

论著

包装食品中胆固醇的实验室分析及其误差的研究

何 梅¹ 满青青¹ 梁晓聪² 何学军¹ 杨月欣¹

(1. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100050;

2. 陕西省疾病预防控制中心,陕西 西安 710051)

摘 要:目的 研究我国实验室对包装食品中胆固醇检测的实验误差。方法 根据 2000 年全国包装食品消费的调查,选择 2 类(肉类、奶制品类)4 种包装食品,在全国的 7 家实验室进行 3 次胆固醇的平行样检测,胆固醇检测方法为国家标准方法。结果 所有胆固醇检测结果筛查均合格。胆固醇检测精密密度为:实验室内相对标准差 5.93 % ~ 9.10 %,实验室间 16.79 % ~ 34.72 %,室内和室间总和为 17.91 % ~ 35.27 %,平均 25.78 %。胆固醇检测的相对扩展不确定度为 35.64 % ~ 63.62 %,平均 47.73 %。结论 我国实验室对胆固醇的检测误差在 35 % 以内,95 % 不确定度在 65 % 以内。

关键词:胆固醇; 选择偏倚; 食品标签; 质量控制

Laboratory Analysis and Its Error for Cholesterol in Prepackaged Foods

HE Mei, MAN Qing-qing, LIANG Xiao-cong, HE Xue-jun, YANG Yue-xin

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100050, China)

Abstract: **Objective** To observe the experimental error of cholesterol analysis in prepackaged food from different labs of China. **Method** According to national prepackaged foods consumption survey results in 2000, 4 prepackaged foods were selected as samples and divided into meat products and dairy products. The cholesterols of samples were analyzed in parallel for three times with national standard methods in seven labs from all the country. **Results** 100 % results were up to grade by Grubbs, Cochran and Dixon screening methods. The accuracy of cholesterol analysis was expressed by RSD. The RSD of inner labs and inter labs were from 5.93 % to 9.10 % and from 16.79 % to 34.72 %. The RSD of sum of inner labs and inter labs was from 17.91 % to 35.27 %, and the RSD of average of inner labs and inter labs was 25.78 %. The relative expanded uncertainty of cholesterol detection was from 35.64 % to 63.62 % (average 47.73 %). **Conclusion** Cholesterol analysis error was less than 35 % from different labs of China, and the 95 % uncertainty of analysis was less than 65 %.

Key word: Cholesterol; Selection Bias; Food Labeling; Quality Control

胆固醇一般存在于动物性食品中,是肥胖、糖尿病、高血压等慢性病的危险因素,因此受到人们的普遍关注。包装食品中胆固醇含量的标示是标签中有关胆固醇的营养声称和健康声称的基础。标示值的制定依据主要来自于实验室检测的数据,同时政府监督部门对包装食品中胆固醇含量检查时也要根据实验室的检测数据来判断。因此有必要了解我国实验室对包装食品中胆固醇检测的能力和检测误差,以便在食品营养标签执行的技术层面上,从实验分析的角度提供科学参考数据和建议。根据我国市场上包装食品的消费调查结果,本研究选择了 4 种包装食品,在 7 个省市级的实验室进行了胆固醇的检测分析。

1 材料与方法

1.1 检测样品的选择及处理 根据 2000 年进行的全国 8 大城市包装食品消费的调查^[1],确定 2 类 4 种包装食品:肉类(午餐肉、酱牛肉、水浸鱼罐头)、奶制品类(全脂奶粉)。这些样品的胆固醇含量标示范围在 20 ~ 70 mg/100g。

按照科学的采样原则,项目组在北京的大型超市采集了以上 4 种包装食品,每种食品采集总量需 > 1 000 g。同一种样品要求品牌和批号一致,且在保质期内。

项目组在实验室将所有样品进行分发前的混匀分装处理,肉类样品在 - 18℃ 冷冻处理,然后分发给各实验室,进行胆固醇的检测。

1.2 实验室的选择 参加检测的实验室选择要求为:经过省市级以上的计量认证,在全国的地域分布均衡,实验室级别均衡。项目组最终确认了 6 个疾病预防控制中心的实验室(1 个部级、1 个省级、1 个

基金项目:达能营养中心基金(DIC2004-01);中国营养学会基金(2006 年项目)。

作者简介:何梅 女 博士生

通讯作者:杨月欣 女 研究员

直辖市、2 个省会市、1 个特区市) 以及 1 家直辖市级商业性实验室, 分别以 A~G 表示。7 个实验室的地域分布为: 东北(1 个)、中部(3 个)、南部(2 个) 和西部地区(1 个)。

1.3 分析方法 目前我国有 2 个胆固醇含量测定的国标方法: GB/T 9695.24—1990^[2] 和 GB/T 5009.128—2003^[3], 分别对肉及肉制品和食物中的胆固醇进行检测。本研究要求各实验室使用现有的国标方法检测胆固醇, 以便于实验室间分析数据的比较和统计。

每种食品要求测定 6 次, 分 3 次在不同的日期进行, 每次测定平行样, 并记录具体操作过程和实验结果。

1.4 计算公式^[4] 按照以下公式计算检测分析的精密度和不确定度。

重复性精密度
实验室内精密度

$$S_r^2 = \sum [(n_i - 1) s_i^2] / (\sum n_i - p) \quad (p: \text{实验室个数})$$

实验室间精密度

$$S_L^2 = \{ [\sum n_i \times \sum (n_i \times \bar{x}_i^2)] - [\sum (n_i \times \bar{x})]^2 / \sum n_i (p - 1) - S_r^2 \} \times [\sum n_i \times (p - 1)] / [(\sum n_i)^2 - \sum n_i^2]$$

再现性精密度

$$S_R = (S_L \pm S_r)^{1/2}$$

不确定度是反映分析测量的不正确程度, 其来源有随机误差和系统误差两方面。当重复分析测量某指标时, 随机误差即可用相对标准差 RSD (即 RSD) 表示; 而系统误差则可用测量的平均值与实际真值的偏差系数 C. B 表示。由于真值不可能得到, 本研究以所有实验室的检测结果的总平均值作为真值近似值。计算公式如下:

相对标准差 $RSD = s \times 100 \% / \bar{x}$

偏差系数 $C. B = ABS(\bar{x} - \mu) \times 100 \% / \mu$
实验室内相对标准不确定度 $R = (RSD^2 + C. B^2)^{1/2}$

综合相对标准不确定度 $R = [1/p \sum R_i^2]^{1/2}$
扩展不确定度 $U = 2 \times R$

注: i 为不同实验室; n 为检测次数; s 为检测结果的标准偏差; $\bar{x}$ 为检测结果的平均值; μ 为总体均值。

1.5 统计分析 用 Excel 软件对检测的数据进行统计分析。用均值和标准差表达分析结果。用 Grubbs 方法、Cochran 统计量以及 Dixon 统计量进行数据的异常值和实验室的筛查判断。用线性模型分析精密度与总胆固醇含量间的关系。

1.6 质量控制 实验记录要求包括检测方法的来源、详细的操作步骤、计算公式、测定结果、试剂配制、检测时间。

检测异常值的筛查 应用 Grubbs 方法, 对每个实验室的食品样品胆固醇的 6 个数据进行异常值的筛查。用 Cochran 统计量对 7 个实验室检测结果的方差进行筛查, 用 Dixon 统计量对实验室检测均值进行筛查。结果判定标准: $P < 0.01$ 为高度可疑值, 应将该检测结果从数据库中删除; $0.01 < P < 0.05$ 为可疑值, 需要核实实验室的操作过程, 以决定检测结果是否留在数据库中参与统计分析。

2 结果

2.1 检测分析方法 参加本项目的 7 个实验室均使用 GB 5009.128—2003 的国标方法进行胆固醇含量的分析, 其中 2 个实验室使用高效液相色谱法、其他 5 个实验室使用比色法。

2.2 各实验室对食品中胆固醇的测定结果 7 个实验室分别就 4 种样品的胆固醇含量进行了 3 次检测, 每次做平行样品测试。4 种食品的 6 次胆固醇分析结果见表 1。

表 1 各实验室的胆固醇分析结果 ($\bar{x} \pm s$)							mg/100 g
	A	B	C	D	E	F	G
午餐肉	47.52 $\pm$ 0.92	34.76 $\pm$ 3.00	62.81 $\pm$ 3.43	44.56 $\pm$ 1.49	36.64 $\pm$ 1.72	34.86 $\pm$ 2.47	27.61 $\pm$ 3.00
酱牛肉	54.79 $\pm$ 1.17	60.28 $\pm$ 3.00	36.15 $\pm$ 2.63	48.86 $\pm$ 3.32	67.13 $\pm$ 3.92	66.61 $\pm$ 11.00	52.58 $\pm$ 3.44
鱼罐头	21.81 $\pm$ 1.26	23.37 $\pm$ 2.00	-	47.95 $\pm$ 0.30	33.95 $\pm$ 2.36	-	44.85 $\pm$ 3.39
全脂奶粉	80.90 $\pm$ 1.98	54.71 $\pm$ 3.88	50.43 $\pm$ 2.32	67.29 $\pm$ 1.82	76.04 $\pm$ 3.08	71.43 $\pm$ 8.49	57.16 $\pm$ 2.28

注:“-”为无此项数据。

2.3 胆固醇检测的数据筛查 由于样品保存不当, 实验室 D 和 F 没有检测鱼罐头的胆固醇含量。其他 3 种食品均为 7 家实验室检测。应用 Grubbs 方法, 对 7 个实验室的各食品胆固醇检测的 6 个数据

进行异常值的筛查。用 Cochran 统计量和 Dixon 统计量, 对各实验室的胆固醇检测进行筛查。所有实验室的数据均通过了筛查。

2.4 食品样品中胆固醇检测的精密度 重复性精

密度为当重复测定某个指标时,各测量结果间的符合程度。当数据为正态分布时,其标准差与精密度呈负相关。用 1.4 中重复性精密度的计算公式,分析 4 种包装食品的实验室内和实验室间的重复性精密度 S_r 和 S_L ,以及总的再现性精密度 S_R ,并除以均值计算相应的相对标准差 RSD 。各食品总胆固醇

含量的均值为 2.2 中筛查后所有保留下来的实验室数据总的平均水平。从表 2 结果看,4 种包装食品的室内相对标准差为 5.93 % ~ 9.10 %,室间相对标准差为 16.79 % ~ 34.72 %,实验室总的相对标准差为 17.91 % ~ 35.27 %,平均 25.78 %。

表 2 各样品中总胆固醇的实验室内和实验室间的质量控制

	$\bar{x}$ (mg/100 g)	S_r (mg/100 g)	S_L (mg/100 g)	S_R (mg/100 g)	RSD_r (%)	RSD_L (%)	RSD_R (%)
午餐肉	41.25	2.446	11.542	11.798	5.93	27.98	28.60
酱牛肉	55.20	5.024	10.670	11.793	9.10	19.33	21.36
鱼罐头	34.38	2.134	11.938	12.127	6.21	34.72	35.27
全脂奶粉	66.17	4.122	11.111	11.851	6.23	16.79	17.91
平均	-	-	-	-	6.87 ±1.49	24.71 ±8.22	25.78 ±7.73

注:“-”为无此项数据。

2.5 食品样品中胆固醇检测的不确定度 按照 1.4 中的公式计算 4 种包装食品总胆固醇的检测相对标准不确定度和相对扩展不确定度(见表 3)。由于检测数据一般服从正态分布,所以“均值 ±2 标准不确定度”将覆盖 95 % 的检测结果。表 3 中各食品的 95 % 相对扩展不确定度为 35.64 % ~ 63.62 %,平均 47.73 %。

表 3 4 个包装食品的总胆固醇检测的
相对不确定度结果

	胆固醇平均含量(mg/100 g)	相对扩展不确定度(%)
午餐肉	41.25	53.68
酱牛肉	55.20	37.98
鱼罐头	34.38	63.62
全脂奶粉	66.17	35.64
平均	-	47.73 ±13.28

注:“-”为无此项数据。

3 讨论

目前我国居民的慢性病发病率正逐年上升,标签的胆固醇标示将为消费者控制胆固醇的摄入提供很好的工具。香港的《营养标签规划》(讨论稿)^[7]、以及新加坡、美国和加拿大的营养标签法规标准中均要求强制标示胆固醇的含量,我国的《食品营养标签管理办法》(征求意见稿)中也强调了胆固醇标示的重要性。

营养标签中对于胆固醇标示值允许误差的规定在各国有一定的差异,主要与各国的实验室检测误差以及食品原料的变异有关。美国和加拿大^[5,6]的营养标签法规标准,规定其含量应 ≤120 % 标示值。我国的标签及卫生相关标准中,没有针对胆固醇的

相应要求。本研究即是从胆固醇的实验分析角度,为我国食品胆固醇允许误差的制定提供基础数据。

本研究表明,实验室对胆固醇分析的室内误差平均为 6.87 %,与 GB/T 5009.128—2003 检测方法中要求的检测结果误差 < 10 % 相符合。室间分析误差平均为 24.71 %,说明我国各实验室间的检测水平差异大,致使实验室间检测胆固醇的 95 % 不确定度达到 47.73 %。因此,各实验室需要需进一步规范检测方法和步骤,提高检测水平,以降低分析误差。同时,在规定营养标签中胆固醇的允许误差时,应考虑我国实验室间的分析误差范围,提高营养标签法规标准的可操作性。

参考文献

[1] 冯悦红,杨月欣,石磊,等.北京市场常见包装食品营养成分标识的调查[J],中国卫生监督杂志,2002,9(6):332-335.
[2] GB/T 9695.24—1990.肉与肉制品 胆固醇含量测定[S].
[3] GB/T 5009.128—2003.食品中胆固醇的测定[S].
[4] GB/T 6379—2004.测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[S].
[5] Canadian Food Inspection Agency. Nutrition Labelling Compliance Test. Nutrition Labelling, Nutrient Content Claims and Health Claims: CFIA Compliance Test to Assess the Accuracy of Nutrient Values[S]. 2003, Canada.
[6] BENDER MARY M, RADER JEANNE I, MCCLURE FOSTER D. Guidance for Industry, FDA Nutrition Labeling Manual-A Guide for Developing and Using Data Bases[Z]. 1998 Edition. Office of Nutritional Products, Labeling and Dietary Supplements. and Office of Scientific Analysis and Support. 1998, USA.
[7] Way Forward for the Labelling Scheme on Nutrition Information[J]. Food Safety and Environmental Hygiene, 2005, CB(2) 1230/04-05 (05):4-5.

[收稿日期:2007-09-08]