

辣椒油中苏丹红 I 号检测能力验证研究

彭涛¹ 肖良^{2,3} 袁家齐⁴ 孔莹¹ 储晓刚¹ 唐英章¹

(1. 中国检验检疫科学研究院,北京 100025; 2. 中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所,北京 100081; 3. 国家认证认可监督管理委员会,北京 100088; 4. 中国农业大学农学与生物技术学院,北京 100094)

摘要:为了解我国食品检测实验室的苏丹红 I 号检测能力,国家认监委组织实施了辣椒油中苏丹红 I 号检测能力验证工作。30 个省、市、自治区的 112 个实验室参加了本次能力验证,推荐的测试方法为:食品中苏丹红染料的检测方法—高效液相色谱法(GB/T 19681—2005)和欧盟官方方法,也可采用其他方法。结果显示:实验室满意结果率为 79.5%,可疑结果率为 6.3%,不满意结果率为 14.2%;国标方法的满意结果率为 79.8%,欧盟方法的结果满意率为 54.5%。本次能力验证国标法的结果优于欧盟法的结果。参加能力验证的绝大多数实验室可以准确检测苏丹红 I 号。

关键词:辣椒;膳食脂肪类,不饱和;苏丹红 I 号;专业能力

Study on Proficiency Testing of Determination of Sudan I in Chili Oil

PENG Tao, XIAO Liang, YUAN Jia-qi, KONG Ying, CHU Xiao-gang, TANG Ying-zhang

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100025, China)

Abstract: In order to understand the capability of food inspection labs in China for Sudan I inspection, the CNCA organized the proficiency testing (PT) of determination of Sudan I in chili oil. 121 labs from 30 provinces/cities/municipals took part in the PT. The HPLC method prescribed by GB/T 19681—2005 and official method of European Union for Sudan dye inspection were recommended. Other method was also permitted. The PT showed that 79.5% labs had satisfactory results, 6.3% had questionable results and 14.2% had dissatisfactory results. And the satisfactory percentage of results got by GB method was 79.8%, but by EU method the figure was 54.5%. GB method had better performance than EU method in the PT. In conclusion, most labs taken part in the PT have good competence in analyzing Sudan I.

Key word: CAPSICUM FRUTESCENS; Dietary Fats, Unsaturated; Sudan I; Professional Competence

出:迷迭香酚、鼠尾草酚在浓度高于 0.01 g/ml 时对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、志贺痢疾杆菌、宋氏痢疾杆菌有明显的抑菌活性;迷迭香酚对肺炎链球菌抑菌活性不太强,在浓度 0.3 g/ml 以上时才有抑菌活性,而鼠尾草酚对肺炎球菌无抑菌活性;迷迭香酚和鼠尾草酚均对绿脓杆菌无活性;迷迭香乙醇提取物和三氯甲烷萃取物除对绿脓杆菌均无活性外,对其它细菌只有在浓度 0.3 g/ml 以上时才有一定活性。迷迭香酚和鼠尾草酚均为单体成分,而迷迭香乙醇提取物和三氯甲烷萃取物为粗品,前两者与后两者间抗菌活性巨大差异可能主要与此有关。根据研究的结果迷迭香酚、鼠尾草酚可考虑应用于食品防腐。

参考文献

- [1] 刘先章,赵振东,毕良武,等.天然迷迭香抗氧化剂的研究进展[J].林产化学与工业(增刊),2004,24(8):133.
- [2] 陈美云.迷迭香高效无毒抗氧化剂的开发利用[J].林产化工通讯,2000,34(3):28-30.
- [3] 高彦祥.超临界 CO₂ 萃取香料精油的研究[J].食品与发酵工业,1996,6:6-12.
- [4] 古昆,程伟贤,李聪.云南玉溪产迷迭香挥发油成分分析[J].云南大学学报,2003,25:258-260.
- [5] 程伟贤,陈鸿雁,张义平,等.迷迭香化学成分研究[J].中草药,2005,36(11):1622-1624.

[收稿日期:2006-05-24]

中图分类号:R15;TQ041.7 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2006)05-0406-03

作者简介:彭涛 男 博士 助理研究员
通讯作者:肖良 男 高级工程师

苏丹红(Sudan)是一种化学合成的红色偶氮染色剂,主要包括 I、II、III 号。其化学性质稳定,作为工业染料常用作溶剂、油、蜡、汽油的增色剂,以及鞋、地板等的增光剂。也有一些食品加工企业为使食品长期保持鲜红颜色,在辣椒油等调味品中添加苏丹红染料。近来研究表明^[1],进入动物体内的苏丹红可以代谢成相应的胺类,而这些胺类具有潜在致癌性和致突变性。人长期食用含有苏丹红的食品,会导致肝部 DNA 结构变化,造成肝肿瘤等病症。1995 年,欧盟已明令禁止苏丹红作为色素添加于食品中。1996 年,我国食品添加剂使用卫生标准也规定禁止苏丹红染料用于食品生产。但由于种种原因,少数企业在食品加工中违法添加苏丹红,从而引发了社会广泛关注的“苏丹红”事件。加强调味品中苏丹红染料的检测,对于保护消费者健康,保障农副食品的进出口贸易都具有非常重要的意义。为了解我国苏丹红染料检测实验室的状况,国家认证认可监督管理委员会组织了辣椒油中苏丹红 I 号检测能力验证活动,并指定由中国检验检疫科学研究院具体协调。

1 材料与方法

1.1 测试样品

1.1.1 样品设计 测试样品为含有苏丹红 I 号的辣椒油,制样过程中,充分考虑影响均匀性的各种因素,如搅拌时间、搅拌速度、搅拌范围等,并需要加入适当的添加剂,以保证样品的稳定性。样品分为 A、B 两组,两组之间苏丹红 I 号含量略有不同。

1.1.2 样品制备 从市场购买色拉油和干红辣椒,色拉油加热至沸腾后加入红辣椒,搅拌,过滤后,得到辣椒油。辣椒油加入搅拌机中,分别按照约 0.4 mg/kg(A)和 0.2 mg/kg(B)浓度添加苏丹红 I 号标准品,搅拌过夜(14 h),过滤,分装于 50 ml 塑料离心管中(每份不少于 40 ml),密封,标记,寄送前保存在 -18°C 的冰箱中。

1.1.3 均匀性检验 在上述分装好的 A、B 样品中各随机抽取 10 份样品,将每个样品分成 2 份,在重复条件下,测定苏丹红 I 号的含量。采用单因子方差分析法对样品进行均匀性检验。

1.1.4 稳定性检验 稳定性检验的样品模拟能力验证样品传递的实际状态保存,即:第 0~10 天,室温保存;第 10~15 天,50% 避光保存;第 15~45 天,室温保存。分别于第 0 和 45 天,从两批样品中各随机抽取 6 个样品重复检测苏丹红 I 号的含量。采用 t 检验法对检验结果进行统计处理。

1.1.5 样品发放 本次能力验证活动只向参试实

验室提供一个样品。按照随机方式发送 A 样或 B 样到各试验室。样品经过防压包装后,同一时间随作业指导书通过特快专递寄出。

1.2 标准样品

苏丹红 I 号标准样品由各参试实验室自行准备,分析中注意降低标准物质纯度对结果的影响。

1.3 参试实验室

30 个省、市、自治区的 112 个实验室(质量监督检验、出入境检验检疫、疾病预防控制及其他实验室)。参试实验室均收到:作业指导书、样品确认单、结果报告单等文件。参试实验室拥有唯一性代码,统计分析结果均以实验室代码给出,以对参试实验室保密。

1.4 分析方法

1.4.1 测试方法 推荐测试方法为:食品中苏丹红染料的检测方法—高效液相色谱法(GB/T 19681—2005)^[2]和欧盟官方检测方法^[3]。也可采用实验室日常使用的其他方法。

1.4.2 统计方法 本次能力验证结果的统计与分析采用稳健中位统计技术,以减少极端值(即离群值)对统计结果的影响。计算:结果总数(N)、极小值($Minimum$)、极大值($Maximum$)、全距($Range$)、中位值($Median$)、标准四分位距($Norm\ IQR$)等统计参数。

以各参试实验室的检测结果的 Z 比分数(Z -score)作为评价其结果满意度的依据。

$$Z = \frac{X - Median}{NormIQR}$$

Z 比分数的大小代表实验室的结果(X)与中位值($Median$)的偏离程度,而符号“+”和“-”代表与中位值($Median$)的偏离方向。 $|Z| \leq 2$ 为满意结果, $2 < |Z| < 3$ 为可疑结果, $|Z| \geq 3$ 为不满意结果。

1.4.3 评价依据 测试结果的评价依据为 CNAL/AG03-02《能力验证结果的统计处理和评价指南》^[5]。

2 结果与分析

2.1 测试样品的均匀性和稳定性

按照 CNAL/AG04-02《能力验证样品均匀性评价指南》^[4]的要求,对样品的检测特性量进行均匀性检验和稳定性检验。统计结果(另文发表)表明:均匀性检验中苏丹红 I 号检测结果的 $F < F_{查表}$;稳定性检验中苏丹红 I 号检测结果的 $t < t_{查表}$ 。说明测试样品是均匀的、稳定的,能够满足能力验证测试的要求。

2.2 测试结果

2.2.1 测试结果的频率分布 统计结果数据的频率,根据浓度分组及频率作直方图(见图 1、图 2)。

频率分布图表明,本次能力验证结果数据基本服从正态分布,可以用基于正态分布的稳健中位统计技术进行数据处理。

2.2.2 测试结果的统计参数 本次能力验证工作共收回 112 个实验室的 121 个测试结果,统计参数见表 1。

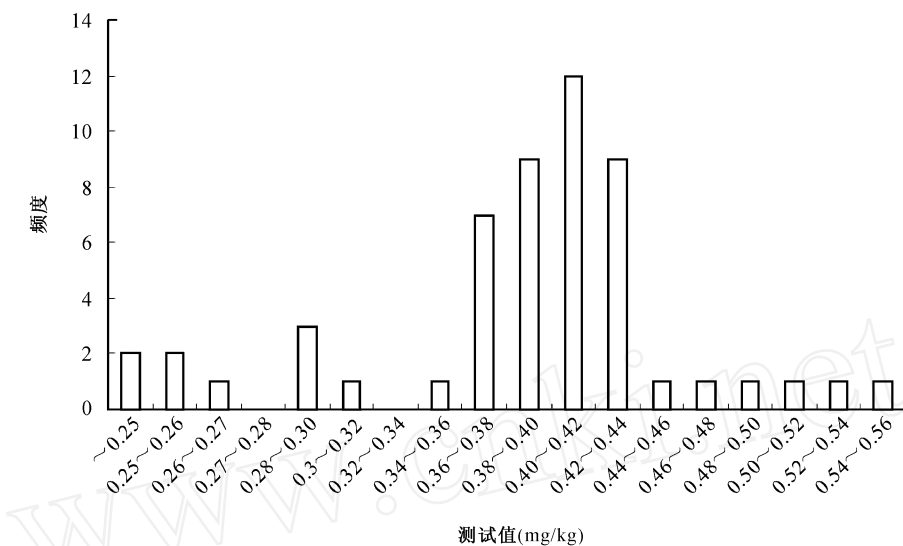


图 1 A 样测试结果频率分布图

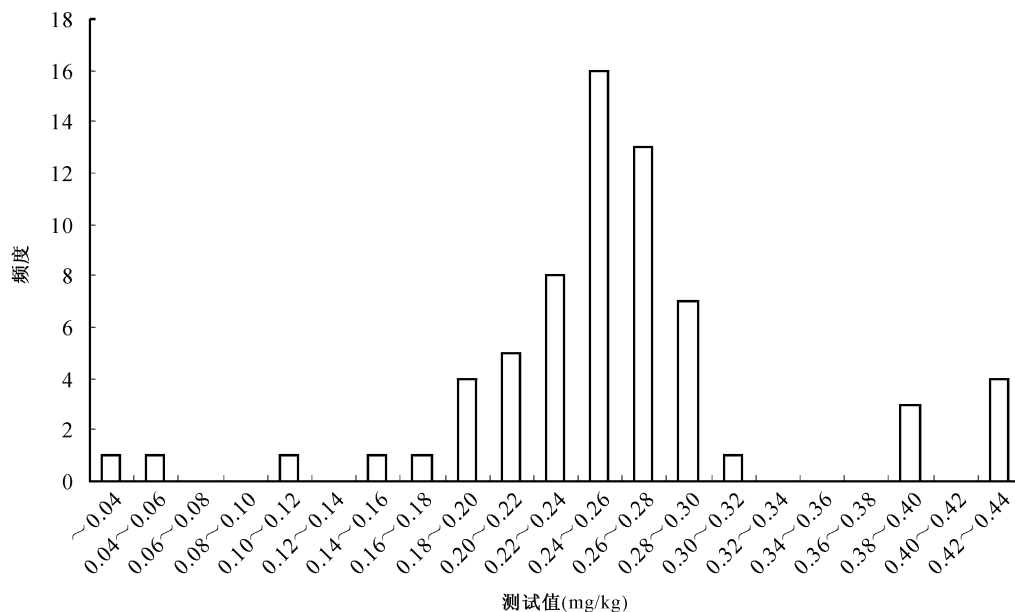


图 2 B 样测试结果频率分布图

表 1 能力验证结果的统计参数

样品	结果数量	中位值	Q1	Q3	IQR	标准 IQR	最小值	最大值	全距
A	54	0.410	0.373	0.430	0.057	0.0426	0.250	1.592	1.342
B	67	0.260	0.228	0.280	0.052	0.0389	0.026	0.800	0.774

2.2.3 测试结果的 z 值分布

本次能力验证结果见表 2。z 值分布见图 3、图 4。

表 2 z 值分布表

z 值	A 样		B 样	
	结果数	构成比 (%)	结果数	构成比 (%)
合计	54	100.0	67	100.0
$ z \geq 3$	8	14.8	11	16.4
$2 < z < 3$	6	11.1	2	3.0
$ z \leq 2$	40	74.1	54	80.6

2.3 分析

2.3.1 参试实验室的地域分布和行业分布 本次能力验证报名参试实验室共 119 家,分别来自 30 个省、自治区和直辖市。其中质量监督检验实验室 60 家,出入境检验检疫实验室 43 家,疾病预防控制实验室 5 家,其他 11 家,分布范围广泛。本次能力验证的结果在一定程度上可以反映目前我国食品检测实验室对苏丹红染料的检测能力。

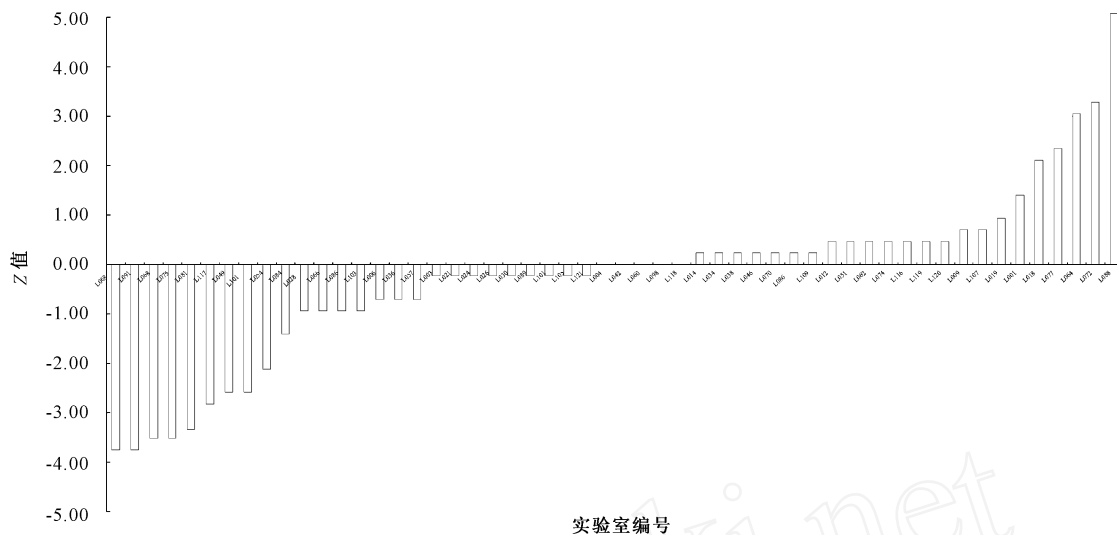


图3 A样 Z 值分布图

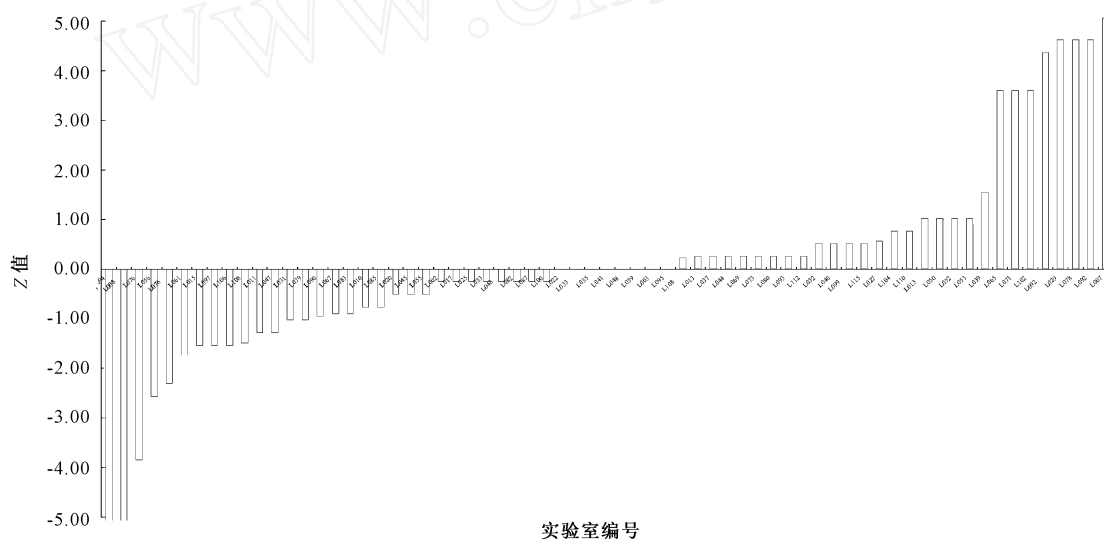


图4 B样 Z 值分布图

本次能力验证共收到 112 个实验室的 121 个检测结果,实验室满意率达到 79.5%。各地区能力验证结果见表 3。30 个地区中,50% 以上的结果满意率达到 100%,有 25 个地区满意率在 60% 以上。由于各地参试实验室在数量上和行业上存在差异,此结果并不能完全反映该地区的检测能力,但仍可以作为相关部门评价分析的参考。不同行业实验室能力验证结果见表 4。其中,质量监督检验实验室满意结果率为 74.1%;出入境检验检疫实验室满意结果率为 85.7%;疾病预防控制中心实验室满意结果率为 80.0%;其他实验室满意结果率为 81.8%。能力验证结果表明,我国承担苏丹红染料检测的实验室具有较高的检测水平。

2.3.2 不同检测方法的分析 本次能力验证有 9 个实验室提交了 2 种方法的检测结果。不同检测方法的结果见表 5。其中,国标方法检测结果 109 个,占 90.1%;欧盟方法检测结果 11 个,占 9.1%;另有

其他方法检测结果 1 个,占 0.8%。由统计结果可以看出,绝大多数实验室采用了国家标准方法,而且能够熟练应用,获得满意结果,证实了现行的苏丹红染料检测国家标准方法是可靠的;相比之下,欧盟方法的检测结果不尽如人意。

2.3.3 不满意结果的分析

2.3.3.1 标准物质的影响 实验室 L07、L94、L88 检测结果偏离中位值太远,可能是由于标准溶液或溶剂没有达到要求造成。比如:(1)由标准溶液的浓度和计量单位错误造成的,如没有按标准物质的纯度校正标准溶液的含量;(2)标准溶液贮存方式和贮存时间对标准值有影响,如体积发生变化和目标成分发生变化;(3)所用溶剂的纯度未达到要求,含有干扰物质,从而影响检测目标组分准确性等等。

2.3.3.2 结果回收率校正的影响 绝大多数实验室提交了方法的回收率,从结果数据来看,回收率在 40%~115% 之间。部分不满意结果的实验室可能

表3 各地区实验室检测结果比较

序号	地区	实验室数					满意率 (%)	序号	地区	实验室数					满意率 (%)
		总数	Z 2	2< Z <3	Z <3	Z 3				总数	Z 2	2< Z <3	Z <3	Z 3	
1	江苏	6	6	0	0	100.0	16	内蒙古	1	1	0	0	100.0		
2	浙江	5	5	0	0	100.0	17	新疆	1	1	0	0	100.0		
3	四川	4	4	0	0	100.0	18	山东	8	7	1	0	87.5		
4	辽宁	3	3	0	0	100.0	19	北京	11	9	0	2	81.8		
5	湖北	3	3	0	0	100.0	20	上海	3	2	1	0	66.7		
6	黑龙江	3	3	0	0	100.0	21	福建	9	6	0	3	66.7		
7	陕西	3	3	0	0	100.0	22	河北	6	4	1	1	66.7		
8	天津	2	2	0	0	100.0	23	广西	3	2	0	1	66.7		
9	山西	2	2	0	0	100.0	24	贵州	3	2	0	1	66.7		
10	吉林	2	2	0	0	100.0	25	广东	13	8	2	3	61.5		
11	宁夏	2	2	0	0	100.0	26	重庆	2	1	1	0	50.0		
12	甘肃	2	2	0	0	100.0	27	江西	2	1	0	1	50.0		
13	安徽	2	2	0	0	100.0	28	湖南	3	1	0	2	33.3		
14	云南	2	2	0	0	100.0	29	海南	3	1	0	2	33.3		
15	河南	2	2	0	0	100.0	30	青海	1	0	1	0	0.0		
		总计						总计							
								112	89	7	16	79.5			

表4 不同行业实验室检测结果比较

z 值	质量监督		检验检疫		疾病预防控制		其他		合计	
	实验室数	构成比 (%)	实验室数	构成比 (%)	实验室数	构成比 (%)	实验室数	构成比 (%)	实验室数	构成比 (%)
Z 3	10	18.5	4	9.5	1	20.0	1	9.1	16	14.2
2< Z <3	4	7.4	2	4.8	0	0.0	1	9.1	7	6.3
Z 2	40	74.1	36	85.7	4	80.0	9	81.8	89	79.5

表5 不同检测方法的结果比较

z 值	国标方法		欧盟方法		其他方法		合计	
	结果数	构成比 (%)	结果数	构成比 (%)	结果数	构成比 (%)	结果数	构成比 (%)
Z 3	16	14.7	3	27.3	0	0.0	19	15.7
2< Z <3	6	5.5	2	18.2	0	0.0	8	6.6
{ Z 2	87	79.8	6	54.5	1	100.0	94	77.7

是没有对回收率进行校正,造成结果误差。如实验室L56、L75、L76,回收率偏低,结果也偏低,校正回收率后,结果均为满意。

2.3.3.3 检测方法的影响 本次能力验证选用的辣椒油样品本底非常复杂,含有大量的辣椒红素等天然色素,处理不好会在分析中对结果造成干扰,因此,对检测方法的净化手段和仪器检测条件要求较高。国家标准方法和欧盟方法,分别在上述两个方面有所侧重:国家标准方法采用固相萃取柱(氧化铝柱)净化,效果较好,但要求对固相萃取柱活度掌握要好,对分析者素质要求较高;而欧盟方法操作简便,主要通过改善色谱分离条件和采用质谱分析来降低干扰。造成两种分析方法不满意结果的原因,可能是因为:欧盟方法采用乙腈作为提取溶剂,对油脂样品中苏丹红染料的提取效率不高,回收率偏低,

同时,净化步骤简单,不能去除辣椒油中基质的干扰,造成结果的偏差;国标方法主要是对固相萃取净化方法掌握的偏离,造成了结果的误差。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. 苏丹红危险性评估报告[R]. 北京:中华人民共和国卫生部,2005.
- [2] GB/T 19681—2005. 食品中苏丹红染料的检测方法—高效液相色谱法[S].
- [3] European Commission. NEWS notification 03/99, Subject: Corrected method for the detection of Sudan[Z].
- [4] CNAL/AG04-02. 能力验证样品均匀性评价指南[S].
- [5] CNAL/AG03-02. 能力验证结果的统计处理和评价指南[S].

[收稿日期:2006-08-02]

中图分类号:R155.51;TS207 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2006)05-0408-05