

团 体 标 准

T/CIET XXX—2024

富有机硒饮料

Rich organic selenium beverage

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 要求	2
5 检验规则	3
6 标志、包装、运输和贮存	3
附录 A（规范性） 有机硒检验方法	5
参考文献	8

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由XXX提出。

本文件由中国国际经济技术合作促进会归口。

本文件起草单位：XXX、XXX、XXX。

本文件主要起草人：XXX、XXX、XXX。

富有机硒饮料

1 范围

本文件规定了富有机硒饮料的术语和定义、要求、检验规则、标志、包装、运输和贮存。
本文件适用于富有机硒饮料的生产和检验。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 191 包装储运图示标志
- GB 2760 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准
- GB 2761 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量
- GB 2762 食品安全国家标准 食品中污染物限量
- GB 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量
- GB 4789.1 食品安全国家标准 食品微生物学检验 总则
- GB 4789.2 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定
- GB 4789.3 食品安全国家标准 食品微生物学检验 大肠菌群计数
- GB 4789.15 食品安全国家标准 食品微生物学检验 霉菌和酵母计数
- GB/T 4789.21 食品卫生微生物学检验 冷冻饮品、饮料检验
- GB 5009.13 食品安全国家标准 食品中铜的测定
- GB 5009.14 食品安全国家标准 食品中锌的测定
- GB 5009.36 食品安全国家标准 食品中氰化物的测定
- GB 5009.90 食品安全国家标准 食品中铁的测定
- GB 5009.93 食品安全国家标准 食品中硒的测定
- GB/T 5009.183 植物蛋白饮料中脲酶的定性测定
- GB 7718 食品安全国家标准 预包装食品标签通则
- GB 12695 食品安全国家标准 饮料生产卫生规范
- GB 14880 食品安全国家标准 食品营养强化剂使用标准
- GB 14881 食品安全国家标准 食品生产通用卫生规范
- GB 28050 食品安全国家标准 预包装食品营养标签通则
- GB 29921 食品安全国家标准 预包装食品中致病菌限量
- GB 31621 食品安全国家标准 食品经营过程卫生规范
- JJF 1070 定量包装商品净含量计量检验规则
- DBS42/010 食品安全地方标准 富硒食品中无机硒的测定方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有机硒 organic selenium

硒的有机化合物，主要以三种常见的硒代氨基酸（硒代蛋氨酸、硒代胱氨酸和硒甲基硒代半胱氨酸）组成。

富有机硒饮料 rich organic selenium beverage

用一种或几种食用原料，添加或不添加辅料、食品添加剂、食品营养强化剂，经加工制成定量包装的、供直接饮用或冲调饮用、乙醇含量不超过质量分数为0.5%、有机硒含量符合一定要求的饮品。

[来源：GB 7101—2022, 2.1, 有修改]

4 要求**4.1 原辅料要求**

所用原辅料应符合相应食品标准和有关规定。

4.2 感官要求

应符合表1的规定。

表1 感官要求

项目	要求	检测方法
色泽	具有产品应有的色泽	液体饮料：取约50mL混合均匀的被测样品置于无色透明的容器中，在自然光下观察色泽，鉴别气味，用温开水漱口，品尝滋味，检查其有无外来异物。饮料浓浆按产品标签标示的冲调方法稀释后进行检测。
滋味、气味	具有产品应有的滋味和气味，无异味	固体饮料：取5g左右的被测样品置于洁净的白色瓷盘中，在自然光线下观察其色泽和外观形态；按标签标示的冲调方法制备样品，倒入无色透明的容器中，在自然光下观察色泽，鉴别气味，用温开水漱口，品尝滋味，检查其有无外来异物。
组织形态	具有该产品应有的状态，无正常视力可见外来异物	

4.3 理化指标

应符合表2的规定。

表2 其他理化指标

项目	指标	检验方法
有机硒, $\mu\text{g}/100\text{g}$ (mL)	≥ 30.0 (固体) ; ≥ 15.0 (液体)	附录A
有机硒占总硒的比值, %	≥ 80	附录A、GB 5009.93
锌、铜、铁总和a, mg/L	≤ 20	GB 5009.13、GB 5009.14、GB 5009.90
氰化物(以HCN计) ^b , mg/L	≤ 0.05	GB 5009.36
脲酶试验 ^c	阴性	GB/T 5009.183
注：固体饮料、饮料浓浆按产品标签标示的冲调方法稀释后应符合本文件要求。		
^a 仅适用于金属罐装果蔬汁类及其饮料。		
^b 仅适用于添加了杏仁或杏仁制品的饮料，检测结果换算为以HCN计。		
^c 仅适用于添加了大豆或含大豆蛋白的制品的饮料。		

4.4 污染物限量和真菌毒素限量

4.4.1 污染物限量应符合 GB 2762 的规定。

4.4.2 真菌毒素限量应符合 GB 2761 的规定。

4.5 农药残留限量

农药残留限量应符合GB 2763的规定。

4.6 微生物限量

- 4.6.1 经商业无菌生产的产品，应符合商业无菌的要求，按 GB 4789.26 规定的方法检验。
- 4.6.2 其他产品的致病菌限量应符合 GB 29921 的规定，微生物限量还应符合表 3 的规定。

表3 微生物限量

项目	采样方案 ^a 及限量				检验方法
	n	c	m	M	
菌落总数 ^b ，CFU/g	5	2	10 ² (10 ⁴)	10 ⁴ (5×10 ⁴)	GB 4789.2
大肠菌群 ^c ，CFU/g	5	2	1 (10)	10 (10 ²)	GB 4789.3
霉菌，CFU/g ≤	20 (50)				GB 4789.15
酵母 ^d ，CFU/g ≤	20				GB 4789.15
注：括号中的限值适用于固体饮料。					
^a 样品的采集及处理按 GB 4789.1 和 GB/T 4789.21 执行。					
^b 不适用于添加了需氧和兼性厌氧菌种的活菌（未杀菌）型饮料。					
^c 浓缩产品按括号中的限值执行。					
^d 不适用于固体饮料。					

4.7 食品添加剂和食品营养强化剂

- 4.7.1 食品添加剂的使用应符合 GB 2760 的规定。
- 4.7.2 食品营养强化剂的使用应符合 GB 14880 的规定。

4.8 净含量

应符合《定量包装商品计量监督管理办法》的要求，按JJF 1070规定检验。

4.9 生产加工过程的卫生要求

应符合GB 14881和GB 12695的规定。

5 检验规则

5.1 检验分类

5.1.1 出厂检验

每批产品应经生产企业检验部门按本文件规定的方法检验合格，出具合格证后方可出厂。出厂检验项目应包括感官、总硒、有机硒占总硒的比值、菌落总数、大肠菌群和净含量。

5.1.2 型式检验

型式检验项目为本文件4.2~4.6、4.8中规定的项目。正常生产时，型式检验每年进行一次，发生下列情况之一的应进行型式检验：

- 主要原辅料、关键工艺、设备有较大变化时；
- 更换设备或长期停产后，恢复生产时；
- 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- 国家有关行政管理部门提出进行型式检验要求时；
- 新产品试制鉴定时。

5.2 判定规则

- 5.2.1 检验项目全部符合本文件时，则判定为合格品。
- 5.2.2 微生物指标有任 1 项指标不符合本文件要求时，则判定该批次产品为不合格，不得复检。
- 5.2.3 除微生物以外，其他有不符本文件要求时，可在原批次产品中加倍抽样复检一次，判定以复检结果为准，若复检项目全部符合本文件要求时，判该批次产品为合格；若仍有 1 项或 1 项以上指标不符合本文件要求时，则判定该批次产品为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 标志

- 6.1.1 产品标签应符合 GB 7718 和 GB 28050 的规定。
- 6.1.2 产品标签中应标注总硒和有机硒占比。
- 6.1.3 包装储运图示标志应符合 GB/T 191 规定。

6.2 包装

产品内包装材料应清洁、卫生、无毒、无害、无异味，符合国家食品安全标准和相关规定的要求；内、外包装均应紧密、完整、清洁、牢固、不破裂、不变形。

6.3 运输和贮存

应符合GB 31621的规定。

附录 A (规范性) 有机硒检验方法

A.1 基本原理

有机硒在蛋白酶合适的条件下酶解,以小分子的硒代氨基酸的形式释放出来,再通过液相色谱分离系统进行组分分离后,电感耦合等离子体质谱仪测定,以保留时间和质荷比定性,峰面积外标法定量

A.2 试剂和材料

除另有说明,本试验使用试剂均为分析纯,水为GB/T6682中规定的一级水。

- A.2.1 甲醇(CH₃OH);
- A.2.2 三氟乙酸(C₂HF₃O₂);
- A.2.3 2-(N-吗啉代)乙烷磺酸(C₆H₁₃NO₄S·H₂O, MES);
- A.2.4 氢氧化钠(NaOH);
- A.2.5 盐酸(HCL): 36%;
- A.2.6 三羟甲基氨基甲烷(CH₄N₁₁O₃, TRIS);
- A.2.7 蛋白酶液: CAS 9014-01-1, IUB 3.2.21. 14, 300 U/mL~400 U/mL, 不得含丙三醇稳定剂,于0°C~5°C冰箱储存。
- A.2.8 冰乙酸。
- A.2.9 乙酸溶液(3 mol/L):取86 mL冰乙酸,加入200 mL水,混匀后定容至500 mL。
- A.2.10 流动相溶液:98%三氟乙酸水溶液(0.2%v/v)-2%甲醇:取3.92mL三氟乙酸,加入1000mL一级水,再加入40mL甲醇,最后用一级水定容至2000mL,过0.45 μm有机系滤膜,超声脱气10min。
- A.2.11 氢氧化钠溶液(1mol/L):称取4g氢氧化钠,用水稀释至100mL,混匀。
- A.2.12 氢氧化钠溶液(6mol/L):称取24g氢氧化钠,用水稀释至100mL,混匀。
- A.2.13 盐酸溶液(1mol/L):取8.33mL盐酸,用水稀释至100mL,混匀。
- A.2.14 0.05mol/LMES-TRIS缓冲液:称取19.52g2-(N-吗啉代)乙烷磺酸和12.20g三羟甲基氨基甲烷,用1.7L水溶解,20°C时用6mol/L氢氧化钠溶液调节pH为8.3,加水稀释至2L。
- A.2.15 蛋白酶溶液:用0.05mol/L MES-TRIS缓冲液配置成为50mg/mL的蛋白酶溶液,使用前现配并于0°C~5°C暂存。
- A.2.16 有机系滤膜:0.45 μm;
- A.2.17 氙气或液氙:纯度≥99.99%;
- A.2.18 氦气:纯度≥99.99%。

A.3 标准品

- A.3.1 硒代胱氨酸(SeCys₂, C₆H₁₂N₂O₄Se₂, M=334.09, CAS号:29621-88-3):纯度≥98%,或采用经国家认证并授予标准物质证书的单标准贮备液。
- A.3.2 甲基-硒代半胱氨酸(L-SeMc, C₄H₉NO₂Se, M=182.08, CAS号:26046-90-2):纯度≥98%,或采用经国家认证并授予标准物质证书的单标准贮备液。
- A.3.3 硒代蛋氨酸(SeMet, C₅H₁₁NO₂Se, M=196.11, CAS号:3211-76-5):纯度≥98%,或采用经国家认证并授予标准物质证书的单标准贮备液。
- A.3.4 无机硒标准溶液:100mg/L,采用经国家认证并授予标准物质证书的硒元素标准贮备液

A.4 标准溶液

- A. 4.1 硒代胱氨酸储备液(100mg/L): 称取硒代胱氨酸10.2mg于100mL容量瓶中, 用一级水定容, 摇匀备用, 0℃~4℃避光保存3个月。
- A. 4.2 甲基-硒代半胱氨酸储备液(100mg/L): 称取甲基-硒代半胱氨酸10.2mg于100mL容量瓶中, 用一级水定容, 摇匀备用, 0℃~4℃避光保存3个月。
- A. 4.3 硒代蛋氨酸储备液(100mg/L): 称取硒代蛋氨酸10.2mg于100mL容量瓶中, 用一级水定容, 摇匀备用, 0℃~4℃避光保存3个月。
- A. 4.4 有机硒混合中间液(1mg/L): 分别取3种单标标准溶液各1mL至100mL容量瓶, 用一级水定容, 摇匀备用, 0℃~4℃避光保存1周。
- A. 4.5 无机硒储备液(1mg/L): 取无机硒标准溶液1mL至100mL容量瓶, 用一级水定容, 摇匀备用, 0℃~4℃避光保存1周。
- A. 4.6 硒混合使用液: 分别于6个10mL容量瓶中依次加入有机硒混合中间液: 0.000mL、0.050mL、0.100mL、0.200mL、0.500mL、1.000mL, 然后除零点外, 分别加入无机硒中间液各0.200mL, 最后用0.05mol/LMES-TRTS缓冲液定容至刻度, 摇匀。

表A.1 配制的标准工作溶液梯度

组分	标准系列1	标准系列2	标准系列3	标准系列4	标准系列5	标准系列6
硒代胱氨酸, $\mu\text{g/L}$	0	5	10	20	50	100
甲基-硒代半胱氨酸, $\mu\text{g/L}$	0	5	10	20	50	100
硒代蛋氨酸, $\mu\text{g/L}$	0	5	10	20	50	100

A.5 仪器设备

- A. 5.1 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱仪: 由液相色谱与电感耦合等离子体质谱仪组成, 配碰撞反应池。
- A. 5.2 高速粉碎机。
- A. 5.3 分析天平: 感量为1mg、0.1mg。
- A. 5.4 pH计: 具有温度补偿功能, 精度 ± 0.1 。
- A. 5.5 离心机: 转速不低于8000r/min。
- A. 5.6 涡旋振荡器。
- A. 5.7 振荡水浴锅。

A.6 分析步骤

A.6.1 试样制备

固体饮料经高速粉碎机粉碎均匀, 密封保存备用。液体饮料经摇匀, 密封保存备用。

A.6.2 试样提取

称取固态试样0.2g~1.0g(精确至0.001g)或准确称取液体试样1.0mL~5mL样品于50mL锥形瓶中, 加入20mL 0.05mol/L MES-RTS缓冲液, 加入100 μL 50mg/mL蛋白酶溶液, 用锡纸封口, 混匀, 控制试样温度在60℃ ± 1 ℃, 持续酶解2h, 取出冷却后, 转移至50mL离心管中, 5000r/min离心10min, 取上清液, 过0.45 μm 有机系滤膜, 待测, 同时做空白试验。

A.7 仪器参考条件

A.7.1 液相色谱参考条件

- 色谱柱: C_{18} 柱(250mm \times 4.6mm, 5 μm), 或等效色谱柱;
- 流动相: 98%三氟乙酸水溶液(0.2%v/v)-2%甲醇;
- 柱温: 30℃;
- 进样量: 100 μL ;

- e) 流速：1.0mL/min；
- f) 等度洗脱。

A.7.2 ICP-MS参考条件

- a) 射频功率：1500W~1600W；
- b) 采样深度：8mm；
- c) 等离子体气流量：17L/min；
- d) 辅助气流量：1.2L/min；
- e) 载气流量：0.95L/min；
- f) 氦气流量：3mL/min；
- g) 积分时间：1.0s；
- h) 检测质荷比(m/z)：78；
- i) 双电荷：≤2.0%；
- j) 氧化物：≤3.0%；
- k) 氦气碰撞模式。

A.7.3 标准曲线制作

用调谐液调整仪器的各项性能指标，使仪器灵敏度、氧化物、双电荷、分辨率等各项指标到达仪器的测试要求。待基线稳定后，将有机硒标准系列溶液按质量浓度由低到高分别注入高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪中进行测定，以标准系列溶液中目标化合物的浓度为横坐标，以色谱峰面积为纵坐标，制作标准曲线。

A.7.4 样品的测定

A.7.4.1 定性测定

依次将空白溶液和试样溶液注入高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用仪中，得到色谱图。进行试样测定时，待测样品色谱峰的保留时间、质荷比应与标准物质相一致。

A.7.4.2 定量

采用峰面积外标法定量，根据标准曲线得到试样溶液中各有机硒的溶液浓度。结果计算和表述试样中各有机硒以质量分数X计，单位以毫克每千克(mg/kg)表示，按式(1)计算。

$$X = \frac{(\rho - \rho_0) \times V}{m \times 100} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

- X —— 样品中有机硒含量，单位为毫克每千克(mg/kg或mg/L)；
- ρ —— 样品中有机硒质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
- ρ_0 —— 试样空白液中有机硒质量浓度，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；
- V —— 样品提取体积，单位为毫升(mL)；
- m —— 样品称取质量或移取体积，单位为克(g或mL)；
- 100 —— 换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

A.8 检出限

固体样品以0.5g定容体积至50mL，液体样品以2mL定容体积至50mL计算，方法检出限为0.04mg/kg，定量限为0.12mg/kg。

A.9 精密度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的10%。

参 考 文 献

- [1] 定量包装商品计量监督管理办法（国家市场监督管理总局令（2023）第70号）
-