

研究报告

关于浓香型白酒己酸乙酯检测能力验证活动的分析

何开蓉,程铁轅,张莹,夏于林,凌跃

(四川出入境检验检疫局四川酒类检测实验室,四川 宜宾 644000)

摘要: 为了解国内实验室己酸乙酯检测能力,国家认监委组织了2010年己酸乙酯检测能力验证活动,大多数实验室取得了满意结果。在本次己酸乙酯检测能力验证中发现:当添加内标物与待测物峰面积相差较大时,会增大检测误差,易造成检测结果离群。本次能力验证中,根据样品中己酸乙酯含量调整内标物添加量的2家实验室获得了满意结果。采用外标法的4家实验室同样取得了满意结果。

关键词: 己酸乙酯;能力验证;检测;统计;食品安全

中图分类号: TS262.31; TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2011)06-0520-04

Analysis on the activity of proficiency testing for the determination of ethyl caproate in aroma liquor

He Kairong, Cheng Tiejuan, Zhang Ying, Xia Yulin, Ling Yue

(Sichuan Liquor Testing Laboratory of Sichuan Exit Inspection and Quarantine, Sichuan Yinbin 644000, China)

Abstract: In order to understand the capability of laboratories in detecting ethyl caproate in liquor, a proficiency testing was organized in 2010; most of laboratories have got satisfactory results. It was found in this proficiency testing that the detection error would be increased if the peak area of ethyl caproate of internal standard was different from that of the tested specimen. Two laboratories have acquired desirable results by adding an internal standard according to the practical situation. Another four laboratories using an external standard could also meet the requirements of this proficiency testing.

Key words: Ethyl caproate; proficiency testing; test; statistics; food safety

己酸乙酯是浓香型白酒主体香成分,是目前研究最多的浓香型白酒发酵产物^[1-4]之一,是酒类生产企业重要的常规检验指标,同时,国标中对成品浓香型白酒中己酸乙酯含量有明确规定。目前,国内浓香型白酒生产企业分布广泛,是市场上消费量最大的香型白酒。为了解国内实验机构己酸乙酯检测能力,国家认证认可监督管理委员会组织了2010年己酸乙酯检测能力验证活动。指定四川出入境检验检疫局四川酒类检测实验室具体协调,31个省、市、自治区共103家实验室参加了本次能力验证。

1 样品制备与统计方法

1.1 样品制备

测试样品采用川南某酒厂固态发酵浓香型白

酒,对于检验各实验室检测能力而言,可以更加贴近实际。将原酒加浆降度至3种水平酒精度,命名为A样、B样、C样,充分混匀后密封,现场灌装样品。在企业包装车间内,将样品灌装于容积为250ml PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)瓶中,灌装量约为每瓶240ml,采用蜡封技术密封。

1.2 样品均匀性检验和稳定性检验

按能力验证要求,对制备样品进行均匀性检验(结果见表1)和稳定性检验(结果见表2~4)。

均匀性检验:每个浓度水平样品随机抽取10个样本,每个样本以随机次序在重复条件下测试2次,依据CNAS—GL03:2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》,测试结果经单因子方差分析, F 值均小于 $F_{0.05(9,10)}$,即本次能力验证项目测试样品均匀性检验合格。

稳定性检验贯穿整个能力验证过程。在样品发放前、能力验证实施过程中及补测样品发放前后均进行了稳定性测试。每个浓度水平样品随机抽取6个样本,检测人员、设备、实验条件与均匀性检

收稿日期:2011-05-21

基金项目:国家认监委2010年能力验证计划(CNCA-2010-A10)

作者简介:何开蓉,女,工程师,研究方向为食品安全卫生

通信作者:程铁轅,男,硕士,研究方向为食品安全卫生 E-mail: chengtiejuan@hotmail.com

表1 样品己酸乙酯均匀性检验数据

Table 1 The homogeneity of ethyl caproate in specimens (g/L)

A 样品编号	测定次数 1	测定次数 2	B 样品编号	测定次数 1	测定次数 2	C 样品编号	测定次数 1	测定次数 2
1	1.69	1.68	1	1.39	1.40	1	1.18	1.16
2	1.70	1.70	2	1.42	1.40	2	1.19	1.15
3	1.72	1.74	3	1.41	1.39	3	1.18	1.16
4	1.70	1.73	4	1.42	1.41	4	1.20	1.16
5	1.70	1.66	5	1.40	1.37	5	1.16	1.14
6	1.67	1.69	6	1.39	1.40	6	1.17	1.16
7	1.69	1.71	7	1.37	1.40	7	1.14	1.16
8	1.67	1.71	8	1.40	1.41	8	1.15	1.14
9	1.69	1.69	9	1.42	1.44	9	1.14	1.16
10	1.70	1.69	10	1.39	1.41	10	1.14	1.16
两次测定总平均值	1.70		两次测定总平均值	1.40		两次测定总平均值	1.16	
F	1.820		F	2.000		F	1.034	

注:查 F 界值表 $F_{0.05(9,10)} = 3.02$; A、B、C 3 种样品己酸乙酯均匀性检验统计量 F 值均小于临界值 $F_{0.05(9,10)} = 3.02$,显示 A、B、C 3 种样品己酸乙酯均匀性检验满足能力验证要求。

表2 A 样品己酸乙酯稳定性检验数据

Table 2 The stability of ethyl caproate in specimen A (g/L)

样品编号	6月10日测		7月13日测		8月19日测		9月27日测	
	定次数 1	定次数 2						
1	1.69	1.68	1.69	1.68	1.67	1.69	1.69	1.70
2	1.70	1.70	1.70	1.72	1.70	1.69	1.69	1.69
3	1.72	1.74	1.72	1.70	1.70	1.72	1.70	1.70
4	1.70	1.73	1.68	1.73	1.68	1.73	1.70	1.69
5	1.70	1.66	1.69	1.66	1.68	1.66	1.69	1.68
6	1.67	1.69	1.67	1.69	1.69	1.67	1.71	1.69
7	1.69	1.71	-	-	-	-	-	-
8	1.67	1.71	-	-	-	-	-	-
9	1.69	1.69	-	-	-	-	-	-
10	1.70	1.69	-	-	-	-	-	-
平均值 X	1.70		1.69		1.69		1.69	
n	20		12		12		12	
s	0.0195		0.021		0.0204		0.0079	
t 值	-		1.361		1.377		1.682	

注: $t = \frac{|\bar{x}_2 - \bar{x}_1|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}$, 因 $t < t_{0.05(30)} = 2.042$, 所以 A 样品己酸乙酯在能力验证样品发放至补测结果回收之间是稳定的。

表3 B 样品己酸乙酯稳定性检验数据

Table 3 The stability of ethyl caproate in specimen B (g/L)

样品编号	6月12日测		7月7日测		8月21日测		9月28日测	
	定次数 1	定次数 2						
1	1.39	1.40	1.40	1.39	1.39	1.38	1.39	1.38
2	1.42	1.40	1.39	1.39	1.38	1.40	1.38	1.39
3	1.41	1.39	1.39	1.39	1.36	1.39	1.39	1.39
4	1.42	1.41	1.40	1.39	1.40	1.39	1.39	1.39
5	1.40	1.37	1.39	1.40	1.39	1.41	1.41	1.39
6	1.39	1.40	1.38	1.36	1.38	1.37	1.39	1.39
7	1.37	1.40	-	-	-	-	-	-
8	1.40	1.41	-	-	-	-	-	-
9	1.42	1.44	-	-	-	-	-	-
10	1.39	1.41	-	-	-	-	-	-
平均值 X	1.40		1.39		1.39		1.39	
n	20		12		12		12	
s	0.0167		0.0108		0.0137		0.0074	
t 值	-		1.840		1.745		1.950	

注: $t = \frac{|\bar{x}_2 - \bar{x}_1|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}$, 因 $t < t_{0.05(30)} = 2.042$, 所以 B 样品己酸乙酯在能力验证样品发放至补测结果回收之间是稳定的。

表 4 C 样品己酸乙酯稳定性检验数据
Table 4 The stability of ethyl caproate in specimen C (g/L)

样品编号	6月20日测定次数1	6月20日测定次数2	7月14日测定次数1	7月14日测定次数2	8月20日测定次数1	8月20日测定次数2	9月28日测定次数1	9月28日测定次数2
1	1.18	1.16	1.15	1.16	1.15	1.14	1.14	1.14
2	1.19	1.15	1.16	1.15	1.16	1.15	1.15	1.15
3	1.18	1.16	1.16	1.15	1.17	1.15	1.14	1.14
4	1.20	1.16	1.14	1.16	1.14	1.15	1.15	1.15
5	1.16	1.14	1.14	1.14	1.14	1.13	1.14	1.15
6	1.17	1.16	1.16	1.15	1.16	1.15	1.16	1.14
7	1.14	1.16	-	-	-	-	-	-
8	1.15	1.14	-	-	-	-	-	-
9	1.14	1.16	-	-	-	-	-	-
10	1.14	1.16	-	-	-	-	-	-
平均值 X	1.16		1.15		1.15		1.15	
n	20		12		12		12	
s	0.0172		0.00835		0.0108		0.0067	
t 值	-		1.88		1.807		1.922	

注: $t = \frac{|\bar{x}_2 - \bar{x}_1|}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \cdot \frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}$ 因 $t < t_{0.05(30)} = 2.042$, 所以 C 样品己酸乙酯在能力验证样品发放至补测结果回收之间是稳定的。

验相同,测试结果以均匀性测试所得结果为参比数据,依据 CNAS—GL03:2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》中 t 检验法“平均值一致性检验”统计方法进行统计评价。若 $t < t_{\alpha(n_1+n_2-2)}$,则认为 \bar{x}_2 与 \bar{x}_1 之间无显著性差异,样品是稳定的。经检验,A 样、B 样、C 样己酸乙酯在能力验证样品发放至补测结果回收之间是稳定的。

1.3 样品发放

经均匀性和稳定性检验符合样品一致性要求后,对样品进行集中统一包装。将 3 种样品分别放置 3 处位置,以免混淆。按顺序依次包装每组样品,将每组样品放入包装盒后,用塑料泡沫等材料填充空隙,避免邮递过程中样品晃动磕碰。为便于统计结果,发放 3 组样品的实验室数量相差不大。同时,一一对应记录实验室代码与样品信息,确认无误后,用特快专递分发至各参加实验室。

1.4 统计方法

根据 CNAS—GL02《能力验证结果的统计处理和评价指南》,采用稳健(Robust) 统计技术^[5-11]处理检测结果,通过对回收数据进行分析,最后采用单样品稳健统计方法,对于统计方法的选择程铁轶等在《能力验证中数据处理统计方法的优选》一文中进行了详述。本次能力验证使用中位值估计样本真值,用标准化四分位距度量样本数据分散程度。

2 结果与分析

2.1 结果

对所有回收数据采用直方图或其他方法进行正态分析,本次能力验证采用直方图分析,回收数

据满足正态分布,可以进行单样品稳健统计分析。

表 5 是实验室检测能力的判断结果统计,92 家实验室结果满意,2 家实验室结果可疑,9 家实验室结果离群。表 6 为参加实验室检测方法分布及结果满意率统计结果,其中,采用内标法检测己酸乙酯的实验室最多。

表 5 实验室能力验证判别结果统计(含补测结果)

Table 5 Statistical analysis of proficiency testing results for laboratory (including results of determination supplemented)

实验室结果判别依据	实验室数(个)	所占比例(%)
Z ≤ 2	92	89.32
2 < Z < 3	2	1.94
Z ≥ 3	9	8.74

表 6 参加实验室检测方法分布及结果满意率统计(不含补测结果)

Table 6 Statistical analysis of distribution of testing methods and the satisfactory rate of results for laboratory (expect for results of determination supplemented)

项目	内标法	内标法改良	外标法
采用该方法的实验室数(个)	97	2	4
离群或可疑实验室数(个)	27	0	0
结果满意率(%)	72.16%	100%	100%

2.2 原因分析

本次能力验证中,各参加实验室利用气相色谱法检测己酸乙酯主要采用以下 3 种方法:

(1) 内标法:本方法是此次能力验证的推荐方法,也是 GB/T 10345—2007 中采用的方法,为气相色谱定量的经典方法,其优点是引入了内标,可以消除因进样重复性差、基体干扰等因素带来的误差,但在本次能力验证第一轮己酸乙酯检测过程中

发现,采用此方法时结果满意率仅为 72.16%。其原因可能为以下三点:①GB/T 10345—2007 是一个面向各种香型白酒的通用检测标准,对于己酸乙酯检测而言,规定加入内标物浓度水平在 0.17 g/L 左右。此次能力验证样品选择己酸乙酯为特征香型物质的浓香型白酒,己酸乙酯浓度约在 1.1~1.7 g/L 之间,约为规定内标物加入量浓度的 10 倍。两物质色谱峰的面积相差较大,如实验室按照以往经验进行检测,易导致误差增大,在后续文章中,还将对此问题进行深入分析。②添加内标时,一般实验室会使用刻度吸管、移液器等量具,如对该操作过程控制不严格则会增加误差。③稀释标准溶剂——乙醇水溶液的纯度也会直接影响己酸乙酯定量的准确性。

(2) 内标改良法:本次能力验证中,有两家参加实验室根据样品中己酸乙酯的含量情况,改良了内标定量法,采取了增加内标物浓度和稀释样品的方式,使样品中己酸乙酯含量与校正因子测试液中己酸乙酯含量基本处于同一水平,取得了满意结果,其检测结果均接近中位值。

(3) 外标法:本次能力验证中,采用外标法的四家实验室均取得了满意结果。四家实验室取得满意结果的前提条件是仪器足够稳定、进样重复性好,标准系列配制合理且目标峰附近无干扰。对于今后参加己酸乙酯检测能力验证活动的实验室而言,在满足上述条件的情况下,采用外标法应该是种不错的选择。当然,因为此次能力验证采用外标法的实验室仅为四家,从严格意义上讲,并不具备广泛代表性。

3 小结

在本次己酸乙酯检测能力验证活动中,当添加内标物与待测物峰形相差较大时,采用内标添加法容易增大检测误差,导致某些实验室检测结果不够理想。而根据实际情况调整内标添加量,对内标法进行改良的两家实验室获得了理想的检测结果。在仪器稳定、进样重复性好的条件下,采用外标法的四家实验室也同样取得了满意结果。

参考文献

- [1] 杨秀培,肖丹,山桂云,等.白酒中己酸乙酯测定的不确定度评估[J].食品科学,2006,27(7):214-218.
- [2] 卢中明,张宿义,吴卫宇.气相色谱内标法测定浓香型白酒己酸乙酯含量的不确定度评定[J].酿酒,2009,(5):53-55.
- [3] 魏林娟.非水相酶促合成己酸乙酯的研究[J].中国酿造,2001(6):20-22.
- [4] 王立斌,张黎莉.白酒中己酸乙酯的快速分析[J].中国酿造,1995(6):10-14.
- [5] 王丽玲.能力验证、实验室间比对常用统计技术及评定方法[J].中国卫生检验杂志,2006,16(8):985-986.
- [6] 刘培忠,王建敏,孙力,等.用 Z 比分数进行实验室质量控制考核及评定[J].中国卫生检验杂志,2004,14(1):101-102.
- [7] 马冲先.能力验证及其评价[J].理化检验-化学分册,2005,41(11):861-864.
- [8] 董亮星.利用比对进行能力验证的数据处理统计方法[J].误差与数据处理,2007(6):60-62.
- [9] 封跃鹏.稳健统计技术及其在实验室能力验证数据处理中的应用[J].化学分析计量,2007,16(2):55-57.
- [10] 王承忠.实验室间比对的能力验证及稳健统计技术[J].理化检验-物理分册,2004,40(11):589-593.
- [11] 秦东.用稳健统计技术对山东省 94 家实验室能力验证试验结果的分析[J].数理医药学杂志,2007,20(1):40-41.

消息

我国提高参与制定国际食品标准的能力

2011年7月在瑞士日内瓦举行的第34届国际食品法典委员会会议上,我国当选为下届国际食品法典委员会的亚洲区域执委。这是我国首次当选该职。

卫生部有关负责人表示,卫生部将认真做好国际食品法典委员会亚洲区域执委各项工作,会同各相关部门全面提高我国参与国际食品法典事务的能力,并以此为契机提高我国食品安全国家标准工作水平。

中国工程院院士、国际食品添加剂法典委员会主席陈君石认为,我国通过承担国际食品法典委员会的更多工作,可以提高参与制定国际食品标准的能力,也有利于代表发展中国家发挥在制定国际食品标准中的作用。