

中华人民共和国国家标准

《蜂蜜中水不溶物的测定》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《蜂蜜中水不溶物的测定》起草工作组

2025 年 9 月

《蜂蜜中水不溶物的测定》（征求意见稿）

编制说明

一、工作简况

1.1 任务来源

根据“关于下达 2009 年第一批国家标准制修订计划的通知”（国标委综合〔2009〕59 号）的安排，项目计划编号为 20091111-T-442。标准归口管理单位为全国蜂产品标准化技术委员会（SAC/TC601，原全国蜂产品标准化工作组），标准名称为《蜂蜜中水不溶物的测定》，由中国农业科学院蜜蜂研究所牵头负责。

1.2 制定背景

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露，与自身分泌物混合后，经充分酿造而成的天然甜味物质。因其口感好，富含营养成分而深受人们的喜爱。我国一直是蜂蜜生产和出口大国，但是我国蜂蜜出口单价明显低于世界蜂蜜均价，在出口量占世界总出口量 20% 的情况下，出口额仅占 10%，主要靠低价占领中低端市场。现阶段我国蜂蜜生产规模普遍小而散，生产方式粗放，加之蜂蜜生产、采集、加工、包装、运输以及销售等环节相对独立，检验检疫部门难以统一监管，因质量问题导致的贸易受阻屡见不鲜。同时，作为蜂蜜消费大国，我国蜂产品市场良莠不齐，缺少市场认可度高的品牌，导致消费者对国产蜂产品普遍信心不足。开展国内外蜂产品质量标准比较研究，明确差距的同时，进一步完善我国蜂业标准体系，是体现蜂产品价值，保护生产者和消费者权益，引导市场流通的重要手段。

蜂蜜中水不溶物是指在蜂蜜中不溶于水的物质，主要来自悬浮在蜂蜜中的花粉颗粒、蜂巢中脱落的蜂蜡碎屑、蜜蜂肢体、幼虫；以及在采集、加工过程中掺入蜂蜜的灰尘及其他微小颗粒。其中包括纤维素、矿物质和脂溶性维生素等。

多项国外现行的蜂蜜质量标准中规范了该指标的限量，即要求蜂蜜（或压榨蜂蜜）中的水不溶物含量 $\leq 0.1\%$ （或 $\leq 0.5\%$ ）。实施该项条款要求的标准包括国际食品法典委员会（CAC, Codex Alimentarius Commission）2019 年修订的国际食品法典标准 CXS 12-1981，欧盟 2002 年实施的关于蜂蜜的 2001/110/EC 指令，以及英国 2015 年颁布并生效的 No. 1348 蜂蜜法规。

在我国现行的主要蜂蜜标准（GB 14963-2011《食品安全国家标准 蜂蜜》和 GH/T 18796

—2012《蜂蜜》)中,通过“肉眼观察”的方法,对蜂蜜中的杂质(或杂物)制定了要求型条款:即“不得含有蜜蜂肢体、幼虫、蜡屑及正常视力可见杂质”,条款中的“杂质”是构成蜂蜜中水不溶物的主要成分,而“正常视力可见”这一判断方式的结果直接受操作人员个人主观因素和检测环境光线的影响,且该定性指标无法在蜂蜜国际贸易中作为直接的判断依据。至今,我国针对“蜂蜜中水不溶物”含量这一指标尚未提出或制定相应的定量要求条款与检测方法文件。

我国已出台的《中华人民共和国食品安全法》《中华人民共和国农产品质量安全法》等基础性法律法规,为蜂产品质量安全划定了“底线要求”。蜂业质量标准体系作为专项领域标准,是对法律法规中原则性条款的细化与落地——其制定与实施,是将“法律要求”条款转化为可检测、可量化指标的有效路径,为企业生产经营与监管部门执法监督提供了明确可循的依据。此外,蜂业标准体系通过对“安全”与“品质”双维度的全面覆盖,既牢牢守住了蜂产品的“安全底线”,更持续拉高了我国蜂产品的“品质标杆”。通过与国际标准的对接,填补蜂产品贸易国家之间的指标间隙,制定适用于我国国情的蜂蜜质量参数检测类标准化文件,不仅有助于出口企业提前规避风险,减少因标准不统一导致的贸易摩擦;更有利于提升了我国蜂产品在国际市场的“话语权”和竞争力,推动蜂产品出口从“数量型”向“质量型”转变。起草单位依托自身技术优势,在开展国内蜂产品调研、参考国际标准的基础上,根据我国实际生产情况进行了优化,进一步明确了蜂蜜中水不溶物检测技术的操作步骤,确立了标准文件的主要技术内容及试验流程。本文件方法的制定,为我国现行强制性国家标准(GB 14963)的定性指标提供定量检测的方法支撑,通过对蜂蜜中水不溶物这一指标的量化,可有效规避因该指标标准不一致导致的蜂蜜出口贸易摩擦。

1.3 主要起草过程

2009年该标准获得立项之后,由于原有起草人员工作内容调整等因素,制标工作一度中断。2024年2月,标准研制的牵头单位重新成立了起草工作组,确定起草人及任务分工,制定了标准的技术路线和完成进度计划,在阅读相关文献的基础上确定并优化了方法的技术参数,通过开展试验室内和试验室间验证工作,检验了文件方法的重复性和再现性。在起草过程中,广泛征求文件使用单位意见,提升了方法的可操作性和稳定性,确保本文件检测方法能够满足我国主要蜜源蜂蜜中水不溶物含量的检测需求。

1.3.1 标准制定过程中主要参考的文件及文献如下:

DIN 1073-2013.5 Untersuchung von Honig – Bestimmung des Gehaltes an wasserunlöslichen Stoffen

Standard for honey CXS 12-1981¹ Adopted in 1981. Revised in 1987, 2001. Amended in

2019.

COUNCIL DIRECTIVE 2001/110/EC relating to honey.

GB 5009.295—2023 食品安全国家标准 化学分析方法验证通则

GB 14963—2011 食品安全国家标准 蜂蜜

GB/T 23948—2009 无机化工产品中水不溶物测定的通用方法

GH/T 18796—2012 蜂蜜

NYT 752—2020 绿色食品 蜂产品

NY/T 1973—2021 水溶肥料 水不溶物含量和 pH 的测定

1.3.2 标准制定具体过程：

2024.02—2024.4：阅读文献资料，开展预研工作，建立实验方法，并在实验室内验证方法；

2024.04-2023.06：起草标准草案，三家单位进行方法室间验证；

2024.06-2024.08：形成标准工作组讨论稿；

2024.08：在全国蜂产品标准化技术委员会一届二次会议（2024 年 8 月 26 日，江苏盱眙）上汇报工作组讨论稿；

2024.09~2025.02：根据专家意见，修订标准化文件，形成标准预审稿，报请全国蜂产品标准化技术委员会开展标准预审工作。

2025.08.08：在全国蜂产品标准化技术委员会秘书处的组织下，召开标准预审会。

2025.08~2025.09：根据预审会专家意见，修改标准文件预审稿，重新开展实验室内及实验室间验证工作，形成标准化文件征求意见稿，并提交至全国蜂产品标准化技术委员会秘书处。

二、标准编制原则、主要内容及其确定依据

2.1 编制原则

2.1.1 先进性、科学性原则：标准制定过程中参考了国际现行标准中对指标限量的要求，以及德国标准化学会（DIN）制定的检测方法，并根据我国实际情况进行优化；在确定洗涤次数，确认过滤终点等技术指标的制定过程中，以 Molish 反应对滤液中残留的可溶性糖进行检验，确保了技术指标确定的科学性。

2.1.2 可操作性原则：在国外标准化文件的基础上，增加不同状态下蜂蜜样品匀质化处理的技术条款，通过制定蜂蜜样品匀质化处理的条款，提升了文件方法的可操作性和稳定性。

2.1.3 规范性原则：本标准的编制按照 GB/T 1.1—2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写规则》和 GB/T 20001.4—2015 《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求进行编写制订。

2.1.4 协调性原则：本标准制定为现行国家强制性标准的定性指标提供了检测方法支撑；与我国蜂业标准体系协调一致。

2.2、主要内容说明及其确定依据

2.2.1 参考德国标准（DIN 1073-2013.5）方法确定本文件检测方法

本文件检测方法是参考德国标准化学会（DIN）食品和农产品标准委员会（NAL）发布的检测方法文件（DIN 1073-2013.5）《蜂蜜的研究——水不溶物质含量的测定》中描述的测定蜂蜜中水不溶物含量的方法制定。原方法文件见附件 1；原方法文件中文译文见附件 2。

2.2.2 技术条款的确定与优化

2.2.2.1 论证蜂蜜试样用量合理性

原 DIN 方法中，试样用量为 20 g 蜂蜜。本标准起草工作组参考了现行国家标准 GB/T 23948《无机化工产品中水不溶物测定通用方法》中所涉及条款要求：“用本标准测定水不溶物时取样量和规格值计算所得的不溶物质量不得小于 1 mg”，以实验室检测数据为基础，估算 20 g 蜂蜜试样中水不溶物含量符合 GB/T 23948 相应要求，故仍采用 20 g 蜂蜜试样量。

2.2.2.2 确定本文件方法检出限（LOD）

本文件方法采用重量法测定蜂蜜中水不溶物的含量，检测过程中使用精度为 0.0001 g（0.1 mg）的分析天平称量质量。通过“检出限（LOD）= 最小可称量值 / 取样量”的公式确定本方法的 LOD。其核心原理是基于分析天平的最小可称量质量（即天平精度）和实际取样量进行估算。考虑到实际称量操作中的随机误差，在确定本方法 LOD 时，取分析天平最小可称量值（即分析天平精度 0.1 mg）的 3 倍（0.3 mg）作为最小可称量值。取样量采用文件方法中规定的 20 g。由此，推测方法的检出限为：

$$\text{LOD} = \text{最小可称量值} \times 3 / \text{实际取样量} = \text{最小可称量质量} / \text{取样量}$$

$$\text{即： } \text{LOD} = 0.3 \text{ mg} / 20 \text{ g} = 0.0015 \text{ (g/100 g)}$$

2.2.2.3 确定本文件方法定量限（LOQ）

依据 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》，4.1.3.2.1, b)，以检出限的 3 倍估算本方法的定量限（LOQ）：

由此，推测方法的检出限为：

$$\text{LOQ} = 3 \times \text{LOD} = 3 \times 0.0015(\text{g/100 g}) = 0.0045(\text{g/100 g})$$

2.2.2.3 明确玻璃纤维滤膜孔径规格

根据我国常见玻璃纤维滤膜孔径规格，结合原标准文件技术要求（MN 85/90 型玻璃纤维滤膜），确定本文件方法中玻璃纤维滤膜孔径要求：玻璃纤维滤膜：孔径为 0.45 μm ~ 0.7 μm。

2.2.2.4 通过 Molish 反应验证方法过滤洗涤终点

本文件方法采用目视法观察 Molish 反应结果，判断滤液中可溶性成分（糖）的存在，由此确定过滤洗涤终点。

2.2.2.5 方法稳定性验证

本文件方法通过组织 3 家具资质的独立试验室，对同一待测样品，严格遵循“本文件方法”规定的操作步骤开展的测试验证本方法的重复性（同一实验室、相同条件下多次测试结果的一致性）与再现性（不同实验室、相同条件下测试结果的一致性），从而评估方法在不同操作主体和环境下的稳定性。

三、试验验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效益、社会效益和生态效益

3.1 实验室内验证及分析

3.1.1 验证数据

起草单位依据文件方法中规定的操作步骤，测定荆条、百花（意蜂）、洋槐、枣花、中蜂（土）、油菜、椴树等 7 种我国大宗蜜源蜂蜜样品中水不溶物含量，每份样品做 5 次平行试验，检测数据见表 1（转下页）：

3.1.2 数据分析

3.1.2.1 格布拉斯（Grubbs）检验剔除异常值

3.1.2.1.1 当 n=5、α=0.05 时，查格布拉斯临界值表得 $G_{0.05,5}=1.672$ ；

3.1.2.1.2 蜂蜜水不溶物含量测量值的格布拉斯检验结果见表 2：

表 2 蜂蜜水不溶物含量测量值的格布拉斯检验结果

	平均值 (g/100 g)	样本 标准差	$G_{i, max}$	$G_{0.05, 5}$	检验结果	剔除 异常值
荆条	0.0403	0.0024	1.25	<1.672	正常	
百花（意蜂）	0.0604	0.0038	1.22	<1.672	正常	
洋槐	0.0042	0.0003	1.15	<1.672	正常	
枣花	0.0370	0.0027	1.22	<1.672	正常	
中蜂（土）	0.0678	0.0038	0.992	<1.672	正常	
油菜	0.1051	0.0059	1.72	>1.672	异常	0.1154
椴树	0.0314	0.0020	1.10	<1.672	正常	

3.1.2.1.3 如表 2 所示, 根据检验结果, 当 $n=5$ 、 $\alpha=0.05$ 时, 油菜蜜组观察值最大值 (F5, 0.1154) 为异常值, 将其剔除; 其余观察值均可保留用于后续分析。

表 1 起草单位检测 7 种蜂蜜样品中水不溶物含量数据

蜂蜜样品	测量值	m0 (g)	m1 (g)	m2 (g)	水不溶物 (g/100 g)	实验室内平均值 (g/100 g)
荆条	A1	20.0033	45.4938	46.3525	0.0429	0.0403
	A2	19.9434	40.1160	40.8833	0.0385	
	A3	19.9564	40.3718	41.2055	0.0418	
	A4	20.1431	45.5659	46.3167	0.0373	
	A5	19.9698	40.0074	40.8277	0.0411	
百花 (意蜂)	B1	19.9525	42.3804	43.6398	0.0631	0.0604
	B2	19.9513	46.9887	48.1160	0.0565	
	B3	20.0412	40.9633	42.2255	0.0630	
	B4	20.0967	42.5274	43.6522	0.0560	
	B5	20.0043	46.8841	48.1490	0.0632	
洋槐	C1	20.0402	39.0442	39.1303	0.0043 ②	0.0042
	C2	19.9105	43.3516	43.4319	0.0040 ②	
	C3	20.0427	43.3131	43.4030	0.0045	
	C4	19.9544	39.0181	39.0956	0.0039 ②	
	C5	20.0485	39.3939	39.4843	0.0045	
枣花	D1	20.0190	50.2570	51.0214	0.0382	0.0370
	D2	20.0009	39.5425	40.2539	0.0356	
	D3	20.1014	39.4602	40.2451	0.0390	
	D4	20.0018	50.3518	51.0126	0.0330	
	D5	20.0612	42.8923	43.6806	0.0393	
中蜂 (土)	E1	20.0704	39.6506	41.0661	0.0705	0.0678
	E2	19.9372	50.7520	52.0261	0.0639	
	E3	20.0418	45.8286	47.2393	0.0704	
	E4	20.0013	39.8425	41.1101	0.0634	
	E5	20.0751	50.5759	51.9939	0.0706	
油菜	F1	19.9636	36.9373	38.9987	0.1033	0.1051
	F2	19.9426	42.0125	44.0056	0.0999	
	F3	20.0695	37.5286	39.6042	0.1034	
	F4	20.1602	36.8606	38.9454	0.1034	
	F5	19.9895	41.7178	44.0239	0.1154 ①	
椴树	G1	20.0331	46.9257	47.5845	0.0329	0.0314
	G2	19.9273	40.9406	41.5253	0.0293	
	G3	20.0417	44.8600	45.5176	0.0328	
	G4	20.0464	47.0348	47.6173	0.0291	
	G5	20.0519	40.9629	41.6235	0.0329	

注: ①标红数据位经格布拉斯检验, 剔除异常数据。

②本方法检出限=0.0015 g/100g, 定量限=0.0045 g/100 g; 斜体加粗标注数据为“检出未定量”数据。

3.1.2.2 计算统计量

起草单位依据本文件方法检测的 7 种蜂蜜中水不溶物含量平均数、样本标准差，相对标准偏差见表 3：

表 3 起草单位检测 7 种蜂蜜中水不溶物含量的平均数、样本标准差、相对标准偏差

	有效数据	实验室内	样本	实验室内
	样本量	平均值 (g/100 g)	标准差	相对标准偏差 (RSD, %)
荆条	5	0.0403	0.0024	5.84%
百花（意蜂）	5	0.0604	0.0038	6.25%
洋槐	5	0.0042	0.0003	6.50%
枣花	5	0.0370	0.0027	7.23%
中蜂（土）	5	0.0678	0.0038	5.57%
油菜	4	0.1025	0.0017	1.67%
椴树	5	0.0314	0.0020	6.43%

3.1.3 结论

试验室内部检测的 7 种蜂蜜样品的相对标准偏差 (RSD) $\in [1.67\%, 7.23\%]$ ，未超过 10% 的通用临界值，说明该方法无系统性波动，数据离散程度处于可接受范围，检测方法可以满足常规分析需求。

3.2 方法室间验证及分析

3.2.1 验证数据

起草单位委托秦皇岛海关技术中心、南京天嘉检测服务有限公司、陕西秦云农产品检验检测股份有限公司等 3 家独立试验室，对荆条蜜、百花蜜（意蜂）、洋槐蜜、枣花蜜、中蜂（土）蜜、油菜蜜、椴树蜜等 7 种我国主要大宗蜜源蜂蜜样品，在严格遵循本文件方法规定的操作步骤条件下，开展蜂蜜中水不溶物检测验证工作。验证测试报告见附件 3。

3.2.2 数据分析

3.2.2.1 统计量计算

试验室间验证统计量计算方法见附件 4。

3.2.2.2 计算统计量

3.2.2.2.1 试验室间验证本文件方法蜂蜜中水不溶物含量检测稳定性试验中，各实验室内部均值、标准差、相对标准差数据见表 4。

表 4 实验室间验证蜂蜜水不溶物检测方法——各实验室内部平均值、标准差、相对标准差数据

蜂蜜样品	实验室 ^①	水不溶物含量 (g/100 g)					实验室内平均值 (g/100 g)	实验室内标准差	实验室间相对标准差 (RSD, %)
		测量值 1	测量值 2	测量值 3	测量值 4	测量值 5			
荆条	1	0.0435	0.0385	0.0381	0.0383	0.0446	0.0406	0.0032	7.12%
	2	0.0429	0.0385	0.0418	0.0373	0.0411	0.0403	0.0023	5.69%
	3	0.0480	0.0411	0.0476	0.0412	0.0456	0.0447	0.0034	7.38%
	4	0.0450	0.0398	0.0445	0.0400	0.0417	0.0422	0.0024	5.87%
百花(意蜂)	1	0.0607	0.0625	0.0610	0.0628	0.0556	0.0605	0.0029	4.79%
	2	0.0631	0.0565	0.0630	0.0560	0.0632	0.0604	0.0038	6.22%
	3	0.0576	0.0501	0.0578	0.0502	0.0543	0.0540	0.0038	7.00%
	4	0.0604	0.0590	0.0594	0.0596	0.0552 ^②	0.0596	0.0020	3.41%
洋槐	1	0.0045	0.0045	<i>0.0040</i>	<i>0.0040</i>	<i>0.0040^③</i>	0.0039	0.0003	6.52%
	2	<i>0.0043</i>	<i>0.0040</i>	0.0045	<i>0.0039</i>	0.0045	0.0042	0.0003	6.59%
	3	<i>0.0040^③</i>	<i>0.0040^③</i>	<i>0.0045</i>	<i>0.0035</i>	<i>0.0040^③</i>	0.0038	0.0004	8.84%
	4	0.0055	0.0049	0.0052	0.0047	0.0050	0.0051	0.0003	6.03%
枣花	1	0.0365	0.0354	0.0329	0.0315	0.0325	0.0338	0.0021	6.22%
	2	0.0382	0.0356	0.0390	0.0330	0.0393	0.0370	0.0027	7.23%
	3	0.0335	0.0305	0.0318	0.0340	0.0344	0.0328	0.0016	5.00%
	4	0.0404	0.0363	0.0415	0.0349	0.0372	0.0381	0.0028	7.33%
中蜂(土)	1	0.0698	0.0666	0.0635	0.0631	0.0614	0.0649	0.0033	5.13%
	2	0.0705	0.0639	0.0704	0.0634	0.0706	0.0678	0.0038	5.54%
	3	0.0672	0.0597	0.0669	0.0600	0.0638	0.0635	0.0036	5.68%
	4	0.0738	0.0656	0.0728	0.0662	0.0685	0.0694	0.0038	5.41%
油菜	1	0.1039	0.1057	0.0989	0.0915	0.0912	0.0621	0.0058	9.34%
	2	0.1033	0.0999	0.1034	0.1034	0.1154 ^②	0.1025	0.0017	1.69%
	3	0.1002	0.0928	0.1002	0.0928	0.0971	0.0966	0.0037	3.84%
	4	0.1178	0.1097	0.1168	0.1102	0.1126	0.1136	0.0037	3.28%
椴树	1	0.0305	0.0280	0.0290	0.0275	0.0275	0.0285	0.0013	4.47%
	2	0.0329	0.0293	0.0328	0.0291	0.0329	0.0314	0.0020	6.40%
	3	0.0265	0.0246	0.0294	0.0279	0.0274	0.0272	0.0018	6.54%
	4	0.0407	0.0358	0.0404	0.0352	0.0376	0.0379	0.0025	6.70%

注:

①实验室 1 数据来自秦皇岛海关技术中心验证报告; 实验室 2 数据来自起草单位验证数据; 实验室 3 数据来自南京天嘉检测服务有限公司验证报告; 实验室 4 数据来自陕西秦云农产品检验检测股份有限公司。

②标红数据位经格布拉斯检验, 剔除异常数据。

③本方法检出限 (LOD) =0.0015 g/100 g, 定量限 (LOQ) =0.0045 g/100 g; 斜体加粗标注数据为“检出未定量”数据。

3.2.2.2.2 试验室间验证蜂蜜水不溶物检测方法稳定性的对比试验中, 各实验室间方法重复性、再现性数据见表 5。

表 5 试验室间验证本文件蜂蜜水不溶物含量检测方法数据统计量

蜂蜜样品	总平均值 (g/100g)	重复性标 准差	重复性 相对标准差 (%)	重复性限	再现性标 准差	再现性 相对标准差 (%)	再现性限
荆条	0.0420	0.0029	6.83%	0.0081	0.0031	7.47%	0.0089
百花（意蜂）	0.0586	0.0033	5.56%	0.0092	0.0040	6.90%	0.0114
洋槐	0.0042	0.0010	23.29%	0.0030	0.0004	9.83%	0.0012
枣花	0.0354	0.0023	6.63%	0.0066	0.0032	9.14%	0.0092
中蜂（土）	0.0664	0.0032	4.87%	0.0092	0.0041	6.21%	0.0117
油菜	0.0937	0.0041	4.39%	0.0116	0.0123	13.08%	0.0347
椴树	0.0313	0.0020	6.26%	0.0055	0.0046	14.76%	0.0131

3.2.3 结论

3.2.3.1 试验室内数据精密度

如表 4 所示，参加验证的试验室，各样品检测数据的试验室内相对标准差（RSD）均未超过 10% 的通用临界值，说明该方法无系统性波动，数据离散程度处于可接受范围，检测方法可以满足常规分析需求。

3.2.3.2 试验室间验证数据精密度

如表 5 所示，7 种蜂蜜样品中水不溶物含量的总平均值 $\in [0.0042, 0.0937]$ （g/100 g），除洋槐蜜外，6 种蜂蜜样品的重复性相对标准差 $\in [4.39\%, 6.83\%]$ ，再现性相对标准差 $\in [6.21\%, 14.76\%]$ ，满足 GB5009.295, 4.6.1 中对目标分析物质质量分数(ρ)范围处于 $100 \mu\text{g/kg} \leq \rho \leq 10 \text{ g/kg}$ 之间的定量分析方法要求：即重复性相对标准偏差 $\leq 10\%$ ，再现性相对标准偏差 $\leq 15\%$ 。

分析洋槐蜜重复性相对标准偏差畸高（23.29%）的原因，是由该样品中水不溶物含量总平均值（0.0042 g/100 g）未达到本方法定量限（LOQ = 0.0045 g/100 g）导致，即受方法使用分析天平精密度（0.1 mg）的局限，在测试过程中引入的随机误差造成的数据。

3.3 方法应用

采用本文件方法检测 7 种我国主要大宗蜜源蜂蜜的水不溶物含量，每个样品重复测定 5 次。结果表明，不同蜂蜜的水不溶物含量差异显著：其中油菜蜜水不溶物含量最高（0.0937 g/100 g），洋槐蜜水不溶物含量最低（0.0042 g/100 g），油菜蜜中水不溶物含量是洋槐蜜的 22 倍。所有蜂蜜的水不溶物含量均满足现行国际标准中规定 $\leq 0.1 \text{ g/100g}$ 的要求。通过实验室间对比验证试验数据进行分析，证明本文件方法的精密度满足 GB 5009.295《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》中对目标分析物质质量分数 $\rho \in [100 \mu\text{g/kg}, 10 \text{ g/kg}]$ 的

定量分析方法的要求。故判断依据本文件检测方法，可满足我国蜂蜜水不溶物的检查需求，本文件方法可应用于现行国家标准 GB 14963《食品安全国家标准 蜂蜜》中关于“杂质”这一定性指标的定量分析，本文件方法的实施有利于与国际蜂蜜标准接轨，通过对“水不溶物”这一指标进行定量分析，直接对接国际标准相应指标的要求，有利于促进我国蜂蜜出口贸易高质量发展。

3.4 预期的经济效益、社会效益和生态效益

本文件确立的检测方法具有简单明确、高效稳定的特点，可满足我国蜂蜜中水不溶物检测需求。由于国际食品法典标准、欧盟蜂蜜指令、英国蜂蜜法令中均有关于蜂蜜水不溶物的限量要求，而我国现行蜂业标准中对该项指标尚未做出明确的定量要求，同时也未见相关检测方法发布。本标准的制定实施，将为我国未来制定相关标准技术条款提供检测方法支撑，有利于减少由于实施标准差异带来的蜂蜜国际贸易摩擦，具有良好预期经济效益。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本文件方法技术内容确定参考了德国标准化学会(DIN)食品和农产品标准委员会(NAL)发布的检测方法文件(DIN 1073-2013.5) Untersuchung von Honig - Bestimmung des Gehaltes an wasserunlöslichen Stoffen(《蜂蜜的研究——水不溶物质含量的测定》)并根据我国现行国家标准做适当修改，如下：

1、根据检测过程中使用分析天平的精度和实际样品量确定本文件方法检出限(LOD = 0.0015 g/100 g)；依据 GB 5009.295—2023《食品安全国家标准 化学分析方法验证通则》相关条款，以检出限 3 被估算本文件方法的定量限(LOQ = 0.0045 g/100 g)。

2、根据我国玻璃纤维滤膜孔径规格，结合原标准技术要求，确定本文件方法中玻璃纤维滤膜孔径规格：孔径为 0.45 μm~0.7 μm。

3、根据我国标准制定的易用性原则，增加了不同状态蜂蜜样品匀质化处理的条款；

4、根据我国标准制定的科学性原则，通过 Molish 实验确定洗涤步骤终点，确保洗涤后样品中无可溶性糖残留。

五、以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

无。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本文件属于蜂蜜标准体系中“检测方法”大类标准。

本标准方法的实施在一定程度上为强制性国家标准《GB 14963-2011 食品安全国家标准 蜂蜜》和推荐性行业标准《GH/T 18796-2012 蜂蜜》中蜂蜜中“杂质”的感官要求提供量化检测的技术支撑。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本文件在编写过程中，广泛征求了检测机构、蜂产品检测技术人员和蜂产品企业生产者的意见和建议，对提出的问题及时沟通交流，对文本内容反复研讨、修改，未产生重大意见分歧。

八、涉及专利的有关说明

经起草工作组全面检索与核查，截至本标准编制说明定稿之日（2025 年 9 月 23 日），未发现本标准的技术内容涉及任何已授权的专利或专利申请。若后续发现涉及专利，起草组将按规定及时补充披露。

九、实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

重量法检测的核心原理是通过“样品前处理→恒重操作→质量称量”实现目标组分的定量，其检测结果的准确性高度依赖于操作步骤的规范性、关键细节的把控度（如样品匀质处理、称量环境的稳定性等），因此本标准实施的核心要求为：所有开展该检测的机构需通过系统性培训，确保检测人员完全掌握标准规定的操作细节，规避因操作偏差导致的结果误差。

标准发布后，起草单位将依托全国蜂产品标准化技术委员会、蜂业检测机构、蜂业社会团体等各级组织，积极开展标准的宣贯培训工作。

由于本标准为首次发布，考虑到标准的使用方需要完成“人员培训、工具配套、操作验证”等准备工作，建议本标准批准发布后设置 3 个月过渡期。

十、其他应当说明的事项

无其他应当说明的事项。

附件：

1. DIN 10743（原文件）
2. DIN 10743（中文译文）
3. 验证测试报告
4. 试验室间验证统计量计算方法

DIN 10743

DIN

ICS 67.180.10

**Untersuchung von Honig –
Bestimmung des Gehaltes an wasserunlöslichen Stoffen**

Analysis of honey –
Determination of water-insoluble solids

Analyse du miel –
Dosage des substances insolubles dans l'eau

Gesamtumfang 8 Seiten

Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN



Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Begriffe	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Chemikalien	4
5 Geräte	4
6 Durchführung	5
7 Berechnung und Angabe des Ergebnis	5
8 Präzision des Verfahren	5
9 Untersuchungsbericht	6
Anhang A (informativ) Statistische Ergebnisse des Ringversuchs	7
Literaturhinweise	8

Vorwort

Diese Norm wurde vom Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte, Arbeitsausschuss NA 057-05-08-AA „Honiguntersuchung“ erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an wasserunlöslichen Stoffen in Honig fest.

Mit diesem Untersuchungsverfahren ist eine Quantifizierung des Massenanteils an wasserunlöslichen Stoffen $w \geq 0,04 \text{ g/100 g}$ Honig möglich.

Diese Methode ist bei allen Honigen anwendbar.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gilt der folgende Begriff.

2.1

Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen

bestimmter Anteil an wasserunlöslichen Stoffen in Honig in Gewichtshundertteilen

3 Kurzbeschreibung

Die wasserunlöslichen Stoffe werden gravimetrisch bestimmt, in dem der Honig in 50 °C warmem Wasser gelöst und diese Lösung über ein Glasfaserfilter definierter Porenweite abfiltriert wird. Der Glasfaserfilter wird unter definierten Bedingungen bei 50 °C getrocknet. Der so erhaltene Trockenrückstand wird ausgewogen.

4 Chemikalien

Wenn nicht anders angegeben, werden ausschließlich analysenreine Chemikalien und nur Wasser verwendet.

4.1 **Wasser**, entmineralisiert.

5 Geräte

5.1 **Analysenwaage**.

5.2 **Wasserbad**, temperierbar.

5.3 **Unterdruckfiltrationsapparatur**, z.B. bestehend aus Saugflasche, Büchnertrichter, Wasserstrahlpumpe.

5.4 **Glasfaserfilter**, mit organischem Binder.

BEISPIEL Glasfaserfilter MN 85/90, Durchmesser 90 mm, Artikel-Nr. MN 405009.

ANMERKUNG Es wird darauf hingewiesen, dass nach Abschnitt 6 "Durchführung" die Filtriergeschwindigkeit vorab über die Regulierung des Unterdrucks auf etwa 150 ml/min eingestellt werden muss.

5.5 **Trockenschrank**, einstellbar auf 50 °C $\pm$ 1 °C.

5.6 **Wägeglas**, z. B. Uhrglas.

5.7 **Exsikkator**.

5.8 **Becherglas**.

6 Durchführung

Glasfaserfilter (5.4) werden auf das Wägegglas (5.6) gelegt und 60 min im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet. Anschließend werden die Glasfaserfilter mit dem Wägegglas in einen Exsikkator (5.7) gegeben und auf Raumtemperatur abgekühlt. Sie werden dann nach 30 min auf 4 Nachkommastellen gewogen.

Die Laborprobe wird homogenisiert.

Etwa 20 g Honig werden in ein Becherglas (5.8) auf 4 Nachkommastellen eingewogen. Die eingewogene Honigmenge wird in etwa 200 ml auf 50 °C erwärmtes Wasser unter Rühren mit einem Glasstab gelöst. Das tarierte Glasfaserfilter wird auf die Unterdruckfiltrationsapparatur (5.3) gebracht und gut angefeuchtet. Nach Anlegen des Unterdrucks wird die Honiglösung langsam auf das Glasfaserfilter gegeben. Zuvor wird die Filtriergeschwindigkeit über die Regulierung des Unterdrucks auf etwa 150 ml/min eingestellt.

Der erhaltene Filtrationsrückstand wird sorgfältig mit 250 ml des auf 50 °C erwärmten Wassers in Portionen von jeweils 50 ml unter Ausschwenken des Becherglases, in dem die Probe gelöst wurde, gewaschen.

Das Filter wird auf dem Wägegglas 2 h bei 50 °C getrocknet und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 30 min wird das Filter auf 4 Nachkommastellen ausgewogen.

7 Berechnung und Angabe des Ergebnis

Der Massenanteil an wasserunlöslichen Stoffen (w) in g/100 g Honig wird wie folgt berechnet:

$$w = 100 \times \frac{m_2 - m_1}{m_0}$$

Dabei ist

m_0 das Gewicht der eingewogenen Honigprobe, in Gramm,

m_1 das Gewicht des getrockneten Glasfaserfilters mit Wägegglas, in Gramm,

m_2 das Gewicht des getrockneten Glasfaserfilters mit Wägegglas und getrocknetem Rückstand, in Gramm.

8 Präzision des Verfahren

8.1 Ringversuch

Die Präzisionsdaten wurden in einem nach DIN ISO 5725-1 und DIN ISO 5725-2 durchgeführten Ringversuch ermittelt.

Einzelheiten des Ringversuchs zur Präzision des Verfahrens werden im Anhang A wiedergegeben.

Die aus diesem Ringversuch abgeleiteten Werte sind möglicherweise nicht auf andere Konzentrationsbereiche und Matrices als die in dem Anhang A angegebenen anwendbar.

8.2 Wiederholpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei voneinander unabhängigen Untersuchungsergebnissen, die unter Anwendung desselben Verfahrens an identischem Untersuchungsmaterial im selben Laboratorium durch den selben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen gewonnen wurde, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle die in Tabelle A.1 angegebenen Werte für r überschreiten.

8.3 Vergleichpräzision

Die absolute Differenz zwischen zwei voneinander unabhängigen Untersuchungsergebnissen, die unter Anwendung desselben Verfahrens an identischem Untersuchungsmaterial in verschiedenen Laboratorien durch verschiedene Bearbeiter mit verschiedenen Geräteausrüstungen gewonnen wurde, wird in nicht mehr als 5 % der Fälle die in Tabelle A.1 angegebenen Werte für R überschreiten.

9 Untersuchungsbericht

Im Untersuchungsbericht sind unter Hinweis auf diese Norm mindestens anzugeben:

- a) alle notwendigen Informationen zur Identifizierung der Probe, wie Art der Probe, Herkunft der Probe, Bezeichnung;
- b) ein Verweis auf diese Norm oder das verwendete Verfahren;
- c) Gehalt an wasserunlöslichen Stoffen, g/100 g Honig;
- d) Datum und Art der Probenahme (wenn bekannt);
- e) Datum des Probenerhaltes;
- f) Untersuchungsdatum;
- g) alle nicht üblichen Einzelheiten, die während der Untersuchung festgestellt wurden;
- h) alle Arbeitsschritte, die nicht in dieser Norm festgelegt sind, wahlweise vorgenommen wurden und das Ergebnis möglicherweise beeinflusst haben.

Anhang A (informativ)

Statistische Ergebnisse des Ringversuchs

Durch den Arbeitsausschuss „Honiguntersuchung“ wurde im Jahre 2011 ein Ringversuch durchgeführt und nach DIN EN ISO 5725-1 und DIN EN ISO 5725-2 ausgewertet. Der Ringversuch wurde mit den folgenden Proben durchgeführt.

Probe	Matrix
Probe 1	Honig mit erwartungsgemäß hohem Sedimentgehalt;
Probe 2	Honig mit erwartungsgemäß mittlerem Sedimentgehalt;
Probe 3	Presshonig bzw. Honig mit erwartungsgemäß hohem Sedimentgehalt.

ANMERKUNG Im Ringversuch wurde eine weitere Probe mit erwartungsgemäß niedrigem Sedimentgehalt untersucht. Sie gilt im quantitativen Sinne als nicht erfolgreich validiert.

Die statistischen Ergebnisse sind in der Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1 — Ringversuchsergebnisse

Parameter	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Jahr des Ringversuchs	2011	2011	2011
Anzahl der Laboratorien	11	11	11
Anzahl der Laboratorien nach Eliminierung der Ausreißer	11	10	11
Anzahl der Ausreißer	0	1	0
Mittelwert $\bar{x}$ in g/100 g	0,045 9 ± 0,007 6	0,038 7 ± 0,002 4	0,076 9 ± 0,007 0
Wiederholstandardabweichung s_r (g/100 g)	0,005 4	0,003 3	0,006 3
Relative Wiederholstandardabweichung s_r (%)	11,79	8,54	8,24
Wiederholgrenze r (g/100 g)	0,015 1	0,009 2	0,017 7
Relative Wiederholgrenze r_{rel} (%)	33,00	23,92	23,08
Vergleichstandardabweichung s_R (g/100 g)	0,013 5	0,004 7	0,012 7
Relative Vergleichstandardabweichung s_R (%)	29,49	12,20	16,56
Vergleichgrenze R (g/100 g)	0,037 9	0,013 2	0,035 6
Relative Vergleichgrenze R_{rel} (%)	82,58	34,15	46,36

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

蜂蜜的研究—水不溶性物含量的测定

Analysis of honey - Determination of water-insoluble solids

德国标准化学会（DIN）食品和农产品标准委员会（NAL）

目 录

前言.....	3
适用范围.....	4
术语和定义.....	4
简要说明.....	4
化学试剂.....	4
设备.....	4
步骤.....	5
数据处理.....	5
精密度.....	5
检测报告.....	6
附录A（资料性）实验室间比对试验统计结果.....	7
参考文献.....	8

前 言

本标准由食品和农产品标准委员会下属的“蜂蜜检测”工作委员会（NA 057-05-08-AA）制定。

请注意，本文件中的部分内容可能涉及专利权。德国标准化学会（DIN）不对识别部分或全部相关专利权承担责任。

蜂蜜的研究—水不溶性物含量的测定

1 适用范围

本标准规定了蜂蜜中水不溶性物质含量的测定方法。

定量限为 $W \geq 0.04 \text{ g/100 g}$ 。

此方法适用于所有蜂蜜。

2 术语和定义

以下术语适用于本文件的应用。

2.1

水不溶性物质含量

蜂蜜中水不溶性物质在蜂蜜中的占比，以质量分数表示，单位是克每百克（g/100 g）。

3 简要说明

蜂蜜中水不溶性物质通过重量法测定，蜂蜜在50℃的温水中溶解后，通过具有特定孔径的玻璃纤维过滤膜过滤后，将玻璃纤维滤膜在50℃的条件下干燥，称量计算残留物干重。

4 试剂

除非另有说明，仅使用分析纯化学品和水

4.1 蒸馏水

5 设备

5.1 分析天平

5.2 水浴锅，温度可调节

5.3 负压过滤装置，例如，抽滤瓶（真空过滤瓶），布氏漏斗

5.4 玻璃纤维滤膜，含有机黏合剂。

例：MN 85/90 型玻璃纤维滤膜，直径 90 mm，产品编号：MN 403009。

注：过滤器的过滤速度须可调节负压控制在约 150 ml/min。

5.5 恒温干燥箱，可调节至 $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$

5.6 称量皿，例如：表面皿

5.7 干燥器

5.8 烧杯（500 ml. 250 ml）。

6 试验步骤

6.1 试验准备

6.1.1 玻璃纤维滤膜准备

将玻璃纤维滤膜（5.4）放入称量皿（5.6），一起置于恒温干燥箱（5.5）内，50℃条件下，干燥 60 min。将烘干的玻璃纤维滤膜与称量皿一起放入干燥器中冷却至室温，30 min 后称重，记录质量（ m_1 ），精确到 0.0001 g。

6.1.2 加热蒸馏水

将适量蒸馏水（约 500 ml / 样品）置于 500 ml 烧杯（5.8）中，在 50℃±1℃恒温水浴锅（5.2）中保持恒温，待用。

6.2 样品制备（样品均质化）

在 250 ml 烧杯（5.8）中称取约 20g 蜂蜜样品，记录样品质量（ m_0 ），精确到 0.0001 g。向称重后的样品加入大约 200 ml 加热的蒸馏水（6.1.2），用玻璃棒搅拌使其充分溶解。

6.3 过滤

6.3.1 将 6.1 称重后的玻璃纤维滤膜放入负压过滤装置（5.3），用蒸馏水（4.1）充分冲洗，确保玻璃纤维滤膜与负压装置之间没有空隙。

6.3.2 调节负压过滤装置至 150 ml/min，缓慢倒入样品（6.2）。

6.3.3 用大约 50 ml 加热的蒸馏水冲洗溶解样品的烧杯内壁，洗涤过程中摇动烧杯。将洗涤液缓慢倒入负压过滤装置进行过滤。重复洗涤 5 次，确保烧杯中无样品残留。

6.4 称重

将使用后的玻璃纤维滤膜放入 6.1.1 使用的称量皿中，一起置于恒温干燥箱（5.5）内，50℃条件下，干燥 2 h。将玻璃纤维滤膜与称量皿一起放入干燥器中冷却至室温，30 min 后进行称重，记录质量（ m_2 ），精确到 0.0001 g。

7 数据处理

蜂蜜中水不溶性物质含量 w ，单位为 g/100 g，按下式计算：

$$w = 100 \times \frac{m_2 - m_1}{m_0}$$

式中：

m_0 ——蜂蜜样品重量，单位为克（g）；

m_1 ——使用前的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，单位为克（g）；

m_2 ——使用后的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，包括干燥残留物，单位为克（g）。

8 精确度

8.1 实验室间比对试验

根据 DIN ISO 5725-1 和 DIN ISO 5725-2 要求进行的实验室间比对试验，获得本文件方法精密度数据。

实验室间比对试验精密度的详细信息参见附录 A。

由本次实验时间比对试验得出的精确度参数，可能仅适用于附录 A 中规定的浓度范围和基质，而不适用于其他浓度范围和基质。

8.2 重复性

在同一实验室中，由同一操作员使用相同设备，对同一检测样品采用相同检测方法，在短时间内获得的两个独立测量值之间差值的绝对值，在不大于 5% 的情况下，不会超过表 A.1 中给出的重复性限 r 。

8.3 再现性

在不同实验室，由不同操作员使用不同设备，对同一样品采用相同检测方法获得的两个独立测量值之间差值的绝对值，在不大于 5% 的情况下，不会超过表 A.1 中给出的再现性限 R 。

9 检验报告

参照本文件，检测报告应至少注明以下内容：

- a) 所有用于识别样品的必要信息：如样品类型、样品来源、样品标识；
- b) 明示引用本文件方法，或所使用的方法；
- c) 水不溶性物质含量单位：克每百克 (g/100 g)；
- d) 采样时间、采样方法（如有已知信息）
- e) 样品接收日期
- f) 检测日期
- g) 检测过程中的异常情况；
- h) 非本文件规定操作记录。（所有未在本标准中规定、但选择性实施且可能影响结果的操作步骤。）

附录 A

(资料性)

实验室间比对试验统计结果

2011 年,工作组依据 DIN EN ISO 5725-1 和 DIN EN ISO 5725-2 标准,组织开展了一项实验室间比对试验并对结果进行了评估。对以下 3 种不同基质特性的样品开展室间比对:

样品 1: 预期沉积物含量高的蜂蜜;

样品 2: 预期沉积物含量适中的蜂蜜;

样品 3: 压榨蜜或预期沉积物含量高的蜂蜜,

注: 在对预期沉积物含量低的蜂蜜样品开展室间对比试验时,该样品在定量分析层面未通过验证,被判定为验证未成功。

统计结果见表 A.1

表 A.1 实验室间对比试验结果

参数	样品 1	样品 2	样品 3
室间对比试验年份	2011	2011	2011
实验室数量	11	11	11
剔除异常值之后的 实验室数量	11	10	11
异常值数量	0	1	0
平均值 $\bar{x}$ (g/100 g)	0.0459 ± 0.0076	0.0387 ± 0.0024	0.0769 ± 0.0070
重复标准差 S_r (g/100 g)	0.0054	0.0033	0.0063
重复性相对标准差 $S_r(\%)$	11.79	8.54	8.24
重复性限 r (g/100 g)	0.0151	0.0092	0.0177
相对重复性限 $r_a(\%)$	33.00	23.92	23.08
再现标准差 S_R (g/100 g)	0.0135	0.0047	0.0127
再现性相对标准差 $S_R(\%)$	29.49	12.20	16.56
再现性限 R	0.0379	0.0132	0.035 6
相对再现性限 $R_{rel}(\%)$	82.58	34.15	46.36

参考文献

DIN ISO 5725-1, Accuracy (Trueness and Precision) of measurement methods and results —
Part 1: General principles and definitions

DIN ISO 5725-1, 测量方法与测量结果的准确度（正确度与精密度）—— 第 1 部分：
一般原理和术语

DIN ISO 5725-2, Accuracy (Trueness and Precision) of measurement methods and results —
Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard
measurement method

DIN ISO 5725-2, 测量方法与测量结果的准确度（正确度与精密度）—— 第 2 部分：
确定标准化测量方法重复性和再现性的基本方法

验证测试报告

标准名称	蜂蜜中水不溶物质的测定		
研制单位	中国农业科学院蜜蜂研究所		
验证方式	/	测试日期	2025.08.21~2025.08.29
验证基质	荆条蜜、百花蜜（意蜂）、洋槐蜜、枣花蜜、中蜂蜜、油菜蜜、椴树蜜		
验证单位	秦皇岛海关技术中心		
验证方法	1、验证过程 称取约 20 g 蜂蜜样品，记录质量 m_0（精确到 0.0001 g），充分溶解于 200 ml 加热蒸馏水（50℃）。烘干（50℃条件下，干燥 1 h）玻璃纤维滤膜，与配对的称量皿共同称重，记录质量 m_1（精确到 0.0001 g）。使用烘干的玻璃纤维滤膜通过负压装置过滤蜂蜜样品溶液，再以 50 ml 加热蒸馏水（50℃）洗涤滤膜上的残留样品，重复洗涤 5 次后，对负载蜂蜜样品中水不溶物质的玻璃纤维滤膜进行烘干（50℃条件下，干燥 2 h），与之前配对的培养皿共同称重，记录 m_2（精确到 0.0001 g）。 2、数据处理： 蜂蜜中水不溶性物质含量 w，单位为 g/100 g，按下式计算： $w = 100 \times \frac{m_2 - m_1}{m_0}$ m_0——蜂蜜样品重量，单位为克（g）； m_1——使用前的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，单位为克（g）； m_2——使用后的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，包括干燥残留物，单位为克（g）。		



验证测试结果	表 1 蜂蜜中水不溶物质含量					
	蜂蜜样品		m0 (g)	m1 (g)	m2 (g)	水不溶物 (g/100g)
	荆条	A1	19.9773	46.1958	46.2045	0.0435
		A2	19.9794	40.7226	40.7303	0.0385
		A3	19.9294	41.0449	41.0525	0.0381
		A4	20.1081	46.2050	46.2127	0.0383
		A5	19.9428	40.7038	40.7127	0.0446
	百花 (意蜂)	B1	19.9265	43.5837	43.5958	0.0607
		B2	19.9953	48.0725	48.0850	0.0625
		B3	20.0042	42.1633	42.1755	0.0610
		B4	20.0567	43.5946	43.6072	0.0628
		B5	19.9663	48.0939	48.1050	0.0556
	洋槐	C1	20.0012	38.9734	38.9743	0.0045*
		C2	19.9445	43.262	43.2629	0.0045*
		C3	20.0117	43.2682	43.2690	0.0040*
		C4	19.9274	38.9948	38.9956	0.0040*
		C5	20.0195	39.3775	39.3783	0.0040*
	枣花	D1	19.9810	50.9831	50.9904	0.0365
		D2	20.0379	40.2178	40.2249	0.0354
		D3	20.0694	40.2125	40.2191	0.0329
		D4	19.9688	50.9603	50.9666	0.0315
		D5	20.0282	43.6421	43.6486	0.0325
	中蜂(土)	E1	20.0454	40.8751	40.8891	0.0698
		E2	19.9772	51.8148	51.8281	0.0666
		E3	19.9948	47.0106	47.0233	0.0635
		E4	19.9533	40.8805	40.8931	0.0631
		E5	20.0351	51.8206	51.8329	0.0614
	油菜	F1	19.9226	38.806	38.8267	0.1039
		F2	19.9676	43.7505	43.7716	0.1057
		F3	20.0195	39.3464	39.3662	0.0989
		F4	20.1182	38.795	38.8134	0.0915
		F5	19.9455	43.7727	43.7909	0.0912
	椴树	G1	19.9921	47.3614	47.3675	0.0305
		G2	19.9753	41.3927	41.3983	0.0280
		G3	20.0017	45.3588	45.3646	0.0290
		G4	20.0174	47.3628	47.3683	0.0275
		G5	20.0139	41.3950	41.4005	0.0275
	注：* 检测结果低于方法定量限					

验证测试人(签字): 曹翠玲

验证测试单位(盖章):



验证测试报告

标准名称	蜂蜜中水不溶物质的测定		
研制单位	中国农业科学院蜜蜂研究所		
验证方式	比对	测试日期	2025.08.31
验证基质	荆条蜜、百花蜜（意蜂）、洋槐蜜、枣花蜜、中蜂蜜、油菜蜜、椴树蜜		
验证单位	南京天嘉检测服务有限公司		
验证方法	1、验证过程 称取约 20 g 蜂蜜样品，记录质量 m_0（精确到 0.0001 g），充分溶解于 200 ml 加热蒸馏水（50℃）。烘干（50℃条件下，干燥 1 h）玻璃纤维滤膜，与配对的称量皿共同称重，记录质量 m_1（精确到 0.0001 g）。使用烘干的玻璃纤维滤膜通过负压装置过滤蜂蜜样品溶液，再以 50 ml 加热蒸馏水（50℃）洗涤滤膜上的残留样品，重复洗涤 5 次后，对负载蜂蜜样品中水不溶物质的玻璃纤维滤膜进行烘干（50℃条件下，干燥 2 h），与之前配对的培养皿共同称重，记录 m_2（精确到 0.0001 g）。 2、数据处理： 蜂蜜中水不溶性物质含量 w，单位为 g/100 g，按下式计算： $w = 100 \times \frac{m_2 - m_1}{m_0}$ m_0——蜂蜜样品重量，单位为克（g）； m_1——使用前的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，单位为克（g）； m_2——使用后的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，包括干燥残留物，单位为克（g）。		



验证测试结果	表 蜂蜜中水不溶物质含量					
	蜂蜜样品	/	m0 (g)	m1 (g)	m2 (g)	水不溶物 (g/100g))
	荆条蜜	A1	20.0153	46.3029	46.3125	0.0480
		A2	19.9514	40.8841	40.8923	0.0411
		A3	19.9594	41.2110	41.2205	0.0476
		A4	20.1361	46.3854	46.3937	0.0412
		A5	19.9678	40.8046	40.8137	0.0456
	百花蜜 (意蜂)	B1	19.9765	43.7363	43.7478	0.0576
		B2	19.9523	48.2750	48.2850	0.0501
		B3	20.0532	42.3959	42.4075	0.0578
		B4	20.1027	43.7311	43.7412	0.0502
		B5	20.0093	48.2241	48.2350	0.0545
	洋槐蜜	C1	20.0422	39.1275	39.1283	0.0040*
		C2	19.9165	43.3781	43.3789	0.0040*
		C3	20.0437	43.4401	43.4410	0.0045*
		C4	19.9684	39.1569	39.1576	0.0035*
		C5	20.0625	39.5315	39.5323	0.0040*
	枣花蜜	D1	20.0150	51.0187	51.0254	0.0335
		D2	20.0009	40.2638	40.2699	0.0305
		D3	20.0994	40.2597	40.2661	0.0318
		D4	19.9958	51.0100	51.0166	0.0330
		D5	20.0692	43.6677	43.6746	0.0344
	中蜂蜜(土)	E1	20.0924	41.0426	41.0561	0.0672
		E2	19.9412	51.9712	51.9831	0.0597
		E3	20.0408	47.1889	47.2023	0.0669
		E4	19.9973	41.0821	41.0941	0.0600
		E5	20.0641	52.0051	52.0179	0.0638
	油菜蜜	F1	19.9626	38.9527	38.9727	0.1002
		F2	19.9266	43.9561	43.9746	0.0928
		F3	20.0555	39.5881	39.6082	0.1002
		F4	20.1582	38.9877	39.0064	0.0928
		F5	19.9725	43.9255	43.9449	0.0971
	椴树蜜	G1	20.0361	47.5432	47.5485	0.0265
		G2	19.9283	41.5864	41.5913	0.0246
		G3	20.0457	45.5407	45.5466	0.0294
		G4	20.0504	47.5667	47.5723	0.0279
		G5	20.0609	41.5310	41.5365	0.0274
	注：* 检测结果低于方法定量限					

验证测试人(签字)：周家金

周家金

验证测试单位(盖章)：南京天嘉检测服务有限公司



验证测试报告

标准名称	蜂蜜中水不溶物质的测定		
研制单位	中国农业科学院蜜蜂研究所		
验证方式		测试日期	2025.08
验证基质	荆条蜜、百花蜜（意蜂）、洋槐蜜、枣花蜜、中蜂蜜、油菜蜜、椴树蜜		
验证单位	陕西秦云农产品检验检测股份有限公司		
验证方法	1、验证过程 称取约 20 g 蜂蜜样品，记录质量 m_0（精确到 0.0001 g），充分溶解于 200 ml 加热蒸馏水（50℃）。烘干（50℃条件下，干燥 1 h）玻璃纤维滤膜，与配对的称量皿共同称重，记录质量 m_1（精确到 0.0001 g）。使用烘干的玻璃纤维滤膜通过负压装置过滤蜂蜜样品溶液，再以 50 ml 加热蒸馏水（50℃）洗涤滤膜上的残留样品，重复洗涤 5 次后，对负载蜂蜜样品中水不溶物质的玻璃纤维滤膜进行烘干（50℃条件下，干燥 2 h），与之前配对的培养皿共同称重，记录 m_2（精确到 0.0001 g）。 2、数据处理： 蜂蜜中水不溶性物质含量 w，单位为 g/100 g，按下式计算： $w = 100 \times \frac{m_2 - m_1}{m_0}$ m_0——蜂蜜样品重量，单位为克（g）； m_1——使用前的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，单位为克（g）； m_2——使用后的玻璃纤维滤膜与称量皿总重量，包括干燥残留物，单位为克（g）。		



表 蜂蜜中水不溶物质含量					
蜂蜜样品		m0(g)	m1(g)	m2(g)	水不溶物 (g/100g)
荆条	A1	20.0073	46.3735	46.3825	0.0450
	A2	19.9494	40.9134	40.9213	0.0398
	A3	19.9594	41.2186	41.2275	0.0445
	A4	20.1451	46.3436	46.3517	0.0400
	A5	19.9798	40.8154	40.8237	0.0417
百花 (意蜂)	B1	19.9645	43.8267	43.8388	0.0604
	B2	19.9543	48.2892	48.3010	0.0590
	B3	20.0452	42.3266	42.3385	0.0594
	B4	20.0957	43.8352	43.8472	0.0596
	B5	20.0073	48.2300	48.2410	0.0552
洋槐	C1	20.0262	39.1562	39.1573	0.0055*
	C2	19.9045	43.3649	43.3659	0.0049*
	C3	20.0527	43.4580	43.4590	0.0052*
	C4	19.9634	39.1627	39.1636	0.0047*
	C5	20.0525	39.5653	39.5663	0.0050*
枣花	D1	20.0080	51.0123	51.0204	0.0404
	D2	20.0069	40.2676	40.2749	0.0363
	D3	20.1044	40.2598	40.2681	0.0415
	D4	20.0128	51.0026	51.0096	0.0349
	D5	20.0712	43.6741	43.6816	0.0372
中蜂(土)	E1	20.0884	41.0223	41.0371	0.0738
	E2	19.9412	51.9660	51.9791	0.0656
	E3	20.0288	47.1787	47.1933	0.0728
	E4	19.9923	41.0239	41.0371	0.0662
	E5	20.0841	51.9861	51.9999	0.0685
油菜	F1	19.9666	39.0352	39.0587	0.1178
	F2	19.9316	43.9587	43.9806	0.1097
	F3	20.0665	39.5308	39.5542	0.1168
	F4	20.1492	38.9622	38.9844	0.1102
	F5	19.9845	43.9734	43.9959	0.1126
椴树	G1	20.0421	47.4893	47.4975	0.0407
	G2	19.9463	41.5182	41.5253	0.0358
	G3	20.0357	45.5955	45.6036	0.0404
	G4	20.0514	47.4912	47.4983	0.0352
	G5	20.0549	41.6250	41.6325	0.0376
注: * 检测结果低于方法定量限					

验证测试人(签字):

张明强 王明松

验证测试单位(盖章):



附件 4

试验室间验证统计量计算方法

1 剔除异常值

对参加环形实验的各实验室在重现条件下,对同一样品的重复测量值的平均数进行格拉布斯准则 (Grubbs' Test) 检验,剔除异常值。步骤如下:

(1) 数据排序。

设各实验室对同一样品测量值的平均数为 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 对这些数据从小到大排序: $x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)}$ 。

(2) 计算样本标准差:

$$\text{样本均值: } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\text{样本标准差: } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

(3) 计算格布拉斯统计量:

分别计算可能的异常值 (最小值 $x_{(1)}$ 和最大值 $x_{(n)}$) 的格布拉斯统计量:

$$\text{对于最小值 } x_{(1)}, \text{ 其格布拉斯统计量 } G_1 \text{ 为: } G_1 = \frac{\bar{x} - x_{(1)}}{s}$$

$$\text{对于最大值 } x_{(n)}, \text{ 其格布拉斯统计量 } G_n \text{ 为: } G_n = \frac{x_{(n)} - \bar{x}}{s}$$

(4) 确定显著性水平和临界值

根据实际需求选择合适的显著性水平 α , 然后根据样本容量 n 和选定的显著性水平 α ,

查阅格布拉斯临界值表, 确定 $G_{n,\alpha}$ 。

(5) 进行判断

比较 G_1 和 G_n 与临界值 $G_{n,\alpha}$ 的大小:

——若 $G_1 < G_{n,\alpha}$, 则认为最小值 $x_{(1)}$ 是异常值, 应剔除;

——若 $G_n > G_{n,\alpha}$, 则认为最大值 $x_{(n)}$ 是异常值, 应剔除;

——如果 $G_1 \leq G_{n,\alpha} \leq G_n$, 则说明数据集中不存在异常值。

(6) 重复检验

当剔除一个异常值后, 样本容量变为 $n-1$ 。此时, 需要重新计算剩余数据的均值、标准差, 再次计算格布拉斯统计量与新的临界值。重复上述步骤, 再次进行判断, 直至数据集中不再存在异常值位置。

2 平均数 $\bar{x}$, (g/100 g)

剔除异常数据后, 参加环形试验中, 所有数据有效实验室对某一样品测定的所有测量值

的平均值。计算方法见式（1）：

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \pm S_{\text{lab}} \dots\dots\dots (1)$$

$$S_{\text{lab}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (2)$$

公式（1）是计算剔除异常数据后，所有有效实验室对某一样品测定的平均值，

公式（2）是计算实验室间单测量结果的离散程度 S_{lab} ，也就是样本标准差，通过每个实验室测量值平均值 x_i 与总平均值 $\bar{x}$ 的离均差平方除以 $n-1$ （ n 为有效实验室数量），后开平方得到。

式（1）（2）中：

x_i ，某个实验室对某一样品所有重复测量值的平均值

n ，数据有效实验室的数量

S_{lab} ，实验室间单次测量结果的离散程度

3 重复性标准差 S_r , Repeatability standard deviation

是衡量数据重复性和稳定性的重要指标。用于描述在重复条件下测量值的离散程度。

重复条件：指在相同测量程序、相同操作者、相同测量设备、相同实验室、短时间内对同一被测量进行多次测量的条件。

每个实验室在重复测量时，都会产生内部重复数据，并根据该数据计算出**内部重复标准差**，记为 $S_{r,i}$ ，（ $i=1, 2, \dots, n$ ） n ，数据有效的实验室数量：

对所有实验室**内部重复标准差** $S_{r,i}$ 差进行“方差合并”，得到**重复标准差** S_r ：

计算方法见式（3）：

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (k_i - 1) S_{r,i}^2}{\sum_{i=1}^n (k_i - 1)}} \dots\dots\dots (3)$$

式（3）中：

k_i ，第 i 个实验室的重复测量次数

n ，数据有效实验室的数量

$S_{r,i}$ ，第 i 个实验室的**内部重复标准差**

4 重复性相对标准差 $S_r(\%)$ Relative repeatability standard deviation

是重复标准差 S_r 与平均值 $\bar{x}$ 的比值，通常以百分比（%）或无量纲形式表示，用于描述在重复条件下测量值的相对离散程度。

计算方法见式（4）：

$$S_r (\%) = \frac{S_r}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

5 重复性限 r (g/100 g), Repeatability limit

根据 DIN ISO 5725, **重复性限 r** 是指在重复条件下, 两个独立测量结果之间最大允许差值。即重复条件下, 两个独立测量结果差值的绝对值, 在 95% 的概率下, 不超过的值。是测量精密度领域的核心指标,

重复性限 r 用于判断数据有效性。若两次重复测量结果的差值的绝对值大于 r, 则需怀疑测量过程存在异常。

计算方法见式 (5):

$$r = 2.77 \times S_r \cdots \cdots \cdots (5)$$

数据有效性判断 (6)

$$|x_1 - x_2| \leq r \cdots \cdots \cdots (6)$$

式 (5) 中系数推导:

- 在重复条件下, 单个测量值的标准差为 S_r , 假设测量值服从正态分布 $N(\mu, s_r^2)$.
- 两个独立测量值 x_1 和 x_2 的差值为 $d = x_1 - x_2$, 其标准差为:

$$s_d = \sqrt{s_r^2 + s_r^2} = s_r \times \sqrt{2} \approx 1.414 \times s_r$$

- 为保证 95% 的置信水平 (即有 95% 的 d 不会超过 r), 正态分布的双侧临界值为 1.96 (对应 95% 置信区间)。因此, 最大允许差值为:

$$r = 1.96 \times s_d = 1.96 \times 1.414 \times s_r \approx 2.77 \times s_r$$

6 相对重复性限 $r_a(\%)$, Relative repeatability limit

在重复条件下, 两次独立测量值差值的绝对值与平均值的比值, 在 95% 概率下的最大允许百分比。是在 **重复性限 r** 基础上衍生的相对指标, 用于消除测量值量级差异的影响, 更加直观反映测量精密度的相对水平。

计算公式见式 (7)

$$r_a(\%) = 2.77 \times S_r \times 100\% \cdots \cdots \cdots (7)$$

数据有效性判断 (8)

$$\frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \times 100\% \leq r_a(\%) \cdots \cdots \cdots (8)$$

7 再现性标准差 S_R , (g/100 g) reproducibility standard deviation

再现条件是指不同实验室、不同人员、不同设备, 通过相同操作步骤, 对同一样品进行测量。

再现标准差, 是指再现条件下的标准差, 用于量化实验室间测量结果的离散性, 体现试验方法的再现性。

计算方法见式 (9):

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum (x_{ij} - \bar{X})^2}{n-1}} \cdots \cdots \cdots (9)$$

式 (9) 中:

$\bar{x}$: 总品均值

n, 有效数据量

x_{ij} , 每个实验室的测量值, i 为实验室, j 为重复次数

7 再现性相对标准差 $S_R(\%)$, relative reproducibility standard deviation

$$S_R(\%) = \left(\frac{S_R}{\bar{x}} \right) \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

8 再现性限 R , (g/100 g), reproducibility limit

在相同操作下, 再现条件下, 不同实验室对同一样品进行独立测量时, 两个独立测量结果(或实验室最终结果)之间在 95%置信水平下允许的最大差异。若两个实验室的结果之差超过 R , 则可能存在异常(如操作误差、设备偏差等)。

计算方法见式(11)

$$R = 2.77 \times S_R \dots\dots\dots (11)$$

数据有效性判断(12)

$$|x_1 - x_2| \leq R \dots\dots\dots (12)$$

9 相对再现性限 $R_{rel}(\%)$, relative reproducibility limit

是再现性限(R)与测量结果平均值($\bar{x}$)的比值, 以百分数表示。用以直观反映不同实验室测量结果的相对允许差异范围百分比, 是评估实验室间测量一致性的重要衍生指标。

计算公式见式(13)

$$R_{rel}(\%) = \frac{R}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

数据有效性判断(14)

$$\frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \times 100\% \leq R_{rel}(\%) \dots\dots\dots (14)$$