

# **《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》国家标准编制说明**

# 目 录

1 任务来源.....	1
2 起草的目的意义.....	1
2.1 农产品水溶液提取物相关产品质量控制的需要 .....	1
2.2 完善国家标准的需要.....	2
3 农产品水溶性提取物金属离子的检测方法、消除研究与标准现状 .....	2
3.1 农产品水溶性提取物中金属离子的检测方法 .....	2
3.2 农产品水溶性提取物中金属离子消除研究 .....	3
3.4 农产品水溶性提取物中金属离子消除的标准现状 .....	3
4 主要起草过程.....	4
4.1 成立标准制定工作组.....	4
4.2 确定工作计划和标准制定原则.....	4
4.3 查询国内外相关标准和文献资料.....	4
4.4 研究建立标准方法，开展条件实验.....	5
4.5 形成标准草案.....	6
4.6 形成标准讨论稿和编制说明.....	6
4.7 形成标准征求意见稿和编制说明.....	6
4.8 方法验证.....	7
4.9 征求意见并形成标准送审稿和编制说明 .....	7
5 本标准与国内外分析方法的关系.....	7
6 主要技术指标依据与说明.....	7
6.1 标准名称.....	7
6.2 前言 .....	8
6.3 主体内容.....	8
6.4“范围”的界定 .....	8
6.5 原理.....	8
6.6 试剂.....	8
6.7 仪器和设备.....	9
6.8 树脂预处理.....	10
6.9 农产品水溶液提取物试样预处理.....	10
6.10 离子交换处理农产品水溶性提取物溶液.....	10
6.11 农产品水溶性提取物样品消化及金属离子含量测定 .....	11
6.12 实验条件优化.....	11
6.13 精密度和重复性.....	16
6.14 方法验证.....	17
6.15 小结.....	27
7.采用国际标准和国外先进标准程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况 .....	28
8 与现行法律法规和强制性标准的关系 .....	28
9 标准作为强制性或推荐性标准的意见.....	28
10 实施标准的建议.....	28
11 参考文献.....	29

## 1 任务来源

本国家标准的制定任务是根据国家标准化管理委员会下达的国家标准制定计划《主要农业废弃物提取加工与功效评价标准研究》项目（计划号为2017YFF0207800）起草。本项目为2017年国家重点研发计划NQI项目《主要农业废弃物提取加工与功效评价标准研究》（2017YFF0207800）中的一个任务。国家标准计划《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》（计划号：20205074-T-424）由中国标准化研究院上报，归口及执行，主管部门为国家市场监督管理总局。本标准由中国标准化研究院、北京林业大学、中科院过程工程研究所、南京大学、南京师范大学、二连浩特海关技术中心、北京市理化分析测试中心等单位共同起草。本标准主要起草人：兰韬、席兴军、雷建都、张贵峰、初侨、李爱民、刘福强、王风贺、于聪聪、丁慧、李继宁、王尉等。

## 2 起草的目的意义

农产品水溶性提取物含有较多生物活性物质，包括多糖、多酚、生物碱、色素类等物质，可用于医药中间体、保健食品等生产，具有价高的附加值。例如，多糖类是一类含量较多、用处广泛的生物活性大分子，广泛存在于动植物、真菌和微生物体中。它不仅可以作为一种能量物质和结构成分，还可以参与细胞的代谢及生理调节，如具有抗肿瘤、降血脂、抗病毒、提高免疫功能等作用<sup>[1]</sup>，由于其无毒、无害、无残留、无抗药性等副作用，备受国内外研究者的青睐，成为医药、农业、食品等研究领域的研究热点<sup>[2]</sup>。

### 2.1 农产品水溶液提取物相关产品质量控制的需要

近些年来由于环境污染、在种植农产品过程中不断使用农药和化肥等原因，使得我国土壤存在重金属超标的情况，种植得到的大多数农产品里会含有一定量的重金属元素，从而导致其下游产品农产品水溶性提取物中金属离子含量较高，造成产品的污染。其中，污染比较严重的金属离子主要包括铅(Pb)、铬(Cr)、镉(Cd)、汞(Hg)、砷(As)等。有文献显示河北枸杞的Pb含量达到0.94 ug/g，已超出药典标准要求，由其提取所得的枸杞多糖中Pb含量也超标较多。另外新疆产区的Cd、Cr、As、Li、Ni、Co、Sr，宁夏产区的Pb和La，河北产区的Pb

和 La 含量相对较高,由此提取的枸杞多糖中相应重金属含量也较高,影响了相关产品的使用和对外贸易。另外,茶多酚也是我国主要出口贸易的农产品水溶性提取物,2015 年北京市消费者协会组织了一次专门针对茶叶的比较试验,59 个测试样品中 18 个不合格,稀土含量超过国家标准要求。本课题组也调研了浙江天草生物科技有限公司,作为国内最大的茶多酚生产商,每年出口茶多酚产品数千吨,前几年就由于茶多酚中重金属含量超标屡屡影响其出口。因此这些农产品金属离子超标的情况限制了农产品水溶性提取物在相应产品开发中的应用,因此急需开展对农产品水溶性提取物中金属离子的消除方法标准的研究制定工作,实现高附加值农产品水溶性提取物的综合利用。

## 2.2 完善国家标准的需要

经查询,目前 ISO、AOAC 的相关标准中都没有农产品水溶性提取物中重金属消除方法的相关标准。我们提出的该项标准《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》符合农业农村部、国家粮食局、国家林业草原局对农产品质量安全标准体系建设的重点发展领域,可填补我国农产品质量安全标准体系的空白,为农产品水溶性提取物相关产品的质量控制提供方法,为农产品水溶性提取物相关产品研发及农产品水溶性提取物相关产品综合开发利用提供依据,进而引导生产,规范市场。所以,本标准的制定也是完善农产品水溶性提取物相关产品国家标准的需要。

## 3 农产品水溶性提取物金属离子的检测方法、消除研究与标准现状

### 3.1 农产品水溶性提取物中金属离子的检测方法

目前对金属离子的检测方法主要包括原子吸收光谱法<sup>[1, 2]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[3, 4]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[5-8]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[9-11]</sup>等,原子吸收光谱法分析速度较快,具有灵敏度高,受外界影响小,方法针对性强的特点,是微量元素测定的首选方法,并且可以同时测定多种元素,常用于食品中 Zn、Cd、Pb 与 Cu 等元素的测定。原子荧光光谱法亦可同时测定多种金属元素,分析简单,干扰小,操作方便,其测定结果比原子吸收光谱法更为精确<sup>[12]</sup>。电感耦合等离子体发射光谱法和电感耦合等离子体质谱法都可以同时进行多元素测定,且后者比前者的检出限更低,但是电感耦合等离子体质谱法仪器需要抽

真空，操作复杂，同时需要用到价格昂贵的内标溶液，增加了金属检测的成本，相比较而言，电感耦合等离子体发射光谱法既能实现多种元素的同时检测，又能保证检测结果的较高准确性，同时仪器操作简单，化学试剂药品等价格低廉，成为许多金属检测人员的首选方法，并且广泛应用于食品及农产品中重金属的检测。

由于金属离子的严重污染，人体进食了含有金属离子相关产品，而金属离子在人体内不可代谢，并且会日积月累，严重危害到人体的健康，因此唯一的方法就是降低进食产品中金属离子的含量，消除农产品水溶性提取物中的金属离子，而且此类课题也越来越受到研究者的青睐。

### 3.2 农产品水溶性提取物中金属离子消除研究

由于农产品土壤重金属污染严重，导致种植得到的农产品也遭受金属污染，由其提取得到的农产品水溶性提取物中重金属含量也存在超标的现象，严重危害到消费者的身体健康，因此对你们刚才去提取物中红的额金属离子的去除显得尤为必要，近年来对于农产品提取物中的重金属离子的消除越来越受到研究者的青睐。

根据文献资料记载，消除重金属的方法主要包括化学沉淀法、膜分离法、微生物吸附法、离子交换法、植物消除技术等。韩怀芬等<sup>[13]</sup>制备的交联阳离子淀粉螯合剂对  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的去除率可达 95% 以上。史红文等<sup>[14]</sup>选择 0.5  $\mu\text{m}$  孔径的无机膜，在 0.18 MPa 下能保障出水  $\text{Ni}^{2+} \leq 1.0 \text{ mg/L}$ 。Outridge<sup>[15]</sup>等认为水生植物对重金属的富集能力强于陆生植物，因为水中的重金属大多以植物可利用态存在，更利于水生植物的吸附。苏春彦<sup>[16]</sup>等研究发现天然水体中优势菌胞外聚合物及主要成分在  $\text{pH}=6$  时，对铅的吸附在 60% 左右。陆继来等<sup>[17]</sup>采用强酸性离子交换树脂，研究了离子交换法处理含镍废水的适用工艺条件及镍回收。

### 3.4 农产品水溶性提取物中金属离子消除的标准现状

经查询，目前 ISO、AOAC 的相关标准中都没有农产品水溶性提取物中金属离子消除方法的相关标准。而我国的相关标准中基本都是关于食品、农产品、土壤等基质中重金属含量的检测标准方法，如《GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定》、《DB12/T 846-2018 植物源性农产品中铅、镉、铬、砷、铁、锰、铜、锌、镍、钾、钠、钙、镁的测定 电感耦合等离子体质谱

法》、《NY/T 1613-2008 土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法》，并无对重金属进行消除的标准方法，我国这方面的国家标准和行业标准基本是空白。因此，有必要尽快制定《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》国家标准，以满足相关企业和检测、管理结构的需要，保证国内农产品水溶性提取物相关产品的质量安全。

## **4 主要起草过程**

### **4.1 成立标准制定工作组**

国家重点研发项目立项后，2017 年 11 月 10 日在北京市西藏大厦召开了国家标准《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》第一次工作会。参加单位有中国标准化研究院、中科院大连化学物理研究所、中科院过程工程研究所、北京市理化分析测试中心、北京林业大学、南京大学、南京师范大学等。会议成立了由中国标准化研究院等单位参加的标准工作组，主要由从事标准制修订、仪器分析、具有丰富技术经验的专业研究人员组成，工作组制定了初步的标准编制工作计划。

### **4.2 确定工作计划和标准制定原则**

按照工作任务要求，工作组制定了标准起草工作计划和任务分工。

在充分研究与讨论的基础上，制定了标准制定原则：

- （1）先进性：其准确度、精密度和灵敏度达到较高水平。
- （2）适用性：要适应我国农产品水溶性提取物相关产业发展的要求，满足农产品水溶性提取物现代化的需要。
- （3）可操作性：符合我国目前检测仪器设备和试剂、材料的供应条件。
- （4）实用性：符合检测从业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。要有利于提高农业废弃物综合利用，为植物提取物质量控制部门、有关企业和三农服务。

### **4.3 查询国内外相关标准和文献资料**

2018 年，开始开展“农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程”方法研究。经过大量的查阅相关标准及文献调研，发现在现行国家标准、行业标准、地方标准、团体标准和企业标准中，均无相应的金属离子消除方法标准，与之

相关的只有金属离子的检测标准,如《GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定》、《DB12/T 846-2018 植物源性农产品中铅、镉、铬、砷、铁、锰、铜、锌、镍、钾、钠、钙、镁的测定 电感耦合等离子体质谱法》、《NY/T 1613-2008 土壤质量 重金属测定 王水回流消解原子吸收法》。

根据文献调研发现,目前最常用的金属离子消除方法包括化学沉淀法、膜分离法、微生物吸附法、离子交换法等。化学法沉淀消除金属离子需要往水中加入一定量的化学试剂,可能给环境带来污染,而且多数需要调节水的 pH,方法的适用范围较小,主要应用在废水中金属离子的消除。膜分离法都需要使用较为昂贵的材料,成本较高。微生物吸附法目前还处于研究阶段,很多实验需要优化,方法并不成熟。相比较而言,离子交换技术只需使用离子交换树脂,分离相同的金属离子,其成本通常只有其他方法的五分之一,且分离效率较高,可以用于大规模的重金属去除操作,因此成为金属离子消除的首选方法。例如,曾婧<sup>[18]</sup>用离子交换法处理含铬(VI)的废水,在优化的实验条件下,废水中铬(VI)浓度由 50 mg/L 降至 0.02 mg/L,达到了污水综合排放标准。全贵婵等人<sup>[19]</sup>根据弱碱性阴离子交换树脂去除水中重金属及有机污染物的原理和特点,用 14 种国产弱碱阴树脂研究了去除水中  $\text{Hg}^{2+}$  及苯酚的可行性。结果表明,弱碱性阴离子交换树脂确实能有效去除饮用水中的  $\text{Hg}^{2+}$  及苯酚,使其水质满足我国饮用水的水质标准。另外,离子交换技术也能对植物多糖提取物中的重金属进行去除,葛健康等人<sup>[20]</sup>分别采用 EDTA 和阳离子交换树脂法去除灰树花子实体多糖中的重金属,结果表明 732 型阳离子树脂法对灰树花子实体多糖的重金属去除效果优于 EDTA 法。吕秀阳等人<sup>[21]</sup>考察了四种阴离子交换树脂对地黄提取液中的重金属砷的去除作用,结果表明阴离子交换树脂可以用于重金属砷的去除。肖性龙等人<sup>[22]</sup>采用 001×7 强酸性阳离子交换树脂,对中药提取物中有害重金属离子  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  进行吸附去除试验,结果表明 001×7 强酸性阳离子交换树脂对于中药提取物所含重金属离子  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  去除效果显著。

结合查阅资料,结合经济成本等各方面的情况,本实验最后选择离子交换技术作为农产品水溶性提取物中的金属离子消除技术。

#### 4.4 研究建立标准方法,开展条件实验

标准工作组按照计划任务书的要求,结合制定标准的要求,研究建立标准

方法的实验方案，并进行方法前处理条件的选择、仪器条件的确定和方法精密度、准确度及检出限的测定等试验。

2018 年 3 月开始，标准起草工作组采购了大量农产品作为原材料，对其进行水溶性物质提取实验及金属离子消除实验研究。

原料样品采集后，开始开展实验室验证工作，建立农产品水溶性提取实验及其中金属离子的消除方法，包括线性范围、相关系数、加标回收率、准确度、精密度、检出限、定量限等，以及样品中水溶性提取物的提取实验条件的摸索与优化，以及金属离子下消除的实验条件优化等。

#### **4.5 形成标准草案**

标准起草工作组查阅、收集和整理了国内外有关研究进展和专利、标准、法规等文献资料，掌握了相关标准的现状；对文献中农产品水溶性提取物种金属离子消除的方法进行了对比和总结，为标准文本的编制奠定理论基础。在《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》国家标准第一次起草工作会议的基础上，起草工作组相关单位共同讨论起草形成了《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》国家标准的技术框架和主要内容，初步形成了《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》标准草案。

#### **4.6 形成标准讨论稿和编制说明**

2019 年 7 月 5 日，起草工作组组织相关单位和专家，在山东青岛中国科学院兰州化学物理研究所召开第二次标准起草工作会。参会单位包括中国标准化研究院、中科院大连化学物理研究所、中科院过程工程研究所、北京市理化分析测试中心、北京林业大学、南京大学、南京师范大学、二连浩特海关技术中心等。

与会专家对《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》标准草案的英文名称、范围、术语和定义、基本要求、主要技术指标、附录等章条逐一进行了修改，会后根据修改意见形成了《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》标准讨论稿及其编制说明。

#### **4.7 形成标准征求意见稿和编制说明**

在前期工作的基础上，起草工作组组织相关单位和专家于 2019 年 10 月 22 日在北京中国标准化研究院召开第三次标准起草工作会。参会单位包括中国标



准化研究院、中科院大连化学物理研究所、中科院过程工程研究所、北京市理化分析测试中心、北京林业大学、南京大学、南京师范大学、二连浩特海关技术中心等。与会成员认真讨论《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》标准讨论稿后，根据讨论结果修改形成了《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》征求意见稿及编制说明。会议同时讨论了下一阶段征求意见的单位和专家名单。

#### 4.8 方法验证

XXXX

#### 4.9 征求意见并形成标准送审稿和编制说明

XXXXX

### 5 本标准与国内外分析方法的关系

本标准研究旨在建立一项满足我国农产品水溶性提取物中金属离子的消除方法的要求，在质量控制目标和技术手段上与国际接轨，适应我国大部分质控实验室仪器设备和技术能力的检测方法标准。通过查阅国内外相关文献资料，制定条件优化方案，确保本方法前处理所采用的装置操作简便，能够满足国内实验室的条件要求。本标准拟采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定消除前后金属离子含量。样品的前处理，即农产品提取物中金属离子的提取采用微波消解法，并对离子交换树脂种类、离子交换时间等因素进行优化；离子交换技术前处理过程参考《GB 5476 2013 离子交换技术预处理方法》，金属离子含量检测方法参考《GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中第二法、《GB/T 37883-2019 水处理剂中铬、镉、铅、砷含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES 法）》其他文献资料。力求方法在稳定、可靠和实用的基础上，达到国际先进水平，以适应我国农产品提取物中金属离子消除、质控与管理的需要。

### 6 主要技术指标依据与说明

#### 6.1 标准名称

本标准主要解决农产品水溶性提取物中金属离子消除的技术问题，所以将

本标准的名称定为：《农产品水溶性提取物中金属离子消除技术规程》，翻译为“Metal ions removal in water soluble extracts of agricultural products – ion exchange method—Ion Exchange Method”。

## 6.2 前言

明确了本标准的归口单位及主要起草单位、起草人。

## 6.3 主体内容

标准的主体内容包括：范围、规范性引用文件、原理、试剂、仪器和设备、测定步骤、结果计算与表示、精密度和回收率等。

## 6.4 “范围”的界定

本标准规定了基于离子交换法的农产品水溶性提取物中金属离子的消除方法的范围、规范性引用文件、原理、试剂和材料、仪器和设备、植物提取物中重金属离子的消除方法、结果计算与表示、精密度。

本标准适用于多糖、多酚、生物碱、色素等农产品水溶性提取物中铅、砷、镉、汞、铬等 5 种金属阳离子的消除。

## 6.5 原理

在离子交换技术中，固相和液相之间离子进行交换，不溶物（树脂）从重金属离子水溶液中去离子，同时以相同价态释放离子，维持溶液的电中性，在此离子交换过程中，树脂的结构不会改变，最终的离子树脂也可以再生。应用电感耦合等离子体发射光谱仪，测定离子交换技术处理后溶液中金属离子的含量，外标法定量来计算离子交换树脂处理前后农产品提取物中金属离子的含量，进而定量计算离子交换树脂的交换容量。本章节以枸杞多糖为例，进行标准方法的建立及验证。

## 6.6 试剂

6.6.1 浓盐酸（HCl）：优级纯。

6.6.2 浓硝酸（HNO<sub>3</sub>）：优级纯。

6.6.3 氢氧化钠（NaOH）：分析纯。

6.6.4 重金属标准溶液：质量浓度均为1000 µg/mL铅标准溶液、镉标准溶液、铬标准溶液、汞标准溶液、砷标准溶液，购买于中国计量科学研究院。

6.6.5 盐酸溶液(1 mol/L): 取适量去离子水(6.6.12)于1000 mL的容量瓶(6.7.12)中, 准确移取86 mL浓盐酸溶液(6.6.1)于该容量瓶中, 用去离子水(6.6.12)定容至刻度线, 摇匀待用。

6.6.6 氢氧化钠溶液(1 mol/L): 称取40 g分析纯的氢氧化钠于干净的烧杯中, 小心地加入少量去离子水溶解, 将其转移至1000 mL的容量瓶(6.7.12)中, 并用去离子水润洗烧杯, 将润洗液转移至1000 mL的容量瓶中, 最后用去离子水(6.6.12)定容至刻度线, 摇匀待用。

6.6.7 酚酞指示剂液, 按照GB/T 603 配制。

6.6.8 硝酸溶液(5+95): 移取50 mL浓硝酸, 缓慢加入950 mL的去离子水(6.6.12)中, 混匀备用。

6.6.9 重金属标准储备液(100 µg/mL): 分别取各元素标准溶液(6.6.4) 1mL, 用5%的硝酸溶液(6.6.8)稀释10倍得到浓度为100 µg/mL的各金属元素的储备液, 避光保存于4℃冰箱备用, 有效期6个月。

6.6.10 重金属系列标准工作溶液: 分别准确移取适量的各金属标准储备溶液(6.6.10)于50 mL容量瓶中, 用5%的硝酸溶液(6.6.8)稀释至定容刻度线, 摇匀, 得到五种重金属混合标准工作溶液供上机使用, 各元素质量浓度参考GB/T 5009.268《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中第二法中的对应各金属元素的质量浓度。

6.6.11 001×7、Amberlite IR 120、Dowex 50W三种阳离子交换树脂。

6.6.12 去离子水为实验室自制, 符合GB/T6682中的要求。

6.6.13 氩气(Ar): 氩气(≥99.995%)或液氩。

## 6.7 仪器和设备

6.7.1 交换柱: 玻璃或有机玻璃。

6.7.2 分液漏斗: 250 mL~500 mL。

6.7.3 微波消解仪及配套的消解罐。

6.7.4 电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.7.5 电子天平: 感量 0.0001 g。

6.7.6 电子恒温不锈钢水浴锅。

6.7.7 pH 计。

6.7.8 移液枪及配套枪头。

6.7.9 控温电热板。

6.7.10 超声波清洗器。

6.7.11 滤膜：0.22  $\mu\text{m}$ 水系滤膜。

6.7.12 广口瓶：500 mL。

6.7.13 容量瓶：10 mL，50 mL，1000 mL。

## 6.8 树脂预处理

将准备使用的新树脂，先用 70-80℃ 的热水反复清洗。开始浸洗时，每隔约 15 分钟换水一次，浸洗时要不时搅动，换水 4-5 次后，间隔约 30 分钟换水一次，总共换水 7-8 次，浸洗至浸洗水不带褐色，泡沫很少时为止。也可用 10% 氯化钠溶液浸泡树脂 24 小时，然后用清水冲洗直到洗水为无色为止。

酸洗：用 1mol/L 的 HCl 溶液缓慢流过树脂，用量约为树脂体积的 2-3 倍，每小时 1.5 倍床层体积流过。酸进完后，再浸泡 1 小时左右。然后用水冲洗，至出水 PH 为 5 左右为止。

碱洗：用 1mol/L 的 NaOH 溶液缓慢流过树脂，用量约为树脂体积的 2-3 倍，每小时 1.5 倍床层体积流过。碱进完后，同样再浸泡 1 小时左右。然后用水冲洗，至出水 PH 为 9 左右为止。

最后用去离子水洗至中性后，加入 3 倍树脂体积 1mol/L 的盐酸溶液，酸流完后，用去离子水洗至中性即可。

## 6.9 农产品水溶液提取物试样预处理

分别称取 5.000 g 枸杞多糖提取物样品，分别加 100 mL 超纯水，煮沸 20 min，真空抽滤（滤饼烘干备用），定容到 100 mL 得 5% 粗提粉溶液，封口包装，放入冰箱冷藏备用。

## 6.10 离子交换处理农产品水溶性提取物溶液

分别取适量调节好初始 pH 的 5% 农产品水溶性提取物溶液过处理好的离子交换柱，调节流速为 1 mL/min，洗脱接触 1 小时，残留液用超水洗脱完全，记录总过柱后溶液体积，收集柱后溶液，分别测定多糖和多酚洗脱后溶液中金属离子的含量。

## 6.11 农产品水溶性提取物样品消化及金属离子含量测定

分别称取枸杞多糖提取物和茶多酚提取物样品 0.2~0.5 g，离子交换处理后的样品溶液可适当增加称样量至 1.0 g (精确至 0.001 g)于微波消解内罐中，加入 5mL~10mL 硝酸，加盖放置 1 h 或过夜，旋紧罐盖，按照微波消解仪操作步骤进行消解。冷却后取出，缓慢打开罐盖排气，用少量水冲洗内盖，将消解罐放在控温电热板上或超声水浴箱中，于 100℃加热 30 min 或超声脱气 2 min~5 min，用去离子水定容至 50 mL，混匀备用，同时做空白试验，根据配制的五种金属元素的混合标准工作溶液，参考 GB/T 5009.268《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中第二法及《GB/T 37883-2019 水处理剂中铬、镉、铅、砷含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱（ICP-OES 法）》中的仪器实验条件，外标法定量，计算样品中各金属离子含量。

## 6.12 实验条件优化

首先，在进行离子去除实验前，对枸杞多糖水溶性提取物和茶多酚水溶性提取物中的金属离子进行了定量检测，对消除前的样品溶液中的金属离子进行定量，结果见表 6-1。

表 6-1 枸杞多糖和茶多酚提取物中金属离子的含量

样品编号	金属含量(mg/kg)				
	Cd	As	Cr	Hg	Pb
枸杞多糖	3.961	2.852	3.515	0.605	3.857
茶多酚	4.196	3.389	3.118	0.732	4.227

实验以枸杞多糖提取物和茶多酚提取物作为实验样品，以此来对比金属离子消除实验前后金属离子含量变化，考察金属离子去除效果。由于金属离子都属于阳离子，本实验选用阳离子交换树脂进行研究，并对阳离子交换树脂类型、初始固液比、溶液的 pH、吸附接触的时间等实验条件进行了优化。

### 6.12.1 离子交换树脂类型

分别称取合适量的农产品水溶性提取物，采用 001×7、Amberlite IR 120、Dowex 50W 三种阳离子交换树脂，固定农产品提取液的固液比为 50g/L，初始 pH=5，吸附接触时间 60min，按照实验 6.10 的操作步骤进行实验，收集离子交换处理后的样品溶液，分别取适量的处理前和处理后的样品溶液，按照 6.11 部

分进行各金属离子的含量测定，并按照如下公式（1）~（3）计算金属离子去除率 R:

$$X_0=C_0*V/m_0 \tag{1}$$

$$X_1=C_1*V/m_1 \tag{2}$$

$$R=(X_0 -X_1)/X_0\times 100 \tag{3}$$

其中：

X<sub>0</sub>----农产品水溶性提取物经离子交换树脂处理前中重金属离子的含量，μg/g；

X<sub>1</sub>----农产品水溶性提取物经离子交换树脂处理后中重金属离子的含量，μg/g；

C<sub>0</sub>----离子交换技术处理前样品中金属离子的浓度，μg/mL；

C<sub>1</sub>----离子交换技术处理后样品溶液中金属离子的浓度，μg/mL；

V ----测定样品定容的体积，mL；

R ----金属离子的去除率，%；

m<sub>0</sub> ---金属离子处理前称取农产品提取物的质量，g；

m<sub>1</sub> ---金属离子处理后称取农产品提取物的质量，g。

计算经过离子交换技术处理过的样品中金属离子的含量，根据其对应的金属离子最大残留限量的要求判断各金属离子是否消除完全，如不满足的应当再次进行离子交换，直至其满足相应的最大残留限量为止。在不同离子交换树脂类型处理前后测定的金属离子的去除率R，实验结果如表6-2。

表 6-2 不同阳离子交换类型下多糖和多酚提取物中金属离子的去除率

样品名称	离子交换树脂类型	金属去除率(%)				
		Cd <sup>2+</sup>	As <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
枸杞多糖提取物	001×7	73.8%	74.2%	80.5%	72.7%	79.6%
	Amberlite IR 120	65.4%	67.8%	73.9%	66.1%	70.3%
	Dowex 50W	68.5%	69.4%	78.2%	70.3%	80.7%
茶多酚提取物	001×7	75.2%	77.3%	82.6%	70.4%	78.1%
	Amberlite IR 120	66.3%	68.2%	72.8%	69.5%	75.3%
	Dowex 50W	68.1%	64.6%	78.5%	70.7%	79.8%

由实验数据可得，当选取 001×7 时，离子交换技术处理后对五种金属离子

的去除率都较大，因此，最终选取 001×7 型离子交换树脂。

6.12.2 初始固液比

分别称取适量的农产品水溶性提取物，配制固液比为 10g/L, 30g/L, 50 g/L, 70g/L, 90g/L 的样品溶液，固定 001×7 型阳离子交换树脂，提取液的初始 pH=5，吸附接触时间 60min，按照实验 6.10 的操作步骤进行实验，收集离子交换处理后的样品溶液，分别取适量的处理前和处理后的样品溶液，按照 6.11 部分进行各金属离子的含量测定，并按照如下公式（1）~（3）计算金属离子去除率 R，实验结果如表 6-3。

表 6-3 不同固液比下离子交换处理对金属离子的去除率

样品名称	固液比 (g/L)	金属去除率(%)				
		Cd <sup>2+</sup>	As <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
枸杞多糖提取物	10	60.3%	62.5%	78.1%	65.3%	72.7%
	30	61.5%	64.6%	81.2%	66.6%	75.2%
	50	63.8%	66.8%	85.7%	67.1%	80.3%
	70	64.2%	67.1%	85.9%	67.7%	81.0%
	90	65.4%	71.7%	86.4%	68.3%	81.3%
茶多酚提取物	10	61.7%	63.5%	77.2%	68.9%	70.1%
	30	63.4%	66.8%	78.5%	69.3%	73.6%
	50	65.6%	68.1%	83.4%	70.6%	79.7%
	70	65.1%	68.2%	80.2%	71.8%	80.5%
	90	66.7%	68.4%	81.7%	72.4%	80.3%

由实验数据可得，当取固液比浓度小于 50g/L 时，离子交换树脂对五种金属离子的去除率随着固液比的增加而增大的比较快，但是当固液比浓度大于 50g/L 时，离子交换树脂对五种金属离子的去除率逐渐变得平缓，因此，最终固液选 50g/L。

6.12.3 初始液 pH

分别称取合适量的农产品水溶性提取物，调节样品 pH 值为 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0，然后固定 001×7 型阳离子交换树脂，固液比为 50g/L，吸附接触时间

为 60 min，按照实验 6.10 的操作步骤进行实验，收集离子交换处理后的样品溶液，分别取适量的处理前和处理后的样品溶液，按照 6.11 部分进行各金属离子的含量测定，按照 6.12.1 部分的公式（1）~（3）计算各金属离子的去除率 R，结果如表 6-4。

表 6-4 不同 pH 下离子交换处理对金属离子的去除率

样品名称	pH	金属去除率(%)				
		Cd <sup>2+</sup>	As <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
枸杞多糖提取物	3.0	62.6%	63.6%	76.3%	64.8%	70.2%
	4.0	63.8%	65.8%	80.4%	67.9%	74.1%
	5.0	65.7%	68.9%	84.2%	70.8%	81.6%
	6.0	65.6%	67.0%	83.1%	70.7%	80.4%
	7.0	64.2%	67.1%	82.0%	70.4%	79.7%
茶多酚提取物	3.0	64.1%	65.2%	75.3%	65.7%	71.3%
	4.0	65.8%	66.9%	77.3%	68.2%	72.5%
	5.0	69.4%	68.3%	79.6%	70.5%	75.8%
	6.0	68.0%	67.4%	78.8%	69.7%	74.2%
	7.0	66.7%	67.1%	77.6%	68.9%	73.1%

由实验数据可得，当样品溶液 pH 低于 5.0 时，离子交换树脂对五种金属离子的去除率随着 pH 的增加而增大，但是当样品溶液 pH 高于 5.0 时，离子交换树脂对五种金属离子的去除率逐渐降低，因此，最终样品溶液的 pH 选定 5.0。

#### 6.12.4 吸附接触时间

分别称取合适量的农产品水溶性提取物，吸附接触时间分别取 20min，40min，60min，80min，100min，然后选定 001×7 型阳离子交换树脂，固液比为 50g/L，样品 pH 值为 5.0，对其进行离子交换处理，按照实验 6.10 的操作步骤进行实验，收集离子交换处理后的样品溶液，分别取适量的处理前和处理后的样品溶液，按照 6.11 部分进行各金属离子的含量测定，按照 6.12.1 部分的公式（1）~（3）计算各金属离子的去除率 R，结果如表 6-5。

表 6-5 不同吸附接触时间下离子交换处理对金属离子的去除率



样品名称	吸附接触时间 (min)	金属去除率(%)				
		Cd <sup>2+</sup>	As <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
枸杞多糖提取物	20	63.3%	66.8%	77.2%	63.6%	73.6%
	40	71.5%	73.4%	80.6%	67.9%	77.0%
	60	77.6%	78.9%	86.8%	76.2%	83.4%
	80	79.9%	80.5%	88.7%	77.5%	85.7%
	100	80.5%	83.7%	89.3%	79.4%	87.2%
茶多酚提取物	20	58.9%	60.2%	73.6%	62.1%	68.4%
	40	65.5%	70.8%	78.4%	70.2%	75.7%
	60	78.7%	79.6%	87.1%	75.3%	82.8%
	80	79.2%	80.0%	87.4%	75.6%	83.1%
	100	79.8%	80.9%	88.1%	76.0%	83.5%

由实验数据可得，当吸附接触时间低于 60 min 时，离子交换树脂对五种金属离子的去除率随着吸附接触时间的增加而增大的比较快，但是当吸附接触时间大于 60 min 时，离子交换树脂对五种金属离子的去除率逐渐变得平缓，因此，最终吸附接触时间选定 60 min。

根据实验优化结果可得，在最佳实验条件下，即采用 001×7 型阳离子交换树脂，固液比为 50g/L，样品溶液 pH 为 5，吸附接触时间为 60min，离子交换处理后的提取液中金属离子的去除率最高，实验分别测定计算得出枸杞多糖和茶多酚样品经过离子交换处理之后金属离子的含量，结果如下表 6-6，并且处理后的样品溶液中金属离子含量低于 1.0 mg/kg，且均符合相应标准中金属离子的最大残留限量要求。

表 6-6 离子交换处理前后各金属离子的含量

样品名称		金属含量(mg/kg)				
		Cd	As	Cr	Hg	Pb
枸杞多糖提取物	处理前	3.961	2.852	3.515	0.605	3.857
	处理后	0.887	0.602	0.464	0.144	0.640
茶多酚提取物	处理前	3.996	3.389	3.118	0.732	4.227

处理后	0.991	0.769	0.542	0.217	0.926
-----	-------	-------	-------	-------	-------

### 6.13 精密度和重复性

以枸杞多糖提取物和茶多酚提取物为样品，称取 6 份平行样品，按 6.8-6.11 的处理方法对样品先进行离子交换处理，取离子交换处理前后的枸杞多糖提取溶液和茶多酚溶液，按照前处理过程对处理前后的样品进行消解，然后进行电感耦合等离子体发射光谱仪分析，测定离子交换处理前后金属离子的含量，计算金属离子的去除率，然后计算 6 个平行样之间金属离子去除率的相对标准偏差，以此来考察方法的日内精密度；再连续三天每天取 1 份样品进行离子交换处理，并对处理前后提取液中的金属离子含量进行测定，计算连续三天金属离子去除率的相对标准偏差，以此来考察方法的日间精密度，结果见表 6-6。由表可得，进行离子交换处理后的枸杞多糖样品金属离子的去除率日内的 RSD 值在 2.4 %~7.1%之间，日间的 RSD 值在 3.8%~6.3%，；茶多酚样品金属离子的去除率日内的 RSD 值在 3.3%~5.5%，日间的 RSD 值在 2.2%~3.4%，说明该标准方法的精密度良好，重复性良好。

表 6-6 6 个平行样品日内精密度的测试结果(n=6)

样品名称	样品编号	金属去除率(%)				
		Cd <sup>2+</sup> (%)	As <sup>2+</sup> (%)	Cr <sup>3+</sup> (%)	Hg <sup>2+</sup> (%)	Pb <sup>2+</sup> (%)
枸杞多糖提取物	1	69.4	74.7	89.1	68.8	77.1
	2	72.3	80.3	82.4	72.9	75.6
	3	73.4	78.9	86.8	76.2	83.4
	4	74.1	83.9	88.9	73.1	87.8
	5	72.3	74.8	84.3	80.4	88.1
	6	73.7	74.2	91.1	77.0	89.4
	平均	72.5	77.8	87.1	74.7	83.6
	RSD (%)	2.4	5.0	3.8	5.4	7.1
茶多酚提取物	1	70.4	73.8	86.6	67.7	75.1
	2	73.7	81.9	81.3	68.2	79.8
	3	78.6	75.4	85.4	72.4	80.4
	4	72.9	78.6	88.2	71.3	73.7

5	77.1	73.7	79.7	70.5	75.3
6	79.4	79.5	76.2	73.6	81.2
平均	75.4	77.2	82.9	70.6	77.6
RSD (%)	4.7	4.4	5.5	3.3	4.2

表 6-6 样品连续 3 天日间标精密度的测试结果(n=3)

样品名称	样品编号	金属去除率(%)				
		Cd <sup>2+</sup> (%)	As <sup>2+</sup> (%)	Cr <sup>3+</sup> (%)	Hg <sup>2+</sup> (%)	Pb <sup>2+</sup> (%)
枸杞多糖提取物	1	76.2	74.9	89.9	67.7	80.3
	2	70.7	81.6	82.7	74.8	85.9
	3	73.4	78.9	86.8	76.2	83.4
	平均	73.4	78.5	86.5	72.9	83.2
	RSD (%)	3.8	4.3	4.2	6.3	3.8
茶多酚提取物	1	75.2	77.3	82.6	70.4	78.1
	2	71.7	80.4	85.1	73.9	80.9
	3	76.4	75.9	80.4	69.3	77.7
	平均	74.4	77.9	82.7	71.2	78.9
	RSD (%)	3.3	3.0	2.8	3.4	2.2

## 6.14 方法验证

选择浙江工商大学食品与生物工程学院、农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室(杭州)、江南大学食品学院、河北冠卓检测科技股份有限公司、北京电子科技职业学院等 5 家具有资质的实验室参加方法的验证工作。向验证单位提供方法草案、验证方案、标准溶液和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备实验用品,在规定时间内完成验证实验并反馈验证结果报告。在方法验证前,参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。茶多酚提取物的验证结果如下:

浙江工商大学食品与生物工程学院的验证结果如下表所示,由表格数据可

得，经过离子交换技术处理之后，枸杞多糖提取物中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，并且符合 2020 版中国药典中各金属离子的最大残留限量要求，五种金属离子的去除率在 75.54%-85.46%之间，RSD<2.73%。

浙江工商大学食品与生物工程学院金属离子去除结果如下：

	平行 样	消除前 测定值 (mg/kg)	消除后 测定值 (mg/kg)	金属离子去除率 ( % )	去除率的平 均值(%)	相对标准偏 差 ( RSD ) ( % )
铅 (Pb)	1	3.883	0.608	84.34	81.91	2.62
	2	3.752	0.665	82.27		
	3	3.951	0.614	84.46		
	4	3.267	0.668	79.55		
	5	3.371	0.642	80.96		
	6	3.446	0.693	79.89		
铬 (Cr)	1	3.213	0.405	87.39	85.46	1.37
	2	3.358	0.487	85.50		
	3	3.167	0.493	84.43		
	4	3.114	0.483	84.49		
	5	3.256	0.497	84.74		
	6	3.128	0.431	86.22		
镉 (Cd)	1	3.525	0.771	78.13	76.62	2.28
	2	3.268	0.824	74.79		
	3	3.098	0.643	79.24		
	4	3.127	0.768	75.44		
	5	3.224	0.753	76.64		
	6	3.217	0.789	75.47		
汞 (Hg)	1	0.611	0.132	78.40	75.54	2.34
	2	0.598	0.141	76.42		
	3	0.603	0.157	73.96		
	4	0.606	0.148	75.58		
	5	0.622	0.153	75.40		
	6	0.619	0.164	73.51		
砷 (As)	1	2.888	0.613	78.77	76.49	2.73
	2	2.765	0.627	77.32		
	3	2.669	0.679	74.56		
	4	2.707	0.631	76.69		
	5	2.496	0.663	73.44		
	6	2.523	0.551	78.16		

农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室（杭州）的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，枸杞多糖提取物中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，并且符合 2020 版中国药典中各金属离子的最大残留限量要求，五种金属离子的去除率在 76.30%-85.92% 之间，RSD<4.97%。

农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室（杭州）的结果如下：

	平行 样	消除前 测定值 (mg/kg)	消除后 测定值 (mg/kg)	金属离子 去除率( % )	去除率的平均值 (%)	相对标准偏差 ( RSD ) ( % )
铅 (Pb)	1	3.231	0.602	81.37	82.02	2.08
	2	3.477	0.621	82.14		
	3	3.554	0.603	83.03		
	4	3.109	0.627	79.83		
	5	3.148	0.598	81.00		
	6	3.424	0.523	84.73		
铬 (Cr)	1	3.335	0.417	87.50	85.92	1.65
	2	3.251	0.448	86.22		
	3	3.024	0.495	83.63		
	4	3.228	0.414	87.17		
	5	3.279	0.489	85.09		
	6	3.026	0.426	85.92		
镉 (Cd)	1	3.446	0.731	78.79	77.12	2.33
	2	3.178	0.783	75.36		
	3	3.235	0.697	78.45		
	4	3.017	0.772	74.41		
	5	3.173	0.696	78.06		
	6	3.456	0.773	77.63		
汞 (Hg)	1	0.608	0.112	81.58	76.30	4.97
	2	0.613	0.125	79.61		
	3	0.601	0.168	72.05		
	4	0.587	0.146	75.13		
	5	0.616	0.143	76.79		
	6	0.603	0.165	72.64		
砷 (As)	1	2.983	0.624	79.08	77.17	2.01
	2	2.815	0.619	78.01		
	3	2.673	0.665	75.12		
	4	2.701	0.645	76.12		
	5	2.746	0.652	76.26		

	6	2.719	0.587	78.41		
--	---	-------	-------	-------	--	--

江南大学食品学院的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，枸杞多糖提取物中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，并且符合 2020 版中国药典中各金属离子的最大残留限量要求，五种金属离子的去除率在 76.05%-84.78%之间，RSD<4.91%。

江南大学食品学院的结果如下：

	平行 样	消除前 测定值 (mg/kg)	消除后 测定值 (mg/kg)	金属离子 去除率( % )	去除率的平均 值(%)	相对标准偏差 ( RSD ) ( % )
铅 (Pb)	1	3.413	0.593	82.63	81.81	2.22
	2	3.236	0.607	81.24		
	3	3.140	0.667	78.76		
	4	3.227	0.588	81.78		
	5	3.234	0.576	82.19		
	6	3.315	0.521	84.28		
铬 (Cr)	1	3.178	0.425	86.63	84.78	1.76
	2	3.196	0.469	85.33		
	3	3.183	0.448	85.93		
	4	3.001	0.523	82.57		
	5	3.165	0.515	83.73		
	6	3.212	0.498	84.50		
镉 (Cd)	1	3.334	0.763	77.11	76.09	1.58
	2	3.294	0.731	77.81		
	3	3.118	0.743	76.17		
	4	3.137	0.762	75.71		
	5	3.040	0.757	75.10		
	6	3.126	0.793	74.63		
汞 (Hg)	1	0.615	0.189	69.27	76.05	4.91
	2	0.608	0.125	79.44		
	3	0.612	0.138	77.45		
	4	0.597	0.134	77.55		
	5	0.603	0.131	78.28		
	6	0.595	0.153	74.29		
砷 (As)	1	2.884	0.605	79.02	76.77	2.29
	2	2.773	0.602	78.29		
	3	2.812	0.634	77.45		
	4	2.896	0.693	76.07		

	5	2.714	0.687	74.69		
	6	2.701	0.672	75.12		

河北冠卓检测科技股份有限公司的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，枸杞多糖提取物中五种金属离子的含量均降至1mg/kg 以下，并且符合 2020 版中国药典中各金属离子的最大残留限量要求，五种金属离子的去除率在 76.05%-84.78%之间，RSD<4.91%。

河北冠卓检测科技股份有限公司的结果如下：

	平行 样	消除前测定 值(mg/kg)	消除后测定 值(mg/kg)	金属离子去 除率 ( % )	去除率的平均 值 ( % )	相对标准偏差 ( RSD ) ( % )
铅 (Pb)	1	3.101	0.502	83.81	82.27	3.78
	2	3.245	0.624	80.77		
	3	3.417	0.698	79.57		
	4	3.236	0.698	78.43		
	5	3.421	0.513	85.00		
	6	3.625	0.506	86.04		
铬 (Cr)	1	3.019	0.416	86.22	84.17	2.63
	2	3.105	0.452	85.44		
	3	3.174	0.472	85.13		
	4	3.185	0.634	80.09		
	5	3.479	0.528	84.82		
	6	3.529	0.590	83.28		
镉 (Cd)	1	3.275	0.784	76.06	77.79	2.74
	2	3.266	0.763	76.64		
	3	3.852	0.773	79.93		
	4	3.902	0.761	80.50		
	5	3.584	0.777	78.32		
	6	3.019	0.746	75.29		
汞 (Hg)	1	0.604	0.175	71.03	75.05	3.57
	2	0.615	0.144	76.59		
	3	0.619	0.137	77.87		
	4	0.596	0.138	76.85		
	5	0.606	0.149	75.41		
	6	0.587	0.161	72.57		
砷	1	2.977	0.613	79.41	76.44	3.42
	2	2.863	0.592	79.32		

(As)	3	2.664	0.658	75.30		
	4	2.905	0.714	75.42		
	5	2.456	0.673	72.60		
	6	2.698	0.631	76.61		

北京电子科技职业学院的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，枸杞多糖提取物中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，并且符合 2020 版中国药典中各金属离子的最大残留限量要求，五种金属离子的去除率在 76.05%-84.78%之间，RSD<4.91%。

北京电子科技职业学院的结果如下：

	平行样	消除前测定值(mg/kg)	消除后测定值(mg/kg)	金属离子去除率 ( % )	去除率的平均值 ( % )	相对标准偏差 ( RSD ) ( % )
铅 (Pb)	1	3.552	0.571	83.92	83.00	2.78
	2	3.093	0.528	82.93		
	3	3.449	0.516	85.04		
	4	3.016	0.587	80.54		
	5	3.494	0.504	85.58		
	6	3.107	0.621	80.01		
铬 (Cr)	1	3.126	0.473	84.87	83.06	2.82
	2	3.095	0.446	85.59		
	3	3.127	0.493	84.23		
	4	3.228	0.597	81.51		
	5	3.068	0.634	79.34		
	6	3.275	0.563	82.81		
镉 (Cd)	1	3.496	0.821	76.52	77.06	3.68
	2	3.375	0.783	76.80		
	3	3.829	0.665	82.63		
	4	3.372	0.797	76.36		
	5	3.148	0.789	74.94		
	6	3.227	0.804	75.09		
汞 (Hg)	1	0.628	0.185	70.54	74.72	4.26
	2	0.624	0.137	78.04		
	3	0.607	0.145	76.11		
	4	0.591	0.147	75.13		
	5	0.583	0.132	77.36		
	6	0.554	0.160	71.12		
砷	1	2.909	0.736	74.70	75.61	3.96
	2	2.673	0.726	72.84		



(As)	3	2.771	0.683	75.35		
	4	2.696	0.739	72.59		
	5	2.578	0.569	77.93		
	6	2.520	0.497	80.28		

茶多酚提取物的验证结果如下：

浙江工商大学食品与生物工程学院的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，茶多酚中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，五种金属离子的去除率在 70.12%-81.53%之间，RSD<3.67%。

浙江工商大学食品与生物工程学院金属离子去除结果如下：

	平行样	消除前测定值 (mg/kg)	消除后测定值 (mg/kg)	金属离子去除率 (%)	去除率的平均值 (%)	相对标准偏差 (RSD) (%)
铅(Pb)	1	3.878	0.949	75.53	76.66	2.74
	2	3.696	0.973	73.67		
	3	3.752	0.772	79.42		
	4	3.156	0.769	75.63		
	5	3.368	0.758	77.49		
	6	3.279	0.714	78.23		
铬(Cr)	1	3.018	0.665	77.97	77.83	2.57
	2	3.224	0.702	78.23		
	3	3.025	0.673	77.75		
	4	3.092	0.789	74.48		
	5	3.107	0.691	77.76		
	6	3.448	0.663	80.77		
镉(Cd)	1	3.013	0.651	78.39	81.53	3.60
	2	3.175	0.708	77.70		
	3	3.569	0.542	84.81		
	4	3.441	0.563	83.64		
	5	3.173	0.594	81.28		
	6	3.229	0.537	83.37		
汞(Hg)	1	0.772	0.202	73.83	70.12	3.67
	2	0.768	0.213	72.27		
	3	0.704	0.224	68.18		
	4	0.713	0.236	66.90		
	5	0.712	0.218	69.38		
	6	0.684	0.204	70.18		
砷(As)	1	4.436	0.879	80.18	78.88	2.42
	2	4.018	0.903	77.53		

	3	4.375	0.826	81.12		
	4	4.176	0.815	80.48		
	5	4.035	0.927	77.03		
	6	4.094	0.943	76.97		

农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室（杭州）的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，茶多酚中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，五种金属离子的去除率在 71.30%-80.68%之间，RSD<4.97%。

农业部农产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室（杭州）的结果如下：

	平行样	消除前测定值(mg/kg)	消除后测定值(mg/kg)	金属离子去除率(%)	去除率的平均值(%)	相对标准偏差(RSD)(%)
铅(Pb)	1	3.017	0.802	73.42	79.20	4.12
	2	3.212	0.713	77.80		
	3	3.556	0.608	82.90		
	4	3.118	0.612	80.37		
	5	3.224	0.631	80.43		
	6	3.257	0.642	80.29		
铬(Cr)	1	2.996	0.671	77.60	80.40	2.89
	2	3.313	0.702	78.81		
	3	3.424	0.715	79.12		
	4	3.678	0.603	83.61		
	5	3.584	0.625	82.56		
	6	3.194	0.617	80.68		
镉(Cd)	1	3.114	0.721	76.85	78.06	4.97
	2	3.009	0.658	78.13		
	3	3.121	0.784	74.88		
	4	3.254	0.776	76.15		
	5	3.218	0.751	76.66		
	6	3.129	0.448	85.68		
汞(Hg)	1	0.761	0.207	72.80	71.30	4.80
	2	0.776	0.184	76.29		
	3	0.752	0.225	70.08		
	4	0.734	0.198	73.02		
	5	0.742	0.231	68.87		
	6	0.760	0.253	66.71		
砷(As)	1	4.413	0.776	82.42	80.68	2.09
	2	4.126	0.781	81.07		
	3	4.279	0.923	78.43		

	4	4.013	0.845	78.94		
	5	4.116	0.789	80.83		
	6	4.342	0.765	82.38		

江南大学食品学院的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，茶多酚中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，五种金属离子的去除率在 69.88%-82.22%之间，RSD<4.07%。

江南大学食品学院测定结果如下：

	平行样	消除前测定值(mg/kg)	消除后测定值(mg/kg)	金属离子去除率(%)	去除率的平均值(%)	相对标准偏差(RSD)(%)
铅(Pb)	1	3.116	0.513	83.54	81.02	2.85
	2	3.034	0.598	80.29		
	3	3.020	0.675	77.65		
	4	3.348	0.669	80.02		
	5	3.761	0.612	83.73		
	6	3.542	0.677	80.89		
铬(Cr)	1	3.045	0.684	77.54	80.35	3.35
	2	3.147	0.698	77.82		
	3	3.219	0.662	79.43		
	4	3.332	0.624	81.27		
	5	3.359	0.512	84.76		
	6	3.216	0.603	81.25		
镉(Cd)	1	3.012	0.784	73.97	77.38	2.42
	2	3.128	0.665	78.74		
	3	3.134	0.653	79.16		
	4	3.117	0.704	77.41		
	5	3.016	0.698	76.86		
	6	3.120	0.683	78.11		
汞(Hg)	1	0.701	0.214	69.47	69.88	4.07
	2	0.725	0.231	68.14		
	3	0.684	0.178	73.98		
	4	0.705	0.226	67.94		
	5	0.716	0.195	72.77		
	6	0.718	0.237	66.99		
砷(As)	1	4.213	0.752	82.15	82.22	2.48
	2	4.046	0.813	79.91		
	3	4.317	0.704	83.69		
	4	4.512	0.672	85.11		
	5	4.129	0.724	82.47		
	6	4.171	0.834	80.00		

河北冠卓检测科技股份有限公司的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离子交换技术处理之后，茶多酚中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，五种金属离子的去除率在 71.26%-81.18%之间，RSD<3.62%。

河北冠卓检测科技股份有限公司的验证结果如下：

0.00	平行样	消除前测定值(mg/kg)	消除后测定值(mg/kg)	金属离子去除率(%)	去除率的平均值(%)	相对标准偏差(RSD)(%)
铅 (Pb)	1	3.248	0.671	79.34	77.63	3.22
	2	3.124	0.587	81.21		
	3	3.229	0.703	78.23		
	4	3.441	0.786	77.16		
	5	3.106	0.790	74.57		
	6	3.125	0.773	75.26		
铬 (Cr)	1	3.107	0.664	78.63	79.62	2.78
	2	3.311	0.772	76.68		
	3	3.305	0.683	79.33		
	4	3.109	0.652	79.03		
	5	3.547	0.594	83.25		
	6	3.124	0.601	80.76		
镉 (Cd)	1	3.181	0.622	80.45	79.91	3.62
	2	3.079	0.573	81.39		
	3	3.904	0.681	82.56		
	4	3.898	0.773	80.17		
	5	3.694	0.715	80.64		
	6	3.035	0.781	74.27		
汞 (Hg)	1	0.733	0.208	71.62	71.26	3.46
	2	0.744	0.223	70.03		
	3	0.712	0.214	69.94		
	4	0.839	0.227	72.94		
	5	0.685	0.219	68.03		
	6	0.739	0.185	74.97		
砷 (As)	1	4.134	0.761	81.59	81.18	2.55
	2	4.028	0.752	81.33		
	3	4.106	0.673	83.61		
	4	3.935	0.668	83.02		
	5	4.103	0.886	78.41		
	6	3.910	0.817	79.10		

北京电子科技职业学院的验证结果如下表所示，由表格数据可得，经过离

子交换技术处理之后，茶多酚中五种金属离子的含量均降至 1mg/kg 以下，五种金属离子的去除率在 68.96%-81.09%之间，RSD<5.31%。

北京电子科技职业学院验证结果如下：

	平行样	消除前测定值(mg/kg)	消除后测定值(mg/kg)	金属离子去除率(%)	去除率的平均值(%)	相对标准偏差(RSD)(%)
铅 (Pb)	1	3.117	0.854	72.60	76.48	3.78
	2	3.034	0.778	74.36		
	3	3.017	0.752	75.07		
	4	3.082	0.679	77.97		
	5	3.126	0.657	78.98		
	6	3.152	0.633	79.92		
铬 (Cr)	1	3.107	0.584	81.20	81.09	2.76
	2	3.228	0.673	79.15		
	3	3.194	0.552	82.72		
	4	3.129	0.693	77.85		
	5	3.105	0.501	83.86		
	6	3.446	0.628	81.78		
镉 (Cd)	1	3.009	0.634	78.93	78.16	3.36
	2	3.101	0.718	76.85		
	3	3.151	0.835	73.50		
	4	3.064	0.589	80.78		
	5	3.072	0.621	79.79		
	6	3.126	0.653	79.11		
汞 (Hg)	1	0.712	0.245	65.59	68.96	5.31
	2	0.703	0.202	71.27		
	3	0.726	0.214	70.52		
	4	0.764	0.196	74.35		
	5	0.713	0.236	66.90		
	6	0.711	0.248	65.12		
砷 (As)	1	4.122	0.981	76.20	77.87	1.68
	2	4.233	0.854	79.83		
	3	4.198	0.956	77.23		
	4	4.036	0.878	78.25		
	5	4.111	0.945	77.01		
	6	4.254	0.907	78.68		

## 6.15 小结

上述结果表明，采用离子交换技术可以消除农产品水溶性提取物中的金属离

子，本实验采用枸杞多糖水溶液提取物和茶多酚水溶液提取物作为样品进行实验，分别测定了消除前后样品中金属离子的含量，根据结果计算该方法对金属离子的去除率的日内的标准偏差在2.4 %~7.1%，日间的相对标准偏差在2.2 %~3.4%，说明该标准方法的消除结果可靠，同时说明方法的精密度和准确度良好。经5家外部单位验证后，五家单位的验证结果与本实验室所得结果基本吻合，说明该方法具有较好的重现性。

综上所述，本标准方法能够满足农产品水溶性提取物中金属离子的去除实验。

## **7.采用国际标准和国外先进标准程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况**

目前农产品水溶液提取物中金属离子去除的方法无国际标准和国外先进标准可参照。本标准在制订过程中对以农产品水溶液提取物为原料的质量、检测和市场进行了充分的调查研究，并广泛征求和采纳了国内相关领域专家的意见和建议，所制定的标准适合我国国情，具有先进性、科学性、实用性和可操作性，

## **8 与现行法律法规和强制性标准的关系**

标准所确定的各项技术指标和内容符合我国现行的有关方针、政策，并与相关法律、法规、标准吻合。

本标准颁布实施后，填补我国农产品水溶液提取物中金属离子去除的方法的空白，更有利于行业应用；与现行的法律、法规及其他国家标准没有矛盾。

## **9 标准作为强制性或推荐性标准的意见**

建议本标准作为推荐性国家标准发布。

## **10 实施标准的建议**

如果本标准被批准并发布，为了贯彻好本标准，使其有效发挥作用，建议在标准发布后，在相关企业和检测机构进行宣传和贯彻，并组织有关部门和人员

进行学习和培训。

## 11 参考文献

- [1] 熊贤兵,关媛媛,张凌.微波消解-火焰原子吸收光谱法测定白芍及其炮制品中 5 种微量元素的含量[J].中南药学,2021,19(01):118-122.
- [2] 赵美.石墨炉原子吸收光谱法测定蔬菜中微量铅的研究[J].化学工程师,2020(12):36-38.
- [3] 袁源,陈海杰,蒲海钦,李根.微波消解-原子荧光光谱法同时测定植物源性食品中的痕量硒和锆[J].分析科学学报,2020,36(06):889-894.
- [4] 李艳华,刘军,李鹏程,陈浩凤,辛涛,于亚辉.高压密闭消解-氢化物发生原子荧光光谱法测定植物样品中的汞[J].当代化工,2020,49(11):2588-2591.
- [5] 廖佳,刘健,吴晓妍,陈巧兰,梁玉英.电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定枸橼酸托法替布中铍、铈残留量[J/OL].今日药学:1-7[2021-02-05].
- [6] 张楠,孙开奇,沙博郁,赵榕,范赛,吴国华.湿法消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定保健食品中 7 种常见矿物质元素[J].食品安全质量检测学报, 2021, 12(02):800-804.
- [7] 李旭倩,赵翠琴,董盼盼,曹润一,张耀广,柴艳兵,刘丽,张影,屈雅莉,李飞,肖淑贞,刘志楠.电感耦合等离子体发射光谱法测定奶粉中微量元素含量的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2021,12(02):839-845.
- [8] 林辉焕,蔡展帆,熊含鸿,梁旭霞.电感耦合等离子体发射光谱法测定酱腌菜中钠含量的不确定度评定[J].食品安全质量检测学报,2020,11(18):6462-6468.
- [9] 颜立毅,郑丽斯.电感耦合等离子体质谱法测定柑橘皮中 18 种元素[J].食品安全质量检测学报,2021,12(03):975-979.
- [10] 孙冬梅.微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定酱卤肉中铬、砷、镉、铊、铅[J].化学分析计量,2021,30(01):63-66.
- [11] 杨丽,李和平,申金艳.电感耦合等离子体质谱法测定水生蔬菜中 15 种元素[J].河南预防医学杂志,2020,31(12):907-909.
- [12] 艾好.农产品重金属检测研究进展[J].食品安全导刊,2020(27):158.
- [13] 韩怀芬, 陈小娟, 褚淑祎, 裘春熙. 交联阳离子淀粉螯合剂用于重金属离子的处理. 水处理技术, 2005, (4): 45-47.
- [14] 史红文,陈安国,夏畅斌,冯镜元.氢氧化钠-膜过滤法处理含镍电镀废液[J].环境污染与防治,2002(02):93-94+97.
- [15] Outridge P. M., Noller B. N. Accumulation of toxic trace elements by freshwater vascular plants. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1991, 121: 1-63.
- [16] 苏春彦, 康春莉, 郭平, 董德明. 天然水中优势菌胞外聚合物及其中主要成分对铅的吸附. 应用化学, 2008, 25(1): 1-4
- [17] 陆继来, 曹蕾, 周海云, 涂勇, 刘伟京. 离子交换法处理含镍电镀废水工艺研究. 工业安全与环保, 2013, (12): 17-19.
- [18] 曾婧. 离子交换法处理含铬废水的研究. 江西化工, 2019, (3): 108-110.
- [19] 全贵婵, 金光宇, 云桂春, 赵璇. 应用弱碱性阴离子交换树脂去除饮用水源中的微量重金属及有机污染物. 给水排水, 2000, 3(26), 9-12.
- [20] 葛健康, 孔毅, 张佰鹏. 灰树花子实体多糖中重金属含量测定和去除方法的研究. 食用菌, 2008 (04): 66-68.
- [21] 莫静,刘雳,陈苓丽,傅杰,吕秀阳.树脂吸附法去除地黄水煎液中重金属砷[J].中国现代应用药学,2014,31(10):1190-1194.

- [22] 吴聪俊,余以刚,刘欣欣,杨倩倩,肖性龙,吴晖.中药提取物中重金属离子的去除方法研究[J].现代食品科技,2011,27(10):1268-1270+1275.