

T/GDFDTAEC 标准编制说明

《植物提取物中二乙烯苯残留量的测定 气相色谱-质谱法》

一. 工作简况

(一)、任务来源

2020年5月,广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)、华测检测认证集团股份有限公司向广东省食品药品评审认证技术协会提出了制定广东省食品药品评审认证技术协会团体标准《植物提取物中二乙烯苯等9种有机残留物含量的测定》的项目申请,协会组织评审专家小组,于2020年6月5日召开团体标准立项评审会议,评审小组成员对该项目进行论证并获得通过,并同时开始该标准的研究制定工作,在组织上拟定了相关的措施,确定了本部标准的修订思路。

2020年7月,广东省食品药品评审认证技术协会下达了该项目的制定计划任务,详见《关于《植物提取物中二乙烯苯等9种有机残留物含量的测定》等五个团体标准准许立项的通知》(粤食药审评秘[2020]38号)。

由于国家市场监管局最新发布的《2020保健食品技术指导原则》关于有机残留的检测方法与《植物提取物中二乙烯苯等9种有机残留物含量的测定》推出内容存在一定的重叠度,但是本方法检出限和定量限更低,符合国家食品药品监督管理局2005年5月20日发布关于印发《营养素补充剂申报与审评规定(试行)》等8个相关规定的通告(国食药监注2005202号)文件规定要求,对保健食品生产过程中应用苯乙烯骨架型树脂分离纯化工艺的保健食品,其产品二中乙烯苯含量要求为小于 $50\ \mu\text{g}/\text{kg}$ 。2021年4月21日,经团体标准制定项目工作讨论会决定将《植物提取物中二乙烯苯等9种有机残留物含量的测定》变更为《植物提取物中二乙烯苯残留量的测定 气相色谱-质谱法》。

(二)、主要参加单位

标准起草单位为广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)、华测检测认证集团股份有限公司、无限极(中国)有限公司、广东省科学院生物与医学工程研究所,由广东省食品药品评审认证技术协会归口。

(三)、工作组成员及主要工作过程

1、标准主要起草人:XXXX

2、标准的编制过程

我单位2020年6月组织成立了标准起草小组,确定了工作进度时间表,并进行了分工。

(1) 2020年6月-2020年7月,起草小组进行了技术论证和技术规范内容探讨,确定了制定计划、制定原则、标准框架,标准基本内容。

(2) 2020年7月-2020年8月,起草小组对植物提取物中二乙烯苯等9种有机残留物含量的测定方法进行全面调研,收集相关技术资料。起草小组根据现实需求完成了标准初稿,并对相关企业及技术单位征求意见,对标准初稿意见进行必要的修改。

(3) 2020年8月-2021年7月,起草小组完成本方法的研究工作,根据相关参与单位修改意见,完成验证报告。收集相关验证样品,将验证样品分别寄往验证单位,验证单位根据试验报告对标准方法进行验证。

(4) 2021年7月-2021年8月,起草小组完成对验证单位对标准验证报告的收集汇总,对验证数据进行分析。见验证报告数据汇总附件。

二. 标准编制原则

制定《植物提取物中二乙烯苯残留量的测定 气相色谱-质谱法》遵循以下原则:

(一)、规范性

按 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 1.2-2020《标准化工作导则第2部分:标准中规范性技术要素内容的确定方法》的要求进行制定。

(二)、一致性

与现行有效的相关植物提取物中有机溶剂残留量测定的国家法律、法规、标准规范保持一致,对采用气相色谱-质谱联用法测定二乙烯苯残留量的方法提要、分析步骤、结果计算和试验报告等要求作出相应的规定。

(三)、适用性

充分考虑植物提取物中二乙烯苯残留量测定方法现状和现实情况,确定测定方法步骤,适应经大孔吸附树脂净化后的植物提取物中二乙烯苯残留量的测定。

(四)、可操作性

充分考虑当前经大孔吸附树脂净化后的植物提取物中二乙烯苯的现状,采用已有的方法、指导原则等对标准进行规范,具有可操作性和普遍性。

(五)、先进性

在制定本标准时,参考了现有溶剂残留分析方法等技术标准、指导原则、团体标准、企业标准等,吸收了国内外几年来先进的分析手段、处理过程、反应条件等,对方法中的处理条件、参数调整、数据准确性等进行优化,体现了标准的技术性、科学性和先进性。

三. 标准主要内容的确定及验证

(一) 标准主要内容确定

本标准内容主要包涵 10 个部分：范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、测定步骤、分析步骤、结果计算与表示、精密度。

1、范围

植物提取物中二乙烯苯主要来源于净化材料大孔吸附树脂，因此本标准规定了经大孔吸附树脂净化后的植物提取物中二乙烯苯残留量测定的气相色谱-质谱法。本标准适用于经大孔吸附树脂净化后的植物提取物中二乙烯苯残留量的测定，其它植物提取物可参照执行。

2、规范性引用文件

列出了标准条文制定过程中引用的标准。

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3、术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4、方法原理

二乙烯苯易溶于二氯甲烷，经二氯甲烷提取后，二乙烯苯回收率较高，杂质较少，提取液经分散固相萃取净化后直接进样，不干扰目标物的测定。采用气相色谱-质谱法测定，根据保留时间和特征离子峰定性，外标法定量，方法准确可靠。

5、试剂和材料

明确了方法所使用试剂名称及级别。

5.1 标准物质

采用国家认证并授予标准物质证书的一定浓度标准溶液。

5.2 分散固相萃取剂的选择

分别采用净化管 1（900mg MgSO₄+150mg PSA/15mL）净化管 2、（900mg MgSO₄+150mg PSA+15mg GCB/15mL）和净化管 3（1200mg MgSO₄+400mg PSA+400mg C18+200mg GCB/15mL）三种不同规格的QuEchERS 净化管对提取液进行净化。分别考察了净化管的净化效果和回收率。净化后的谱图如图1，采用N-丙基乙二胺（PSA）和无水硫酸镁混合作为分散固相萃取剂，净化效果最好，去基质干扰效

果明显优于其他两种。回收率实验结果表明，净化管1（900mg MgSO₄+150mg PSA/15mL）回收率高达96.2%，明显高于其他两种，因此选用净化管1（900mg MgSO₄+150mg PSA/15mL）作为分散固相萃取剂。

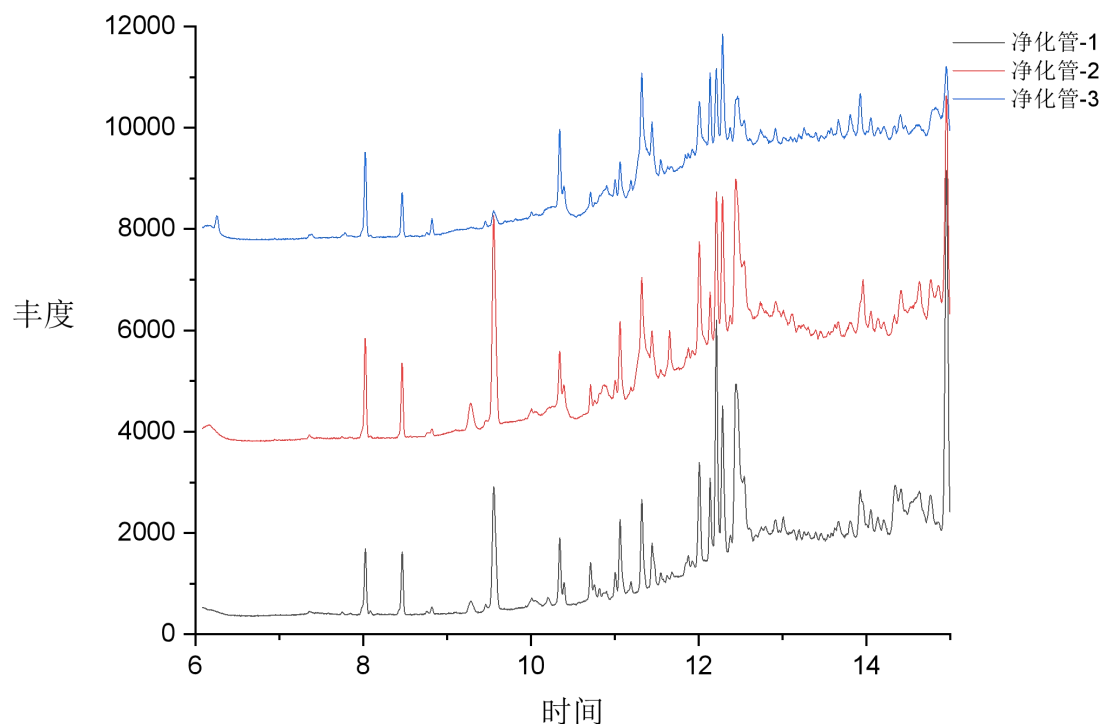


图1. 三种不同规格净化管净化效果对比图

6、仪器和设备

标准中涉及仪器设备均为分析实验仪器，其中，气相色谱-质谱仪（GC-MS）：配有电子轰击源（EI）；分析天平精密度要求达到0.0001g。

7、测定步骤

7.1 样品提取

为保证方法的检出限能满足植物提取物中二乙烯苯残留量的测定，且确保样品基质对目标分析物无干扰。确定植物提取物试样称样量为2.0 g，定容体积为10 mL。

7.2 样品净化

提取液的净化，是为减少基质干扰。考虑经济效益和操作的便捷性，准确吸取 2.0 mL 上清液于 15 mL 具塞离心管，加入 150 mg N-丙基乙二胺（PSA）和 900 mg 无水硫酸镁，涡旋振荡 2 min，4000 r/min 离心 2 min，进行净化，净化后上清液进样。

8、分析结果的表述

本标准定量方法，采用外标法进行定量。绘制标准溶液的工作曲线，根据样品溶液的浓度计算得到样品中二乙烯苯的含量。

9、精密度

取同一样品 6 份，按照分析步骤进行处理，连续测定 6 次，计算各样品测定结果 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 和相对标准偏差 (RSD)。

10、准确度

用有证标准物质对空白基质进行 3 个水平的加标试验，每个加标水平重复测定 9 次，计算测定结果的回收率 (R) 和相对标准偏差 (RSD)，结果详见表 1。

表 1 精密度、准确度试验结果

测定物质名称	加标水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 (R) (%)	相对标准偏差 (RSD) (%)
二乙烯苯	50.0	78.5	4.93
	150	91.0	2.38
	500	96.4	2.33

由表 1 可知，方法的准确度和精密度均满足符合 GB/T 27404-2008 要求。

9、结论

通过对标准中适用范围、原理、试验条件、试验内容、试验材料进行分析和说明，并且考察了方法的准确度和精密度，确定该方法能满足植物提取物中二乙烯苯残留量的测定。

(二) 标准主要内容进行验证

本标准的验证工作分别由三家机构或组织进行，验证单位名称详见表 2。分别就方法的选择性、方法线性范围、检出限、准确度和精密度进行验证。

表 2 参与验证单位

编号	验证单位
1	广东省科学院测试分析研究所 (中国广州分析测试中心)
2	华测检测认证集团股份有限公司
3	广东省科学院生物与医学工程研究所

1. 方法专属性

分别取阴性样、阳性样、阴性样加标及方法空白，进行 2 个平行样测定，在二乙烯苯保留时间区域时有没有特征峰；结果见表 3。从结果中看出，试剂空白及阴性样无干扰，阳性

样及阴性加标样有出峰，符合要求。

表 3 二乙烯苯專屬性測定數據

单位名称	色谱信息	方法空白	阴性样	阳性样	阴性加标样				
广东省科学院 测试分析研究 所(中国广州分 析测试中心)	保留时间(min)	9.0-9.1							
	有无色谱峰	无	无	无	无	有	有	有	有
华测检测认证 集团股份有限 公司	保留时间(min)	9.7-9.8							
	有无色谱峰	无	无	无	无	有	有	有	有
广东省科学院 生物与医学工 程研究所	保留时间(min)	7.0-7.1							
	有无色谱峰	无	无	无	无	有	有	有	有

2. 方法线性范围及校准曲线的绘制

按浓度由低到高的顺序分别取 1.0 μL 标准系列溶液，注入气相色谱-质谱联用仪测定其峰面积，每个浓度重复测定 2 次，以浓度为横坐标，平均峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。同时进行线性拟合，显示线性方程及相关系数 r。对各单位的线性范围、线性方程参数进行汇总，结果详见表 4。各验证单位线性相关系数 $r > 0.99$ ，均能满足线性要求。

表 4 验证单位标准曲线及线性关系结果

单位名称	线性范围 (μg/L)	线性方程	相关系数	是否满足线性要求
广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)	0~180	$y=873.0x+1686$	0.9991	是
华测检测认证集团股份有限公司	0~165	$y=352.6x+66.4$	1.0000	是
广东省科学院生物与医学工程研究所	0~180	$y=419.7x+605$	0.9998	是

3. 检出限 (S/N=3)

在样品中加入一定浓度的标准溶液，当标准溶液二乙烯苯峰高为 3 倍噪声对应的浓度称为检出限，此时样品中浓度为 5.0 μg/L。按照取样量为 2 g，定容体积为 10 mL 计算检出

限（单位： $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；结果如表 5

表 5 验证单位检出限结果

单位名称	检出限（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）
广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）	3.3
华测检测认证集团股份有限公司	1.8
广东省科学院生物与医学工程研究所	9

4. 定量限（S/N=10）

在样品中加入一定浓度的标准溶液，当标准溶液二乙烯苯峰高为 10 倍噪声对应的浓度称为检出限，此时样品中浓度为 $5.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 。按照取样量为 2g ，定容体积为 10mL 计算检出限（单位： $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）；结果如表 6

表 6 验证单位检出限结果

单位名称	检出限（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）
广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）	11
华测检测认证集团股份有限公司	6.1
广东省科学院生物与医学工程研究所	30

5. 准确度

用二乙烯苯有证标准物质对空白基质进行 3 个水平的加标试验，每个加标水平重复测定 7~9 次，计算测定结果的回收率（R）和变异系数（CV 值），精密度和准确度试验结果汇总于表 7-9。验证结果表明方法的精密度和准确度良好。

表 7 银杏叶提取物精密度、准确度试验结果

单位名称	加标水平（ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ）	回收率范围（R）（%）	回收率（R）（%）	变异系数（CV）（%）	结果是否满足 GB/T 27404-2008 要求
广东省科学院测试分析研究所（中国广州分析测试中心）	50.0	74.0~84.0	78.5	4.93	是
	150	87.2~94.6	91.0	2.38	是
	500	93.6~99.7	96.4	2.33	是

华测检测认证集团股份有限公司	50.0	93.6~103.5	97.6	5.00	是
	150	95.8~101.7	98.8	3.19	是
	500	93.2~101.7	95.9	4.84	是
广东省科学院生物与医学工程研究所	50.0	89.6~102.3	93.9	5.93	是
	150	93.3~100.6	97.1	3.95	是
	500	102.1~117.2	105	2.76	是

表 8 蒲公英提取物精密度、准确度试验结果

单位名称	加标水平 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率范围(R)(%)	回收率(R) (%)	变异系数 (CV) (%)	结果是否满足 GB/T 27404-2008 要求
广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)	50.0	81.0~102.5	93.0	6.67	是
	150	87.2~100.3	92.9	3.71	是
	500	91.0~99.0	93.8	2.43	是
华测检测认证集团股份有限公司	50.0	92.9~102.7	97.8	4.90	是
	150	95.3~99.4	96.6	2.37	是
	500	88.9~93.3	91.2	3.12	是
广东省科学院生物与医学工程研究所	50.0	81.4~96.6	87.5	7.57	是
	150	89.1~96.5	93.5	2.79	是
	500	90.4~99.6	93.7	3.65	是

表 9 芦根提取物精密度、准确度试验结果

单位名称	加标水平 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率范围(R)(%)	回收率(R) (%)	变异系数 (CV) (%)	结果是否满足 GB/T 27404-2008 要求
广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)	50.0	75.1~98.4	86.8	6.81	是
	150	89.5~105.1	97.3	2.86	是
	500	92.9~102.8	96.9	2.49	是

华测检测认证集团股份有限公司	50.0	89.2~92.1	90.8	2.66	是
	150	88.0~90.6	89.2	2.29	是
	500	87.0~89.6	87.9	2.97	是
广东省科学院生物与医学工程研究所	50.0	81.9~94.4	87.5	5.42	是
	150	82.8~94.6	88.2	3.33	是
	500	85.9~99.3	90.9	3.39	是

6. 重复性与重现性

各验证单位分别对番泻叶提取物、余甘子提取物阳性样品进行检测，重复 5 个平行实验并分别测定二乙烯苯含量，结果见表 10，实验室内与实验室间 RSD 均小于 10%，重复性较好，重现性良好。

表 10 实际样品的测定

样品名称	检测单位	检出个数(个)	结果均值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	结果范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)	重复性 RSD(%)(实验室内)	重现性 RSD(%)(实验室间)
番泻叶提取物	广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)	5	95.2	92.7~99.8	2.96	4.84
	华测检测认证集团股份有限公司	5	100.2	94.5~106.4	4.70	
	广东省科学院生物与医学工程研究所	5	98.6	91.9~104.5	5.75	
余甘子提取物	广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)	5	89.5	85.0~92.6	3.16	3.80
	华测检测认证集团股份有限公司	5	92.5	89.8~95.6	3.07	
	广东省科学院生物与医学工程研究所	5	89.6	82.2~92.6	4.76	

7. 结论

通过方法验证与验证单位数据分析，结果表明：广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心)负责制订的标准方法《植物提取中二乙烯苯残留量的测定 气相色谱-质谱法》用于测定经大孔吸附树脂净化后的植物提取物中二乙烯苯残留量时，线性范围宽、精密度高、准确性好、灵敏度高等优点，适合推荐作为行业团体标准分析方法。

四. 与同类标准水平的对比情况标准水平分析

现有标准均未涉及到植物提取物中树脂有机残留的测定方法。

五. 与国内相关标准的关系

GB/T 24395-2009 《食品工业用吸附树脂》规定了食品工业用吸附树脂中有机残留物含量限量指标和检测方法（GB/T 24396-2009 《食品工业用吸附树脂产品测定方法》）。GB/T 24396-2009 仅适用于食品工业用吸附树脂产品的测定方法，但前处理方法并不适用于提取物的检测，且检出限难以满足测定要求。

保健食品卫生学理化检验规范第三部分十一种溶剂残留的测定方法为顶空气相色谱法，二乙烯苯沸点为 195℃，而炉温温度仅为 90℃，二乙烯苯挥发至顶空瓶上层气体层的能力有限，定量限为 600 μg/kg，不能满足相关规定的要求；本标准方法采用 QuEChERS 快速净化，去除植物提取物中杂质干扰，并与高灵敏度的气相色谱质谱仪相联用，其定量限可以达到 50 μg/kg，比保健食品卫生学理化检验规范第三部分十一种溶剂残留的测定方法二乙烯苯定量限低 12.5 倍，并且能满足国家食品药品监督管理局 2005 年 5 月 20 日发布关于印发《营养素补充剂申报与审评规定（试行）》等 8 个相关规定的通告（国食药监注 2005 202 号）文件规定要求，对保健食品生产过程中应用苯乙烯骨架型树脂分离纯化工艺的保健食品，其产品中二乙烯苯含量要求为小于 50 μg/kg。

本标准能适用于植物提取物中二乙烯苯残留量的测定，推荐作为行业团体标准分析方法，希望能够弥补经大吸附树脂分离、纯化的植物提取物中有机残留物的相关检测方法的空白，保证植物提取物的质量，为提取物行业的健康持续发展提供技术支撑，同时引导提取工艺和提纯技术的改进，提升我国植物提取物的市场竞争力。

六. 重大分歧意见的处理经过和依据

无

七. 其他

- 1、本标准不涉及与任何国家法律、法规、规章及强制性标准冲突问题，标准的制定符合国家相关法律、法规、规章的要求。
- 2、本标准不涉及任何专利或知识产权
- 3、建议该标准作为行业团体标准发布实施。
- 4、本标准与目前我省植物提取物行业和相关保健品行业科技、生产、工艺及管理水平的适应性强，标准化程度高，便于被该类保健品企业所引用。同时，该方法的确定可以有效的监

控和控制植物提取物中二乙烯苯的含量,为保障植物提取物的质量安全和相关终端产品的安全性、有效性、稳定性和可控性,提高我国植物提取物产品的国际竞争力。

《植物提取物中二乙烯苯残留量的测定 气相色谱-质谱法》标准编制组
2021年9月