

葡萄酒能力验证项目的实施与研究

黄明星

北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司 北京 100081

摘要: **目的:** 通过开展葡萄酒系列能力验证计划, 对国内检测实验室的葡萄酒中防腐剂、铁和铜、总糖和干浸出物、总二氧化硫的测定能力进行分析和评价。**方法:** 从结果评价对葡萄酒能力验证计划的关键技术进行了研究。**结果:** 制作的葡萄酒样品均匀性和稳定性检验结果符合要求, 满足实验室测定要求。**结论:** 制备了四批次不同的葡萄酒能力验证样品, 能力验证项目采用了算法A、中位值法、平均值法计算Z比分值、单一方法判定评价能力验证参加者的结果, 为能力验证的结果评价提供了一定的借鉴和参考价值。

关键词: 能力验证; 葡萄酒; 结果评价; Z比分值

Implementation and research of wine competency verification project

Mingxing Huang

Beijing Zhongshi Guojin international laboratory capability verification research Co., Ltd. Beijing 100081

Abstract: **Objective:** to analyze and evaluate the determination ability of preservatives, iron and copper, total sugar and dry extract, and total sulfur dioxide in wine from domestic testing laboratories by carrying out the wine series ability verification plan. **Methods:** the key technologies of wine capability verification plan were studied from the result evaluation. **Results:** the homogeneity and stability test results of the prepared wine samples met the requirements and met the laboratory determination requirements. **Conclusion:** four different batches of wine ability verification samples were prepared. Algorithm A, median value method, and average value method were used to calculate the Z ratio score, and a single method was used to judge the results of the participants in the ability verification, which provided a certain reference and reference value for the result evaluation of the ability verification.

Keywords: ability verification, wine, result evaluation, Z ratio score

引言:

葡萄酒使人健康长寿、免疫力增强, 葡萄酒文化更是现代人生活、交际中的重要组成部分。随着世界贸易的日趋全球化、统一化, 国人也开始喜欢葡萄酒文化。为了保障葡萄酒的饮用安全, 国家标准GB 15037-2006《葡萄酒》^[1]中对葡萄酒中允许添加的食品防腐剂最大允许使用量给出了明确规定。贮藏酒的过程中, 由于受

到各种因素的影响, 会产生浑浊或沉淀, 其中铁、铜等金属离子超量是葡萄酒发生化学浑浊的主要因素^[2]。总糖和干浸出物指标的高低与葡萄酒原料及酒的生产工艺、储藏方式等有密切的关系。总糖在很大程度上影响着葡萄酒的甜味感, 干浸出物更是决定了葡萄酒的主体骨架^[3]。SO₂通常作为保护剂添加到葡萄酒中, 有杀死葡萄皮表面的杂菌; SO₂又是一种抗氧化剂, 在保护酒液的天然水果特性的同时防止酒液老化^[4]。

通讯作者简介: 黄明星, 男, 汉族, 1992.8出生于江西, 毕业于北京科技大学, 硕士研究生, 职称: 工程师, 就职于北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司, 职务: 项目协调者, 主要从事: 能力验证, 邮箱: hmxing@analysis.org.cn。

能力验证是指利用实验室间比对, 按照预先制定的准则评价参加者的能力^[5]。通过组织葡萄酒类能力验证项目了解各相关实验室对葡萄酒中防腐剂、铁和铜、总糖和干浸出物、总二氧化硫的测定能力, 为实验室认证认可管理部门对该领域的实验室监管, 帮助实验室发现日常检

测存在的问题, 提高实验室的测试水平提供依据。

1、方案设计

1.1 样品设计

一共设计了四批次不同的葡萄酒能力验证样品, 样品A检测葡萄酒中防腐剂山梨酸和苯甲酸的含量, 样品B检测葡萄酒中防腐剂山梨酸和苯甲酸、铁和铜的含量, 样品C检测葡萄酒中总糖和干浸出物的含量, 样品D检测葡萄酒中总二氧化硫的含量。

1.2 样品的均匀性和稳定性检验

每种样品随机选择10瓶样品进行均匀性检验。对待测项目分别用相应的标准方法进行测试, 每瓶样品在重复性条件下测试2次, 采用单因子方差分析法对检验结果进行统计处理, 选取显著性水平为5%。统计量与临界值 $F_{0.05}(9, 10)$ 比较, F 值小于等于临界值的表明样品均匀性良好。

为了考察样品的稳定性, 随机抽取6瓶样品进行稳定性检验。实验室、检验方法、检测人员、仪器等都与均匀性检验一致。按照CNAS-GL003: 2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》的规定, 采用 t 检验法或 0.3σ 准则评定样品的稳定性。

1.3 检测方法

本次葡萄酒系列能力验证计划, 不限方法, 实验室可采用对外提供正式报告所采用的方法检测样品中的待测物含量。

1.4 统计评价方法

本次葡萄酒系列能力验证计划统计分析根据实验室参加数量和实验室测试结果离散程度, 分别采用了算法A、中位值法、平均值法计算 Z 比分值、单一方法判定评价参加实验室的结果。

2、结果与分析

2.1 样品的均匀性和稳定性分析

每种样品各随机选择10个样品进行均匀性检验。四种样品的统计量 F 均小于临界值($F_{0.05}(9, 10)=3.02$), 样品均匀性良好。每种样品各随机选择6个样品进行稳定性检验, 四种样品的稳定性都符合能力验证的要求。

2.2 结果与讨论

本次葡萄酒系列能力验证计划一共开展了五轮次的能力验证项目, 参考CNAS-GL002: 2018《能力验证结果的统计处理和评价指南》的规定, 采用了不同方法评价参加实验室的结果。

PT-1和PT-2采用以Grubbs检验剔除参加者测定结果异常值后的平均值作为指定值, 标准偏差作为能力评

定标准差, 计算各实验室结果的 Z 比分数, 结果如表1所示。其中PT-1中的铁和铜、PT-2中的总二氧化硫的变异系数均小于10%, 说明实验室检测结果的分散程度较低。因此当能力验证参加者数量在12家次以上时, 采用平均值法判定实验室结果具有一定的合理性。

表1 采用平均值法判定实验室数据结果分析

PT代码	项目	平均值	标准偏差	变异系数	参加实验室家数	满意率
PT-1	铁 (mg/L)	9.69	0.73	7.5%	12	100%
	铜 (mg/L)	1.02	0.056	5.5%	13	100%
PT-2	总SO ₂ (mg/L)	349	32	9.2%	12	100%

PT-3和PT-4采用稳健统计方法对能力验证结果进行统计。PT-3采用以稳健统计的中位值作为指定值, 标准化四分位距(NIQR)为能力评定标准差, 计算各实验室结果的 Z 比分数。PT-4采用以稳健平均值(算法A)作为指定值, 稳健标准差作为能力评定标准差, 计算各实验室结果的 Z 比分数。其统计量和实验室结果分析见表2所示。PT-3、PT-4的山梨酸和苯甲酸的变异系数均小于10%, 说明能力验证项目可根据实验室数量采用不同的稳健统计方法判定实验室结果。

表2 采用稳健统计法判定实验室数据结果分析

PT代码	项目	山梨酸	苯甲酸
PT-3	中位值 (g/kg)	0.189	0.0521
	标准化IQR (g/kg)	0.009	0.0033
	变异系数	4.8%	6.3%
	参加实验室数	16	16
	满意率	75.0%	81.3%
PT-4	稳健平均值 (g/kg)	0.203	0.119
	稳健标准差 (g/kg)	0.013	0.0059
	稳健CV	6.4%	5.0%
	参加实验室数	29	28
	满意率	89.7%	85.7%

能力验证项目PT-5采用以单一方法判定原则评定实验室结果, 实验室测定结果与参考值之差 $|\bar{Y} - \mu_0|$ 不大于临界值 CD , 则测试结果符合相应测试标准要求, 判定实验室结果为满意结果, 否则为不满意结果。临界值的计算公式如下所示:

$$CD = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{1}{2}r^2} \quad (1)$$

式(1)中: r 为重复性限, 相关标准规定精密度(2%); R 为再现性限, R 参考AOAC和ISO食品标准中 R/r 的关系, 取 $R=2.3*r$; 指定值: 以权威实验室定值作为指定值。PT-5的实验室结果分析见表3所示。

表3 采用单一方法判定实验室数据的结果分析

样品名称	测试项目	指定值 μ_0 (g/L)	精密度 (g/L)			正确度 (g/L)		判定依据标准	评价结论
			$ Y_1 - Y_2 $	r	R	$ \bar{Y} - \mu_0 $	CD		
葡萄酒	干浸出物	21.0	/	0.42	0.97	/	0.7	GB/T 15038-2006	/
	总糖	3.5	/	0.07	0.17	/	0.2	GB/T 15038-2006	/

3、结论

本次葡萄酒系列能力验证计划一共开展了五轮次的能力验证项目，对葡萄酒中防腐剂山梨酸和苯甲酸、铁和铜、总糖和干浸出物、总二氧化硫的测定能力进行分析和评价。能力验证结果评价采用了算法A、中位值法、平均值法计算Z比分值、单一方法判定四种不同方法。本次葡萄酒系列能力验证计划为食品领域能力验证的结果评价提供了一定的借鉴和参考价值。

参考文献：

- [1]GB 15037-2006葡萄酒[S]
- [2]孙东方.金属元素对葡萄酒稳定性的影响[J].酿酒科技, 2005(04): 75-77.
- [3]江龙发.干红葡萄酒中总糖快速测定技术研究[D].南昌:南昌大学, 2015.
- [4]胡名志.论述葡萄酒中的二氧化硫[J].酿酒, 2016, 43(03): 29-31.
- [5]GB/T 27043-2012合格评定能力验证的通用要求[S]