

保健食品快速检测分析——以分析降糖类保健食品为例

吕凌云

(大连金普新区市场监管事务服务中心, 辽宁 大连 116000)

【摘要】糖尿病是现代医学无法治愈的常见慢性病之一。随着生活水平的提高,糖尿病发病率逐年上升,威胁到全国人民的健康。因此,与糖尿病有关的食物、保健产品变得流行起来。我国的食物安全法明确禁止在保健食品中添加降糖药物,但市面上经常会发现一些保健食品中含有非法添加的降糖药物。这就需要我们提供快速的检测方法将这些非法添加药品准确的检测出来,给监管机构提供安全、有效和稳定的技术支持,为打击假冒和销售这些非法添加药物的行为提供有效的法律依据。

【关键词】保健食品;标准体系;快速分析方法;比较;分析

前言:

糖尿病属于临床上一种非常多见的慢性病,具有极高的患病率,且其危害性大,可引发一系列并发症,一旦患病需终身用药治疗。降糖类中保健食品是辅助治疗糖尿病的常用食品,在人群中具有较大的市场。降糖类保健食品有降低血糖的作用,且副作用小,易被患者接受。然而,在利益驱使下,部分不法商家利用人民群众信任保健食品且急于求成的心态,在降糖类保健食品中非法添加了降糖类化学成分,虽然短期降糖效果明显,但长时间使用此类食品也会轻微损伤机体,也可能出现一定的不良反应。

一、现行保健食品标准体系存在的主要问题

(一)当前标准体系不明确

基于《中华人民共和国标准化法》和《中华人民共和国标准化法实施条例》的相关规定,我国将保健食品标准基于效力以及标准权限做了划分,具体为国家标准、行业标准、地方标准和企业标准等。自1985年开始,强制性和推荐性标准相结合标准体制开始实施。就目前的保健食品标准体系应用来看,当前所遵循的保健食品检验标准体系为强制性标准与推进新标准相结合,同时配套国家标准、企业标准、行业标准和地方标准所形成的。

对我国现阶段的保健食品检验标准体系做总结和研究发现其处于初级阶段,在这个阶段、国家标准、行业标准以及企业标准等存在着明显的差异,因此,在产品质量和安全性检验的过程中没有统一的标准,这种情况造成了检验工作的混乱。当然,从企业生产和行业进步的角度来看,这样的情况是必须要打破的,所以在明确当前标准体系问题的基础上强调措施的分析与应用有突出的现实价值。

(二)保健食品缺乏统一有效的国家标准

《中华人民共和国标准化法》明确规定:对需要在全国范围内统一的技术要求,应当制定国家标准。国家标准作为保健食品质量安全的基本检验依据,其标准的覆盖率直接关系到行业的质量安全和技术发展。国家标准为最基本的标准要求,严格约束保健食品行业安全质量水平,涉及的标准范围包括保健食品原料,生产,经营标准,包装,标签标准,运输、储存过程标准等,从原料到成品的全过程都有严格的标准控制。目前,我国的保健食品大部分的执行标准为企业标准,缺乏各类保健食品通用的国家标准,技术标准数量较少,标准的种类也不够齐全,覆盖面不广,不但影响保健食品的使用有效性和安全性,也使保健食品行业技术发展的步伐受到一定的限制。现行保健食品的国家标准制定远远跟不上保健食品产业的快速发展,缺乏统一有效的国家标准的约束,企业内的注册标准良莠不齐,标准内容和限度制定相对较低,存在许多低水平重复现象,甚至于有些不良保健食品企业为了经济效益,寻找现行标准的漏洞,进行比如为了突出产品功能性而非法添加违禁药物等投机逐利行为,产品的安全性和有效性难以实现,也导致消费者对保健食品信任危机,保健食品行业鱼龙混杂,产品质量得不到保证。

(三)商业化严重,保健品不能代替药品

随着社会经济的不断发展,人们对养生的要求也在不断提高,除了日常饮食,人们还希望能通过保健食品来调节身体机能,比如缓解疲劳、增强体质等,这也是人们生活品质提高的一种表现。我国正式实施的《保健食品注册管理办法(试行)》对保健食品进行了严格定义:“保健食品是指声称具有特定保健功能或者以补充维生素等为目的的食品”。保健食品有两个基本特征:一是安全性,对人体不会产生急性的

危害；二是功能性，对一些特定的人群具有调节作用。需要注意的是，虽然保健品具有这两大特征，但却不能代替药物的疗效，只是针对一些特定人群而设计生产的、具有特定保健功能的食品。

随着保健食品行业的不断发展，原料和功效成分的范围已经越来越广，检验的项目及方法也需要不断地扩充及修订。保健食品生产企业所使用的原辅料的质量标准大部分使用食品或者药品国家标准及行业标准，少部分由企业自行制定质量标准，而保健食品功效性成分或者标志性成分是保健食品体现其具有一定保健功能的决定性因素，是要求能够定量检测出来的，而这部分的质量标准恰恰是目前所缺失的。

（四）标准的科研投入有限，更新速度慢

标准的研究开发工作跟不上技术行业的发展，与发达国家对保健食品标准的关注度相比，我国在标准方面有明显差异。现行的标准与国际标准水平差距还很大，无论是整体覆盖范围还是在技术水平上，都有一定的差距，很大一部分标准还是基于多年前的检验水平而制订的，检验要求与检验手段相对落后，更新速度缓慢，直接制约了企业的质量发展。

二、降糖类保健食品检测方法

（一）红外光谱法

建立红外光谱技术，快速检测保健食品中非法添加的情况。采用参考产品红外光谱作为对比光谱，将其与降糖类物质红外光谱进行比较，选择特征谱，确定阈值，确定比较产品与保健品制剂的相关系数和有效样品剂量，建立红外检测模型，将红外光谱和法定检测结果相结合，快速识别保健食品中非法添加的准确率为97%。

（二）拉曼光谱法

RS检测法利用微焦遥感方法获得样品的显微图像，选择不同点采集拉曼光谱，并与参考光谱进行比较，确定添加是否违法。测试结果经高效液相色谱-质谱联用验证，表明拉曼光谱仪可能是检测保健食品中是否非法添加药物的方法之一。

（三）质谱法

了解电子束电离质谱法，以测量非法添加到保健食品中的降糖药物。质谱直接分析比较产品的一次和二次质谱，并对试验样品中非法添加的降糖药物进行了定性和半定量测试。并且发现了一种非法添加的新物质，并对其质谱断裂机制进行了初步研究。

三、检测方法比较分析

液相色谱是检测保健食品中非法添加降糖药物的最常用技术，分析速度快，灵敏度高，应用范围广。通过将样品的保留时间和紫外光谱与比较产品的色谱进行比较，可以准确地确定样品是否含有与比较

产品相同的化学成分。但是，很难以这种方式识别某些异构体。液相色谱-质谱联用方法将良好的液相分离能力与高灵敏度、高分辨质谱相结合，可同时获得化合物滞留时间、分子量、离子片段等信息。分析只需要很少的样本，速度很快，结果也很可靠，这是目前用于检测非法添加的主要确认方法。然而，由于这些工具的费用高昂，而且相对复杂，因此难以大规模推广。红外和SERS方法易于使用，分析速度快，不含化学试剂，并且便于现场分析。这是一种环境分析方法，可以进行快速和无损检测，并广泛用于保健食品分析。然而，这两种光谱技术存在着具体差异，主要用于对某些成分进行定性分析。SERS方法还受到荧光干扰，影响检测灵敏度。

四、仪器与试剂

仪器：紫外探测器高效液相色谱和Chromleon7工作站；电子平衡；PhMP220（甲基托莱多）；超声波处理器（SK2510LHC）。

试剂：乙二醇、盐酸吡咯烷、盐酸二甲基醚、盐酸苯并二氮杂卓、甲苯、氯丙嗪、盐酸哌替啶、胰岛、盐酸二甲基色胺、萘普生、乙酸、羧酸。四批甲醇在色谱中是纯的；水是纯净的；其他试剂纯粹是分析性的。

五、方法与结果

色谱条件：silc185 μ m 250mm $\times$ 4.6mm 色谱柱；移动阶段：0.01mol/L 铵（pH-3.5，含醋酸铵）为移动阶段a，apaan为移动阶段b，梯度被清洗（0-3分钟，10%b）；3-10分钟，10% $\rightarrow$ 30%b；10-25分钟，30% $\rightarrow$ 60%b；25-35分钟，60% $\rightarrow$ 80%b；35-45分钟，80%b；1.0ml/分钟的吞吐量；柱温度32℃；探测波长为235纳米。样品注射量是10 μ l。

制备试验溶液：取相当于口服剂量的样品，将其制成细粉，装入50毫升的瓶子，加入适量甲醇，超声波（35kHz，200瓦）30分钟，冷却，加入稀释后的甲醇比例，作为试验溶液均匀搅拌。系统适配试验：精确测量10 μ l混合参考溶液，注入液相色谱仪，并根据色谱条件进行分析；此外，不含非法添加成分的阴性样品将按照上述方法进行注射分析，并记录色谱。因此，所有的色谱峰均得到有效分离，有3000多个理论板块。负极样品和溶剂甲醇不干扰主成分的峰值，该系统适用良好。

线性关系试验：分别准确测量参考储备液体0.5ml、1ml、2ml、4ml、8ml和10ml，放入容量100ml的6瓶中，按比例添加甲醇，均匀搅拌，得到浓度为5、10、20、40的线性溶液准确测量10 μ l线性溶液，注入液相色谱，根据色谱进行样品分析，记录色谱图。线性回归按c浓度（ μ g/ml）和峰值区

域 a 排序。检测限值和定量限值测试：采用浓度最低的线性溶液，添加甲醇继续稀释，准确测量样品 10 μ l 进行分析，记录色谱图，检查信噪比 (S/N)。如果 S/N=3，则化合物浓度为物质检测限值；如果 S/N=10，则化合物浓度为物质定量限值。

精度试验：取控制产品溶液，按色谱条件采集 6 个样品，记录色谱。20 个降糖成分最大表面的相对标准差小于 1.2%。结果表明该方法精度较高。样品回收试验：取同一批负样品相当于口服剂量，将其研磨成 6 瓶 50 毫升容量，准确加 1.6ml、2ml 和 2.4ml 的原液参考，加适量甲醇，超声波 (35kHz、200w) 15 次，根据该法，使用外部标识方法计算了 20 个组成部分的回收率，并计算了回收率的相对标准差。样品测定：随机抽取一批保健食品进行试验，按方法制备试验溶液，准确测量 10 μ l，按色谱进行样品分析，记录色谱如图 1 所示，实验结果显示有一批保健食品被发现非法添加降糖药物。

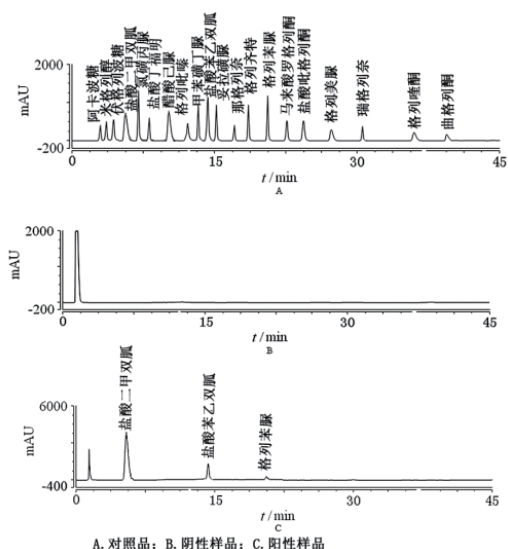


图 1 对照品、阴性供试品、阳性供试品溶液色谱图

六、讨论

数量限制和筛选方法的选择。文献和国家标准直接使用 LC-MS 作为过滤方法，但当添加量达到有效值时，它远远超过液体质量检测限值。液相色谱是一种传统的实验室仪器，经过初始液相筛选后，通过质谱法得到证实，以避免质谱污染和大量添加 sirop 引起的多层稀释。但是，为了达到实际数量而增加的水平可以用传统液相色谱来量化。因此，液体紫外线探测器可以达到数量限制。但是，如果色谱受到天然药物的严重干扰，则必须使用质谱技术进行筛选确认。方法不足。该方法不涉及检测 α -葡萄糖抑制剂。主要原因是受 α -葡萄糖抑制剂影响的化合物主要是糖，它们不保存在传统的 C18 抗相色谱柱上，并且容易在溶剂高峰时被盐酸二甲基二氧甲基苯丙胺洗涤。但

经验表明，处理过程中使用的二甲基乙基含量很大，色谱峰易于识别，因此测试仍复盖盐酸。

七、对策

(一) 保持健康的生活方式

保持健康的生活方式可以延缓 2 型糖尿病的发生，2 型糖尿病的预防，主要是预防影响其发生发展的各种危险因素对于个体患者存在可控制的和不可控制的两种危险因素。不可控因素包括种族、家族史、年龄、性别、妊娠糖尿病史、多囊卵巢综合征等；可控制的危险因素包括超重/肥胖、缺乏运动、糖耐量异常、代谢综合征、饮食因素、严重创伤和感染等。1 型糖尿病主要由遗传因素所致，故我们目前预防的重点应是针对 2 型糖尿病可控制的危险因素。干预对象不仅是糖尿病高危人群（一级预防），范围还应扩展至全体人群（零级预防）。

(二) 遏制糖尿病流行，需全社会共同努力

对糖尿病的高危人群（如肥胖、糖耐量异常、血脂血压异常、糖尿病家族史等）必须进行严格的生活方式干预；就目前研究的结果，任何干预措施都不能长期甚至终生预防糖尿病的发生。干预一旦停止，糖尿病风险依然存在。因此，我们的干预就应是长期的或终生的，这也要求我们的干预措施要更经济、简单、副作用小，依从性高，以利于有效延缓糖尿病的发生。

(三) 生活有规律，坚持体育锻炼，

要让患者生活有规律，坚持体育锻炼，避免肥胖和精神过度紧张。如果无严重并发症者可适当体育活动，适当的体育活动能加强胰岛素和效应细胞的结合能力，并能减低血糖，改善糖耐量，改善心功能和呼吸功能，体育锻炼也可使心情舒畅，增强体质，饮水量也增加。

结束语

综上所述，高效液相色谱 (HPLC) 可准确的确定是否已将药物添加到样品中，以及添加了哪些药物。本文确立的高效液相色谱方法简单实用。同样的层析标准有助于查明是否将一些药物非法添加到食品、保健产品中的理想手段。但是保健品种类繁多，非法添加剂的成分不确定，制备方法不明确，给试验品的预处理和比较产品的选择带来诸多困难，需要灵活掌握试验品的预处理。

参考文献：

- [1] 胡志强. 格列美脲治疗 54 例 2 型糖尿病的临床效果观察 [J]. 黑龙江医药, 2017, 30 (4) : 801-802.
- [2] 董永成, 杜士明, 陈永顺, 等. 中成药及保健品非法添加化学成分的类型、危害及对策 [J]. 时珍国医国药, 2006, 7 (8) : 1601-1602.