

果蔬汁中脱氢乙酸的测定能力验证 技术报告

NJSY-PT-202102

The Final Report of Proficiency Testing Program of
Dehydroacetic acid in juice

南京市食品药品监督检验院

二〇二二年五月

实施机构：南京市食品药品监督检验院

项目负责人：刘新梅

协调人：孙小杰

联系地址：南京市江宁区文芳路 199 号

邮编：211198

E-mail : 55223141@qq.com

电话：025-89636183

专家组名单：（专家单位均为南京市食品药品监督检验院）

统计专家：冯敬敬、洪俊晨

技术专家：孙小杰、李雪银、黄孟丽、冯敬敬、洪俊晨

报告起草：冯敬敬

报告审核：

报告签发：

职务：副院长

签发日期：2022.5.27

目 录

1 前言.....	1
2 计划概述.....	1
2.1 检测项目简介.....	1
2.2 参加实验室概述.....	2
2.3 方案设计及实施.....	2
2.4 保密要求.....	5
3 统计设计.....	5
3.1 统计方法及统计量.....	5
3.2 结果评价方法.....	6
3.3 指定值的不确定度及溯源性.....	6
4 统计处理及能力评价.....	7
4.1 检测结果分布.....	7
4.2 结果的统计分析.....	7
5 技术分析及建议.....	7
6 总结.....	9
7 参考文献.....	10
附录 A 样品均匀性、稳定性检查数据记录.....	11
附录 B 能力验证参加单位报送结果及评价.....	17
附录 C 作业指导书.....	18
附录 D 能力验证样品接收状态确认表.....	20
附录 E 能力验证样品测试结果报告单.....	21
附录 F 能力验证样品检测原始记录.....	22

1 前言

本报告是对果蔬汁中脱氢乙酸含量测定能力验证计划的总结，该计划由南京市市场监督管理局委托，南京市食品药品监督检验院负责具体实施。

脱氢乙酸及其钠盐是果蔬汁中常用的化学合成防腐剂，能延长食品保存时间，但长期过量摄入会危害人体健康。我国食品安全国家标准对脱氢乙酸及其钠盐在食品中的使用范围和最大使用限量都做出了明确的规定。本次能力验证计划项目有利于加强食品安全、提高该项目检测能力，其目的是考查市级食品安全抽检监测承检机构在该检测领域的整体水平，识别实验室间差异，帮助实验室提高管理水平和业务能力，保证食品检验工作质量。

本能力验证计划依据 GB/T 27043-2012《合格评定 能力验证的通用要求》、CNAS-CL03: 2010《能力验证提供者认可准则》(ISO/IEC 17043: 2010)等相关标准和南京市市场监督管理局有关能力验证工作的要求进行运作实施。由南京市食品药品监督检验院(以下简称南京食药检院)随机选取均匀样品进行分发，收集并汇总各实验室的测试结果进行统计分析，对参加实验室的测试能力进行评价。评价结果是各实验室在该项目检测能力的客观反映，有助于识别实验室管理和技术能力可能存在的问题和风险。该项目的实施可以对实验室进行质量控制，提高实验室的检测能力，从而为食品安全监管提供技术支撑和保障。

2 计划概述

2.1 检测项目简介

近年来，脱氢乙酸及其钠盐作为防腐剂被广泛应用于食品中，能对霉菌和酵母菌等微生物的繁殖起到抑制作用，但脱氢乙酸对人体有一定危害，长期过量摄入会影响健康。我国 GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》规定脱氢乙酸及其钠盐在果蔬汁中最大使用量有明确的规定。近年来，国家果蔬汁的监督抽检结果显示，仍有检出脱氢乙酸超标的情况。因此，有必要加强果蔬汁中脱氢乙酸项目检验检测能力提升，开展该项能力验证具有十分重要的意义。

本次能力验证计划项目为：果蔬汁中脱氢乙酸的测定能力验证项目。

样品测试项目为：脱氢乙酸。

2.2 参加实验室概述

本次能力验证计划共有 24 家实验室报名参加，发出样品 24 份，回收结果 24 份。参加单位分布于江苏、浙江、安徽、上海等 4 个省、直辖市，其中省级检验机构 3 家，地市级检验机构 5 家，区市级检验机构 1 家，检测企业 15 家，具体分布情况如表 1 所示。在参加的实验室中以检测企业为主，共 15 家，占比 62.5%；其次是市级检验机构 5 家，占比 20.8%；省级检验机构 3 家，区级检验机构 1 家，共占比 16.7%。

表 1 参加实验室分布情况

序号	省、直辖市	省级检验机构	市级检验机构	区级检验机构	民间第三方	合计
1	江苏	3	4	1	2	10
2	上海	-	-	-	7	7
3	浙江	-	-	-	2	2
4	安徽	-	1	-	4	5
总计		3	5	1	15	24

2.3 方案设计及实施

本次能力验证计划的方案设计与实施遵循 GB/T 27043-2012《合格评定 能力验证的通用标准要求》、CNAS-CL03: 2010《能力验证提供者认可准则》(ISO/IEC 17043: 2010)、CNAS-GL003: 2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》、CNAS-GL002: 2018《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》等相关要求。

2.3.1 样品设计

本次能力验证计划样品由南京食药检院制备和提供，采用不同浓度设计的方式，制备两个浓度组样品（A 组和 B 组），样品基质完全相同，两组样品目标值有差异，每个实验室只发放一个样品（A 组样品或 B 组样品）。

2.3.2 样品制备、包装、标识和发放

本次能力验证样品采用不含脱氢乙酸的汇源 100%苹果汁作为原料，添加脱氢乙酸标准溶液混匀后，封装于 50mL 棕色塑料瓶中，封装后的样品置于冰箱冷藏保存。对这些样品加贴标签，外包装瓶贴有样品编号“PG-YY”(Y 为 0 至 9 的

数字)。所制成的样品，由南京食药检院依据 CNAS-GL003：2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》进行样品的均匀性、稳定性检验，评价结果均符合要求。制备的测试样品在发放前置于冰箱，冷藏条件下保存，采用含冰袋的防挤压包装，通过特快专递方式分发给各参加实验室。同时附有作业指导书等文件。

2.3.3 计划日程

2021 年 3 月 20 日前	制定工作计划，设计方案；
2021 年 4 月 15 日前	制备样品；
2021 年 4 月~6 月	样品的均匀性和稳定性检验；
2021 年 4 月 16 日前	向参加实验室发出能力验证计划通知，完成报名；
2021 年 4 月 30 日前	向参加实验室发出样品和有关资料；
2021 年 5 月 14 日前	收到全部实验室反馈结果；
2021 年 6 月 20 日前	数据统计分析与结果报告编写；
2021 年 7 月初	完成能力验证计划最终报告。

2.3.4 样品均匀性和稳定性检验

从每组样品总体中随机各抽取 10 个样品进行均匀性检验，每个样品重复测定两次。测试方法采用 GB 5009.121-2016《食品安全国家标准 食品中脱氢乙酸的测定》中的第一法（气相色谱法）测定果蔬汁中脱氢乙酸。南京食药检院具备该方法的检验资质，并按国家标准检测方法开展均匀性和稳定性检验。

从分装到最小包装的果蔬汁样品中，每个浓度样品随机抽取 10 个样品用于均匀性检验，每个样品重复测定 3 次。分别对处理得到的待测样测试得到的结果进行单因素方差分析（F 检验法），测定结果和分析结果如附录表 A-1 所示。

从统计数据来看，果蔬汁中脱氢乙酸的测定结果，在 95%置信度下，浓度 A 样品计算 F 值（1.126）小于查表值（ $F_{\alpha}=2.393$ ），浓度 B 样品计算 F 值（1.300）小于查表值（ $F_{\alpha}=2.393$ ），说明两组浓度的样品间均无显著性差异，样品的均一性良好。

各参加实验室检测数据回收后，采用 $S_s \leq 0.3\sigma$ 原则对均匀性进行验证。样品之间的不均匀性标准偏差 $S_s = \sqrt{(MS1 - MS2)/N}$ ，A 样品 $S_s = 0.000207$ ，B 样品

$S_s=0.000224$, A 样品 $\sigma=0.00196$, B 样品 $\sigma=0.00375$, 两组浓度的样品均满足 $S_s<0.3\sigma$, 进一步确认该能力验证样品是均匀的, 样品不均匀性标准偏差不影响实验室能力评价。

在均匀性检验完成后进行稳定性检验, 稳定性检验包括短期稳定性和长期稳定性, 检测人员、检测方法、检测条件、检测仪器等与均匀性测定相同。测定结果和分析结果如附录表 A-1、A-2、A-2-1、A-2-2、A-2-3、A-3、A-3-1、A-3-2、A-3-3、A-4、A-5。

短期稳定性考察中, 以高温 (40 °C)、高湿 (恒温水浴锅) 及低温 (-20 °C) 三个条件模拟实际运输过程中的极端运输环境。各随机抽取 9 瓶样品, 分别在高温、高湿和低温三个条件下存放 3 天, 分别在第 1, 2, 3 天取样, 待测样品每瓶重复测定两次, 每次都单独取样, 采用 t 检验法 (两个平均值之间的一致性) 与均匀性检验数据比较, 即每瓶样品稳定性两次测量均值与均匀性每个样品均值之间进行 t 检验。结果显示, 在 95% 置信度下, 三个条件下计算 t_{Stat} 值均小于查表值 ($t_{临界}$), 说明 3 天内高温、低温及高湿环境不影响样品中脱氢乙酸含量的待测量值。同时, 数据回收后, 采用 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$ 原则进行样品短期稳定性检验, (\bar{x} 均匀性检验的总平均值, \bar{y} 稳定性检验时随机抽出样品的测量平均值), 结果均满足 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$, 进一步验证在 3 天内高温、低温及高湿环境下, 样品都是稳定的。

长期稳定性检验是考察样品在整个能力验证计划实施过程 (发样前至结果回收后) 的稳定性, 总跨度为 31 天, 测定时间间隔按先密后疏的原则设计, 分别在第 1 天、3 天、7 天、13 天、21 天和 31 天, 采用随机抽样法抽取 3 瓶样品进行长期稳定性检验, 每个样品重复测定 2 次, 每次都单独取样。将各阶段的测量结果与均匀性检验的结果进行比较, 用 t 值检验法, 评定样品的稳定性, 结果计算 t_{Stat} 值小于查表值 ($t_{临界}$), 表明在 31 天内 4°C 储存条件下样品都是稳定的。同时, 采用 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$ 原则进行样品长期稳定性检验, 结果满足 $|\bar{x} - \bar{y}| \leq 0.3\sigma$, 进一步验证样品在整个能力验证过程中是稳定的。

综上, 对样品进行短期和长期稳定性检验的结果, 说明在 3 天内冰袋运输条件下, 果蔬汁中脱氢乙酸含量稳定; 样品在整个能力验证计划实施时间内 (即 31 天内) 是稳定的, 可以保证能力验证计划的有效进行。

2.3.5 样品测试和要求

本次能力验证计划样品测试采用 GB 5009.121-2016《食品安全国家标准 食品中脱氢乙酸的测定》进行测定。推荐采用实验室常用方法，机构可根据实际选择标准中任一种方法进行样品测试。

本次能力验证项目在向参加者发送测试样品的同时，附有作业指导书、结果报告单、被测物品接收状态确认表等。要求参加者在收到样品后及时确认样品状态，并于收样后 5 个工作日内（不含当日）反馈测试结果。

2.3.6 实验室补测

根据相关规定及计划方案安排，第一次检测结果不满意（或离群）或有问题（或可疑）的实验室可进行一次补测。本次能力验证计划中，各机构第一次检测结果均为满意结果，故没有进行实验室补测。

2.4 保密要求

本次计划对正式报名的每个参加实验室赋予数字 1-24 内的随机唯一性代码，在能力验证计划实施及报告等资料中，均以该代码代表相应实验室。提供给各参加实验室的样品分为两个不同浓度，进行统一编号，每家实验室收到样品也对应唯一的样品编码（“PG-YY”（Y 为 0 至 9 的数字））（每个实验室发送一个样品），实验室无法从样品编号辨别“A”样或“B”样。

为确保能力验证工作的公证性，从样品制备开始，实施单位对参加本次能力验证活动策划、样品管理、均匀性及稳定性验证、样品分发、数据回收、统计计算的相关人员提出了保密性要求，不得向第三方泄露。

3 统计设计

本次能力验证结果统计依据 ISO 13528: 2015《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》、CNAS-GL002: 2018《能力验证结果的统计处理和评价指南》等标准规范中的相关要求进行，对考核样的检测结果进行统计评价。

3.1 统计方法及统计量

本次能力验证项目，对各实验室的结果进行汇总统计后，结合实际判断稳健统计结果满足此次能力验证的评定要求，遂利用稳健统计的中位值和标准差分别

作为此次能力验证结果的指定值和能力评定标准差。综合实际情况，A 样品结果统计使用了标准化四分位距做为能力评定标准差，B 样品使用了 Q/Hampel 统计的标准差做为能力评定标准差。

本次能力验证涉及的统计量有：结果总数 N ，指定值，能力评定标准差等。

3.2 结果评价方法

本次能力验证计划参加者检测结果的 Z 值，按式（1）计算：

$$Z=(x-X)/\sigma \quad (1)$$

式中： x - 实验室检测结果；

X - 指定值；

σ - 能力评定标准差。

本计划按以下准则评价参加者的结果，即：

当 $|Z| \leq 2.0$ 时，检测结果为满意；

当 $2.0 < |Z| < 3.0$ 时，检测结果为有问题（可疑）；

当 $|Z| \geq 3.0$ 时，检测结果为不满意（离群）。

3.3 指定值的不确定度及溯源性

指定值 X 的标准不确定度计算公式为： $u_{x_{pt}} = 1.25 \times S^* / \sqrt{p}$ ，式中： S^* —能力评定标准差， p —参加实验室的数量。按置信水平 95%，包含因子 $k=2$ ，计算扩展不确定度。

指定值的计量溯源性：

本次能力验证参加者为通过食品领域相应 CMA 资质认定的检验检测机构，本院向各实验室提供了样品测试作业指导书等文件，说明了样品信息及检测要求。各实验室使用满足要求的设备和国家标准方法（GB 5009.121-2016《食品安全国家标准 食品中脱氢乙酸的测定》），并在检测过程中使用有证标准物质绘制工作曲线，保证了样品测试结果的量值溯源性。同时也保证了指定值的量值溯源性。

4 统计处理及能力评价

4.1 检测结果分布

从第一次回收的检测结果分布看（附表 B-1），可采用稳健统计方法。

4.2 结果的统计分析

由 24 家实验室结果产生的统计量见附表 B-1。根据统计分析设计原则，本次能力验证的指定值：样品 A 为 0.0391 g/kg，样品 B 为 0.0748 g/kg，能力评定标准差 σ ：A 样品 $\sigma=0.000890$ g/kg，B 样品 $\sigma=0.00365$ g/kg。

本次能力验证第一次检测，按附表 B-1 列出的能力评价统计量，计算 24 份初测结果的 Z 值，结果均为满意。第一次检测实验室统计及 Z 值分布见表 2。图 B-1 给出第一次实验室检测结果 Z 比分数柱状图，直观描述检测实验室结果数据偏离程度和方向。结果表明，本次能力验证计划参加实验室对果蔬汁中脱氢乙酸的检验能力状况良好。

表 2 第一次检测实验室 Z 值分布

Z 值范围	实验室代码	实验室数量	占比 (%)
$ Z \leq 2.0$	全部	24	100
$2.0 < Z < 3.0$	无	0	0
$ Z \geq 3.0$	无	0	0

5 技术分析和建议

本次能力验证中，参与实验室均采用 GB 5009.121-2016《食品安全国家标准 食品中脱氢乙酸的测定》测定果蔬汁中脱氢乙酸。本次能力验证，项目实施机构已对气相色谱法和高效液相色谱法两种方法测试样品的结果进行比较确认，两种方法对样品测试结果无显著影响。根据本次能力验证反映出来的问题，结合对各参加者反馈的信息、数据等资料，现对可能影响本次能力验证结果的原因分析如下：

- 1)、参加机构检验人员素质情况，对技术关键点的掌握程度

人员的业务素质会影响检测结果的准确性,检验人员在操作过程中的任一点疏忽都可以导致最终结果的偏离,如对标准的理解不够透彻,对仪器设备的操作不够熟练等。

2)、仪器设备工作状态

仪器设备计量情况及确认、运行状态可能影响检测结果的精密度、准确度。样品测试前,应根据样品特性对仪器参数或分析条件进行必要的调整及优化,使仪器的各项指标趋于稳定后再开始检测。样品测试时,应分析相应谱图及干扰因素,及时采取应对措施。如气相色谱法检测脱氢乙酸时,若脱氢乙酸浓度过大,可能会在色谱柱中产生残留现象,应及时维护仪器减少此类情况的发生。

3)、样品前处理及定容稀释

实际检测过程中,如果样品前处理不完全,或者前处理过程中造成目标物损失,则可能导致测定结果的不准确。取样量太小没有代表性、振荡不充分等,一定程度上影响了检测结果的准确性。同时应注意定容体积的准确性。

4) 容器等污染带入本底等;

5)、各机构检测系统不同导致偏差

检测机构通常是根椐能力验证计划的要求,自己选择需要的仪器、试剂、操作程序等组合的检测系统。不同的仪器、方法所测定的结果间存在的差异可能导致能力验证的结果偏离,检测机构应在查找原因时仔细分析辨别,因检测系统不同而产生偏离是否影响检测结果的准确性。

6)、标准物质及标准工作溶液

标准物质在化学分析中的作用非常关键,它的使用应以保证测量的可靠性为原则。标准物质未在有效期内或因储存不当等原因,均可能造成标准物质的标准值变化,从而影响检测结果的准确性;另一方面标准工作溶液配制浓度的准确性和工作溶液系列的浓度及梯度大小等也会影响样品检测结果。如工作溶液浓度较大、浓度间跨度较大、待测液浓度未在线性范围内或靠线性范围边沿、或曲线线性较差等,都可能造成检测结果的偏差较大。在实际工作中,机构应注意标准物质的有效期,并注意储存条件。在进行能力验证样品检测前,建议对标准物质进行核查,并重新配制标准储备溶液或工作溶液。同时应注意确保标准工作溶液浓度准确性和合理性。

7)、样品的影响

本次能力验证的测试样品，均是通过均匀性和稳定性检验，并符合相应要求的样品。组织者在能力验证实施过程中，对样品进行了持续的稳定性监测，未发现异常。样品运输中未出现异常情况。机构在收到样品后，应及时确认样品状态，在收样或检测中，如发现样品异常，应及时与项目实施机构联系解决。

8)、质控措施及有效性

质控措施，是化学分析测试中确保样品检测结果准确性的有效手段之一。本次能力验证中，较多机构因主观意识或经验不足，或受客观条件限制（如无相应质控样等），未采取有效措施对检测过程进行质量控制，造成检测结果偏差较大。机构在进行相关测量时候，建议同时采取必要的质控措施（如质控样品、加标回收试验、人员比对、仪器比对、方法比对等），以确保检测结果的准确性。

9)、对作业指导书的理解情况，计算、结果报送正确性等。

6 总结

本次能力验证项目策划与设计、项目实施及相关环节均有南京食药检院完成。通过本次能力验证工作，进一步了解了相关检验检测机构工作的合规性及存在的问题，可识别实验室间存在的差异，帮助实验室提高自身的管理能力和技术水平，为南京市市场监督管理局对本级食品安全抽检监测承检机构工作质量考核提供了重要的依据和技术支持。

本次能力验证活动具有以下几个特点：

(1) 样品设计、制备合理

本次能力验证样品采用苹果汁为基质，有利于样品的制备与储存。制备过程混匀方式保证了样品良好的均匀性；短期和长期稳定性考察覆盖了项目的全过程，保证了样品的稳定性监测的持续有效性。

(2) 参加实验室分布范围广，有很强的社会意义

参加本次能力验证的实验室覆盖了全国 4 个省（自治区、直辖市），共有 24 家实验室参加，参加实验室类别包括市场监管系统检测机构（省、市、区）、系统外实验室等其他实验室，充分说明此次能力验证计划具有广泛的参与性和代表性。

(3) 能力验证实施严谨，获得参加实验室的广泛认可

本次能力验证从方案的设计到实施，得到了市场监管局和出入境等机构专家的大力帮助和指导，使得本次能力验证方案经过充分论证，进展顺利有序，获得参加实验室的广泛认可。

7 参考文献

- [1] CNAS-CL03: 2010 《能力验证提供者认可准则》
- [2] CNAS-RL02: 2018 《能力验证规则》
- [3] CNAS-GL002: 2018 《能力验证结果的统计处理和能力评价指南》
- [4] CANS-GL003: 2018 《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》
- [5] GB/T 27043-2012 《合格评定能力验证的通用要求》
- [6] GB/T 28043-2019 《利用实验室间比对进行能力验证的统计方法》

附录 A 样品均匀性、稳定性检查数据记录

表 A-1 A 样品均匀性检验数据汇总表

A 样品					B 样品				
组	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	\bar{X}_i	组	$X_{i,1}$	$X_{i,2}$	$X_{i,3}$	\bar{X}_i
05	0.03829	0.03776	0.03771	0.03792	02	0.07575	0.07371	0.07411	0.07452
13	0.03839	0.03799	0.04083	0.03907	16	0.07348	0.07324	0.07494	0.07389
23	0.03951	0.03827	0.03853	0.03877	27	0.07399	0.07510	0.07369	0.07426
31	0.03833	0.03804	0.03926	0.03854	34	0.07377	0.07517	0.07536	0.07477
48	0.03911	0.03817	0.03922	0.03883	41	0.07459	0.07360	0.07497	0.07439
55	0.03960	0.03813	0.04001	0.03925	59	0.07557	0.07477	0.07558	0.07531
67	0.03955	0.03795	0.03903	0.03884	63	0.07370	0.07462	0.07446	0.07426
73	0.04071	0.03745	0.04003	0.03940	79	0.07458	0.07410	0.07527	0.07465
80	0.03881	0.03940	0.04025	0.03949	86	0.07560	0.07480	0.07562	0.07534
98	0.03912	0.04153	0.04006	0.04024	92	0.07419	0.07387	0.07472	0.07426
$\bar{X}=0.03904, MS_1=0.000001152,$ $MS_2=0.000001023$					$\bar{X}=0.07456, MS_1=0.0000006546,$ $MS_2=0.0000005035$				
$F=1.126$					$F=1.300$				
$F_{0.05}(9, 20)=2.393$									
$F < F_{\alpha} \square \square A \square \square \square \square \square \square \square$					$F < F_{\alpha} \square \square B \square \square \square \square \square \square \square$				

表 A-2 样品 A 短期稳定性检验数据汇总表

取样时间 模拟条件	4.6			4.7			4.8			测量结果平均值
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	
高温	0.04050	0.03981	0.03884	0.03928	0.04098	0.03919	0.04023	0.03900	0.04010	$\bar{x}_{\text{高温}} = 0.03944$
	0.03816	0.03987	0.03856	0.03977	0.04021	0.03838	0.03929	0.03893	0.03882	
低温	0.03907	0.03910	0.03907	0.03934	0.03810	0.03873	0.03902	0.03766	0.03892	$\bar{x}_{\text{低温}} = 0.03896$
	0.03908	0.04002	0.03888	0.03811	0.04003	0.04030	0.03924	0.03782	0.03880	
高湿	0.04116	0.03918	0.03769	0.03984	0.03895	0.03957	0.03850	0.03969	0.04096	$\bar{x}_{\text{高湿}} = 0.03934$
	0.03962	0.03967	0.03917	0.03867	0.03866	0.03975	0.03889	0.03835	0.03988	

表 A-2-1 样品 A 高温条件下短期稳定性 t 检验结果

	变量 1	变量 2
平均	0.039034667	0.039440242
方差	3.84159E-07	3.52573E-07
观测值	10	9
合并方差	3.69295E-07	
假设平均差	0	
df	17	
t Stat	-1.452545036	
P(T<=t) 单尾	0.082279191	
t 单尾临界	1.739606726	
P(T<=t) 双尾	0.164558381	
t 双尾临界	2.109815578	

评价：高温条件下， $t_{Stat} < t_{临界}$ 且 $|\bar{x}_{高温} - \bar{y}_{均匀性}| \leq 0.3\sigma$ ，则 40℃ 高温条件下样品 A 中脱氢乙酸是稳定的。

表 A-2-2 样品 A 低温条件下短期稳定性 t 检验结果

	变量 1	变量 2
平均	0.039034667	0.03896015
方差	3.84159E-07	2.84763E-07
观测值	10	9
合并方差	3.37384E-07	
假设平均差	0	
df	17	
t Stat	0.279211137	
P(T<=t) 单尾	0.391725579	
t 单尾临界	1.739606726	
P(T<=t) 双尾	0.783451158	
t 双尾临界	2.109815578	

评价：低温条件下， $t_{Stat} < t_{临界}$ 且 $|\bar{x}_{低温} - \bar{y}_{均匀性}| \leq 0.3\sigma$ ，则 -20℃ 低温条件下样品 A 中脱氢乙酸是稳定的。

表 A-2-3 样品 A 高湿条件下短期稳定性 t 检验结果

	变量 1	变量 2
平均	0.039034667	0.039344212
方差	3.84159E-07	5.04274E-07
观测值	10	9
合并方差	4.40683E-07	
假设平均差	0	
df	17	
t Stat	-1.014857556	
P(T<=t) 单尾	0.162200403	
t 单尾临界	1.739606726	
P(T<=t) 双尾	0.324400807	
t 双尾临界	2.109815578	

评价：高湿条件下， $t_{Stat} < t_{临界}$ 且 $|\bar{x}_{高湿} - \bar{y}_{均匀性}| \leq 0.3\sigma$ ，则在恒温水浴高湿条件下样品 A 中脱氢乙酸是稳定的。

表 A-3 样品 B 短期稳定性检验数据汇总表

取样时间 模拟条件	4.6			4.7			4.8			测量结果平均值
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3	
高温	0.07256	0.07491	0.07616	0.07399	0.07963	0.07362	0.07598	0.07446	0.07390	$\bar{x}_{高温}$ =0.07493
	0.07423	0.07448	0.07437	0.07547	0.07446	0.07603	0.07344	0.07436	0.07679	
低温	0.07448	0.07254	0.07553	0.07336	0.07395	0.07619	0.07486	0.07501	0.07451	$\bar{x}_{低温}$ =0.07434
	0.07330	0.07264	0.07637	0.07491	0.07263	0.07610	0.07453	0.07597	0.07118	
高湿	0.07815	0.07688	0.07456	0.07386	0.07163	0.07725	0.07745	0.07932	0.07589	$\bar{x}_{高湿}$ =0.07534
	0.07815	0.07740	0.07275	0.07463	0.07490	0.07506	0.07346	0.07228	0.07253	

表 A-3-1 样品 B 高温条件下短期稳定性 t 检验结果

	变量 1	变量 2
平均	0.074564431	0.074934833
方差	2.18215E-07	9.45062E-07
观测值	10	9
合并方差	5.60261E-07	
假设平均差	0	
df	17	
t Stat	-1.077018172	
P(T<=t) 单尾	0.148259563	
t 单尾临界	1.739606726	
P(T<=t) 双尾	0.296519127	
t 双尾临界	2.109815578	

评价：高温条件下， $t_{Stat} < t_{临界}$ 且 $|\bar{x}_{高温} - \bar{y}_{均匀性}| \leq 0.3\sigma$ ，则 40℃ 高温条件下样品 B 中脱氢乙酸是稳定的。

表 A-3-2 样品 B 低温条件下短期稳定性 t 检验结果

	变量 1	变量 2
平均	0.074564431	0.074336068
方差	2.18215E-07	1.73959E-06
观测值	10	9
合并方差	9.34157E-07	
假设平均差	0	
df	17	
t Stat	0.514232488	
P(T<=t) 单尾	0.306854729	
t 单尾临界	1.739606726	
P(T<=t) 双尾	0.613709459	
t 双尾临界	2.109815578	

评价：低温条件下， $t_{Stat} < t_{临界}$ 且 $|\bar{x}_{低温} - \bar{y}_{均匀性}| \leq 0.3\sigma$ ，则 -20℃ 低温条件下样品 B 中脱氢乙酸是稳定的。

表 A-3-3 样品 B 高湿条件下短期稳定性 t 检验结果

	变量 1	变量 2
平均	0.074564431	0.075341198
方差	2.18215E-07	2.70486E-06
观测值	10	9
合并方差	1.3884E-06	
假设平均差	0	
df	17	
t Stat	-1.434756213	
P(T<=t) 单尾	0.084749039	
t 单尾临界	1.739606726	
P(T<=t) 双尾	0.169498077	
t 双尾临界	2.109815578	

评价：高湿条件下， $t_{Stat} < t_{临界}$ 且 $|\bar{x}_{高湿} - \bar{y}_{均匀性}| \leq 0.3\sigma$ ，则在恒温水浴高湿条件下样品 B 中脱氢乙酸是稳定的。

表 A-4 样品 A 长期稳定性检验数据及 t 检验结果汇总表

取样时间	4.6			4.8		
长期稳定性	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
	0.03803	0.03969	0.03820	0.03788	0.03932	0.04046
	0.03819	0.03945	0.04093	0.03948	0.04054	0.03952
t 值	0.10			1.09		
取样时间	4.12			4.18		
长期稳定性	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
	0.03907	0.04049	0.04041	0.03922	0.04029	0.03818
	0.03875	0.03999	0.03991	0.03890	0.04069	0.03735
t 值	1.66			0.14		
取样时间	4.26			5.6		
长期稳定性	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
	0.03962	0.03886	0.03967	0.04047	0.03894	0.03832
	0.03870	0.03783	0.04007	0.03896	0.03932	0.03967
t 值	0.20			0.55		
长期稳定性测量结果平均值： $\bar{x}_{长期} = 0.03932$						

评价：长期 4℃ 储存条件下，各个时间间隔抽取的样品，经测定和统计分析，其 t 值均小于 t 检验临界值=2.14，且 $|\bar{x}_{长期} - \bar{y}_{均匀性}| \leq 0.3\sigma$ ，则在整个能力验证过程中在 4℃ 储存条件下样品 A 中脱氢乙酸是稳定的。

表 A-5 样品 B 长期稳定性检验数据及 t 检验结果汇总表

取样时间	4.6			4.8		
长期稳定性	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
	0.07518	0.07421	0.07459	0.07392	0.07363	0.07557
	0.07593	0.07474	0.07273	0.07421	0.07395	0.07655
t 值	0.001			0.20		
取样时间	4.12			4.18		
长期稳定性	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
	0.07667	0.07447	0.07464	0.07396	0.07507	0.07341
	0.07651	0.07410	0.07446	0.07636	0.07512	0.07407
t 值	1.59			0.28		
取样时间	4.26			5.6		
长期稳定性	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
	0.07527	0.07521	0.07494	0.07415	0.07692	0.07519
	0.07642	0.07474	0.07377	0.07591	0.07351	0.07461
t 值	1.45			1.30		
长期稳定性测量结果平均值: $\bar{x}_{\text{长期}} = 0.07485$						

评价: 长期 4℃ 储存条件下, 各个时间间隔抽取的样品, 经测定和统计分析, 其 t 值均小于 t 检验临界值=2.03, 且 $|\bar{x}_{\text{长期}} - \bar{y}_{\text{均匀性}}| \leq 0.3\sigma$, 则在整个能力验证过程中在 4℃ 储存条件下样品 B 中脱氢乙酸是稳定的。

附录 B 能力验证参加单位报送结果及评价

表 B-1 第一次检测结果统计处理表

实验室代码	考核样编号	测定值 (g/kg)	Z	评价结果
2	PG-02	0.0385	-0.6742	满意
8	PG-08	0.0386	-0.5618	满意
16	PG-19	0.0387	-0.4494	满意
3	PG-03	0.0388	-0.3371	满意
5	PG-05	0.0389	-0.2247	满意
14	PG-15	0.0390	-0.1124	满意
19	PG-22	0.0390	-0.1124	满意
10	PG-10	0.0392	0.1124	满意
13	PG-14	0.0392	0.1124	满意
7	PG-07	0.0396	0.5618	满意
24	PG-30	0.0400	1.0112	满意
21	PG-24	0.0401	1.1236	满意
23	PG-29	0.0401	1.1236	满意
20	PG-28	0.0402	1.2360	满意
18	PG-21	0.0702	-1.2603	满意
1	PG-01	0.0702	-1.2603	满意
4	PG-04	0.0725	-0.6301	满意
9	PG-09	0.0731	-0.4658	满意
22	PG-25	0.0747	-0.0274	满意
17	PG-20	0.0749	0.0274	满意
6	PG-06	0.0750	0.0548	满意
15	PG-16	0.0750	0.0548	满意
12	PG-13	0.0768	0.5479	满意
11	PG-11	0.0796	1.3151	满意

注：|Z| < 2.0，结果为满意。



图 B-1 实验室结果 Z 比分数柱状图

附录 C 作业指导书

作业指导书

各参加实验室：

受南京市市场监督管理局委托，本次考核是由南京市食品药品监督检验院组织实施，为保证顺利完成此次工作，请认真阅读以下信息：

一、样品

1.1 本次考核项目为“果蔬汁中脱氢乙酸的测定”和“香菇中镉的测定”，其中果蔬汁中脱氢乙酸含量的参考范围：0.01-0.20 g/kg，香菇中镉含量的参考范围：0.10-1.00 mg/kg。收到样品后请检查样品和包装状态，填写附件 1《样品接收状态确认表》，并于接收到样品当日（且在 2021 年 04 月 20 日 17:00 前）将扫描电子版发送给实施机构。如发现包装破损或有泄露污染等无法测试的情况，应立即与实施机构联系。样品编号标注在样品外层包装上。

1.2 果蔬汁中脱氢乙酸样品 1 瓶，采用棕色塑料瓶包装，每瓶约 30mL。冰袋运输，避光冷藏储存，开封后应当尽快使用。

1.3 香菇中镉样品 1 瓶，采用白色塑料瓶包装，每瓶约 10g。常温储存，开封后应当尽快使用。

二、检测

2.1 脱氢乙酸项目应采用 GB 5009.121-2016 《食品安全国家标准 食品中脱氢乙酸的测定》开展检测，最少取样量：2 g。将测量结果（包括每份样品的测定值和平均值）按要求填写在《结果报告单》（附件 2）中，结果以 g/kg 为单位，结果保留三位有效数字。

2.2 镉项目应采用 GB 5009.15-2014 《食品安全国家标准 食品中镉的测定》开展检测。最少取样量：0.3 g。将测量结果（包括每份样品的测定值和平均值）按要求填写在《结果报告单》（附件 2）中，结果以 mg/kg 为单位，结果保留两位有效数字。

三、结果反馈

请各检验检测机构在确认样品收到后的 5 个工作日内（不含当日，且在 2021 年 4 月 27 日 17:00 前），将《结果报告单》扫描电子版发送至实施机构，同时将该报告单原件、《样品接收状态确认表》原件及相关原始记录（包含检测原始记

录（附件3）和实验室内部的原始记录）邮寄至实施机构。无故未按时提交结果报告单的实验室，其结果将不列入本次计划统计。

四、公正性要求

为保障本次考核的有效性和公正性，实验室不得串通和伪造数据，如有发现将上报南京市市场监督管理局进行处理。

五、联系方式

参加本计划的实验室如有疑问可与实施机构联系，联系方式如下：

实施机构：南京市食品药品监督检验院

地址：南京市江宁区文芳路199号 邮编：211198

联系人：孙小杰

E-mail：55223141@qq.com

电话：025-89636183

附录 D 能力验证样品接收状态确认表

检测样品接收状态确认表

项目名称	果蔬汁中脱氢乙酸的测定、香菇中镉的测定		
组织机构	南京市市场监督管理局		
实施机构	南京市食品药品监督检验院		
电话 / 传真	025-89636183	联系人	孙小杰
发送日期			
发送状态		发送人签名	
承检机构名称:			
联系地址:			
联系人:		邮编:	
Email:			
联系电话/传真:			
接收样品日期:			
接收人签名:			
接收时, 被测物品状态是否良好: 是 <input type="checkbox"/> 否 <input type="checkbox"/>			
其它对接收状态的详细说明 (如需要)			

附录 E 能力验证样品测试结果报告单

结果报告单

承检机构名称: _____

检测结果:

样品编号	检验项目	测定值一	测定值二	平均值

检测人员:

实验室负责人 (签名/公章):

检测日期:

附录 F 能力验证样品检测原始记录

检测原始记录（如涉及多个方法，一个方法填写一页）

承检机构名称： _____

1. 样品前处理和检测操作程序与条件（包括仪器设备规格型号，检测器条件等）
2. 校准方法（请详细描述，主要包括单点校准还是校准曲线，如果使用校准曲线，包括几个浓度系列，具体浓度是多大）
3. 标准物质信息（主要包括来源，浓度等）
4. 检测结果的计算（包括计算公式及公式中各符号所代表的数值等）
5. 标准和样品谱图（可另附页）
6. 其它