

葡萄酒中铜、铁含量检测的能力验证研究

张文皓^{1*}, 张 帅¹, 李宗芮¹, 王汉卿², 王境堂¹, 吕 宁¹

(1. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266002; 2. 中国海洋大学, 青岛 266003)

摘 要: **目的** 通过能力验证计划, 对国内检测实验室的葡萄酒中铜、铁含量检测能力进行分析和评价。**方法** 能力验证计划中使用的被测样品采用被重金属污染的红葡萄酒, 通过单因子方差分析法和 *t* 检验法分别对其进行均匀性测试和稳定性测试。将各参加实验室提交的结果进行稳健统计, 计算中位值作为测试样品重金属含量的指定值, 标准化四分位间距作为此次能力验证的标准差。采用 *Z* 比分数评定各参加实验室的测试结果。**结果** 共有 24 家实验室在规定时间内报送铜含量有效检测结果, 其中 22 家实验室结果满意, 2 家实验室结果不满意。共有 20 家实验室在规定时间内报送有铁含量有效检测结果, 20 家实验室结果均满意。**结论** 能力验证的统计结果表明, 国内检测实验室的葡萄酒中铜、铁的检测能力总体较好。

关键词: 能力验证; 稳健统计; 葡萄酒; 铜; 铁

Proficiency testing of detection of Cu and Fe in wine

ZHANG Wen-Hao^{1*}, ZHANG Shuai¹, LI Zong-Rui¹, WANG Han-Qing², WANG Jing-Tang¹, LV Ning¹

(1. Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China;
2. Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate the capacity of domestic laboratories for determination of Cu and Fe in wine by proficiency testing program. **Methods** Sample used in the proficiency testing program was heavy metals contaminated red wine. The homogeneity and stability of the sample were tested by single factor variance analysis and *t* test. The results provided by participant laboratories were analyzed by robust statistics. The median value of the results from participating laboratories was recognized as the reference value of heavy metal concentration of the tested sample, and the interquartile range was the standard deviation. The test results of each participating laboratory were assessed by the *Z*-score. **Results** Twenty four laboratories delivered valid results of Cu on time with 22 satisfied results and 2 unsatisfied results. Similarly, 20 laboratories delivered valid results of Fe on time and all results were satisfactory. **Conclusion** The capacity of domestic laboratories for determination of Cu and Fe in wine is good according to the statistics results of the proficiency testing program.

KEY WORDS: proficiency testing; robust statistic; wine; Cu; Fe

1 引言

准确测定葡萄酒中重金属含量, 对监控葡萄酒的安全卫生、保障人民身体健康尤为重要。

铁属于葡萄酒中的微量成分^[1]。葡萄果本身的铁是很少量的, 正常工艺加工的葡萄酒铁含量大约 2~5 mg/L, 其含量的高低主要取决于葡萄的品种以及生态环境等因素^[2-4]。而造成葡萄酒铁含量高的主要原因是外界污染, 即在

*通讯作者: 张文皓, 工程师, 主要研究方向为重金属及食品添加剂与非法添加物的检测。E-mail: zhangwenhao0912@126.com

*Corresponding author: ZHANG Wen-Hao, Engineer, Technical Center of Shandong Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, No.70, Qutangxia Road, Shinan District, Qingdao 266002, China. E-mail: zhangwenhao0912@126.com

酿酒过程中接触了含铁物质。铁是一种催化剂,能加速葡萄酒的氧化和衰败过程,使酒的稳定性下降,产生浑浊、沉淀现象,是造成葡萄酒变质的重要因素^[5,6]。因此,控制葡萄酒中的铁含量是必须措施。我国的葡萄酒标准规定,白葡萄酒、加香葡萄酒铁含量应 10 mg/L,红葡萄酒、桃红葡萄酒的铁含量应 8 mg/L^[7]。

铜作为一种微量元素,正常情况下对人体是有益的,但过量摄入可能引发铜中毒,导致神经损伤。葡萄酒中铜超标会影响酒的稳定性,加快葡萄酒氧化,使之产生混浊沉淀^[8-10]。

能力验证(proficiency testing)是利用实验室间的比对确定实验室的校准/检测能力或检查机构的检测能力。能力验证样品的均一性和稳定性在能力验证计划的实施中至关重要,是确保能力验证计划处于可控的前提,结果的统计分析和能力评价是运作能力验证计划的核心。因此,围绕能力验证计划内容,在经过前期制备和评价的基础上,通过可靠样品的分发和检测,评估各参加实验室对葡萄酒中铜、铁的实际检测水平,评价其出具数据的可靠性。相关结果可作为管理部门、评价机构判定实验室能力的依据参考,同时,作为实验室内部质量控制的有效补充。

2 材料与方法

2.1 能力验证产品

本次能力验证计划购买市售葡萄酒,其中 1 份为正常测试样,另 1 份为干扰测试样。将 2 份葡萄酒添加不同浓度的铜、铁标准溶液,每份样品分装至 80 个洁净的带盖塑料瓶中密封,每瓶样品约 100 克,加贴标识和编号,常温下分开保存。

从均匀的样品中随机抽取 10 份样品做均匀性试验,经均匀性检验无显著性差异后,作为本次能力验证的样品。

2.2 均匀性检验

从分装的葡萄酒样品中随机抽取 10 份样品,每个样品在重复条件下测试 2 次,测定葡萄酒中铜、铁的含量,测试方法选择电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法^[11-13]。采用单因子方差分析法对样品进行均匀性检验^[14]。

2.3 稳定性检验

按照 CNAS-GL03《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》^[14]的要求,随机抽取 6 个葡萄酒样品,每个样品独立测试 1 次,检测项目为铜、铁。对照数据均采用均匀性试验的第 1 组结果。

2.4 样品发送

评价合格的 2 瓶样品采用防震、防潮的气泡膜包装,快递至参加的实验室,每个参加实验室发放 2 份样品,其中 1 份为测试样,另 1 份为干扰样品,统计时只统计测试样

的结果。随样同时发放作业指导书、样品确认函、结果报告单等文件。若验证样品在运输过程中发生丢失或损坏时,将补发新的样品。

2.5 检测方法

考虑到各参加实验室所用的设备和采用方法的差异,本次能力验证将不统一规定测试方法,各参加实验室可采用日常检测的方法进行测试。

3 结果与分析

3.1 能力验证样品的均匀性和稳定性

3.1.1 均匀性分析

从分装的葡萄酒样品中随机抽取 10 份样品,每个样品在重复条件下测试 2 次,测定结果及单因素方差分析分别见表 1、表 2。

表 1 均匀性检验结果
Table 1 Results of homogeneity testing

样品号(i)	测试项目(j)	铜(mg/kg)		铁(mg/kg)	
		第 1 次	第 2 次	第 1 次	第 2 次
24		0.914	0.950	5.87	5.80
9		0.923	0.934	5.80	5.91
6		0.940	0.930	5.74	5.74
36		0.895	0.923	5.99	5.73
66		0.944	0.920	5.92	5.93
11		0.955	0.927	5.70	5.75
68		0.919	0.906	5.97	5.97
70		0.911	0.909	5.78	5.86
64		0.904	0.959	5.93	5.89
72		0.968	0.954	5.85	5.79
总平均值		0.9293		5.846	

表 2 单因子方差分析
Table 2 One-way ANOVA

元素	方差来源	自由度	均方	F
铜	样品间	9	5.02 E-04	1.42
	样品内	10	3.53 E-04	
铁	样品间	9	0.0118	2.40
	样品内	10	0.00494	

注: F 临界值 $F_{0.05}(9,10)=3.02$ 。计算所得 $F(\text{Cu})=1.42$, $F(\text{Fe})=2.40$, 均小于 F 临界值,这表明 0.05 显著性水平,样品中的重金属元素铜和铁的分布是均匀的。

3.1.2 稳定性分析

按照 CNAS-GL03《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》^[14]的要求,随机抽取 6 个葡萄酒样品,每个样品独立测试 1 次,检测项目为铜、铁。对照数据均采用均匀性试验的第 1 组结果。检测结果见表 3。

表 3 稳定性检验
Table 3 Results of stability testing

样品号(i)	铜(mg/kg)		铁(mg/kg)	
	对照	本次	对照	本次
1	0.914	0.924	5.87	5.90
2	0.923	0.970	5.80	5.67
3	0.940	0.904	5.74	5.93
4	0.895	0.933	5.99	5.72
5	0.944	0.918	5.92	5.84
6	0.955	0.895	5.70	5.78
7	0.919	\	5.97	\
8	0.911	\	5.78	\
9	0.904	\	5.93	\
10	0.968	\	5.85	\
<i>t</i> 值	0.246		0.955	

样品稳定性检查时间: 2015 年 10 月 19 日。查表 *t* 临界值 $t_{0.05(14)}=2.145$, 计算的 $t_{(Cu)}=0.246$, $t_{(Fe)}=0.955$ 。*t* 检验的值均小于临界值, 结果无显著性差别, 因此认为样品是稳定的。

3.2 能力验证的统计结果

3.2.1 统计方法

对参加者的检测结果,按下式计算 *Z* 值^[15]:

$$Z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

式中: *x*-参加者检测结果;

X-指定值;

$\hat{\sigma}$ -能力评定标准差。

本计划以下列准则评价参加者的结果,即:

|*Z*| ≤ 2 表明“满意”,无需采取进一步措施;

2 < |*Z*| < 3 表明“有问题”结果,产生警戒信号; |*Z*| ≥ 3 表明“不满意”,产生措施信号。

3.2.2 统计数据

检测结果的统计数据的汇总情况见表 4。

3.3 结果分析

3.3.1 参加实验室分布情况

按照测试项目统计:参加铜含量检测的实验室有 24 个,参加铁含量检测的实验室有 20 个。

表 4 检测结果统计处理汇总表
Table 4 Summary of participants statistical results

	铜	铁
结果数	24	20
Q1(mg/kg)	0.9035	5.850
Q3(mg/kg)	0.9725	6.428
中位值(mg/kg)	0.9545	6.132
四分位间距	0.06900	0.5775
NIQR(mg/kg)	0.05115	0.4281
稳健 CV(%)	5.36	6.98
最小值(mg/kg)	0.772	5.61
最大值(mg/kg)	1.05	6.67
极差(mg/kg)	0.278	1.06

3.3.2 *Z* 值结果

本计划采用稳健(Robust)统计技术确定指定值和能力评定标准差,即采用稳健统计的中位值作为指定值,标准化四分位距(NIQR)作为能力评定标准差。

本计划涉及的统计量有结果数、中位值、NIQR、稳健变异系数(稳健 CV)、最小值、最大值和极差等。有关统计量的意义及相关计算方法参见 CNAS-GL02《能力验证结果的统计处理和评价指南》^[15]。

3.3.3 技术分析和建议

本次能力验证 24 个实验室在规定时间内报送检测结果,各实验室报送铜、铁元素检测结果详细情况如下:

铜共有 24 家实验室在规定时间内报送有效检测结果,其中 22 家实验室结果满意,2 家实验室结果不满意,12 家实验室采用国标 GB/T5009.13-2003,7 家实验室采用国标 GB/T15038-2006,2 家采用行业标准 SN/T 2208-2008,3 家实验室采用其它相关标准;11 家实验室采用微波消解方法消解样品,5 家实验室采用湿法消解方法消解样品,8 家实验室采用其他方法消解样品;19 家实验室采用原子吸收光谱法进行检测,5 家实验室采用其他方法检测。

铁共有 20 家实验室在规定时间内报送有效检测结果,20 家实验室结果均满意;10 家实验室采用国标 GB/T 15038-2006,6 家实验室采用 GB/T5009.90-2003,4 家实验室采用其它相关标准;7 家实验室采用微波消解方法消解样品,8 家实验室采用硝酸稀释的方式处理样品,5 家实验室采用其他方法消解样品;16 家实验室采用原子吸收光谱法进行检测,4 家实验室采用其他方法检测。

4 结论

本次能力验证计划中,大部分参加实验室(22 家)提交的测定结果较好,表现出较高的检测水平,检测能力评价为满意。少数参加实验室(2 家)提交的检测结果不够理想,

偏离中位值。其中, 铜的结果满意率为 83.3%, 铁的满意率为 100%。结果显示, 参加能力验证的绝大多数实验室可以准确检测葡萄酒中的铜、铁, 实验室所选择的前处理方式及标准方法对检测结果的准确性无明显影响, 目前的检测方法可以满足葡萄酒中铜、铁的准确测定, 能够为国家的监督执法提供强有力的技术支持。

参考文献

- [1] 黄作明, 黄珣. 微量元素与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 2010, 27(6): 58-62.
Huang ZM, Huang X. Trace elements and human health [J]. Stud Trace Elem Health, 2010, 27(6): 58-62
- [2] 李记明, 姜忠军, 段辉, 等. 葡萄酒中主要矿质元素的研究[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2004, (05): 7-10.
Li JM, Jiang ZJ, Duan H, *et al.* Study on the main mineral element in wine [J]. Sino-Overseas Grap Wine, 2004, (05): 7-10.
- [3] 张云峰, 李艳, 严斌, 等. 葡萄园土壤中四种金属元素的测定及其对葡萄和葡萄酒的影响[J]. 食品科学, 2010, (31): 374-379.
Zhang YF, Li Y, Yan B, *et al.* Determination of four metal elements in vineyard soil and effect on grape and grape wine [J]. Food Sci, 2010, (31): 374-379.
- [4] 连晓文, 杨秀环, 梁旭霞. 电感耦合等离子体质谱法测定葡萄酒中微量元素[J]. 理化检验-化学分册, 2008, (44): 1108-1110.
Lian XW, Yang XH, Liang XX. Determination of trace elements in grape wine by ICP-MS [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2008, (44): 1108-1110.
- [5] 徐洁昕. 谈葡萄酒沉淀与质量[J]. 酿酒科技, 2001, (1): 76-78.
Xu JX. Discussion on the precipitate and quality of wine [J]. Liquor-making Sci Technol, 2001, (1): 76-78.
- [6] 李丽, 郭金英, 宋立霞, 等. 原子吸收光谱法测定葡萄酒中金属元素[J]. 酿酒科技, 2009, (2): 105-109.
Li L, Guo JY, Song LX, *et al.* Measurement of metal elements in grape wine by atomic absorption spectrophotometry [J]. Liquor-making Sci Technol, 2009, (2): 105-109.
- [7] GB 15037-2006 葡萄酒[S].
GB 15037-2006 Wines [S].
- [8] 吴馥平, 黎松强. 人体健康与化学元素[J]. 广东化工, 2005, (4): 33-35.
WU FP, LI SQ. Health of human body and chemical elements [J]. Guangdong Chem Ind, 2005, (4): 33-35.
- [9] 吴定, 路桂红. 铜与人体健康[J]. 中国食物与营养, 2003, (02): 23-24.
Wu D, Lu GH. Copper and human health [J]. Food Nutr Chin, 2003, (02): 23-24.
- [10] 孙东方. 金属元素对葡萄酒稳定性的影响[J]. 酿酒科技, 2005, (4): 75-77.
Sun DF. Effect of metallic elements on the stability of grape wine [J]. Liquor-making Sci Technol, 2005, (4): 75-77.
- [11] 李宗芮, 江志刚, 王境堂, 等. ICP-MS 法测定进出口葡萄酒中 25 种化学元素[J]. 食品研究与开发, 2013, (34): 84-86.
Li ZR, Jiang ZG, wang JT, *et al.* Study on the determination of 25 chemical element in import and export of grape wine by ICP-MS [J]. Food Res Dev, 2013, (34): 84-86.
- [12] 连晓文, 杨秀环, 梁旭霞. ICP-MS 法快速测定葡萄酒中 11 种微量元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, (15): 925-927.
Lian XW, Yang XH, Liang XX. Rapid determination of 11 trace elements in wines by ICP-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2005, (15): 925-927.
- [13] 夏拥军, 张慧, 舒永兰, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定进口葡萄酒中 18 种元素[J]. 食品与发酵科技, 2015, (51): 87-90.
Xia YJ, Zhang H, Shu YL, *et al.* Determination method of 18 metals in wine by ICP-MAS [J]. Food Ferment Technol, 2015, (51): 87-90.
- [14] CNAS-GL03:2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[Z].
CNAS-GL03:2006 Guidance on evaluating the homogeneity and stability of samples used for proficiency testing [Z].
- [15] CNAS GL02:2014 能力验证结果的统计处理和评价指南 [Z].
CNAS GL02:2014 Guidance on statistic treatment of proficiency testing results and performance evaluation [Z].

(责任编辑: 金延秋)

作者简介



张文皓, 工程师, 主要研究方向为重金属及食品添加剂与非法添加物的检测。
E-mail: zhangwenhao0912@126.com