

## 《葡萄酒、果酒通用分析方法》国家标准 编制说明

### 一、工作简况

#### 1、任务来源

根据国家标准化委员会在 2016 年下达的“国家标准委关于下达 2016 年第四批国家标准制修订计划的通知”（国标委综合〔2016〕89 号），《葡萄酒、果酒通用分析方法》（计划编号：20162687-T-607）列入修订计划，由全国酿酒标准化技术委员会归口，由中国食品发酵工业研究院组织，×××、×××、×××等单位共同完成起草修订工作。

#### 2、主要工作过程

2015 年 9 月 8 日，在上海召开 GB/T 15038《葡萄酒、果酒通用分析方法》标准修订工作研讨会，会议集中讨论了《葡萄酒、果酒通用分析方法》标准制修订的工作内容和思路。

2016 年 4 月，全国酿酒标准化技术委员会葡萄酒分技术委员会第一届第二次全体委员大会在北京召开。会上集中讨论了《葡萄酒、果酒通用分析方法》的修订方案和任务分配。

2016 年 4 月~8 月，由起草组各单位根据任务分工开展实验室内方法验证的工作。

2016 年 9 月，葡萄酒国家标准制修订工作会在山东烟台召开。起草组各单位对承担内容工作进展进行汇报讨论，明确了下一阶段的工作内容。

2016 年 11 月，全国酿酒标准化技术委员会组织葡萄酒行业开展分析方法实验室间对比工作。

2016 年 9 月~2017 年 6 月，由起草组各单位根据第一阶段的汇报交流中存在的问题进行开展完成实验室内方法验证的工作。

2017 年 8 月~2017 年 9 月，全国酿酒标准化技术委员会组织各参与单位开展完成新修订方法的实验室间方法的工作。

2017 年 10 月，起草工作组在前期工作基础上形成标准征求意见稿。

### 二、标准编制原则和主要内容

#### 1、标准编制原则

以科学技术和实验数据为依据，结合产品实际生产情况，经过科学研究而制定。本标准的制定充分考虑葡萄酒行业发展，结合国情和产品特点与相关标准法规协调一致，具有科学性、先进性和可操作性。分析方法参照采用国际标准，促进葡萄酒行业提高产品质量，与国际接轨，增强企业的市场竞争力，确保标准的科学性、先进性、可操作性。

本标准起草过程中，主要按照 GB/T 1.1《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》、GT/T 20000《标准化工作指南》、GT/T 20001《标准编写规则》等要求进行编写。

#### 2、标准主要内容

本标准修订充分考虑葡萄酒行业发展，主要参照《国际葡萄酒与葡萄汁分析方法》（OIV）-2012 版国际标准，对 GB/T 15038 标准中（1）理化指标：总糖、干浸出物（快速测定法）、总酸、挥发酸、二氧化碳、酒精度（快速测定法）、白藜芦醇等指标的前处理方法、测定条件等进行了优化，对方法进行了系统研究，并开展实验室间方法验证，铁和铜等指标引用原方法标准，删除了原国标中甲醇、二氧化硫和抗坏血酸等食品安全指标测定方法；（2）感官分析：采纳了原国标内容，形成了《葡萄酒、果酒通用分析方法》征求意见稿。

本标准适用于葡萄酒、果酒中感官分析和理化指标：总糖、干浸出物、总酸、挥发酸、二氧化碳、柠檬酸、铁、铜；附录方法中白藜芦醇、游离二氧化硫和酒精度（仪器法）、干浸出物等的测定方法。

#### 3、解决的主要问题

本标准修订充分考虑葡萄酒行业发展，参照采用国际标准，对 GB/T 15038 标准进行了修订，解决了标准中理化指标方法存在的问题：

（1）总糖的分析方法：本标准修订参考《国际葡萄酒与葡萄汁分析方法》（OIV）-2012 版标准，将总糖的定义为“葡萄糖+果糖”的含量，测定方法为第一法液相色谱法，第二法酶法，第三法指示剂法（总还原性物质），第四法电位滴定法（总还原性物质），解决了目前 GB/T 15038 总糖采用费

林溶液滴定法存在的问题：样品需要沸腾状态下 1 min 内滴定完成，葡萄酒的颜色干扰终点判断，操作人员水平直接影响测定结果，测定方法与国际标准接轨，增强企业的市场竞争力，确保标准的科学性、先进性、可操作性。

#### (2) 干浸出物的测定方法

第一法保留原方法，附录中增加仪器快速测定方法。

#### (3) 总酸的测定方法

总酸指示剂法测定方法在检测白葡萄酒、起泡葡萄酒和桃红葡萄酒等颜色较浅的葡萄酒时，滴定终点变化明显，但是测定红葡萄酒等颜色较深的葡萄酒时指示剂法的终点判定困难，测定结果差异较大，因此本次对总酸的电位滴定法进行验证。

#### (4) 挥发酸的测定方法

GB/T 15038 挥发酸样品蒸馏收集 100 mL，收集 100 mL 馏出液时候回收率偏低（50%~60%），参考 OIV 标准进行方法优化—收集 250 mL 馏出液时，回收率大于 90%，并在指示剂法的基础上并增加了电位滴定法。

#### (5) 二氧化碳的测定方法

第一法保留原方法，第二法增加二氧化碳分析仪法：在国标方法等效的基础上，节约了测定时间，可广泛应用于企业生产指导、品控检测以及相关检测机构的日常检验。

#### (6) 铁、铜和柠檬酸的测定方法

采用 GB/T 15038 原国标方法。

#### (7) 附录方法

增加酒精度测定的两种仪器法和干浸出物测定的两种仪器法，在国标方法等效的基础上，节约了测定时间，可应用于葡萄酒企业生产指导、品控检测以及相关检测机构的日常检验。

修改了白藜芦醇的测定方法：增加了测定的种类，葡萄酒中反式白藜芦醇甙、顺式白藜芦醇甙、反式白藜芦醇、顺式白藜芦醇经固相萃取住净化后液相色谱法测定，本方法操作简单，测定结果准确可靠，适合作为检测行业葡萄酒中白藜芦醇含量的检测方法。

游离二氧化硫的测定采用 GB/T 15038 原国标方法。

## 4、主要试验（或验证）情况分析

### 4.1 感官分析

采用 GB/T 15038 原国标方法。

### 4.2 理化指标修订情况

#### 4.2.1 理化指标的修改 1

##### (1) 总糖的分析方法

目前国标采用费林溶液滴定法，样品需要沸腾状态下 1 min 内滴定完成，葡萄酒的颜色干扰终点判断，操作人员水平直接影响测定结果。《国际葡萄酒与葡萄汁分析方法》标准（OIV）-2012 版中总糖的定义为葡萄糖+果糖的含量，测定方法为液相色谱法和酶法；总还原性物质的测定方法为费林溶液—间接碘量法。

为了与国际接轨，指标和对应的分析方法参照采用 OIV 国际标准，本次标准修订第一法为液相色谱法：样品经 C<sub>18</sub> 固相萃取柱净化后，液相色谱-示差折光检测器测定，外标法定量测定。优化的色谱条件下葡萄糖和果糖和蔗糖达到良好的色谱分离，葡萄糖和果糖的方法的回收率在 91%~97%之间，方法精密度(RSD%)在 1.2%~5.0%。

第二法 酶法测定葡萄糖和果糖：用己糖激酶（HK）是一种能催化己糖 6 位上羟基与 ATP 发生磷酸化反应的酶，可以催化葡萄糖和果糖使其磷酸化。在此原理上进行葡萄糖和果糖的快速测定，方法测定具有专一性强，测定效率高（40~50 个/h），葡萄糖和果糖的方法的回收率在 95%~97%之间，方法精密度小于 2.0%。

第三法和第四法 指示剂法和电位滴定法测定结果为还原性物质：参考 OIV 标准用中性乙酸铅将葡萄酒进行澄清处理，费林溶液与还原糖共沸，在碱性溶液中将铜离子还原成亚铜离子，亚铜离子可将 I<sup>-</sup>还原为 I<sub>2</sub>，之后由硫代硫酸钠溶液滴定生成的 I<sub>2</sub>，颜色变化的突跃点为滴定终点（或用氧化还原

电极测出氧化还原反应中电动势的变化，电动势变化斜率最大时为反应终点），根据硫代硫酸钠溶液的使用量计算试样中总糖的含量。该方法可室温下进行还原性物质的滴定，避免了沸腾状态滴定的苛刻条件，终点变化明显便于观察，方法的回收率在91%~98%之间，方法精密度小于在5.0%。

(2) 干浸出物的测定方法， GB/T 15038 原国标方法。

(3) 总酸的测定方法

总酸指示剂法测定方法在检测白葡萄酒、起泡葡萄酒和桃红葡萄酒等颜色较浅的葡萄酒时，滴定终点变化明显，但是测定红葡萄酒等颜色较深的葡萄酒时指示剂法的终点判定困难，测定结果差异较大，因此本次对总酸的电位滴定法进行了验证，电位滴定方法的回收率在94%~99%之间，方法精密度小于2%。

(4) 挥发酸的测定方法

GB/T 15038 挥发酸的前处理方法与 OIV 方法的差别有三个方面：OIV 方法蒸馏时要加入酒石酸提高蒸馏效果；二是收集蒸馏液体积，GB/T 15038 收集 100 mL，OIV 方法收集 250 mL；三是蒸馏后煮沸，国标方法要求再煮沸，OIV 方法无要求。本次修订对上述的内容的合理性和准确性、对上述三种差异分别进行验证，收集 100mL 馏出液时回收率偏低（50%~60%），收集 250 mL 馏出液时，方法回收率大于 90%，方法精密度小于 5%。在指示剂的基础上并增加了电位滴定法。

(5) 柠檬酸的测定方法：保留原方法。

(6) 二氧化碳的测定方法

第一法保留原方法，第二法增加二氧化碳分析法：使用过压方式，将含气试样从酒瓶中直接压入二氧化碳分析仪的测量池，进样压力足够大，确保进样过程中二氧化碳不损失。通过测量池内置的压力和温度传感器，测量试样的压力和温度，并通过多体积膨胀法去除试样中溶解的非二氧化碳气体，基于亨利定律，仪器自动计算出二氧化碳的浓度，该仪器法和第一法方法间的误差符合方法要求。

(7) 铁和铜的测定方法：采用 GB/T 15038 原国标方法。

(8) 删除抗坏血酸、甲醇安全指标的测定方法。

#### 4.2.2 附录方法修订情况

(1) 增加酒精度测定的两种仪器法，在国标方法等效的基础上，节约了测定时间，可应用于企业生产指导、品控检测以及相关检测机构的日常检验。

(2) 增加干浸出物测定的两种仪器法，在国标方法等效的基础上，节约了测定时间，可应用于企业生产指导、品控检测以及相关检测机构的日常检验。

(3) 修改了白藜芦醇的测定方法：增加了白藜芦醇测定的种类，葡萄酒中反式白藜芦醇甙、顺式白藜芦醇甙、反式白藜芦醇、顺式白藜芦醇经固相萃取住净化后，用 HPLC 法测定。平均回收率范围为：87.0%-108.9%，相对标准偏差（RSD）均在 0.5%-2.7% 以内，删除了气相质谱法，本方法操作简单，测定结果准确可靠，适合作为检测行业葡萄酒中白藜芦醇含量的检测方法。

(3) 游离二氧化硫的测定采用 GB/T 15038 原国标方法；葡萄酒、山葡萄酒感官评定要求采用 GB/T 15038 原国标方法。

### 三、标准中涉及的专利

本标准不涉及专利问题。

### 四、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

该标准的修订，有效解决现有葡萄酒果酒分析方法标准中存在的实际问题，对保障葡萄酒行业的健康可持续发展，与国际接轨，增强企业的市场竞争力具有十分重要的意义。

### 五、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况。

此次标准修订过程中，根据行业实际情况，参考了 OIV 《国际葡萄酒与葡萄汁分析方法》（International Method of Wine and Must Analysis, 2012 版）。

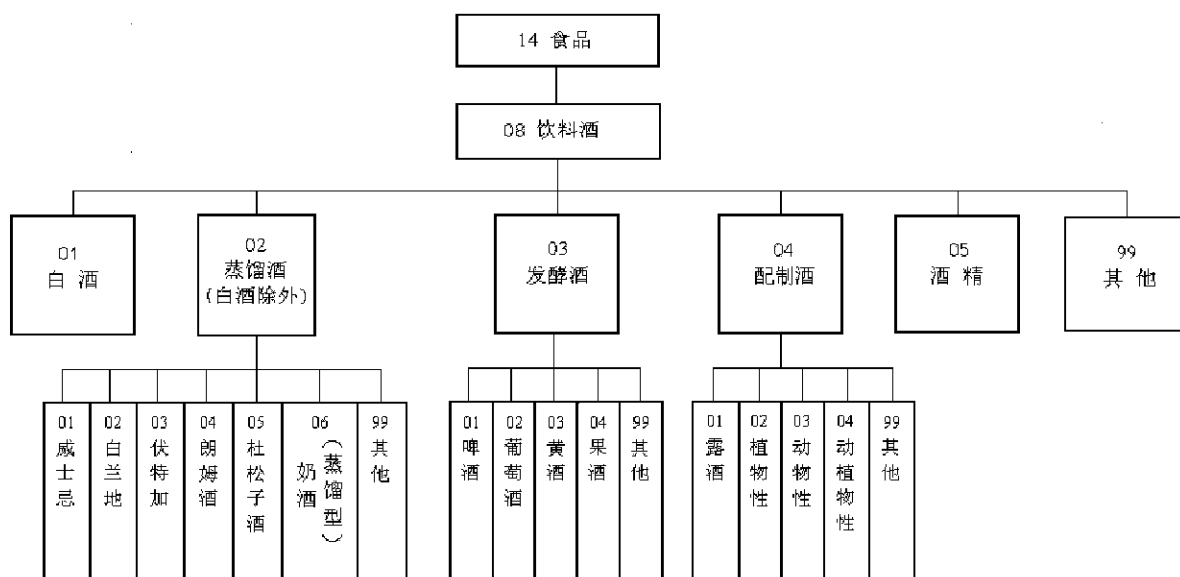
本标准水平为国际先进水平。

### 六、在标准体系中的位置，与现行相关法律、法规、规章及标准，特别是强制性标准的协调性

本专业领域标准体系框图如图。

本标准属于食品标准体系“分析方法”类。

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。



## 七、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

## 八、标准性质的建议说明

本《葡萄酒、果酒通用分析方法》为推荐性国家标准。

建本标准通过审核、批准发布之后，由相关部门组织力量对本标准进行宣贯，在行业内进行推广。

## 九、贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准自发布6个月之后开始实施。

## 十、废止现行相关标准的建议

无。

## 十一、其它应予说明的事项

无。

全国酿酒标准化技术委员会  
二零一七年十一月

## 附录一：各方法研究

### 1、总糖

#### 1.1 该指标的基本概念和研究意义

糖类物质是自然界存在的一大类具有广谱化学结构和生理功能的有机化合物，主要是由绿色植物经光合作用形成，糖类不仅是动植物的储能材料(如糖元)和燃料，也是代谢过程的中间产物，在生物过程中起着非常重要的作用，是除蛋白和核酸之外的又一类重要的生物大分子。糖类化合物按其组成分为四类：单糖、低聚糖、多糖和糖复合物。分子结构中含有还原性基团（如游离醛基或游离羰基）的糖，叫还原糖。所有的单糖（除二羟丙酮），不论醛糖、酮糖都是还原糖，如葡萄糖、阿拉伯糖、有半乳糖、甘露糖等。果糖含有游离的酮基，所以果糖也属于还原糖。大部分双糖也是还原糖，乳糖和麦芽糖分子中含有游离的潜醛基，故它们都是还原糖。非还原性糖有蔗糖、淀粉、纤维素等，但它们都可以通过水解生成相应的还原性单糖。总糖 tongc 主要指具有还原性的葡萄糖，果糖，戊糖，乳糖和在测定条件下能水解为还原性的单糖的蔗糖（水解后为 1 分子葡萄糖和 1 分子果糖），麦芽糖（水解后为 2 分子葡萄糖）以及可能部分水解的淀粉（水解后为 2 分子葡萄糖）。还原糖类之所以具有还原性是由于分子中含有游离的醛基（-CHO）或酮基(=C=O)。

葡萄酒中主要含有葡萄糖和果糖，含糖量是区分葡萄酒种类的重要功能性指标之一，还原糖是葡萄酒酿造过程酵母的碳源，是葡萄酒生产过程及成品酒质量控制重要指标之一。葡萄中不存在蔗糖，但在葡萄酒酿造过程中为得到酒精度较高的葡萄酒，若葡萄汁糖度不够酿酒师会添加蔗糖，所加蔗糖基本在发酵过程中被酵母消耗掉。不同类型的葡萄酒的甜度不同，需要控制最终产品的含糖量，葡萄酒中各种糖含量的控制至关重要。

#### 1.2 国内外分析方法研究进展和有关法律法规和标准情况的说明

目前国标 GB/T 15038 总糖采用费林溶液滴定法,样品需要沸腾状态下 1 min 内滴定完成，葡萄酒的颜色干扰终点判断，操作人员水平直接影响测定结果。《国际葡萄与葡萄酒局法规》（OIV）-2012 版标准中总糖的定义为葡萄糖+果糖的含量，测定方法为液相色谱法和酶法；总还原性物质（我们目前国标定义的总糖）的测定方法为费林溶液—间接碘量法，美国分析化学家协会 AOAC(Association of Official Analytical Chemists) 的方法采用液相色谱法。

为了与国际接轨，指标和对应的分析方法参照采用 OIV 国际标准，葡萄酒中总糖概念为葡萄糖+果糖含量，本次标准修订第一法为液相色谱法：样品经 C18 固相萃取柱净化后，液相色谱-示差折光检测器测定；第二法 酶法测定葡萄糖和果糖：用己糖激酶（HK）是一种能催化己糖 6 位上羟基与 ATP 发生磷酸化反应的酶，可以催化葡萄糖和果糖使其磷酸化等基本原理解进行葡萄糖和果糖的快速测定；第三法 费林溶液—碘量法（指示剂法）测定结果为还原性物质：参考 OIV 标准用中性乙酸铅将葡萄酒进行澄清处理，费林溶液与还原糖共沸，在碱性溶液中将铜离子还原成亚铜离子，亚铜离子可将 I<sup>-</sup>还原为 I<sub>2</sub>，之后由硫代硫酸钠溶液滴定生成的 I<sub>2</sub>，颜色变化的突跃点为滴定终点，根据硫代硫酸钠溶液的使用量计算试样中总糖的含量。该方法可室温下进行还原性物质的滴定 避免了沸腾状态滴定的苛刻条件，终点变化明显便于观察；第四法 费林溶液—碘量法（电位滴定法）测定结果为还原性物质：方法原理同方法三，用氧化还原电极测出氧化还原反应中电动势的变化，电动势变化斜率最大时为反应终点，根据硫代硫酸钠溶液的使用量计算试样中总糖的含量。

#### 1.3 液相色谱法实验室内方法研究验证

方法应根据所制定方法的预期用途选择合适的验证参数，并形成实验室内验证方案。典型的验证

参数包括方法的特异性、检出限、定量限、测定范围、灵敏度、稳健性、正确度、精密度（重复性和再现性）。

### 1.3.1 样品前处理方法研究优化

比较优化不同样品前处理方法或因素对测定结果产生影响。样品直接过 C<sub>18</sub> 固相萃取柱，弃去前 4 mL 滤液，收集 2 mL 滤液，过 0.22 μm 水相微孔滤膜。C<sub>18</sub> 固相萃取柱能吸附酒样中大部分的有机物，去除杂质，降低干扰。甜葡萄酒可以稀释 10 倍后再按上述操作。起泡葡萄酒需超声至无气体逸出后再按上述操作。

### 1.3.2 测定条件的优化及色谱图

经过色谱条件的优化 采用色谱柱：氨基柱，4.6×250 mm，5 μm 或采用同等分析效果的色谱柱；葡萄酒和标品中葡萄糖、果糖和蔗糖色谱分离良好。

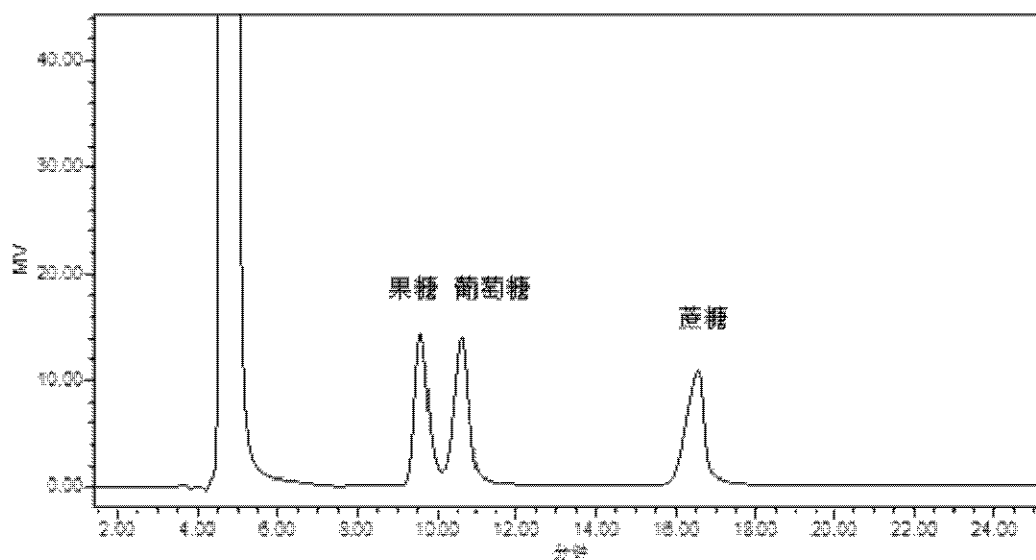
b) 流动相：乙腈（4.1.1.2.1）+水=80+20；

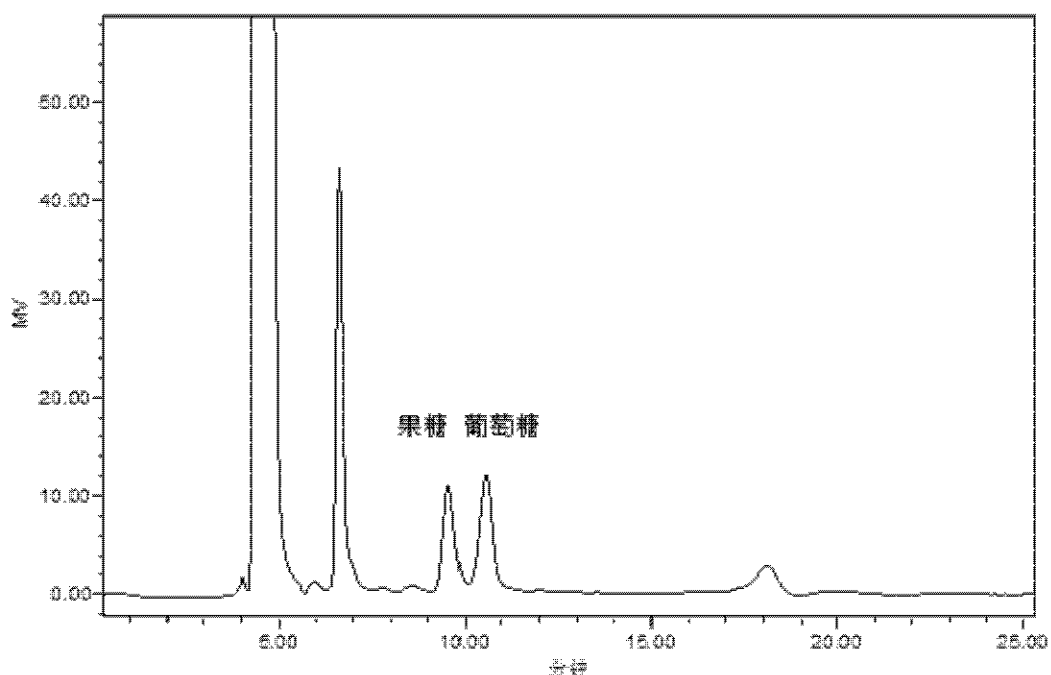
c) 流速：0.8 mL/min；

d) 柱温：30°C；

e) 进样量：20 μL；

f) 检测池温度：40°C。





### 1.3.3 干扰实验

经过色谱条件的优化 待测组分不存在干扰组分。

### 1.3.4 方法学研究

#### 1.3.4.1 回归方程、相关系数及检出限和定量限

分别称取适量果糖、葡萄糖、蔗糖标准品，用水配置成10 g/L的标准溶液，再用水逐级稀释为浓度为4.0 g/L、2.0 g/L、1.0 g/L、0.5 g/L、0.2 g/L的果糖、葡萄糖、蔗糖混合标准系列溶液。糖的回归方程、相关系数、线性范围见表1。

表1 标准溶液曲线线性方程及相关系数

化合物名称	线性范围 (mg/L)	回归方程	相关系数 (R <sup>2</sup> )
果糖	0.2~4.0	y=225656x-6750.61	0.9997
葡萄糖	0.2~4.0	y=250207x-32227.5	0.9989
蔗糖	0.2~4.0	y=217570x+1381.55	0.9990

选取具有代表性的葡萄酒样品，按上述样品前处理方法处理后，上机得到各葡萄酒样品噪音的平均值(N值)，取3倍N值比标准物质的峰高所相对应的浓度为检出限，取10倍N值比标准物质的峰高所相对应的浓度为定量限，见表2。

表2 噪音

代表基质	红葡萄酒	白葡萄酒	甜葡萄酒	起泡葡萄酒	平均值
噪音N	315	314	325	304	314

分别以果糖、葡萄糖、蔗糖的峰高为y轴，浓度为x轴绘制标准曲线，根据检出限的峰高为3N，定量限的峰高为10N，得到的果糖、葡萄糖、蔗糖的检出限和定量限如表3所示：

表3 果糖、葡萄糖、蔗糖的检出限和定量限

化合物名称	检出限 (g/L)	定量限 (g/L)
果糖	0.10	0.37
葡萄糖	0.16	0.50
蔗糖	0.16	0.53

## 1.3.4.2 方法的回收率

表4 方法回收率

化合物	浓度水平 (g/L)	测试值 (g/L)						回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6			
果糖	0.37	0.340	0.336	0.337	0.337	0.341	0.338	90.81~92.16	91.40	0.577
	3.7	3.516	3.535	3.532	3.539	3.521	3.551	95.03~95.97	95.47	0.355
	10	9.716	9.709	9.736	9.736	9.771	9.796	97.09~97.96	97.44	0.342
葡萄糖	0.50	0.463	0.461	0.460	0.452	0.464	0.460	90.40~92.8	92.00	0.932
	5.0	4.761	4.789	4.759	4.763	4.779	4.784	95.18~95.78	95.45	0.269
	10	9.713	9.704	9.741	9.796	9.716	9.772	97.04~97.96	97.40	0.380
蔗糖	0.53	0.488	0.481	0.481	0.486	0.481	0.480	90.57~92.08	91.10	0.653
	5.3	5.044	5.037	5.048	5.056	5.037	5.080	95.04~95.85	95.29	0.321
	10	9.719	9.723	9.717	9.709	9.719	9.772	97.09~97.72	97.26	0.235

## 1.3.4.3 方法的精密度

表5 方法精密度

分析物	样品	测试值 (g/L)						平均值 (g/L)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6		
果糖	红葡萄酒	0.057	0.062	0.062	0.058	0.058	0.060	0.059	4.163
	白葡萄酒	2.007	2.107	2.007	2.040	2.006	2.034	2.033	1.929
	甜葡萄酒	4.674	4.785	4.714	4.726	4.669	4.612	4.697	1.257
葡萄糖	红葡萄酒	0.331	0.298	0.329	0.325	0.304	0.339	0.339	5.051
	白葡萄酒	2.038	1.870	1.952	1.951	1.908	1.925	1.941	2.911
	甜葡萄酒	5.822	6.198	5.932	5.842	5.793	5.735	5.887	2.812

## 1.3.5 实验室间比对



对本标准修订的高效液相色谱法测定总糖的方法进行实验间验证，经国家葡萄酒及白酒、露酒产品质量监督检验中心、广东出入境检验检疫局技术中心、宁夏回族自治区食品检测中心、烟台张裕葡萄酒股份有限公司、中法合营王朝葡萄酒酿酒有限公司、黄埔出入境检验检疫局食品实验室、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心技术中心、中国食品发酵工业研究院、上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心等九家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 6：

表 6 葡萄酒样品中总糖含量（高效液相色谱法）

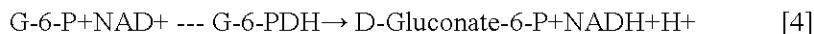
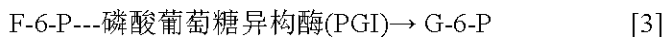
实验室	总糖(g/L) 高效液相色谱法			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	4.59	0.00	45.70	62.50
	4.49	0.00	46.30	62.90
实验室 2	4.70	0.75	44.30	59.10
	4.70	0.77	44.00	59.60
实验室 3	4.90	0.16	46.00	62.00
实验室 4	4.22	0.00	42.29	53.97
	4.29	0.00	41.80	55.78
实验室 5	/	0.06	/	/
	/	0.06	/	/
实验室 6	5.00	0.40	45.28	58.41
	4.96	0.40	45.28	58.95
实验室 7	4.99	0.53	45.60	61.60
	5.10	0.54	45.80	60.60
实验室 8	4.89	0.46	46.35	60.39
	5.00	0.48	47.20	61.01
实验室 9	4.49	0.70	42.75	60.12
	4.60	0.62	46.82	62.28
平均值	4.73		45.03	59.95
相对标准偏差	0.28		1.66	2.49
RSD(%)	5.83		3.68	4.15

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

#### 1.4 酶法实验室内方法研究验证

##### 1.4.1 酶法的基本原理

葡萄糖和果糖都可由己糖激酶催化发生磷酸化，果糖-6-磷酸在PGI（磷酸葡萄糖异构酶）作用下转化为葡萄糖-6-磷酸，见反应[3]，葡萄糖-6-磷酸在葡萄糖-6-磷酸脱氢酶的作用下使辅酶NAD<sup>+</sup>转化为NADH，见反应式[4]，在340nm处检测NADH的吸光度，进而求出还原糖的浓度。



#### 1.4.2 线性关系和检出限

配制5个浓度梯度的标准溶液（0.053~1.000 g/L），按照仪器设定的参数进行测定，以测定响应值（y）对浓度（x）作标准曲线图，线性回归方程为： $y = 1.0268x - 0.026$ ，回归系数  $R^2 = 0.9961$ ，还原糖在 0.053~1.000g/L 浓度范围内与仪器响应值线性关系良好，可用于定量检测葡萄酒样品中还原糖的含量。

对空白样用酶法测定 20 次，根据 AOAC 推荐公式[5]，计算还原糖的检出限和定量限，分别为 0.0023g/L 和 0.0070g/L。

$$A_L = A_b + K S_b \quad [5]$$

式中  $A_L$  是分析试样在检出限水平时测得的分析信号的平均值，即最小检测信号值； $A_b$  和  $S_b$  分别为在测定试样相同条件下，对空白试样进行足够多次（比如 20 次）测量所得的空白信号（噪声）的平均值和测定的标准偏差；K 是由置信水平决定的系数，IUPAC 推荐  $K=3$ ，在误差正态分布条件下，其置信度为 99.7%。 $A_L$  它所对应的被测元素的量或浓度即为最小检出量  $Q_L$  和最小检出浓度  $C_L$ ，即为检出限， $K=10$  为定量限。

#### 1.4.3 加标回收率

分别向葡萄酒中加入高、中、低三个不同浓度梯度的糖标准液，按照仪器设定参数测定并计算回收率，回收率在 95.5%~97.25%之间，见表 6。表明该方法检测结果准确，定量检测葡萄酒中还原糖含量稳定、可靠。

表 7 还原糖脱氢酶法测定葡萄酒中还原糖的加标回收率(n=3)

原始浓度(g/L)	加入浓度(g/L)	测定浓度(g/L)	平均回收率%
0.044	0.266	0.301±0.002	96.62
	0.533	0.553±0.001	95.50
	0.799	0.821±0.001	97.25

#### 1.4.4 重复性测定

选择葡萄酒样品进行重复性的实验。对同一样品按本方法进行 10 次重复测定，计算对葡萄酒样品的重复性检测结果（RSD%）为 0.916；结果见表 8：

表 8 还原糖脱氢酶法对葡萄酒中还原糖含量的重复性测定结果（n=10）

测定次数	1/6	2/7	3/8	4/9	5/10	平均值	RSD%
还原糖含量	0.577	0.582	0.574	0.572	0.568	0.5754	0.91633134
g/L	0.569	0.577	0.575	0.586	0.574		

#### 1.4.5 样品测定

分别对 19 种干红、干白葡萄酒样品按照 1.4.2 方法进行测定，结果见下表 9：

表 9 葡萄酒样品中的还原糖含量

样品编号	还原糖含量 (g/L)	样品编号	还原糖含量 (g/L)
1655	0.192	1613	0.431
1457	1.526	1296	0.519
739	0.448	1596	0.599
1448	0.543	1600	0.492
1700	0.129	1560	1.018
1371	2.146	1394	0.574
1427	0.004	1652	0.318
1639	2.166	1651	0.412
1313	0.584	1245	0.697
1568	0.601	QC	0.532

#### 1.4.6 实验室间比对

对本标准修订的酶法测定总糖的方法进行实验室间验证，经新疆唐庭霞露酒庄有限公司、宁夏大学葡萄酒学院、中国食品发酵工业研究院、新疆乡都酒业有限公司等四家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 10：

表 10 葡萄酒样品中总糖含量（酶法）

实验室	总糖 (g/L) 酶法			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	4.47	0.40	46.00	60.40
实验室 2	4.72	0.42	47.00	
实验室 3	4.60	0.38	46.20	62.60
实验室 4	4.90	0.43	46.40	64.00
平均值	4.67	0.41	46.40	62.33
相对标准偏差	0.18	0.02	0.43	1.48
RSD(%)	3.91	5.44	0.93	2.38

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

## 1.5 指示剂法实验室内方法研究验证

### 1.5.1 样品前处理方法研究优化

样品采用乙酸铅沉淀蛋白后，用国标法测定，褪色前后效果如下图：褪色前后测定结果如下：

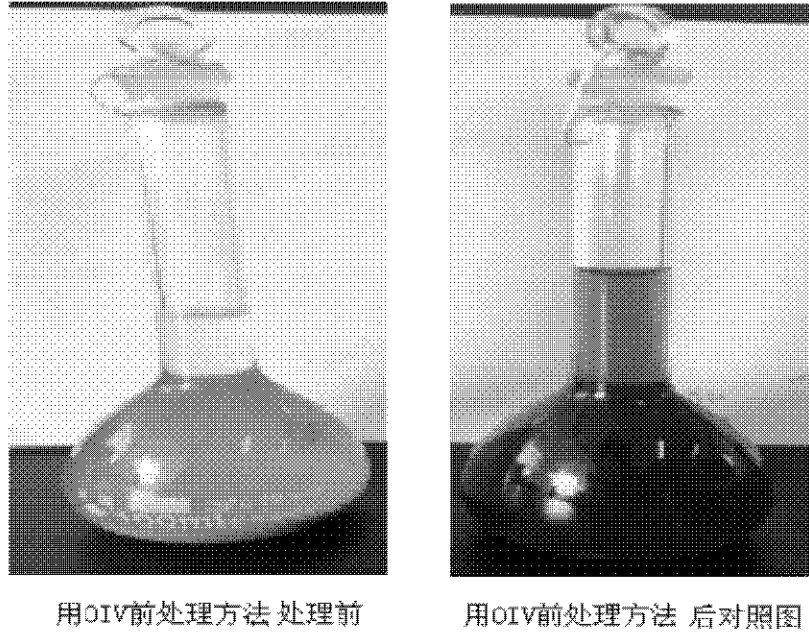


图1 用 OIV 前处理方法处理前后对照图

表 11 按 OIV 方法处理结果对照

样品名称	未褪色 GB15038	褪色后 GB15038	电位滴定法
红葡萄酒	43.8	42.6	42.3
甜白葡萄酒	108.0	100.5	99.7

由结果可知，采用 OIV 对葡萄酒进行处理后，可降低葡萄酒本身颜色对中滴定终点判定的影响，而电位滴定法不需要人为判断终点，结果与褪色后用国标法基本一致。

### 1.5.2 方法学研究

#### 1.5.2.1 标准曲线、相关系数及检出限和定量限。

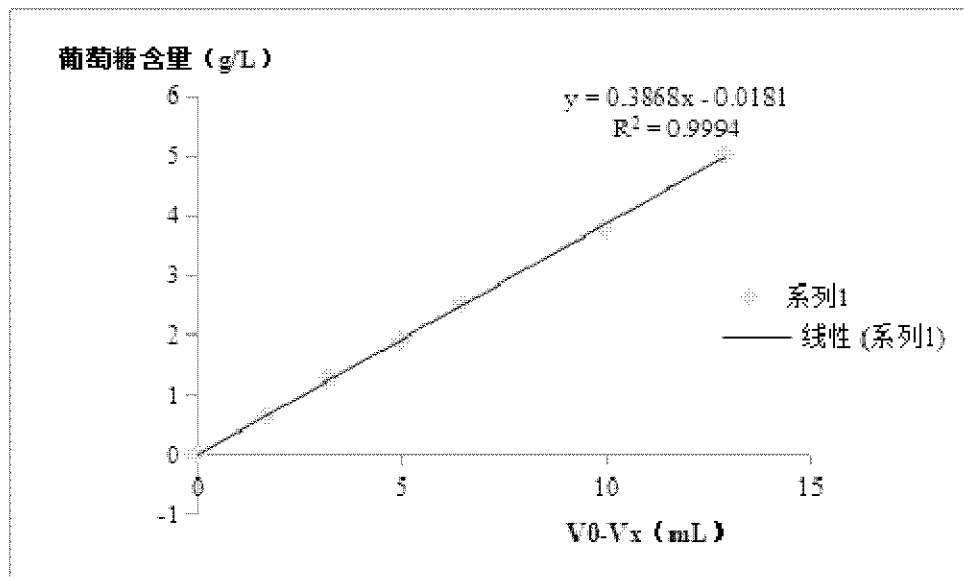


图2 标准曲线及相关系数

## 1.5.2.2 方法的回收率

选择典型含量的样品，加入不同的葡萄糖，对回收率进行验证，见表10。

表 12 方法回收率

添加水平 (g/L)	2.08	测定值(g/L)	6	6	6.1	6.1	6.1	6
		回收率 (%)	94.88	95.77	100.06	99.15	99.43	97.69
	4.06	测定值(g/L)	7.7	7.8	7.8	7.7	7.8	7.7
		回收率 (%)	91.89	92.47	92.75	90.99	92.39	91.77
	8.012	测定值(g/L)	12.1	11.9	12.2	12	12.1	11.9
		回收率 (%)	100.86	98.89	101.81	99.72	100.59	98.68

## 1.5.2.3 方法的重复性

表 13 方法精密度

样品	总糖（还原性物质）检测结果（g/L）						平均值 (g/L)	RSD%
	1	2	3	4	5	6		
葡萄酒1	3.9	4.0	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	1.30
葡萄酒2	4.1	4.0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	1.00
葡萄酒 3	43.0	42.5	42.1	42.2	42.3	42.6	42.3	0.77
葡萄酒 4	44.0	44.7	44.2	44.2	43.8	43.7	44.1	0.81

## 1.5.3 实验室间结果对比

对本标准修订的指示剂法测定还原性物质的方法进行实验室间验证，经广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、国家葡萄酒及白酒、露酒产品质量监督检验中心、中法合营王朝葡萄酒酿酒有限公司、新疆中信国安葡萄酒业有限公司、河南省葡萄酒质量监督检验中心、黄埔出入境检验检疫局食品实验室、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、烟台张裕葡萄酒股份有限公司、中国食品发酵工业研究院等九家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 14：

表 14 葡萄酒样品中还原性物质含量（指示剂法）

实验室	还原性物质(g/l)			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	5.70	3.10	43.23	56.50
	5.60	3.20	43.50	56.10
实验室 2	6.00	3.20	49.40	62.10
	6.00	3.10	49.20	62.00
实验室 3	6.28	3.20	51.63	65.45

	6.59	3.20	53.70	66.59
实验室 4	6.30	/	48.70	61.10
实验室 5	6.20	/	50.50	65.40
	6.10	/	50.40	65.40
实验室 6	5.80	2.90	45.90	60.80
	5.90	2.80	47.00	60.10
实验室 7	6.20	3.60	45.80	60.60
	6.20	3.60	46.20	60.60
实验室 8	6.00	3.56	47.10	64.32
	6.10	3.00	48.10	62.10
实验室 9	6.00	3.10	49.10	61.70
平均值	6.06	3.20	48.09	61.93
相对标准偏差	0.24	0.25	2.83	3.01
RSD(%)	4.04	7.92	5.88	4.87

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

## 1.6 实验室间结果比较

### 1.6.1 电位滴定法实验室间结果对比

对本标准修改电位滴定法测定挥发酸的方法进行实验间验证，宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、经浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司、广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、绍兴市女儿红酿酒有限公司、福建省产品质量检验研究院、瑞士万通（中国）有限公司、黄埔出入境检验检疫局食品实验室、中国食品发酵工业研究院、会稽山绍兴酒股份有限公司、上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心、烟台葡萄酒检测中心等十家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 15：

表 15 葡萄酒样品中还原性物质含量（电位滴定法）

实验室	还原性物质(g/l)			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	5.70	3.17	40.57	58.54
	5.84	3.16	40.02	57.98
实验室 2	5.70	3.00	46.50	59.40
	5.70	3.00	45.60	59.00

实验室 3	5.88	3.04	47.95	60.52
	5.86	3.17	46.42	60.86
实验室 4	5.77	2.80	45.62	60.27
	5.81	2.87	46.30	61.10
实验室 5	5.60	/	43.60	60.80
	5.60	/	45.10	60.10
实验室 6	5.50	2.80	45.50	59.60
	5.50	2.80	46.50	59.50
实验室 7	5.80	3.00	47.60	62.00
	5.00	3.10	48.10	61.00
实验室 8	5.82	3.17	46.92	61.50
	5.79	3.07	47.97	60.01
实验室 9	5.90	2.90	48.70	62.40
	5.90	2.90	49.90	61.90
实验室 10	5.60	2.90	48.30	60.10
	5.70	2.90	48.20	60.30
实验室 11	5.54	/	43.63	57.94
	5.77	/	42.79	57.44
平均值	5.69	2.99	45.99	60.10
标准偏差	0.20	0.13	2.56	1.35
RSD(%)	3.51	4.47	5.56	2.24

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

### 1.7 葡萄酒中总糖含量的测定结果比较

干白葡萄酒、干红葡萄酒、甜葡萄酒和气泡甜酒的总糖数据来自以上多家实验进行测定的均值。

表 16 葡萄酒样品总糖四种方法的比较

测定方法	样品测定结果 (g/L)			
	干白	干红	甜葡萄酒	气泡甜酒
液相法	4.73	0.39	45.03	59.95
酶法	4.67	0.41	46.40	62.33
指示剂法	6.06	3.20	48.09	61.93

电位滴定法	5.70	2.93	46.57	60.44
-------	------	------	-------	-------

## 1.6.2 挥发酸和总酸

### 2.1 该指标的基本概念和研究意义

葡萄酒的总酸是指用碱性标准溶液将葡萄酒的 pH 值滴定至指定值时,所中和的可滴定酸的总和,二氧化碳不包含在总酸之内。葡萄酒的酸度受葡萄品种和产地直接影响,同时酿造过程中为了改善葡萄酒的感官品质和储存过程中的稳定性等,需要对发酵葡萄汁的酸度进行调整,通过加酸或降酸使葡萄酒口感更加柔和、更加平衡、更易储存。特别是甜型葡萄酒,葡萄酒的总酸高低直接决定葡萄酒的品质。在进行葡萄酒类型判定时,总酸是主要指标,GB/T 15037-2006 中指出:“总酸不作要求,以实测值表示,以便于葡萄酒类型的判定”;当总糖和总酸(以酒石酸计)的差值小于或等于 2.0 g/L 时,干型葡萄酒的含糖量最高为 9.0 g/L;当总糖和总酸(以酒石酸计)的差值小于或等于 2.0 g/L 时,半干型葡萄酒的含糖量最高为 18.0 g/L。可见,限量卫生标准中虽然没有总酸的具体定量指标,但总酸含量高低直接关系到干型和半干型葡萄酒的类型判定,总酸的异常还可能导致感官品质鉴定时口感不平衡等,因此,对葡萄酒中的总酸需要进行严格检测和监控,以准确鉴别葡萄酒的品质和所属类型。

挥发酸是葡萄酒中以游离状态或以盐的形式存在的所有脂肪酸的总和。葡萄酒中的挥发酸是葡萄汁发酵正常副产物,除醋酸、乳酸外,还有甲酸、丁酸、丙酸以及其他的微量脂肪酸。在新鲜的未经发酵的葡萄汁中也含有微量的挥发酸,醋酸是挥发酸的主要组成,正常的葡萄酒中,挥发酸含量在 0.3-0.8 g/L 之间。葡萄汁含糖份越多,发酵产生的醋酸也越多。正常情况下,在苹果酸-乳酸发酵过程中,能形成部分挥发酸,这是由于细菌分解酒石酸、糖、特别是戊糖而形成的,葡萄酒中挥发酸的含量可达 0.3-0.4 g/L。除此之外,在葡萄酒酿造过程中,葡萄汁中还有醋酸菌的存在,葡萄原料和酿造设备带来的醋酸菌将导致葡萄酒中的醋酸等挥发酸含量显著升高,使葡萄酒产生特殊的令人不愉快的酸苦味,直至葡萄酒不能饮用。在有氧条件下,乙醇也可在醋酸菌的作用下,被氧化为醋酸。因此,挥发酸含量偏高则可能由于细菌感染引起,挥发酸含量是判定葡萄酒健康状况的重要指标。葡萄酒的挥发酸含量因葡萄来源和发酵工艺而有明显不同,经验证明,精心酿造的葡萄酒,以醋酸计,挥发酸可能少于 0.3 g/L。欧盟、OIV、澳大利亚、美国以及我国等主要葡萄酒生产国和贸易国都对葡萄酒中的挥发酸规定了严格的限量标准,以此来保证葡萄酒的健康状况

### 2.2 国内外分析方法研究进展

总酸的检测方法比较简单,就是酸碱滴定,使用指示剂颜色变化判定终点或者测定终点电位,也就是常用的指示剂法和电位滴定法,我国国家标准分析方法和 OIV 方法都规定了这两种检测方法。指示剂法需要人工滴定,容易受样品本底颜色干扰,不同人员差异较大,且效率太低,无法满足大批量样品检测的需求。目前广泛使用的是电位滴定法,使用 pH 计或者全自动电位滴定仪,全自动电位滴定仪可以实现自动化进样,大批量样品自动检测并计算结果,准确高效。我国方法和 OIV 方法虽然原理一样,但 GB/T 15038-2006《葡萄酒 果酒通用分析方法》中规定使用酚酞作指示剂,电位滴定法 pH=8.2 为滴定终点,而 OIV 方法中使用溴百里酚蓝作为指示剂,比国标方法更加复杂, pH=7.0 为电位滴定终点。指示剂不同,导致滴定终点产生较大差异,这也是我国标准和 OIV 标准的区别之处。

挥发酸需要将样品前处理后进行酸碱滴定,常规方法是手动蒸馏,收集馏出液用碱性标准溶液进行滴定,同时测定游离二氧化硫和结合二氧化硫的含量进行修正,得出挥发酸含量。我国标准 GB/T



15038-2006 和 OIV 方法中挥发酸的测定都只规定了指示剂法，均使用酚酞作指示剂进行滴定，再用碘标液滴定游离二氧化硫和结合二氧化硫，区别在于 GB/T 15038-2006 规定样品直接进行蒸馏，不用进行样品制备去除二氧化碳，不用添加酒石酸，也无需考虑是否存在水杨酸，仅在实测挥发酸接近或超过理化指标时才需要减去游离二氧化硫和结合二氧化硫进行修正，而 OIV 方法需要先制备样品去除二氧化碳，并在蒸馏时加入酒石酸，结果计算均要扣减游离二氧化硫和结合二氧化硫进行修正，同时在附录中还规定经过二氧化硫校正后，加入 0.5 mL 盐酸酸化，当加入铁（III）盐显紫色时，表明有水杨酸存在，还需测定水杨酸的含量，并将其从挥发酸中扣除，得到正确的挥发酸含量。本次修订拟加入电位滴定法，将手工滴定变成电位滴定，计量终点准确指示，可大大减少由于人员因素引起的偏差，同时提高工作效率。

### 2.3 国内外有关法律法规和标准情况的说明

总酸的限量规定，各国一致，均不作要求。我国国家标准 GB/T 15037-2006《葡萄酒》中规定：总酸不作要求，以实测值表示（以酒石酸计，g/L）；GB/T 27586-2011《山葡萄酒》中也规定总酸不作要求，以实测值表示（以酒石酸计，g/L）；农业部行业标准 NY/T274-2014《绿色食品 葡萄酒》中规定总酸（以酒石酸计，g/L）不作要求，以实测值表示，特种葡萄酒按相应的产品标准执行；世界其他各国标准对总酸均不作要求，以实测值为准。

挥发酸的限量，主要葡萄酒生产国和进口国均有相关规定（见表 1），我国国家标准 GB/T 15037-2006《葡萄酒》中规定挥发酸（以乙酸计）限量  $\leq 1.2$  g/L，产品标准 GB/T 25504-2010《冰葡萄酒》中规定挥发酸（以乙酸计）限量  $\leq 2.1$  g/L，GB/T 27586-2011《山葡萄酒》中规定挥发酸（以乙酸计）限量  $\leq 1.1$  g/L，农业部行业标准 NY/T 274-2014《绿色食品 葡萄酒》中规定挥发酸（以乙酸计）限量  $\leq 1.0$  g/L；欧盟规定白葡萄酒和桃红葡萄酒及部分发酵酒中挥发酸限量为 18 mEq/L（毫当量/升），红葡萄酒中挥发酸限量为 20 mEq/L，如果折算成乙酸计，分别为 1.08 g/L 和 1.2 g/L；OIV 规定挥发酸限量为 20 mEq/L，同时声明各种特殊强化的老酒（受特别立法和政府控制的葡萄酒）的挥发性酸度可能超过这个限制；澳大利亚规定本国生产的葡萄酒、起泡酒、加强酒中挥发酸限量为 1.5 g/L（扣除二氧化硫），对进口酒不做规定；美国规定挥发酸限量（以乙酸计，扣除二氧化硫）红葡萄酒中 0.14 g/100mL，其他葡萄酒 0.12 g/100mL。可以看出，世界各国及相关国际组织对挥发酸都制定了严格的限量标准，并按照葡萄酒类型进行分类，以乙酸含量计，我国基础标准 15037 的规定与欧盟和 OIV 的限量基本一致，但针对不同产品又制订了产品标准进行细化，规定更加详细。

表 1 不同国家挥发酸限量标准

国家	中国	欧盟	OIV	澳大利亚	美国
葡萄酒	$\leq 1.2$ g/L	-	20 mEq/L	1.5 g/L	1.2g/L
白葡萄酒	-	18 mEq/L	-	-	-
桃红葡萄酒	-	18 mEq/L	-	-	-
红葡萄酒	-	20 mEq/L	-	1.5 g/L	1.4 g/L
部分发酵酒	-	18 mEq/L	-	-	-
起泡酒	-	-	-	1.5 g/L	-
冰葡萄酒	$\leq 2.1$ g/L	-	-	-	-
山葡萄酒	$\leq 1.1$ g/L	-	-	-	-
备注	以乙酸计	-	-	以乙酸计	以乙酸计

## 2.4 总酸

### 2.4.1 总酸-实验室内方法研究

#### 2.4.1.1 样品前处理方法

指示剂法和电位滴定法均为直接取样，加水稀释后进行滴定。起泡葡萄酒和葡萄汽酒需要 40℃水浴恒温振荡 30 min，以除去二氧化碳。本次修订不涉及对样品前处理流程进行修改。

#### 2.4.1.2 干扰实验

指示剂法中，使用酚酞作指示剂时，对白葡萄酒、起泡葡萄酒和桃红葡萄酒等浅色葡萄酒，滴定终点很容易判定，但是对红葡萄酒和波特酒，因为样品本身颜色为较深的红色或砖红色，因此终点判定比较困难，也是造成结果差异的主要原因。采用过 HLB 柱脱色去除颜色干扰，脱色后红葡萄酒基本呈现无色状态，脱色效果良好，用电位滴定法滴定，脱色后的结果偏低，与不脱色的结果相对偏差在 10%以上。显然，脱色并不能满足测定要求，采用电位滴定法可有效避免颜色带来的干扰。因此，建议对于颜色较深的葡萄酒，直接采用电位滴定法进行测定，以获得准确结果。

#### 2.4.1.3 方法学研究

##### 2.4.1.3.1 方法的回收率

选择白葡萄酒和红葡萄酒进行添加回收实验，样品分别为彩蝶长相思白葡萄酒、思兰尼酒窖精选黑皮诺红葡萄酒。为避免人为因素和样品基体干扰的影响，采用电位滴定法进行加标回收实验，先测定样品本底值，考虑到样品本底值的含量范围和滴定操作的限制性，所以分别添加 2.0、3.0、5.0 g/L 三个不同水平的酒石酸，每个水平平行 6 次，实验结果发现加标回收率在 93.8~100.6%之间，相对标准偏差 RSD%均小于 0.5%，结果详见表 2。

表 2 添加回收实验 (n=6)

样品	本底值 mg/Kg	加标量 mg/Kg	测定值 mg/Kg						回收 率%	RSD %
			1	2	3	4	5	6		
白葡萄酒	5.812	2	7.753	7.726	7.783	7.79	7.734	7.748	97.2	0.33
		3	8.626	8.648	8.636	8.639	8.681	8.675	94.6	0.26
		5	10.59	10.52	10.612	10.555	10.537	10.586	95.1	0.33
红葡萄酒	5.644	2	7.685	7.707	7.654	7.673	7.617	7.629	98.3	0.45
		3	8.646	8.691	8.625	8.637	8.674	8.708	99.0	0.38
		5	10.633	10.575	10.549	10.588	10.592	10.527	97.7	0.35

##### 2.4.1.3.2 重复性

按照指示剂法和电位滴定法，分别选取白葡萄酒、桃红葡萄酒、起泡葡萄酒和红葡萄酒进行重复性实验，由于红葡萄酒采用指示剂法测定结果不准确，因此指示剂法仅对白葡萄酒、桃红葡萄酒、起泡葡萄酒进行重复性验证，结果见表3和表4。

表3 指示剂法测定总酸的重复性 (n=6)

样品	检测结果 (g/L)						平均值 (g/L)	RSD%
	1	2	3	4	5	6		
白葡萄酒	7.1	7.0	7.1	7.1	7.0	7.1	7.1	0.6
桃红葡萄酒	5.0	5.0	5.1	5.1	5.1	5.0	5.0	1.3
起泡葡萄酒	6.0	6.1	6.2	6.1	6.2	6.1	6.1	1.0

表4 电位滴定法测定总酸的重复性 (n=6)

样品	检测结果 (g/L)						平均值 (g/L)	RSD%
	1	2	3	4	5	6		
白葡萄酒	7.2	7.1	7.1	7.1	7.0	7.0	7.1	1.3
桃红葡萄酒	5.0	5.1	5.1	5.0	5.0	5.0	5.0	1.1
红葡萄酒	5.3	5.2	5.2	5.2	5.2	5.3	5.2	0.5

#### 2.4.2 分析方法间结果比较

指示剂法和电位滴定法两种分析方法检测总酸，在检测白葡萄酒、起泡葡萄酒和桃红葡萄酒等颜色较浅的葡萄酒时，结果一致性很好，平均值之间的相对偏差均在2%以内。但在检测波特酒和红葡萄酒等颜色较深的葡萄酒时，结果差异比较明显，指示剂法的结果显著偏低，平均值之间的相对偏差分别为4.7%和13.6%（见表5），这与指示剂法的终点判定困难有关，深的蓝绿色变色在红色酒液中无法准确指示终点。

表5 总酸测定分析方法间结果比较

样品名称	指示剂法(g/L)			电位滴定法(g/L)			相对 偏差%
	1	2	均值	1	2	均值	
白葡萄酒 1	5.5	5.5	5.5	5.4	5.4	5.4	1.9
白葡萄酒 2	6.3	6.4	6.3	6.3	6.2	6.2	1.1
白葡萄酒 3	5.9	6.0	5.9	5.9	5.8	5.9	1.1
白葡萄酒 4	7.1	7.0	7.1	7.2	7.1	7.1	0.6
白葡萄酒 5	8.6	8.5	8.6	8.7	8.6	8.7	1.6
桃红葡萄酒 6	5.0	5.0	5.0	5.0	5.1	5.1	1.9
起泡葡萄酒 7	6.0	6.1	6.1	6.0	6.1	6.0	0.6
起泡酒 8	5.0	5.0	5.0	5.1	5.1	5.1	1.7
红葡萄酒 9	4.4	4.3	4.4	4.6	4.6	4.6	4.7
红葡萄酒 10	5.7	5.8	5.7	6.6	6.6	6.6	13.6

#### 2.4.3 实际样品检测

分别选取白葡萄酒、起泡葡萄酒、桃红葡萄酒、红葡萄酒、波特酒等不同类型样品共16份进行总酸检测，结果如下。

表6 实际样品总酸测定结果

样品名称	指示剂法(g/L)			电位滴定法(g/L)		
	1	2	平均值	1	2	平均值
样品 1	6.3	6.4	6.3	6.3	6.2	6.2
样品 2	5.6	5.6	5.6	5.5	5.5	5.5
样品 3	5.9	6.0	5.9	5.9	5.8	5.9
样品 4	5.8	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
样品 5	7.8	7.8	7.8	7.9	7.8	7.8
样品 6	5.4	5.4	5.4	5.3	5.4	5.3
样品 7	7.1	7.1	7.1	6.9	7.0	6.9
样品 8	7.2	7.0	7.1	6.9	7.1	7.0
样品 9	5.6	5.5	5.6	5.4	5.4	5.4
样品 10	6.5	6.5	6.5	6.4	6.5	6.4
样品 11	6.2	6.3	6.2	6.1	6.4	6.2
样品 12	5.0	5.1	5.1	5.2	5.2	5.2
样品 13	5.5	5.6	5.5	5.4	5.6	5.5
样品 14	5.0	5.0	5.0	5.1	5.1	5.1

样品 15	4.4	4.4	4.4	4.6	4.6	4.6
样品 16	5.7	5.8	5.7	6.6	6.6	6.6

#### 2.4.4 实验室间比对（电位滴定法）

对本标准修订的电位滴定法测定总酸的方法进行实验间验证，经国家葡萄酒及白酒、露酒产品质量监督检验中心、厦门出入境检验检疫局技术中心、浙江古越龙山绍兴酒股份有限公司、绍兴市女儿红酿酒有限公司、福建省产品质量检验研究院、中法合营王朝葡萄酒酿酒有限公司、河南省葡萄酒质量监督检验中心、黄埔出入境检验检疫局食品实验室、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、中国食品发酵工业研究院、北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心、上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心、瑞士万通（中国）有限公司、等十三家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 7：

表7 葡萄酒样品中总酸含量（电位滴定法）

实验室	总酸（g/L）电位法			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	5.60	4.90	5.90	5.40
	5.60	4.90	5.90	5.40
实验室 2	5.61	4.88	5.80	5.59
	5.60	4.87	5.80	5.62
实验室 3	5.78	4.88	5.87	6.09
	5.76	4.89	5.88	6.10
实验室 4	5.76	4.96	5.89	5.88
	5.73	4.98	5.89	5.80
实验室 5	5.56	4.83	5.79	6.55
	5.54	4.84	5.79	6.47
实验室 6	5.60	4.80	5.90	5.60
	5.60	4.70	5.90	5.70
实验室 7	4.40	5.60	5.00	5.40
	4.60	5.60	5.00	5.30
实验室 8	5.50	4.90	5.70	5.30
	5.40	4.90	5.70	5.30
实验室 9	5.51	4.78	5.74	5.51
	5.50	4.77	5.72	5.53
实验室 10	5.40	4.80	5.70	5.40
	5.40	4.80	5.70	5.40
实验室 11	5.49	4.80	5.75	5.60
	5.39	4.90	5.84	5.70

实验室 12	5.57	4.79	5.71	5.53
	5.53	4.77	5.71	5.58
实验室 13	5.69	4.97	5.96	5.56
	5.7	4.96	5.96	5.55
平均值	5.49	4.91	5.75	5.65
相对标准偏差	0.31	0.21	0.24	0.33
RSD(%)	5.73	4.35	4.12	5.84

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

## 2.5 挥发酸

### 2.5.1 样品前处理方法一

#### 2.5.1.1 各因素影响

GB/T 15038测定挥发酸的前处理方法与OIV方法的差别在三个方面：一是酒石酸的使用，OIV方法蒸馏时要加入酒石酸提高蒸馏效果；二是收集蒸馏液体积，GB15038收集100 mL，OIV方法收集250 mL；三是蒸馏后煮沸，国标方法要求再煮沸，OIV方法无要求。为了考察方法的合理性和准确性，对上述三种差异分别进行验证。

##### 2.5.1.1.1 酒石酸的影响

OIV方法需要在蒸馏时加入0.5 g酒石酸，加酒石酸的作用是将样品中结合态的乙酸等挥发酸释放出来，避免检测结果偏低。但葡萄酒本身就含有一定量的酒石酸，虽然酒石酸理论上不会挥发，但实验过程发现加了酒石酸会造成结果偏高。为了考察酒石酸的影响，在12%的乙醇溶液中加入0.5g酒石酸按照正常程序蒸馏之后测定，结果发现检出0.066 g/L的挥发酸。同时，用实际样品发现加了酒石酸结果也高0.05 g/L，见表8。因此，综合考虑建议取消加入酒石酸。

表8 酒石酸的影响

样品	手动蒸馏	
	不加酒石酸	加0.5g酒石酸
12%乙醇	0.018	0.066
葡萄酒 1	0.47	0.52
葡萄酒 2	0.47	0.52

##### 2.5.1.1.2 蒸馏体积的影响

挥发酸测定中首先要进行蒸馏，将样品中的低沸点酸类蒸馏出来，再用碱标准溶液进行滴定。蒸馏效果直接决定了检测结果的准确性，手动蒸馏速度慢，但收集指定体积后基本可以将挥发酸完全蒸馏出来。为了考察蒸馏体积的影响，我们进行了加标回收实验，在12%乙醇溶液中加入1.0 g/L的乙酸，手动蒸馏分别收集不同体积馏出液测定，计算回收率（见表9），显然250 mL更能满足理化检测方法要求。

表9 不同蒸馏体积的加标回收率

收集体积	测定值1 (g/L)	测定值2 (g/L)	平均值 (g/L)	回收率(%)
100mL	0.498	0.516	0.507	50.7
200mL	0.849	0.861	0.855	85.5
250mL	0.960	0.945	0.953	95.3

同时手动蒸馏，采用国家标准质控样（编号QC-GW-002）对馏出液体积对测定结果的影响进行了对比，结果发现收集100 mL馏出液的测定结果虽然在质控样的量值范围底限内，但与指定值的相对偏差为11.3%，见表10。由此可以看出，增加馏出液收集体积可以得到更加接近指定值的结果。OIV

方法中馏出液的收集体积为250 mL，为了保证检测结果的准确性，因此，建议修改馏出液收集体积为250 mL。

表10 馏出液体积对检测结果的影响 (n=3)

馏出液体积 (mL)	检测结果 (g/L)			平均值 (g/L)	RSD%	指定值 (g/L)	量值范围 (g/L)	相对偏 差%
	1	2	3					
100	0.76	0.74	0.75	0.75	1.33	0.84	0.74-0.94	11.3
250	0.84	0.84	0.85	0.84	0.68			0.0

#### 2.5.1.1.3 再煮沸的影响

原国标方法规定蒸馏后的馏出液需要煮沸以减少空气中的二氧化碳溶入，避免检测结果偏高。但实验发现蒸馏后的馏出液煮沸再测定与蒸馏液直接测定，采用指示剂法结果分别为0.50和0.49 g/L，相对偏差为2.0%（见表11），结果一致性很好。OIV方法中也没有馏出液再煮沸的步骤，因此，建议取消煮沸步骤，修改为收集馏出液后立即加指示剂进行滴定。

表11 红葡萄酒样品蒸馏后不同处理方法结果对比

样品	检测结果 (g/L)						平均值 (g/L)	RSD%	相对偏 差%
	1	2	3	4	5	6			
煮沸	0.51	0.50	0.50	0.49	0.51	0.49	0.50	1.75	2.02
直接滴定	0.49	0.49	0.48	0.51	0.49	0.51	0.49	2.52	

## 2.5.2 样品前处理方法二—快速蒸馏方法

### 2.5.2.1 原理

使用移液管取 20 mL 样品，加入快速蒸馏器的蒸馏瓶中。选择挥发性模式，调低树脂玻璃罩，关闭蒸馏室并在天平上放置一个锥形瓶，设置馏出液体积，开始蒸馏，约 6-7 min 后蒸馏完成，自动停止。

### 2.5.2.2 方法精密度

本文选取一份葡萄酒样品分析该快速蒸馏测定方法的精密度，结果如表 12 所示。方法日内精密度和日间精密度分别为 1.01 %和 1.32%，符合测定要求。

表 12 方法精密度 (n=5)

类型	挥发酸测定值 (g/L)					均值 (g/L)	RSD %
	1	2	3	4	5		
日内	0.48	0.49	0.49	0.48	0.49	0.49	1.01
日间	0.48	0.47	0.48	0.49	0.48	0.48	1.32

### 2.5.2.3 方法准确性分析

对照分析采用快速蒸馏法和酒精计法对不同类型葡萄酒挥发酸测定值的差异，结果如表 13 所示。对于不同类型的葡萄酒样品，两种方法的测定值相一致，无显著差异 (p>0.05)，表明快速蒸馏测定方法与国标法等效。

表 13 快速蒸馏法与国标法 (GB 15038-94) 测定结果分析 (g/L)

样品	快速蒸馏法	国标法	p	样品	快速蒸馏法	国标法	p
1	0.48	0.49	p>0.05	8	0.54	0.54	p>0.05
2	0.45	0.45	p>0.05	9	0.60	0.61	p>0.05
3	0.60	0.59	p>0.05	10	0.55	0.54	p>0.05
4	0.41	0.42	p>0.05	11	0.53	0.56	p>0.05

### 2.5.3 指示剂法实验室间比对

对本标准修改指示剂法测定挥发酸的方法进行实验间验证，经河南省葡萄酒质量监督检验中心、烟台张裕葡萄酿酒股份有限公司、中法合营王朝葡萄酒酿酒有限公司、新疆中信国安葡萄酒业有限公司、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、国家葡萄酒及白酒、露酒产品质量监督检验中心、中国食品发酵工业研究院、上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心等八家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 14：

表 14 葡萄酒样品中挥发酸含量（指示剂法）

实验室	挥发酸（g/L）（指示剂法）			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	0.46	0.58	/	/
	/	0.68	/	0.73
实验室 2	0.49	0.64	0.58	0.64
	0.47	0.65	0.56	0.64
实验室 3	0.44	0.64	0.60	/
	0.43	0.64	0.58	/
实验室 4	/	/	/	0.62
	/	/	/	0.61
实验室 5	0.48	0.57	0.57	0.72
	0.48	0.58	0.57	0.72
实验室 6	0.49	/	/	/
	0.49	/	/	/
实验室 7	0.49	0.55	0.58	0.67
	0.48	0.55	0.54	0.68
实验室 8	0.49	0.60	0.56	/
	0.47	0.58	0.57	/
平均值	0.48	0.57	0.57	0.67
相对标准偏差	0.02	0.02	0.02	0.04
RSD(%)	3.96	3.05	3.05	6.64

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

### 2.5.4 电位滴定法实验室间比对

对本标准修订电位滴定法测定挥发酸的方法进行实验间验证，经中法合营王朝葡萄酒酿酒有限公司、河南省葡萄酒质量监督检验中心、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、国家葡萄酒及白酒、露酒产品质量监督检验中心、中国食品发酵工业研究院、北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心、上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心、瑞士万通（中国）有限公司等八家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 15：

表 15 葡萄酒样品中挥发酸含量（电位滴定法）

实验室	挥发酸(g/L)（电位滴定法）			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	0.47	/	0.6	0.59
	0.47	/	0.59	0.61
实验室 2	/	/	/	0.63
	/	/	/	0.64
实验室 3	0.47	0.54	0.54	/
	0.46	0.54	/	/
实验室 4	0.49	0.6	/	/
	0.48	0.61	0.61	0.55
实验室 5	0.52	0.66	0.61	/
	0.49	0.65	0.6	0.66
实验室 6	/	0.55	/	0.58
	/	0.57	/	0.59
实验室 7	0.48	0.6	0.6	/
	0.47	0.59	0.6	/
实验室 8	0.52	0.65	0.61	/
	0.53	0.65	0.61	/
平均值	0.49	0.60	0.60	0.61
相对标准偏差	0.02	0.04	0.02	0.04
RSD(%)	4.80	7.42	3.54	5.91

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

## 2.5.5 干扰实验

### 2.5.5.1 山梨酸

有些葡萄酒本身会含有一定量的山梨酸，山梨酸会在蒸馏过程中被蒸汽带入馏出液中。OIV方法中规定要对蒸馏出的山梨酸产生的酸度从挥发酸中减除（96%的山梨酸会被蒸汽带入馏出液），已知100 mg山梨酸相当于0.89 mmol酸度或0.053 g乙酸，通过其他方法测定山梨酸的浓度，并从挥发酸中扣除。日常检测中，绝大部分葡萄酒都不含山梨酸，仅有少量含山梨酸，且含量一般都不超过GB/T 15037《葡萄酒》规定的200 mg/L的限量要求，即对挥发酸产生的影响理论上不会超过0.106g/L。我们在12%乙醇中加入100 mg山梨酸，检测得到挥发酸含量为0.042 g/L。同时选择山梨酸阴性样品（加卡洛梅洛拉波索红葡萄酒）进行加标，进一步考察对挥发酸的干扰，结果发现山梨酸产生的干扰分别占到理论值的90.8%和94.8%（见表16），说明高含量的山梨酸对挥发酸产生显著影响，但仍然符合理论计算。因此，在检测挥发酸时，如果样品中标明含有山梨酸或者检出山梨酸超标，应该按照每100 mg山梨酸相当于0.053 g乙酸，从检测结果中扣除，以得到准确的挥发酸含量。综合考虑，建议当挥发酸超标时，计算山梨酸含量并进行扣除。



表16 山梨酸对挥发酸的干扰

序号	样品	样品+100mg山梨酸	山梨酸产生的挥发酸	理论占比%
测定值1 (g/L)	0.867	5.67	4.814	90.8
测定值2 (g/L)	0.846	5.88	5.024	94.8

## 2.5.5.2 水杨酸

OIV方法中，在“原理”备注里注明：某些国家在分析挥发酸前为了稳定葡萄酒而加入水杨酸，在蒸馏过程中会有一部分被蒸馏出来，应测定其数量，并从挥发酸中去除。即在样品前处理时额外添加了水杨酸才需要扣除，考虑到我国国标方法和OIV方法前处理中均没有规定要添加水杨酸进行稳定，因此本方法无需进行水杨酸的扣除。

## 2.5.6 方法学研究

## 2.5.4.1 方法的回收率

按照上述得到的方法进行蒸馏前处理，即不添加酒石酸，收集蒸馏液体积到 250 mL，馏出液不再煮沸。为了避免样品本身带来的影响，我们采用模拟空白样品进行加标回收实验，模拟空白样品为 12%的乙醇溶液，分别添加 0.1、0.2、0.5 g/L 的乙酸溶液，回收率在 90.0~97.8%之间，RSD%≤2.6%，详见表 17：

表 17 不同水平添加回收实验结果

加标量 (g/L)	空白值 (g/L)	测定值 (g/L)						回收率%	RSD%
		1	2	3	4	5	6		
0.1	0.012	0.108	0.102	0.105	0.102	0.105	0.108	93.0	2.56
0.2		0.201	0.204	0.204	0.198	0.201	0.195	94.3	1.75
0.5		0.498	0.492	0.495	0.501	0.483	0.486	96.1	1.41

## 2.5.4.2 重复性

选取挥发酸含量比较高的冰葡萄酒，以及正常的白葡萄酒和红葡萄酒样品进行重复性实验，结果见表18和表19：

表18 指示剂法测定挥发酸的重复性 (n=6)

样品	检测结果 (g/L)						平均值 (g/L)	RSD%
	1	2	3	4	5	6		
冰葡萄酒	1.37	1.36	1.32	1.33	1.35	1.38	1.35	1.9
红葡萄酒	0.51	0.50	0.50	0.49	0.51	0.49	0.50	1.7
白葡萄酒	0.43	0.44	0.43	0.42	0.43	0.43	0.43	1.3

新增电位滴定法，前处理方法与指示剂法相同，只是蒸馏完成后采用电位滴定仪或酸度计代替手动滴定，滴定终点设置为8.2。

表19 电位滴定法测定挥发酸的重复性 (n=6)

样品	检测结果 (g/L)						平均值 (g/L)	RSD%
	1	2	3	4	5	6		
冰葡萄酒	1.32	1.35	1.32	1.34	1.35	1.36	1.34	1.3
红葡萄酒	0.48	0.49	0.48	0.51	0.49	0.48	0.49	2.1
白葡萄酒	0.43	0.43	0.42	0.43	0.42	0.42	0.43	0.9

## 2.5.4.3 分析方法间结果比较

挥发酸新增电位滴定法，样品正常蒸馏，收集250 mL馏出液后，立即加入指示剂进行滴定，分别采用指示剂法和电位滴定法，平均值之间的相对偏差均在3%以内，结果一致性很好，见表20：

表20 实际样品分析方法间结果比较

样品名称	指示剂法(g/L)			电位滴定法(g/L)			相对偏差%
	1	2	均值	1	2	均值	
白葡萄酒	0.42	0.43	0.42	0.41	0.42	0.41	2.4
白葡萄酒	0.64	0.64	0.64	0.65	0.66	0.65	2.1
霞多丽白葡萄酒	0.45	0.46	0.46	0.44	0.45	0.44	3.0
霞多丽冰葡萄酒	1.37	1.36	1.37	1.32	1.35	1.34	2.2
桃红葡萄酒	0.51	0.50	0.51	0.49	0.50	0.49	2.2
起泡葡萄酒	0.34	0.35	0.35	0.34	0.33	0.34	2.9
红葡萄酒	0.47	0.49	0.48	0.48	0.48	0.48	1.0
红葡萄酒	0.37	0.36	0.37	0.37	0.37	0.37	2.2
红葡萄酒	0.38	0.40	0.39	0.42	0.39	0.40	3.0
波尔多红葡萄酒	0.47	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	1.2

## 2、乙醇

目前，测定饮料酒中酒精度的方法种类较多，包括气相色谱法、液相色谱法，比色法，近红外光谱法和酒精计法、密度瓶法等。我国食品安全国家标准酒中乙醇浓度测定（GB 5009.225-2016）中密度瓶法和酒精计法均需要将待测样品蒸馏，且操作相对繁琐、耗时长。其中，蒸馏装置的气密性、蒸馏速度以及馏出液的接收温度均可能造成测定误差。其他的检测方法虽各有优点，但不宜广泛应用于实验室检测。对于企业日常生产指导与日常检验以及相关检测、监管机构而言，需要一种操作简单、时效性强且在方法原理上符合国家标准的饮料酒中酒精度的快速测定方法。本标准在葡萄酒酒精度测定中引入原理与国标方法相一致的快速蒸馏仪和快速测定仪及红酒，旨在建立葡萄酒酒精度快速、准确、高效的测定方法。该方法在与国标方法等效的基础上，极大程度的节约了测定时间，且操作简单高效、智能，可广泛应用于葡萄酒企业生产指导、品控检测以及相关检测机构的日常检验。

### 3.1 乙醇含量的测定 仪器法一

#### 3.1.1 基本原理

试样经快速蒸馏装置蒸馏后，注入酒精度测定仪，测定试样中乙醇的含量。

#### 3.1.2 方法精密度

本文选取酒精度标示为 12% vol 的葡萄酒样品分析该测定方法的精密度，结果如表 1 所示。方法日内精密度和日间精密度分别为 0.15%和 0.18%，符合测定要求。

表 1 方法精密度 (n=5)

类型	酒精度测定值 (% vol)					均值 (% vol)	RSD %
	1	2	3	4	5		
日内	12.06	12.08	12.03	12.05	12.06	12.06	0.15
日间	12.06±0.02	12.04±0.03	12.03±0.03	12.08±0.02	12.03±0.02	12.05	0.18

#### 3.1.3 方法准确性分析

对照分析采用仪器法一和酒精计法对不同类型葡萄酒酒精度测定值的差异，结果如表 2 所示。对于不同类型的葡萄酒样品，两种方法的测定值相一致。

表 2 仪器法一与酒精计法（GB 5009.225）测定结果分析 (% vol)

样品编号	测定值% (vol%)	传统方法 (vol%)	差值 (vol%)
wine1	12.39	12.38	0.01

wine2	12.43	12.70	-0.27
wine3	13.23	13.08	0.15
wine4	11.75	11.69	0.06
wine5	12.44	12.58	-0.14
wine6	12.64	12.24	0.40
wine7	10.85	10.80	0.05
wine8	5.16	5.50	-0.34

### 3.2 乙醇含量的测定 仪器法二

试样除气后（或过压进样确保二氧化碳不损失）的葡萄酒试样导入葡萄酒分析仪后，一路进入内部组装的 U-型振荡管密度计中，测定其密度；另一路进入近红外酒精传感器，测定葡萄酒试样的酒精度。方法的精密度、与酒精计方法的比对、实验室间的比对分别见表 3、表 4 和表 5。

表 3 方法精密度 (n=5)

酒精度测定值 (% vol)									
1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	平均值	RSD%
13.30	13.30	13.29	13.28	13.30	13.30	13.30	13.29	13.30	0.06

表 4 仪器法二与酒精计法 (GB 5009.225) 测定结果分析 (% vol)

样品编号	测定值% (vol%)	传统方法 (vol%)	差值 (vol%)
1733	11.78	11.69	0.09
1734	11.9	11.84	0.06
1736	10.92	10.88	0.04
1740	13.52	13.48	0.04
1741	12.66	12.58	0.08
1742	10.5	10.47	0.03
1743	13.95	13.89	0.06
1744	13.91	13.81	0.1
1750	13.22	13.24	-0.02
1751	12.36	12.21	0.15
1752	12.01	11.59	0.42

对仪器法二的方法进行实验间验证，北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、经厦门出入境检验检疫局技术中心、宁夏回族自治区食品检测中心、广东省食品检验所、烟台张裕葡萄酒股份有限公司、中国食品发酵工业研究院、张家港出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心、温州出入境检验检疫技术中心、上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心等十家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 5：

表 5 仪器法二实验室间比对

实验室	酒精度(%vol)			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	11.88	12.30	10.94	6.28
	11.90	12.28	10.96	6.30
实验室 2	11.85	12.27	10.89	6.22
	11.86	12.27	10.90	6.23
实验室 3	11.86	12.26	10.90	6.25
	11.86	12.26	10.90	6.25
实验室 4	11.58	11.90	10.75	5.79
实验室 5	11.84	12.10	10.83	6.22
	11.83	12.18	10.82	6.22
实验室 6	11.77	12.38	10.97	6.67
	11.77	12.37	10.96	6.67
实验室 7	11.76	12.17	10.83	6.21
	11.76	12.17	10.84	6.21
实验室 8	11.81	12.21	10.00	6.17
	11.80	12.21	10.00	6.17
实验室 9	11.86	12.24	10.87	6.24
	11.86	12.24	10.87	6.25
实验室 10	11.86	12.24	10.92	6.17
	11.86	12.24	10.92	6.17
平均值	11.82	12.23	10.79	6.25
相对标准偏差	0.07	0.10	0.28	0.18
RSD(%)	0.61	0.84	2.64	2.92

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

### 3、干浸出物

干浸出物指挥发性物质外的所有可溶性物质，包括游离酸、单宁、色素、果胶等，干浸出物指标的高低是体现酒质好坏的重要标志。GB/T 15038-2006 中葡萄酒分析方法规定了葡萄酒干浸出物的标准检验方法，规定葡萄酒中干浸出物的含量为总浸出物含量减去总糖含量，其中总浸出物主要是通过蒸馏后用比重瓶法测得，该检验方法费时费力。

本标准在葡萄酒总浸出物测定中引入快速蒸馏仪和快速测定仪，旨在建立葡萄酒总浸出物快速、准确、高效的测定方法。该方法在与国标方法等效的基础上，极大程度的节约了测定时间，且操作简单高效、智能，可广泛应用于葡萄酒企业生产指导、品控检测以及相关检测机构的日常检验。

#### 4.1 仪器法一

通过酒精度快速测定仪测定试样馏出液密度和试样的原始密度，仪器自动换算总浸出物的含量，再从中减去总糖的含量，即得干浸出物的含量。

##### 4.1.1 方法精密度

表 1 方法精密度 (n=5)

类型	干浸出物测定值 (g/L)					均值 (g/L)	RSD %
	1	2	3	4	5		
日内	17.71	18.01	17.61	17.59	17.62	17.71	0.88
日间	17.81	17.72	17.39	17.48	17.66	17.61	0.89

##### 4.1.2 方法准确性

采用仪器法一和国标法对不同类别葡萄酒总干浸出物测定值的差异，结果如图 4 所示。对于不同类型的葡萄酒样品，两种方法的测定值相一致，结果无差异 ( $p>0.05$ )，仪器法一、密度瓶法两种方法测定总干浸出物结果对比图见表 2。国标方法中葡萄酒总干浸出物的测定中间环节较多，测定时间在 4h 以上，而仪器法一可在 3-4min 内完成，并可通过设置数据自动记忆同时批量操作 99 个样品，由此表明，仪器法一测定葡萄酒总干浸出物准确可行。

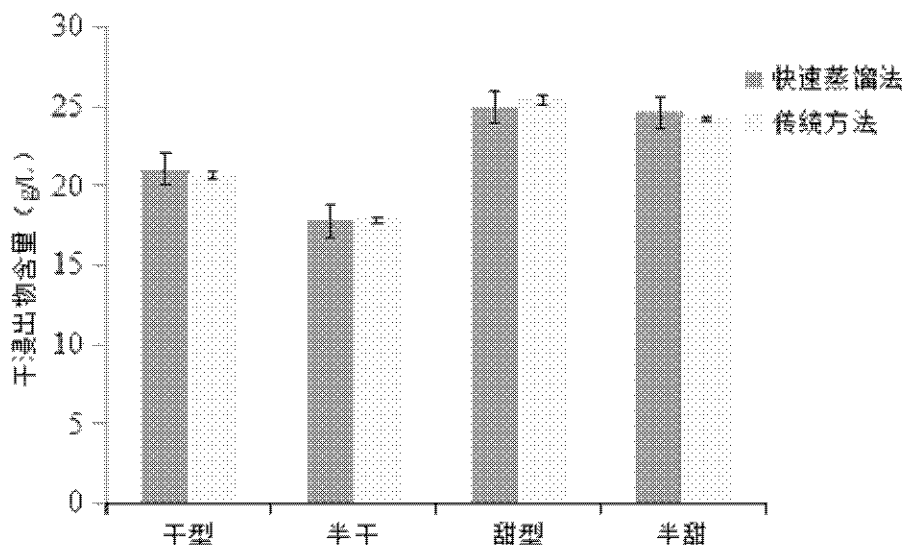


图 1. 两种测定方法比较不同类型葡萄酒样品总干浸出物

#### 4.2 仪器法二

除气后（或过压进样确保二氧化碳不损失）的试样导入葡萄酒分析仪后，一路进入内部组装的 U-型振荡管密度计中，测定其密度；另一路进入近红外酒精传感器，测定试样的酒精度。结合密度和酒精度的结果，仪器自动换算总浸出物的含量，再从中减去总糖的含量，即得干浸出物的含量。

##### 4.2.1 方法精密度

干浸出物测定值 (g/L)

1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	平均值	RSD%
29.40	29.40	29.40	29.30	29.40	29.40	29.40	29.40	29.39	0.12

表 2 方法的精密度

#### 4.2.2 方法准确性

表 3 方法间的比较 (% vol)

样品	仪器法二	化学法	差值	相对偏差%
wine1	26.87	25.60	1.27	4.96
wine2	25.45	24.20	1.25	5.17
wine3	28.17	26.80	1.37	5.11
wine4	28.76	27.70	1.06	3.83
wine5	17.27	16.50	0.77	4.67
wine6	18.91	18.30	0.61	3.33
wine7	28.17	27.00	1.17	4.33
wine8	25.87	24.70	1.17	4.74
wine9	37.81	36.80	1.01	2.74
wine10	28.97	27.70	1.27	4.58
wine11	21.35	20.40	0.95	4.66

#### 4.2.3 实验室间对

对仪器法二进行实验间验证，经厦门出入境检验检疫局技术中心、宁夏回族自治区食品检测中心、广东省食品检验所、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心、烟台张裕葡萄酒股份有限公司、中国食品发酵工业研究院、张家港出入境检验检疫局检验检疫综合技术中心、温州出入境检验检疫技术中心、北京出入境检验检疫局检验检疫技术中心、上海出入境检验检疫局动植物与食品检验检疫技术中心等九家实验室进行验证，结果符合要求，具体验证结果见表 4：

表 4 葡萄酒样品中干浸出物含量（仪器法二）

实验室	干浸出物 (g/L)			
	SCFF-W-1	SCFF-W-2	SCFF-W-3	SCFF-W-4
实验室 1	19.60	23.17	26.83	24.06
	19.60	23.17	26.83	24.06
实验室 2	19.50	23.07	26.63	23.96
	19.50	23.07	26.63	23.96
实验室 3	19.50	23.07	26.63	24.16
	19.50	23.07	26.63	24.16

实验室 4	19.40	22.87	26.23	23.66
实验室 5	19.40	22.77	26.23	23.66
	20.06	23.40	26.27	23.83
实验室 6	20.10	23.48	26.22	23.95
实验室 7	19.60	23.17	26.63	24.36
	19.60	23.17	26.43	24.16
实验室 8	19.40	22.97	26.53	23.76
	19.40	22.97	26.53	22.76
实验室 9	19.40	23.07	26.63	24.26
	19.40	23.07	26.63	24.26
平均值	19.55	23.08	26.53	23.98
相对标准偏差	0.21	0.17	0.19	0.37
RSD(%)	1.05	0.73	0.71	1.55

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

#### 4、二氧化碳

##### 5.1 国内外分析方法研究进展国内外有关法律法规和标准情况的说明

二氧化碳的常规检测方法是水浴恒温 2 小时到 20 °C，穿刺后手摇葡萄酒，测量顶空压力得到。也是我国标准 GB/T 15038-2006 的方法。除了手摇压力法之外，OIV 还率先引用仪器法——二氧化碳自定检测仪，与传统方法进行比较，比较结果显示，两种方法的平均偏差在 0.06g/L，使用二氧化碳自定检测仪和传统的压力法区别在于，不需要恒温，也不需要人手摇读数等过程，仪器自动测量温度和压力值并计算二氧化碳的浓度。减少了测量时间和人为因素的影响。

二氧化碳的测量，不同标准均有相关规定，我国国家标准 GB/T 15037-2006《葡萄酒》中规定二氧化碳以压力表述，起泡葡萄酒 $\geq 0.05\text{MPa}$ ，高泡葡萄酒 $\geq 0.3\text{MPa}$ 。OIV 提出的化学压力法，测量范围以浓度为单位，0.5 g/L-7 g/L，同时也给出了浓度和压力的换算方法。

##### 5.2 实验室内方法研究验证

使用二氧化碳分析仪对8个试样进行测量，得到的二氧化碳的浓度结果如下：

表1 10种不同试样用仪器法检测的重复性相对标准偏差（RSD%）

样品	检测结果 (g/L)								平均值 (g/L)	RS D%
	1	2	3	4	5	6	7	8		
1	7.56	7.53	7.55	7.56	7.53	7.53	7.56	7.55	7.55	0.2
2	6.41	6.40	6.30	6.41	6.40	6.30	6.29	6.30	6.35	0.9
3	8.44	8.46	8.45	8.46	8.44	8.46	8.46	8.46	8.45	0.1
4	7.33	7.33	7.50	7.50	7.38	7.39	7.51	7.52	7.43	0.1
5	6.24	6.24	6.17	6.19	6.24	6.24	6.20	6.19	6.21	0.5
6	5.49	5.52	5.53	5.60	5.53	5.52	5.53	5.52	5.53	0.6
7	5.99	6.03	6.00	6.04	6.03	6.00	6.01	5.99	6.01	0.3
8	6.53	6.51	6.54	6.53	6.61	6.61	6.62	6.62	6.57	0.7
9	8.17	8.17	8.19	8.19	8.17	8.19	8.17	8.19	8.18	0.1
10	2.86	2.86	2.87	2.87	2.86	2.87	2.93	2.95	2.88	0.2

### 5.3 方法间的比较

10个不同的试样，采用安东帕二氧化碳分析仪测量得到的浓度值，使用 OIV 标准中的计算公式进行换算：

20°C下，以帕斯卡为单位的压力值P，可通过下面公式计算：

$$P = \frac{Q}{1.951 \times 10^{-5} (0.86 - 0.01A)(1 - 0.00144 S)} - P_{atm}$$

式中：

Q—试样中二氧化碳的含量，单位为克每升 (g/L)；

A—试样中酒精的浓度，单位为体积百分数 (% vol)；

S—试样中糖的浓度，单位为克每升 (g/L)；

$P_{atm}$ —以帕斯卡为单位的大气压力值 (Pa)；

换算后的压力再和传统压力法测量的二氧化碳压力结果比对如下：

表2 10种不同试样使用仪器法与传统压力法的检测结果偏差

样品	压力法测量的压力 (bar)	仪器法 (bar)	偏差
1	4.6	4.45	0.16
2	3.8	3.65	0.15
3	4.9	4.93	-0.03
4	4.2	4.13	0.07



5	3.3	3.28	0.02
6	3.1	3.02	0.08
7	3.6	3.50	0.10
8	4.0	3.86	0.14
9	4.8	4.83	-0.03
10	1.2	1.05	0.15

#### 5.4 实验室间比对

将4种不同试样气泡酒，分别寄给6家实验室安东帕(上海)商贸有限公司、温州出入境检验检疫局技术中心、烟台张裕葡萄酒股份有限公司、宁夏回族自治区食品检测中心，张家港出入境检验检疫局技术中心均使用二氧化碳分析仪进行测试，结果见表3：

表3不同实验室的测试结果及相对标准偏差（RSD%）

实验室	sample1		sample2		sample4	
实验室 1	7.06	7.07	4.55	4.55	6.65	6.65
实验室 2	7.46	7.46	4.49	4.49	6.92	6.93
实验室 3	7.28	7.29	4.51	4.50	5.97	5.97
实验室 4	7.32	7.33	4.45	4.45	6.88	6.88
实验室 5	7.24	7.24	4.60	4.60	6.76	6.76
实验室 6	7.46	7.47	4.57	4.56	6.87	6.87
均值	7.31		4.53		6.68	
标准偏差	0.14		0.05		0.34	
RSD%	1.96		1.16		5.14	

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

### 5、白藜芦醇

#### 6.1 基本概念和研究意义

白藜芦醇(Resveratrol)，是非黄酮类的多酚化合物，分子式为  $C_{14}H_{12}O_3$ ，相对分子质量为 228.25，为白色针状晶体，易溶于乙醚、氯仿、甲醇、乙醇、丙酮、乙酸、乙酯等有机溶剂，在波长 365nm 的紫外光照射下能产生荧光，并能和三氯化铁-铁氰化钾起显色反应，熔点 253-255℃，261℃即升华。白藜芦醇在自然条件下以自由态和糖苷两种形式存在，白藜芦醇及其糖苷的化学结构还分别存在顺式和反式两种异构体，即顺式白藜芦醇（cis-Res）、反式白藜芦醇(trans-Res)以及顺式白藜芦醇糖苷(cis-PD)、反式白藜芦醇糖苷(trans-PD)。1992年在商业葡萄酒中首次发现白藜芦醇。国外的大量研究证明，白藜芦醇是葡萄酒（尤其是红葡萄酒）中最重要的功效成分。但是，并不是所有的红葡萄酒中都有这种成分，勾兑酒和劣质酒中是测不出的。因为白藜芦醇是葡萄藤为了抵御霉菌入侵而产生一种植物抗毒素，产生后在葡萄皮里存留。只有按照传统方式带皮酿造的红酒，葡萄皮里的白藜芦醇才会在酿造过程中被逐渐产生的酒精所溶解。白藜芦醇在葡萄酒中的限量没有相应的规定，鉴于保证葡萄酒的品质纯正不掺假，故需对白藜芦醇进行痕量检测。

#### 6.2 国内外分析方法研究进展

白藜芦醇的研究对象主要集中在保健品、花生产品中的检测。目前白藜芦醇的检测方法主要有高效液相色谱法、色谱—质谱法、毛细管电泳法、化学发光法、荧光法等。用色谱—质谱法法测定的反式白藜芦醇偏低，顺式白藜芦醇偏高，色谱分离时产生的基质效应会导致测定结果的稳定性和重现性比较差。毛细管电泳法，重现性和准确度均较好，但分离能力比高效液相色谱差，最好与电化学法、安培检测法等方法联合使用。化学发光法只能测定与发光体系作用的物质，杂质的干扰易造成结果的不准确，且进样的量和速度很难精确控制，无法实现在线分析，选择性和重现性差。荧光法只能测定荧光物质或能转化为荧光物质的物质，结果受环境因素影响大。因此使用高效液相相对提高检测的精密度和准确度是不无裨益的。由于葡萄酒的基质成分比较复杂，因此需要通过固相萃取小柱净化，降低其他成分对白藜芦醇测定的干扰。

### 6.3 国内外有关法律法规和标准情况的说明

国内外目前对这个指标还没有详细的规定。

### 6.4 技术条件的选择

#### 6.4.1 顺反式白藜芦醇及其糖苷转化条件的选择

白藜芦醇包含反式白藜芦醇甙，反式白藜芦醇和顺式白藜芦醇甙，顺式白藜芦醇。其中顺式白藜芦醇及其糖苷在市面上没有现成的标准品出售，因此需要在紫外波长下自行转化制备。反式白藜芦醇及其糖苷与顺式白藜芦醇及其糖苷是等质量转化，据此对顺式白藜芦醇及其糖苷进行定量。

#### 6.4.2 照射波长的选择

本文使用 200 mg/L 的反式白藜芦醇及其糖苷混合标准品分别在 365 nm 和 254 nm 波长下照射 30min，稀释 10 倍进液相检测，以反式白藜芦醇及其糖苷的峰面积定量，反式白藜芦醇的转化率分别为 73.7%和 48.0%，反式白藜芦醇甙的转化率分别为 78.7%和 48.7%。因此确定照射波长为 365nm。

#### 6.4.3 照射时间的选择

本文使用 200 mg/L 的反式白藜芦醇及其糖苷混合标准品在 365 nm 波长下照射 10、20、30、40、50、60、90、120min 后，稀释 10 倍上机检测，所得结果如图 1

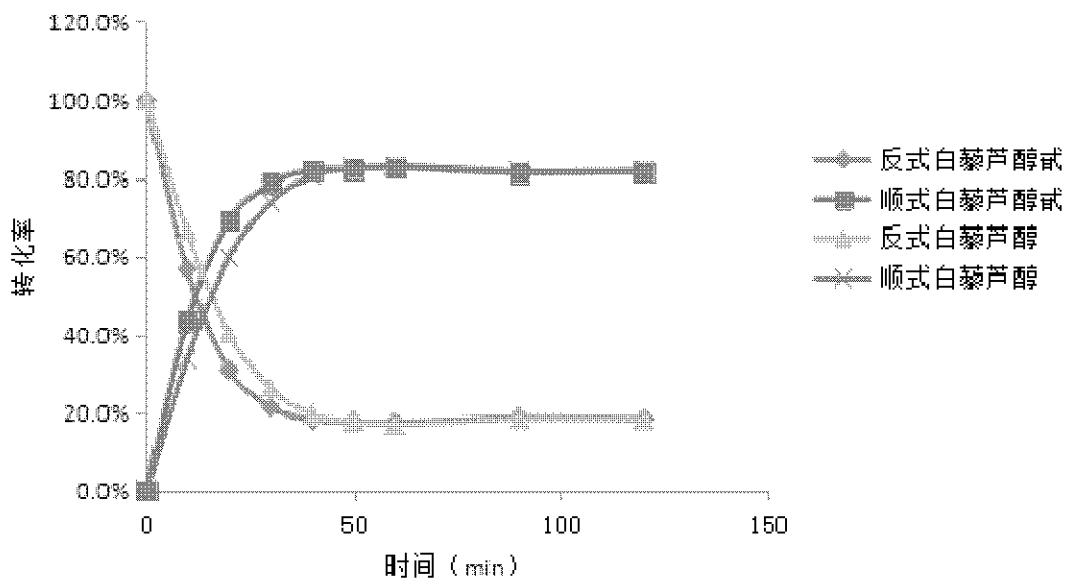


图1 不同照射时间下反式白藜芦醇及其糖苷的转化情况 (365nm)

虽然照射时间延长对顺式白藜芦醇及其糖苷的生成具有正相关性，但是当照射时间超过 40min 后，会形成一定量的杂峰。因此为权衡转化率和纯度，将照射时间定为 30min。

#### 6.4.4 前处理条件的选择

参考现有文献利用 C18 固相萃取小柱和 Prolute BLC 白藜芦醇专用柱来净化同一种样品, 结果发现经过前者处理的在白藜芦醇式的出峰位置有比较大的本底杂峰响应, 造成定量不准, 而后者其本底杂峰响应不明显。因此选用 Prolute BLC 白藜芦醇专用柱来净化葡萄酒样品。

#### 6.4.5 液相条件的选择

本方法采用 C18 色谱柱, 以乙腈水作为流动相进行等度洗脱, 在液相分离和响应方面, 均有较好的效果。具体色谱条件及色谱图如下所示:

色谱条件:

色谱柱: C18, 吗 4.6 mm×250 mm, 5 $\mu$ m

流动相: 乙腈+水=30+70

流速: 1.0 mL/min

柱温: 30 $^{\circ}$ C

检测波长: 306 nm (反式), 288 nm (顺式)

进样量: 20  $\mu$ L

#### 6.5 方法学验证

##### 6.5.1 线性范围与线性方程

在本方法所确定的实验条件下, 分别配制白藜芦醇及其糖苷浓度为 0  $\mu$ g/mL、0.5 $\mu$ g/mL、1.0 $\mu$ g/mL、5.0  $\mu$ g/mL、10.0  $\mu$ g/mL、20.0  $\mu$ g/mL、30.0 $\mu$ g/mL、40.0  $\mu$ g/mL 8 个标准系列进行测定, 以响应峰面积 (Y 轴) 对相应的质量浓度 (X 轴,  $\mu$ g/mL) 作图, 其结果见表 1。结果表明, 白藜芦醇及其糖苷在 0.5-40.0 $\mu$ g/mL 范围内, 峰面积和样品浓度之间有良好的线性关系。

表 1 白藜芦醇的线性方程和相关系数以及 LOD 与 LOQ

	线性方程	相关系数 (r)	线性范围 /mg/L	LOD/mg/L	LOQ/mg/L
反式白藜芦醇式	$Y=77750x - 10716$	0.9999	0.5-40	0.3	1.0
顺式白藜芦醇式	$Y=37671x - 3078$	0.9999	0.5-40	0.3	1.0
反式白藜芦醇	$Y=135553x - 25519$	0.9999	0.5-40	0.3	1.0
顺式白藜芦醇	$Y=64406x - 12096$	0.9999	0.5-40	0.3	1.0

##### 6.5.2 方法的特异性以及定量限的确定

###### 6.5.2.1 定量限的确定

结合样品的实际添加情况以及标品在样品中的信噪比确定方法定量限为 1 mg/L。

###### 6.5.2.2 添加回收以及精密度实验

本实验采用干红葡萄酒和桃红起泡葡萄酒作为本标准的验证基体。取 5mL 样品用氨水调至 pH6.0, 添加水平为 1, 2, 4 mg/L 的白藜芦醇及其糖苷标准工作液, 每个水平做 6 个平行样。按实验室方法中测定步骤操作, 外标法定量, 计算每个样品含量, 样本总体标准偏差和变异系数, 结果见表 2, 表 3。

表 2 干红葡萄酒基质中白藜芦醇及其糖苷的回收率和精密度数据 (n=6)

参数	本底/ (mg/L)	添加浓度/ (mg/L)	测定值/ (mg/L)						平均回收率/%	RS D/%	回收率范围/%
			3.45	3.41	3.44	3.47	3.50	3.49			
反式白藜芦醇	2.545	1	5	5	2	9	7	3	92.0	1.0	87.0-96.2

甙		2	4.59 7	4.58 1	4.49 6	4.60 0	4.68 4	4.52 2	101.8	1.4	97.6-107.0
		4	6.77 2	6.75 9	6.74 0	6.74 0	6.69 4	6.61 1	104.4	0.9	101.7-105. 7
顺式白 藜芦醇 甙	1.233	1	2.25 5	2.26 3	2.28 8	2.25 3	2.24 8	2.26 8	103.0	0.6	101.5-105. 5
		2	3.29 7	3.31 3	3.29 6	3.34 1	3.37 9	3.40 0	105.2	1.3	103.2-108. 4
		4	5.55 5	5.56 7	5.45 5	5.50 0	5.39 0	5.59 0	106.9	1.4	103.9-108. 9
反式白 藜芦醇	0.767	1	1.73 5	1.70 1	1.81 6	1.72 2	1.77 8	1.69 9	97.5	2.7	93.2-104.9
		2	2.61 8	2.59 8	2.64 1	2.62 3	2.71 3	2.62 8	93.5	1.5	91.6-97.3
		4	4.69 8	4.66 1	4.66 8	4.61 4	4.74 4	4.69 3	97.8	0.9	96.2-99.4
顺式白 藜芦醇	0.190	1	1.17 1	1.10 6	1.10 5	1.13 0	1.12 5	1.15 6	94.2	2.4	91.5-98.1
		2	2.08 3	2.11 1	2.10 8	2.10 1	2.16 1	2.05 2	95.6	1.7	93.1-98.6
		4	4.18 3	4.13 8	4.17	4.11 4	4.23 2	4.19 1	99.5	1.0	98.1-101.1

表 3 桃红起泡葡萄酒基质中白藜芦醇及其糖苷的回收率和精密度数据 (n=6)

参数	本底/ (mg/ L)	添加浓 度/ (mg/L )	测定值/ (mg/L)						平均 回收 率/%	RS D/%	回收率范 围/%
反式白 藜芦醇 甙	0.061	1	1.08 0	1.05 9	1.02 9	1.08 7	1.08 5	1.05 7	100.5	2.1	96.8-102.6
		2	2.17 9	2.11 1	2.12 7	2.12 1	2.18 2	2.12 1	104.0	1.5	102.5-106. 1
		4	4.30 7	4.29 5	4.26 8	4.26 4	4.31 2	4.29 0	105.7	0.5	105.1-106. 3
顺式白 藜芦醇 甙	0.045	1	1.02 1	1.00 0	1.00 5	1.02 1	1.01 9	1.03 1	97.1	1.1	95.5-98.6
		2	2.06 2	2.01 2	2.02 7	2.00 5	2.06 6	2.02 3	99.4	1.3	98.0-101.1
		4	4.08 3	4.14 2	4.03 8	4.12 2	4.07 9	4.14 7	101.4	1.0	99.8-102.6
反式白 藜芦醇	0.287	1	1.19 3	1.18 8	1.19 4	1.19 1	1.18 3	1.20 5	90.5	0.6	89.6-91.8
		2	2.09 4	2.13 4	2.13 1	2.12 2	2.09 4	2.12 6	91.5	0.9	90.4-92.4

		4	4.14 1	4.05 0	4.04 5	4.03 6	4.06 7	4.05 2	94.5	0.9	93.7-96.4
顺式白藜芦醇	0	1	1.05 9	1.06 5	1.05 0	1.06 4	1.05 5	1.07 4	106.1	0.8	105.0-107.4
		2	2.05 6	2.01 5	2.01 6	2.00 7	2.04 6	2.01 4	101.3	1.0	100.4-102.8
		4	3.95 6	3.95 6	3.95 4	3.90 6	3.96 8	3.96 5	98.8	0.6	97.7-98.8

## 6.6 样品测定

为了验证方法的适用性，使用本方法对种不同类型的葡萄酒进行检测，含量范围为 0-7.47 mg/L，葡萄酒实际样品的信息和检测结果见表 4。

表4 实际样品测定结果

样品名称	次序	液相色谱法(mg/L)							
		反式白藜芦醇甙 (mg/L)		反式白藜芦醇 (mg/L)		顺式白藜芦醇甙 (mg/L)		顺式白藜芦醇 (mg/L)	
		测定值	均值	测定值	均值	测定值	均值	测定值	均值
长相思赛美蓉白葡萄酒	1	0.342	0.34	0.327	0.33	0.179	0.17	ND	ND
	2	0.342		0.329		0.166			
干型起泡葡萄酒	1	0.245	0.26	0.255	0.25	ND	ND	ND	ND
	2	0.268		0.254		ND			
橡木桶白葡萄酒 750ML	1	0.242	0.24	0.359	0.36	1.156	1.13	ND	ND
	2	0.237		0.353		1.094			
桃红葡萄酒	1	ND	ND	ND	ND	0.199	0.21	ND	ND
	2	ND		ND		0.218			
甜白葡萄酒	1	0.278	0.29	0.251	0.25	0.139	0.15	ND	ND
	2	0.302		0.255		0.161			
雷司令冰酒	1	0.293	0.29	0.269	0.27	0.159	0.16	ND	ND
	2	0.289		0.273		0.162			
桃红低醇葡萄酒	1	0.771	0.78	0.447	0.45	0.457	0.45	ND	ND
	2	0.798		0.457		0.438			
波尔多干白葡萄酒	1	0.213	0.22	0.337	0.34	0.157	0.16	ND	ND
	2	0.233		0.344		0.155			
干红葡萄酒	1	7.442	7.47	2.586	2.60	6.219	6.23	2.112	2.13
	2	7.503		2.617		6.25		2.15	
干桃红葡萄酒	1	0.788	0.79	0.440	0.45	1.436	1.41	0.361	0.36
	2	0.787		0.456		1.386		0.354	

## 6.7 实验室间比对

本次白藜芦醇实验室间验证选取了 4 种基质，分别是 RES-W-1（甜白葡萄酒），RES-W-2（起泡葡萄酒），RES-W-3（干红葡萄酒），RES-W-4（桃红葡萄酒）。样品基本涵盖了不同二氧化碳含量、不同含糖量、不同色泽的葡萄酒类型，具有一定的代表性。由于葡萄酒本底中白藜芦醇含量比较低，故在葡萄酒本底中人为添加了一定浓度的白藜芦醇，测定浓度选择在 2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、

10 mg/L 浓度水平左右。

此次实验室间验证共邀请了 9 家单位参加，包括北京出入境检验检疫局技术中心、张家港出入境检验检疫局技术中心、黄埔出入境检验检疫局技术中心、宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心技术中心上海市副食品质量监督检验站、农业部食品质量监督检验测试中心（上海）、深圳出入境检验检疫局技术中心、国家葡萄酒及白酒、露酒质量监督检验中心、上海市酒类产品质量检验中心，所得数据见表 5：

表 5 白藜芦醇的实验室间比对

	样品		样品		样品		样品	
反式白藜芦醇 (mg/L)								
1	3.79	3.97	2.15	2.14	11.35	11.5	5.85	5.88
2	3.99	4.03	2.14	2.18	11.83	11.79	5.91	6.06
3	4.01	3.98	2.16	2.18	11.56	11.68	5.9	5.86
4	4.32	4.42			13.16	13.01	6.59	6.97
5	3.83	4.15	2.6	2.59	12.01	12.35	6.94	6.34
6	4.16	4.18	2.23	2.23	11.93	11.98	6.08	6.26
7	3.76	3.78	2.12	2.07	10.9	10.88	5.52	5.47
8	3.51	3.52	/	/	12.21	12.13	/	/
9	/	/			/	/	/	/
均值	3.92	4.00	2.23	2.23	11.87	11.92	6.11	6.12
标准偏差	0.25	0.27	0.18	0.18	0.67	0.63	0.49	0.47
RSD(%)	6.46	6.76	8.22	8.22	5.62	5.26	7.96	7.73
顺式白藜芦醇 (mg/L)								
1	3.93	3.98	2.15	2.14	10.24	10.37	5.84	5.88
2	3.87	3.87	2.09	2.11	10.15	10.14	5.7	5.83
3	4.06	4.08	2.19	2.21	10.48	10.61	6.03	6.04
4	/	/	2.15	2.24	10.46	10.34	6.01	6.33
5	4.68	4.49	1.98	1.95	10.44	11.76	/	/
6	3.95	3.99	2.13	2.15	10.13	10.15	5.75	5.87
7	4.8	4.78	/	/	/	/	/	/
8	/	/	2.19	2.12	/	/	4.96	4.9
9	4.62	4.86	/	/	/	/	/	/
均值	4.27	4.29	2.13	2.13	10.32	10.56	5.72	5.81
标准偏差	0.41	0.41	0.07	0.09	0.16	0.61	0.39	0.48
RSD(%)	9.52	9.56	3.43	4.36	1.57	5.79	6.88	8.29
反式白藜芦醇甙 (mg/L)								
1	4.3	4.31	2.13	2.19	14.63	14.8	6.41	6.44
2	4.43	4.44	2.13	2.17	15.45	15.34	6.61	6.65
3	4.2	4.29	2.08	2.14	14.36	14.6	6.19	6.19
4	4.49	4.54	2.36	2.47	16.73	16.71	6.98	7.28
5	4.64	4.96	/	/	/	/	/	/
6	4.57	4.6	2.27	2.27	15.97	16.05	6.85	7.02
7	4.14	4.11	2.09	1.99	15.18	15.05	6.06	6.02

8	4.94	4.84	2.18	2.3	/	/	/	/
9	/	/	/	/	/	/	/	/
均值	4.46	4.51	2.18	2.22	15.39	15.43	6.52	6.60
标准偏差	0.26	0.29	0.10	0.15	0.87	0.81	0.36	0.48
RSD(%)	5.82	6.35	4.73	6.74	5.68	5.24	5.58	7.33
顺式白藜芦醇甙 (mg/L)								
1	4.33	4.31	2.34	2.34	14.42	14.48	6.58	6.64
2	4.51	4.49	2.41	2.29	15.06	15.03	6.93	7.12
3	4.67	4.71	2.42	2.39	15.01	15.35	6.84	6.89
4	4.79	4.87	/	/	16.14	16.15	7.16	7.51
5	4.81	4.6	2.06	2.15	/	/	/	/
6	4.82	4.83	2.47	2.48	15.18	15.24	7.06	7.21
7	4.57	4.54	2.5	2.46	15.22	15.24	7.03	7
8	4.90	4.94	2.35	2.28	/	/	6.07	5.56
9	4.92	5.17	/	/	/	/	/	/
均值	4.70	4.72	2.36	2.34	15.17	15.25	6.81	6.85
标准偏差	0.20	0.26	0.15	0.11	0.56	0.54	0.38	0.63
RSD(%)	4.21	5.57	6.18	4.89	3.66	3.55	5.52	9.18

注：各单位顺序与表格中实验室顺序无关联性。

## 6.8 结论

本标准建立了高效液相色谱法测定葡萄酒中反式白藜芦醇甙、顺式白藜芦醇甙、反式白藜芦醇、顺式白藜芦醇的测定方法。本方法参照相关标准和文献的基础上，通过对实验各项参数优化，找出最佳的样品处理条件。室内准确度和精密度实验表明，分别以干红、桃红起泡葡萄酒为添加基体，添加水平为 1、2、4 倍的定量限时，平均回收率范围为：87.0%-108.9%，相对标准偏差(RSD)均在 0.5%-2.7% 以内。本方法操作简单，测定结果准确可靠，适合作为检测行业葡萄酒中白藜芦醇含量的检测方法。