原料中铅残留量在预期范围内;样品均匀性可通过既定的生产工艺实现并满足要求。

1.1.2 样品制备 按照小试确定的生产工艺,制备A、B两种样品,每种样品150瓶,以自然顺序编号,样品规格为35 g/瓶,采用聚乙烯塑料瓶包装,双层加盖,在阴凉干燥避光处保存。

1.1.3 样品均匀性检验 分别对A、B两种样品均匀性进行检验,在A、B两种中各随机抽取11个样品进行均匀性检验,每个样品重复测试2次,测试方法与小试相同。每种样品均匀性评价方法采用CNAS—GL03:2006《能力验证样品均匀性评价指南》^[3]。

1.1.4 样品发放 样品通过均匀性检验后,项目协调者随机在A、B中各抽取11个样品,组成样品对,与作业指导书一同特快专递给每个参试实验室。

收稿日期:2009-06-12

基金项目:国家认监委能力验证项目(CNCA-2007-B10)

作者简介:项新华 男 副主任技师 研究方向为食品安全与质量控制 E-mail:xiangxinhua754@sohu.com

1.2 参加能力验证的实验室

按照 CNCA 要求,本次能力验证项目要求获得资质认定的实验室自愿参加,根据 CNCA 提供的单位目录,协调者向获得资质认定的实验室发出邀请函,实验室自愿报名,在 1 个月报名期限内,收到全国 21 个省(直辖市)、自治区的 83 个实验室报名。

1.3 测试方法

本次能力验证对参加的实验室测试方法不做规定,鼓励实验室采用日常检测方法,要求在提交的结果报告中注明。

1.4 统计与评价方法

能力验证测定结果采用稳健(Robust)统计方法进行统计分析,用 SPSS 16.0 软件进行样品均匀性检验和最终结果的数据处理。

本次能力验证以 Z 比分数评价每个实验室的能力^[4],即 $|Z| \leq 2$,表示结果满意; $2 < |Z| < 3$,表示结果可疑; $|Z| \geq 3$,表示结果不满意。

2 结果

2.1 参加实验室概况

全国 21 个省(直辖市)、自治区共 83 个实验室报名参加本次能力验证计划,其中报告了铅结果的实验室有 76 家,占参加本次能力验证计划的 91.6%,7 个实验室未提交检测结果,但说明了原因。疾病预防控制系统有 35 家实验室参加(省级 CDC12 家),质检系统有 20 家,省级药检所有 6 家,出入境检验检疫系统有 3 家,其他系统有 19 家(其中有 2 家外资机构)。参加能力验证的实验室所有地区见表 1。

表 1 参加能力验证的实验室所在地区一览表

地区	数量(家)	地区	数量(家)	地区	数量(家)
北京	50	辽宁	2	新疆	1
天津	4	黑龙江	1	内蒙	2
广东	3	湖南	2	宁夏	1
上海	2	湖北	2	云南	2
浙江	2	河南	1	甘肃	1
福建	1	吉林	1	陕西	1
四川	2	海南	1	贵州	2

2.2 能力验证样品的均匀性检验结果

样品均匀性检测用单因子方差分析法,数据用 SPSS 16.0 统计软件分析。结果显示:A 样品铅的总平均值为 0.72 mg/kg,对 A 样品的 11 组平均值进行单因子方差分析,结果显示差异无显著性 ($F = 1.643, P = 0.214$)。B 样品铅的总平均值为 1.06 mg/kg,对 B 样品的 11 组平均值进行单因子方差分析,结果显示差异无显著性 ($F = 1.765, P = 0.182$)。分析表明:A、B 两种样品铅的组间组内均无差异,结论是 A、B 两种样品均匀性满足要求。

2.3 能力验证结果的统计分析

对实验室提交的铅结果进行频数统计,呈对称分布,表明实验室结果适宜稳健统计方法(Robust),用 SPSS 16.0 软件进行数据处理。稳健统计方法采用了中位值和标准化四分位距,从而减少极端结果对平均值和标准偏差的影响。计算总体统计量,即结果总数、中位值、标准化四分位距(Norm IQR)、稳健变异系数(Robust CV)、最大值、最小值和极差。能力验证结果总体统计量结果见表 2。

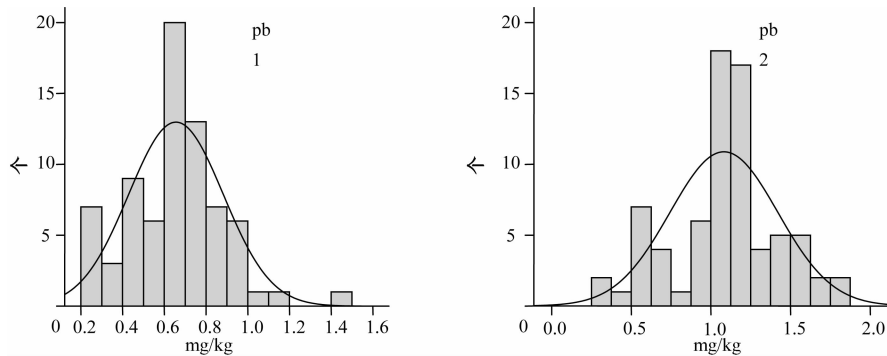


图 1 Pb 测定结果频数图(左为 A 样品的结果,右为 B 样品的结果)

表 2 能力验证测试结果的总体统计量

样品	测试项目 (mg/kg)	结果数量 (个)	中位值 (mg/kg)	标准化 IQR (mg/kg)	最大值 (mg/kg)	最小值 (mg/kg)	极差 (mg/kg)	稳健 CV (%)
A	铅	76	0.68	0.21	51.44	0.20	51.24	30.88
B	铅	76	1.11	0.23	61.14	0.32	60.82	21.62

用Z比分数评价实验室的能力, Z_B 值表明实验室测定结果的系统误差, Z_W 值表明实验室测定结果的随机误差,计算公式如下:

$$Z_B = \frac{S - \text{中位值}(S)}{NIQR(S)} \quad Z_W = \frac{D - \text{中位值}(D)}{NIQR(D)}$$

本次能力验证 $|Z_B|$ 或者 $|Z_W|$ 均小于2,则该实验室结果满意;有1项大于3即实验室结果不满意; $|Z_B|$ 或者 $|Z_W|$ 有1项在2到3之间,则结果可疑。

对76个实验室的Z值进行统计,获满意结果的实验室有60家,占78.9%;可疑结果的实验室有11家,占14.5%;不满意结果有5家,占6.6%。按照CNCA要求,可疑和不满意结果按照不合格处理,即不合格实验室共16家,占21.1%。能力验证结果表明绝大多数食品安全实验室结果满意,承担食品中铅检测的食品安全实验室具有较高的检测水平。

2.4 分析方法的选择

各实验室根据检测情况,选择了相应的方法,方法选择情况见表3。

表3 实验室铅测定方法一览表

方法	数量 (个)	百分率 (%)	结果合格 率(%)
ICP-MS法	3	3.95	100
氢化物发生原子荧光分光光度法	7	9.21	100
石墨炉原子吸收法	60	78.95	83.33
火焰原子吸收法	6	7.89	66.67

3 讨论

3.1 参加能力验证的食品安全实验室

这是卫生系统首次在食品安全领域按照ISO/IEC 43^[5]开展的能力验证,得到了国家实验室主管部门的授权。疾病预防控制系统有35家实验室参加,占参加实验室总数的42%,在参加的实验室行业中,处在第一位,这可能与疾病预防控制系统从事保健食品检测的职能有关。另外,还说明疾病预防控制系统参与能力验证活动的自主性比较强。

从参加实验室的地区分布来看,东、中和西部都有实验室参加,数量没有明显区别。北京地区参加的实验室数量最多,占总数的60%,这与北京市质量技术监督部门提供的政策支持有关。提示食品安全实验室参加能力验证活动与当地的实验室主管部门政策密切相关。

从总体上看,参加本次能力验证的食品安全实验室一次合格率为78.9%,说明绝大多数食品安全实验室可以准确检测营养强化剂中的铅。

3.2 能力验证样品的设计

本次能力验证计划的创新点在于设计并生产了

2种铅浓度的样品。能力验证样品中钙含量分别为25 g/100 g、30 g/100 g,是根据市售产品中钙的浓度来确定的。确定样品中铅浓度是技术难点,而铅含量对能力验证的顺利开展又有重要影响。铅浓度高,分析时污染仪器;铅浓度低,分析的变异系数大,增加实验室操作难度,不易出现具有统计学意义的结果。本次能力验证在小试基础上,与保健品加工企业共同设计了合理的生产工艺,加工生产出铅自然残留量在0.72 mg/kg和1.06 mg/kg、钙含量分别为24.80 g/100 g和29.06 g/100 g的两批样品。铅的两个浓度均在食品卫生标准限量左右,具有指标学意义,能够用来判别食品安全实验室的铅检测能力。

3.3 不合格实验室的原因分析

本次能力验证共有16家实验室不合格。对实验室提交的材料进行分析,不合格的原因可能如下。

3.3.1 不同的试验方法对结果可能有影响 在作业指导书中没有推荐方法,但详细描述了样品中钙和铅的含量范围,样品中钙含量参考范围为10~40 g/100 g,铅是原料中含量在食品中自然残留量水平。提示实验室在选择方法时,应考虑样品中被测分析物的含量。实验室根据各自常用的方法测定样品。国标中规定了食品中铅的测定方法^[6],76个实验室提交了铅的测试结果,共有4种方法:石墨炉原子吸收法、氢化物发生原子荧光分光光度计法、ICP-MS法和火焰原子吸收法。前3种方法的合格率都在80%以上,3种方法所测定的结果没有明显差异;火焰原子吸收法的检测合格率仅为66.67%,低于平均合格率(71.08%),提示该方法对于基质比较复杂、铅残留量比较低的样品,应该特别予以注意。

3.3.2 石墨炉原子吸收法测定铅加入的基体改进剂可能不合适 营养强化剂中铅和钙2个元素相互影响,高钙条件下分析铅时,钙对铅测定有一定影响。如何消除钙对基体的干扰,是考察实验室技术水平的一个关键点。

本次能力验证样品钙浓度较高,需要通过加入基体改进剂消除干扰。有些实验室刚开始做样品时仪器不出峰,测定不出结果,原因在于没有加基体改进剂。实验表明加入单一基体改进剂磷酸二氢铵比加入硝酸镁、硝酸镍、氯化钡的混合基体改进剂回收率高。有些实验室用氯化钡做基体改进剂,结果偏低,可能是由于氯离子的引入,使铅与其生成挥发温度低的氯化铅,铅损失过多。而用硝酸镁做基体改进剂,出现双峰,峰形不理想。

多家合格实验室结果表明,用单一磷酸二氢铵

做基体改进剂时,铅和钙混标回收率满足要求,优于混合基体改进剂,故推荐使用5%磷酸二氢铵做基体改进剂。

3.3.3 试验过程中干扰因素的控制可能不当 有些不合格实验室提交的原始记录空白值高,原因可能是玻璃器皿没有严格按照程序清洗,因为空白污染主要来源于玻璃器皿。据文献报道,玻璃器皿中铅浓度可达0.1~10 mg/L,这会对痕量铅的分析造成很大干扰。

消解高铅含量与低铅含量的玻璃器皿不能混用,某些不合格实验室用消解过非食品的玻璃器皿消解食品样品造成污染,空白高达30 $\mu\text{g}/\text{kg}$,造成结果重现性较差。试剂中铅的本底值对结果也有一定影响,如高氯酸应使用优级纯以上。

参考文献

- [1] 王永芳,韩宏伟,赵馨. 保健食品中铅和砷污染状况分析及评价[J]. 中国卫生监督杂志,2003,10(2):86-89.
- [2] 毛红,刘丽萍,张妮娜,等. 应用ICP-MS与AAS测定食品中铅、镉、铜方法研究及比较[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(11):2079-2081.
- [3] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS—GL03:2006 能力验证样品均匀性评价指南[Z].
- [4] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS—GL02:2006 能力验证结果的统计处理和评价指南[Z].
- [5] 中国实验室国家认可委员会. GB/T 15483.1—1999 利用实验室间的能力验证 第1部分:能力验证计划的建立和运作[S]. 北京:中国标准出版社,2000.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.12—2003 食品中铅的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

监督管理

2007年全国省级检验机构食品检测质控考核结果与分析 ——果脯中色素和二氧化硫含量测定

贺巍巍 杨大进 李业鹏

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

摘要:目的 为了进一步了解省级食品检测机构的食品检测能力,提高实验室检测结果的准确性和可比性。方法 采用计算稳健Z比分数(Z)的统计方法对检测结果进行分析, $|Z| \leq 2$ 为满意结果, $2 < |Z| < 3$ 为可疑结果, $|Z| \geq 3$ 为不满意结果。结果 31个检测机构中29个机构按时报送了检测结果,占发放样品总数的93.55%;其中28个检测机构按照要求报告了全部测定值,测定数据总回收率为93.55%;其中二氧化硫检测结果满意、可疑和不满意百分率分别为87.10%、3.23%和9.68%;柠檬黄检测结果满意、可疑和不满意百分率分别为80.65%、9.68%和9.68%;胭脂红、日落黄和苋菜红的检测结果满意百分率均为87.10%。结论 通过实验室间比对,各检测机构能够及时发现检测分析中存在的问题,查找可疑和不满意结果出现的原因,并进行有效整改,保证出具报告数据的准确性。

关键词:实验室间比对;质控考核;Z比分数

中图分类号:TS207.7;TS202.3 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)03-0265-04

Quality Control Examination in 2007 for Provincial-Level Inspection Agencies on Testing Pigments and Sulfur Dioxide in Preserved Fruits

HE Wei-wei, YANG Da-jin, LI Ye-peng

(National Institute of Nutrition and Food Safety, China CDC, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To find out the proficiency of provincial-level food inspection agencies on food testing; and to improve the accuracy, reliability and comparability of testing results. **Method** Criteria for evaluating the testing results

收稿日期:2010-03-08

作者简介:贺巍巍 女 实习研究员 研究方向为实验室质量管理 E-mail:vivid512@sina.com

通信作者:李业鹏 女 研究员