

APRECIÇÃO DA REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE NA DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA, % ÁLCOOL, ACIDEZ TOTAL E EXTRACTO SECO TOTAL DO VINHO

ESTUDO COLABORATIVO

OLGA LAUREANO

(Instituto Superior de Agronomia. Lab. Ferreira Lapa. Lisboa. Portugal)

RESUMO

Calculou-se a repetibilidade (r) e a reprodutibilidade (R) dos resultados obtidos pelos laboratórios portugueses nas determinações da massa volúmica, teor alcoólico volumétrico, acidez total e extracto seco total dos vinhos, visando compará-los com os valores publicados pelo O. I. V.

Por inquérito posterior aos diversos laboratórios, procurou-se analisar as causas da variação.

INTRODUÇÃO

Para controlar e julgar da qualidade dum vinho, recorre-se cada vez mais, para além da análise organoléptica, à análise química.

No entanto, os resultados experimentais são afectados dum erro global, que é importante avaliar.

Com efeito, há a considerar, por um lado, o erro sistemático, que influencia a reacção e o resultado sempre no mesmo sentido; o valor real encontra-se fora do campo de dispersão do método. Um resultado só poderá ser considerado exacto após comparação com os valores obtidos por outros métodos ou com uma amostra-referência.

Por outro lado, o erro accidental, que afecta a precisão, produz-se com todos os métodos de análise. É devido, por exemplo, ao analista ou à falta de reprodutibilidade dos aparelhos usados, e origina resultados com pequenas diferenças

entre si, acidentalmente dispersos. O valor real encontra-se dentro do campo de dispersão. Poder-se-á minimizar este erro repetindo a análise várias vezes; teoricamente um número infinito de vezes.

A variabilidade experimental afecta, portanto, a exactidão e a precisão dos resultados, influenciando o julgamento sobre o produto analisado. Num laboratório onde se praticam análises de controlo, utilizando métodos normalizados, tem interesse avaliar:

- Se os resultados obtidos estão dentro do erro experimental anunciado para o método.
- Qual a diferença de resultados entre laboratórios, para a mesma determinação.

Segundo o projecto de norma DIN ISO 5725 a precisão é descrita por dois valores estatísticos; a repetibilidade (r) e a reprodutibilidade (R):

Repetibilidade r — é o valor abaixo do qual se pode esperar que se situe a diferença absoluta entre dois resultados individuais de análise, que foram obtidos pelo mesmo processo, sobre material de análise idêntico e nas mesmas condições (mesmo analista, mesma aparelhagem, mesmo laboratório, curto intervalo de tempo) para uma dada probabilidade; em ausência de outras indicações esta probabilidade é de 0.05.

Reprodutibilidade R — é o valor abaixo do qual se pode esperar que se situe a diferença absoluta entre dois resultados individuais de análise, que foram obtidos sobre material de análise idêntico, mas em condições diferentes (analistas diferentes, aparelhagem diferente, laboratórios diferentes e/ou momentos diferentes) para uma dada probabilidade; em ausência de outras indicações esta probabilidade é de 0.05.

Conhecidos os valores de r e R , cada laboratório poderá avaliar da justeza dos seus resultados médios, tendo em conta que o limite crítico para a diferença máxima entre os valores médios de duas séries de análises, realizadas em condições de repetibilidade (Olschimke, 1980), é dada por:

$$\left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right| = r \sqrt{\frac{1}{2n_1} + \frac{1}{2n_2}}$$

em que \bar{x}_1 é a média das n_1 dosagens e \bar{x}_2 é a média das n_2 dosagens.

Se duas séries de análises são realizadas em condições de reprodutibilidade (analistas, laboratórios ou aparelhagem diferentes) o limite crítico para a diferença máxima entre dois valores médios (Olschimke, 1980), é dada por:

$$\left| \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \right| = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2} \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)}$$

em que \bar{x}_1 é a média das n_1 dosagens e \bar{x}_2 é a média das n_2 dosagens.

O presente trabalho surgiu no âmbito da CT. 83 — Comissão Técnica Portuguesa de Normalização de Bebidas Alcoólicas e Espirituosas, visando comparar os resultados obtidos por diversos laboratórios em relação a algumas das determinações correntes em vinhos, e o cálculo das respectivas repetibilidade e reprodutibilidade.

MATERIAL E MÉTODOS

No estudo colaborativo participaram os laboratórios dos seguintes organismos: Casa do Douro, Comissão de Viticultura da Região do Vinho Verde, Estação Vitivinícola da Beira Litoral, Estação Vitivinícola Nacional, Instituto Superior de Agronomia (Laboratório Ferreira Lapa), Instituto do Vinho do Porto e Junta Nacional do Vinho.

A cada laboratório foram distribuídos quatro vinhos (tinto da região do Dão, tinto da região dos Vinhos Verdes, branco da região do Oeste e generoso da região do Vinho do Porto) que cobrem a gama habitual de concentrações dos parâmetros analisados.

A análise incidiu sobre as determinações da massa volúmica, teor alcoólico em volume, acidez total e extracto seco total,

segundo os métodos analíticos descritos respectivamente nas normas portuguesas NP 2142, NP 2143, NP 2139, pr NP 2222.

Cada determinação foi repetida cinco ou oito vezes em função da existência e eliminação de eventuais valores aberrantes pelo teste de Grubbs.

Metodologia

Eliminaram-se alguns laboratórios até à obtenção da homogeneidade entre as suas variâncias, através do teste de Bartlett. A partir da análise de variância estimou-se a variância no seio dos laboratórios para cada amostra e o consequente desvio padrão (s_r) e repetibilidade (r). Estimou-se separadamente o desvio padrão da comparação (s_R) e a respectiva reprodutibilidade (R), dado que o teste de Fisher mostrou que, na maioria dos casos, os desvios entre as médias não eram negligenciáveis.

Para cada determinação procurou-se estimar a repetibilidade e reprodutibilidade globais (Goëtsh *et al.*, 1978). Neste caso, também a variância das amostras e os seus valores médios (\bar{x}) foram julgados respectivamente pelos testes de Bartlett e de Fisher.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentam-se em anexo os valores médios, obtidos pelos diversos laboratórios, para cada determinação e cada vinho.

Após eliminação de alguns laboratórios pelas razões anteriormente apresentadas, obtiveram-se os seguintes resultados:

1 — MASSA VOLÚMICA

1.1 — Desvio-padrão da repetição

Amostras	\bar{x} (g.cm ⁻³)	$\pm s_r$ (g.cm ⁻³)	G.L.	r (g.cm ⁻³)
V. Verde	0.99783	0.00012	20	0.00034
V. Porto	1.01868	0.00035	19	0.00105
V. Dão	0.99326	0.00006	20	0.00019
V. Oeste	0.99220	0.00007	16	0.00020

Repetibilidade

— Para valores maiores que 1 g.cm⁻³:

$$s_r = \pm 0.00035 \text{ g.cm}^{-3} \quad r = 0.00105 \text{ g.cm}^{-3} \quad \text{G. L.} = 19$$

— Para valores menores que 1 g.cm⁻³:

$$s_r = \pm 0.00009 \text{ g.cm}^{-3} \quad r = 0.00025 \text{ g.cm}^{-3} \quad \text{G. L.} = 53$$

1.2 — Desvio-padrão da comparação

Amostras	$\pm s_R \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	G.L.	R (g.cm ⁻³)
V. Verde	0.00020	24	0.00058
V. Porto	0.00046	22	0.00135
V. Dão	0.00016	24	0.00047
V. Oeste	0.00014	19	0.00041

Reprodutibilidade

— Para valores maiores que 1 g.cm⁻³:

$$s_R = \pm 0.00046 \text{ g.cm}^{-3} \quad R = 0.00135 \text{ g.cm}^{-3} \quad \text{G. L.} = 22$$

— Para valores menores que 1 g.cm⁻³:

$$s_R = \pm 0.00017 \text{ g.cm}^{-3} \quad R = 0.00048 \text{ g.cm}^{-3} \quad \text{G. L.} = 64$$

2 — TEOR ALCÓOLICO EM VOLUME

2.1 — Desvio-padrão da repetição

Amostras	$\bar{x} \text{ (}\% \text{ v/v)}$	$\pm s_r \text{ (}\% \text{ v/v)}$	G.L.	r (% v/v)
V. Verde	8.3677	0.0386	27	0.11
V. Porto	19.4899	0.0401	23	0.12
V. Dão	12.1537	0.0440	24	0.13
V. Oeste	12.4277	0.0469	24	0.14

Repetibilidade

$$s_r = \pm 0.043 \% \text{ v/v} \quad r = 0.12 \% \text{ v/v} \quad \text{G. L.} = 94$$

2.2 — Desvio-padrão da comparação

Amostras	$\pm s_R$ (% v/v)	G.L.	R (% v/v)
V. Verde	0.0646	32	0.19
V. Porto	0.0597	27	0.17
V. Dão	0.0659	29	0.19
V. Oeste	0.0557	29	0.16

Reprodutibilidade

$$s_R = \pm 0.0627 \% \text{ v/v} \quad R = 0.17 \% \text{ v/v} \quad G. L. = 113$$

3 — ACIDEZ TOTAL

3.1 — Desvio-padrão da repetição

Amostras	\bar{x} (g.dm ⁻³)	$\pm s_r$ (g.dm ⁻³)	G.L.	r (g.dm ⁻³)
V. Verde	8.6672	0.0518	20	0.152
V. Porto	3.4476	0.0281	23	0.082
V. Dão	5.0112	0.0349	24	0.102
V. Oeste	6.5257	0.0501	23	0.147

Repetibilidade

$$s_r = \pm 0.041 \text{ g.dm}^{-3} \quad r = 0.115 \text{ g.dm}^{-3} \quad G. L. = 86$$

3.2 — Desvio-padrão da comparação

Amostras	$\pm s_R$ (g.dm ⁻³)	G.L.	R (g.dm ⁻³)
V. Verde	0.5196	24	1.514
V. Porto	0.1439	27	0.417
V. Dão	0.2740	29	0.791
V. Oeste	0.3540	27	1.055

Reprodutibilidade

— Para valores inferiores a 4 g.dm⁻³:

$$s_R = \pm 0.1439 \text{ g.dm}^{-3} \quad R = 0.417 \text{ g.dm}^{-3} \quad G. L. = 27$$

— Para valores superiores a 4 g.dm⁻³:

$$s_R = \pm 0.3780 \text{ g.dm}^{-3} \quad R = 1.070 \text{ g.dm}^{-3} \quad G. L. = 77$$

4 — EXTRACTO SECO TOTAL

Nos cálculos seguintes não considerámos a amostra de Vinho do Porto, pois os resultados dos laboratórios apresentam grandes desvios entre si, tanto em relação às variâncias como às médias.

4.1 — Desvio-padrão da repetição

Amostras	\bar{x} (g.dm ⁻³)	$\pm s_r$ (g.dm ⁻³)	G.L.	r (g.dm ⁻³)
V. Verde	28.0495	0.4094	16	1.23
V. Ddo	28.4300	0.1902	16	0.57
V. Oeste	26.6365	0.2437	16	0.73

Repetibilidade (valores indicativos)

$$s_r = \pm 0.2811 \text{ g.dm}^{-3} \quad r = 0.80 \text{ dm}^{-3} \quad \text{G. L.} = 45$$

4.2 — Desvio-padrão da comparação

Amostras	$\pm s_R$ (g.dm ⁻³)	G.L.	R (g.dm ⁻³)
V. Verde	0.638	19	1.88
V. Dão	0.272	19	0.30
V. Oeste	0.315	19	0.93

Reprodutibilidade (valores indicativos)

$$s_R = \pm 0.4083 \text{ g.dm}^{-3} \quad R = 1.16 \text{ g.dm}^{-3} \quad \text{G. L.} = 54$$

O extracto seco total foi determinado indirectamente, a partir da massa volúmica e do teor alcoólico do vinho. Assim, os seus valores para r e R, dependem dos avaliados para aquelas determinações.

QUADRO I

	Repetibilidade						Reprodutibilidade					
	Junge 1982			Lab. Portug.			Junge 1982			Lab. Portug.		
	r	G.L.	r	r	G.L.	R	G.L.	R	R	G.L.	G.L.	
Massa volúmica (g.cm ⁻³)	0.00025	128	0.00025 (a) 0.00105 (c)		53 19	(b)		0.00048 (a) 0.00135 (c)		64 22		
Alcool (% vol.)	0.09	134	0.12		94	0.30	134	0.17		113		
Acidez total (g.cm ⁻³ ác. tart.)	0.07	248	0.12		86	0.27 (d) 0.38 (f)	157 49	0.42 (e) 1.07 (g)		27 77		

- (a) Vinhos secos.
- (b) Não indicado (grande dispersão dos resultados).
- (c) Vinhos doces.
- (d) Vinhos brancos e rosados.
- (e) Para teores < 4 g.dm⁻³
- (f) Vinhos tintos.
- (g) Para teores > 4 g.dm⁻³

CONCLUSÕES

Em estudos colaborativos internacionais, organizados pelo O. I. V. (Junge, 1982), foram encontrados os valores para a repetibilidade e reprodutibilidade, que se apresentam no Quadro I conjuntamente com os valores obtidos no presente ensaio.

Os valores de r e R calculados entre os laboratórios portugueses, em relação à massa volúmica e ao teor alcoólico em volume mostram-se conformes aos publicados pelo O. I. V.

A repetibilidade e reprodutibilidade na determinação da acidez total apresenta-se comparativamente alta. O inquérito posterior, indica-nos, como causas prováveis desta variabilidade, o emprego, pelos diversos laboratórios, de água destilada fervida e/ou não fervida, na preparação da solução de OHNa , assim como, a utilização dum valor por repetição e/ou dum valor médio para cada série de repetições, no cálculo da influência do anidrido sulfuroso, na titulação da acidez total.

Os valores de r e R apresentados, são indicativos e representam uma primeira tentativa de comparação de resultados entre alguns dos laboratórios portugueses de enologia. Seria conveniente uma maior representatividade dada pela participação dum maior número de laboratórios, e utilizando um protocolo mais pormenorizado, tentando eliminar as causas de erro detectadas.

MASSA VOLÚMICA (g.dm⁻³)

Vinho Verde

LAB	n	\bar{x}	s. ² 10 ⁻⁸	± s. 10 ⁻⁴
2	5	0.9975	0.0	0.00 — s ² baixo
4	5	0.9976	0.2	0.43
5	5	0.9977	2.0	1.40
6	5	0.9978	2.9	1.71
1	5	0.9979	0.0	0.00 — s ² baixo
7	5	0.9979	1.5	1.21
3	5	0.9981	0.1	0.29

Vinho do Porto

3	5	1.0184	1.2	1.10
6	5	1.0184	3.5	1.87
2	5	1.0185	0.0	0.00 — s ² baixo
4	5	1.0188	0.0	0.00 — s ² baixo
7	5	1.0189	22.5	4.74
5	8	1.0191	18.5	4.30
1	5	1.0193	0.0	0.00 — s ² baixo

Vinho do Dão

1	5	0.9930	0.0	0.00 — s ² baixo
6	5	0.9930	0.3	0.58
4	5	0.9931	0.7	0.83
5	5	0.9932	0.2	0.43
2	5	0.9933	0.0	0.00 — s ² baixo
7	5	0.9933	0.8	0.88
3	5	0.9934	0.03	0.18

Vinho do Oeste

2	5	0.9918	0.0	0.00 — s ² baixo
6	5	0.9921	1.1	1.03
4	5	0.9921	0.3	0.54
5	5	0.9922	0.3	0.54
7	5	0.9923	0.01	0.12 — s ² baixo
3	5	0.9924	0.1	0.28
1	5	0.9926	0.0	0.00 — s ² baixo

TEOR ALCOÓLICO em volume (% v/v)

Vinho Verde

LAB	n	\bar{x}	s^2	$\pm s$
4	5	8.3000	0.0000	0.0000 — s^2 baixo
3	5	8.3120	0.0007	0.0264
2	8	8.3725	0.0027	0.0520
1	5	8.3800	0.0007	0.0264
6	5	8.3840	0.0002	0.0141
7	5	8.3900	0.0033	0.0574
5	5	8.5000	0.0004	0.0200

Vinho do Porto

5	5	19.4220	0.0029	0.0538
1	5	19.4500	0.0000	0.0000 — s^2 baixo
2	8	19.4575	0.0027	0.0520
7	5	19.4840	0.0006	0.0774
4	5	19.5000	0.0000	0.0000 — s^2 baixo
6	5	19.5420	0.0002	0.0141
3	5	19.5440	0.0008	0.0283

Vinho do Dão

2	5	12.0500	0.0008	0.0283
1	5	12.1300	0.0020	0.0447
3	5	12.1700	0.0006	0.0245
4	5	12.1800	0.0020	0.0447
7	5	12.1900	0.0006	0.0245
5	5	12.2020	0.0057	0.0755
6	5	12.2300	0.0000	0.0000 — s^2 baixo

Vinho do Oeste

2	5	12.2800	0.0000	0.0000 — s^2 baixo
3	5	12.3800	0.0036	0.0600
7	5	12.4060	0.0020	0.0447
1	5	12.4100	0.0005	0.0224
5	5	12.4220	0.0047	0.0685
6	5	12.4680	0.0004	0.0200
4	5	12.4800	0.0020	0.447

ACIDEZ TOTAL (g.dm⁻³, exp. em ác. tartárico)

Vinho Verde

LAB	n	\bar{x}	s ²	± s
2	5	7.4342	0.0031	0.0557
6	5	8.5302	0.0031	0.0557
7	5	8.5372	0.0000	0.0000 — s ² baixo
1	5	8.5400	0.0009	0.0300
5	7	8.6530	0.0000	0.0000 — s ² baixo
3	5	8.7986	0.0053	0.0728
4	5	8.8000	0.0010	0.0316

Vinho do Porto

2	5	3.0844	0.0017	0.0412
6	5	3.4208	0.0000	0.0000 — s ² baixo
3	5	3.4348	0.0004	0.0200
1	8	3.4350	0.0003	0.0547
7	5	3.4526	0.0003	0.0547
4	5	3.4682	0.0016	0.0400
5	5	3.4800	0.0000	0.0000 — s ² baixo

Vinho do Dão

2	5	4.3134	0.0014	0.0374
1	5	4.9000	0.0000	0.0000 — s ² baixo
6	5	4.9208	0.0005	0.0224
7	5	4.9666	0.0001	0.0100
3	5	4.9846	0.0031	0.0557
4	5	5.0760	0.0005	0.0224
5	5	5.1078	0.0017	0.0412

Vinho do Oeste

2	5	5.6434	0.0045	0.0671
7	5	6.4320	0.0000	0.0000 — s ² baixo
1	8	6.4325	0.0005	0.0224
6	5	6.4472	0.0015	0.0387
5	7	6.6000	0.0000	0.0000 — s ² baixo
4	5	6.6080	0.0003	0.0173 — s ² baixo
3	5	6.6974	0.0072	0.0848

EXTRACTO SECO TOTAL (g.dm-3)

Vinho Verde

LAB	n	\bar{x}	s^2	$\pm s$
7	5	27.4400	0.1230	0.3507
4	5	27.6760	0.0175	0.1323
2	5	27.8800	0.0000	0.0000 — s ² baixo
6	5	28.4440	0.3418	0.5846
5	5	28.6380	0.1880	0.4336
1	5	28.7000	0.0000	0.0000 — s ² baixo
3	5	29.0700	0.0052	0.0721 — s ² baixo

Vinho do Porto

2	5	114.2000	0.0000	0.0000 — s ² baixo
6	5	115.0820	0.0007	0.0264 — s ² baixo
3	5	115.1380	0.0729	0.2700
4	5	115.8000	0.0000	0.0000 — s ² baixo
5	5	115.9820	0.0656	0.2561
7	5	116.5200	1.4070	1.1862 — s ² alto
1	5	117.7800	0.0020	0.0447

Vinho do Dão

1	8	27.6375	0.3684	0.6069 — s ² alto
4	5	28.0740	0.0531	0.2304
6	5	28.1240	0.0120	0.1095
2	5	28.4000	0.0000	0.0000 — s ² baixo
7	5	28.4600	0.0218	0.1476
5	5	28.5420	0.0577	0.2402
3	5	28.9500	0.0026	0.0510 — s ² baixo

Vinho do Oeste

2	5	25.8000	0.0000	0.0000 — s ² baixo
4	5	26.2760	0.0005	0.0223 — s ² baixo
6	5	26.4200	0.0754	0.2746
5	5	26.4220	0.0836	0.2891
7	5	26.8400	0.0630	0.2510
3	5	26.8640	0.0155	0.1245
1	5	27.4000	0.0000	0.0000 — s ² baixo

RÉSUMÉ

Appreciation de la répétabilité et de la reproductibilité dans la détermination de la masse volumique, du titre alcoométrique, de l'acidité totale et de l'extrait sec total des vins

On calculé la répétabilité (r) et la reproductibilité (R) des résultats obtenus par les différents laboratoires portugais dans la détermination de la masse volumique du titre alcoométrique, de l'acidité totale et de l'extrait sec total. Le but de cet étude était de comparer les valeurs de r et R avec ceux publiés par l'O. I. V.

Postérieurement on a fait un enquête aux différents laboratoires à fin d'analyser les possibles causes d'erreurs.

SUMMARY

Appreciation of the repetibility and reproductibility in wine analyses of specific gravity, alcohol concentration, total acidity and extract

The repeatibility (r) and reproductibility (R) were calculated, from the data obtained by the portuguese laboratories in wine analysis of specific gravity, alcohol concentration, total acidity and extract, in order to compare to those published by the O. I. V.

The sources of error were searched by a later inquire made to the laboratories involved.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Goetsh, F. H. *et al.*

1978 *Contribution a la planification et a l'execution d'essais collaboratifs et a leur evolution statistique.* O. I. V., F. V. 667.

Junge, Ch.

1982 *Études collaboratives internationales organisées par l'O. I. V. pour la détermination de la répétabilité et de le reproductibilité des methodes d'analyse du «Recueil de l'O. I. V.».* Bull. de l'O. I. V., 55 (621): 774-800.

Olschimke, D.

1980 *Aplication de la répétabilité et de la reproductibilité dans l'analyse des denrées alimentaires.* O. I. V., F. V. 711.