

中华人民共和国国家标准

GB 1886.356—2022

食品安全国家标准 食品添加剂 丙酸钙

2022-06-30 发布

2022-12-30 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局 发布

前 言

本标准代替 GB 25548—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 丙酸钙》。

本标准与 GB 25548—2010 相比,主要变化如下:

- 范围由“本标准适用于以丙酸和氢氧化钙(或碳酸钙)为原料,经中和、精制、干燥制得的食品添加剂丙酸钙”修改为“本标准适用于以丙酸和氢氧化钙(或碳酸钙或氧化钙)为原料,经中和、精制、干燥制得的食品添加剂丙酸钙”;
- 修改了丙酸钙的外观及主含量指标;
- 修改了丙酸钙含量的试验方法;
- 砷的测定由“砷斑法”修改为采用 GB 5009.76。

食品安全国家标准

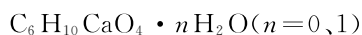
食品添加剂 丙酸钙

1 范围

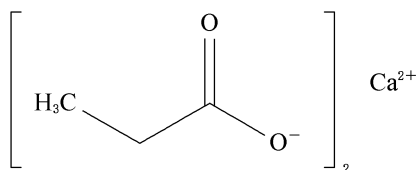
本标准适用于以丙酸和氢氧化钙(或碳酸钙或氧化钙)为原料,经中和、精制、干燥制得的食物添加剂丙酸钙。

2 分子式、结构式和相对分子质量

2.1 分子式



2.2 结构式



2.3 相对分子质量

186.22(无水物)(按 2018 年国际相对原子质量)

3 技术要求

3.1 感官要求

感官要求应符合表 1 的规定。

表 1 感官要求

项 目	要 求	检验方法
外观	白色结晶、颗粒或粉末	取适量试样,置于清洁、干燥的白瓷盘中,在自然光线下目视观察,嗅其气味
气味	无臭或带轻微丙酸味	

3.2 理化指标

理化指标应符合表 2 的规定。

表 2 理化指标

项 目	指 标	检验方法
丙酸钙(以 $C_6H_{10}CaO_4$ 计,以干基计), $w/\%$	\geq 98.0	附录 A 中 A.4
水不溶物, $w/\%$	\leq 0.30	附录 A 中 A.5
游离酸或游离碱试验	通过试验	附录 A 中 A.6
干燥减量, $w/\%$	\leq 9.5	附录 A 中 A.7
砷(As)/(mg/kg)	\leq 3.0	GB 5009.76
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	\leq 10	附录 A 中 A.8
氟化物(以 F 计)/(mg/kg)	\leq 30	附录 A 中 A.9
铁(Fe)/(mg/kg)	\leq 50	附录 A 中 A.10

附录 A 检验方法

A.1 警告

试验方法规定的一些试验过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

A.2 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验方法中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602 和 GB/T 603 之规定制备。

A.3 鉴别试验

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 盐酸溶液:1+3。

A.3.1.2 硫酸溶液:1+9。

A.3.1.3 草酸铵溶液:40 g/L。

A.3.1.4 乙酸溶液:1+20。

A.3.2 分析步骤

A.3.2.1 丙酸鉴别

称取 0.5 g 样品,精确至 0.01 g,置于装有 5 mL 水的 100 mL 烧杯中,搅拌溶解,加 5 mL 硫酸溶液,加热时,应有特殊臭味产生。按照 A.4 的步骤和条件测定丙酸钙的主含量,其典型色谱图应符合附录 B 中图 B.1。

A.3.2.2 钙盐鉴别

称取 0.5 g 样品,精确至 0.01 g,置于装有 5 mL 水的 100 mL 烧杯中,搅拌溶解,加草酸铵溶液,即产生白色沉淀。分离沉淀,加乙酸溶液,沉淀不溶解;再加盐酸溶液,可完全溶解。用盐酸湿润后的铂丝蘸取样品,在无色火焰中呈红色。

A.4 丙酸钙含量测定(高效液相色谱法)

A.4.1 试剂与材料

A.4.1.1 磷酸。

A.4.1.2 磷酸氢二铵。

A.4.1.3 磷酸溶液:1 mol/L。在 50 mL 水中加入 53.5 mL 磷酸混匀后加水定容至 1 000 mL。

A.4.1.4 磷酸氢二铵溶液:1.5 g/L。称取磷酸氢二铵 1.5 g,加水溶解定容至 1 000 mL。

A.4.1.5 丙酸标准品($C_3H_6O_2$):色谱纯,质量分数不小于 99.5%。

A.4.1.6 丙酸标准贮备液:10 mg/mL。精确称取 1 000.0 mg 丙酸标准品于 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,置于 4 °C 冰箱中保存,有效期为 6 个月。

A.4.2 仪器和设备

A.4.2.1 高效液相色谱仪:配有紫外检测器或二极管阵列检测器,整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 16631 中有关规定。

A.4.2.2 天平:感量 0.000 1 g 和 0.01 g。

A.4.2.3 pH 计。

A.4.3 分析步骤

A.4.3.1 样品制备与处理

准确称取约 0.2 g(精确至 0.000 1 g)经过 A.7 干燥减重后的样品放入 500 mL 容量瓶,加入 400 mL 的水,摇匀,用 1 mol/L 磷酸溶液调 pH 为 3.0 左右,用水定容至刻度,配制成样品溶液。

A.4.3.2 色谱操作条件

A.4.3.2.1 色谱柱: C_{18} 柱,4.6 mm×250 mm,5 μ m 或等效色谱柱。

A.4.3.2.2 流动相:1.5 g/L 磷酸氢二铵溶液,用 1 mol/L 磷酸溶液调 pH 为 2.7~3.5(使用时配制),经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤。

A.4.3.2.3 流速:1.0 mL/min。

A.4.3.2.4 柱温:25 °C。

A.4.3.2.5 进样量:20 μ L。

A.4.3.2.6 波长:214 nm。

A.4.3.2.7 色谱柱清洗参考条件:实验结束后,用 10% 甲醇清洗 1 h,再用 100% 甲醇清洗 1 h。

A.4.3.3 标准曲线绘制

分别准确吸取丙酸标准储备液 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水定容至刻度,其浓度分别为 100 μ g/mL、200 μ g/mL、300 μ g/mL、400 μ g/mL、500 μ g/mL。经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤,浓度由低到高进样,以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

A.4.3.4 样品的测定

取样品溶液(A.4.3.1)经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤进样,丙酸响应值应在标准曲线线性范围内,超出浓度线性范围则应稀释后再进样分析。

A.4.4 结果计算

试样中丙酸钙的质量分数(以干基计) w_1 按式(A.1)计算。

$$w_1 = \frac{c \times 500 \times 10^{-6} \times M_1}{m \times M_2 \times 2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

c ——由标准曲线得出的样品溶液中的丙酸浓度,单位为微克每毫升(μ g/mL);

500 ——配制样品溶液定容的体积,单位为毫升(mL);

10^{-6} ——换算系数;

M_1 ——丙酸钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(C_6H_{10}CaO_4) = 186.22$];

m ——称量试样的质量,单位为克(g);

M_2 ——丙酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)=74.08$];

2 ——换算系数。

计算结果保留三位有效数字。取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值应不大于0.5%。

A.5 水不溶物含量的测定

A.5.1 仪器和设备

玻璃滤坩:滤板孔径 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

A.5.2 分析步骤

称取 10.0 g 样品,精确至 0.01 g,加 100 mL 水,搅拌溶解后放置 1 h,用已质量恒定的玻璃滤坩过滤,用 30 mL 水洗涤滤渣,于 $180\ \text{℃}\pm 2\ \text{℃}$ 干燥 4 h,冷却后称量。

A.5.3 结果计算

水不溶物的质量分数 w_2 按式(A.2)计算。

$$w_2 = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

m_1 ——滤渣的质量,单位为克(g);

m_2 ——称取样品的质量,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.02%。

A.6 游离酸或游离碱试验

A.6.1 试剂和材料

A.6.1.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\ \text{mol/L}$ 。

A.6.1.2 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.1\ \text{mol/L}$ 。

A.6.1.3 酚酞指示液:10 g/L。

A.6.2 分析步骤

称取 2.0 g 样品,精确至 0.01 g,溶于 20 mL 无二氧化碳水,加 2 滴酚酞指示液,若溶液呈红色,加 $0.3\ \text{mL}\pm 0.02\ \text{mL}$ 盐酸标准滴定溶液,溶液应呈无色;若溶液呈无色,加 $0.6\ \text{mL}\pm 0.02\ \text{mL}$ 氢氧化钠标准滴定溶液,溶液应呈粉红色。

A.7 干燥减量的测定

A.7.1 分析步骤

称取约 1 g 样品,精确至 0.000 2 g,置于预先在 $120\ \text{℃}\pm 2\ \text{℃}$ 干燥至质量恒定的称量瓶中,平摊样品于称量瓶底部,高度不超过 5 mm。在 $120\ \text{℃}\pm 2\ \text{℃}$ 的恒温干燥箱中干燥 2 h,置于干燥器中冷却 30 min 称量。

A.7.2 结果计算

干燥减量的质量分数 w_3 按式(A.3)计算。

$$w_3 = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

m ——干燥前样品的质量，单位为克(g)；

m_1 ——干燥后样品的质量，单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

A.8 重金属的测定

A.8.1 试剂和材料

A.8.1.1 乙酸溶液：1+19。

A.8.1.2 硫化钠溶液：称取 5 g 硫化钠，用 10 mL 水和 30 mL 甘油的混合溶液溶解，如有必要可适当加热使样品完全溶解，冷却至室温后，将一半体积的该溶液通入硫化氢使之饱和，然后将剩下的一半加入混合。在遮光下充满小瓶，加盖密闭保存。配制后 3 个月内有效。

A.8.2 分析步骤

称取 2.0 g 实验室样品，精确至 0.01 g，置于 50 mL 比色管中，加 40 mL 水溶解，加 2 mL 乙酸溶液，加水至 50 mL，加 2 滴硫化钠溶液，于暗处放置 5 min。所呈颜色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的配制：取 2 mL ± 0.02 mL 铅(Pb)标准溶液(0.01 mg/mL)，与样品同时同样处理。

A.9 氟化物的测定

A.9.1 试剂和材料

A.9.1.1 高氯酸。

A.9.1.2 丙酮。

A.9.1.3 高氯酸溶液：1+100。

A.9.1.4 氢氧化钠溶液：40 g/L。

A.9.1.5 氢氧化钠溶液：4 g/L。

A.9.1.6 乙酸溶液：1+16。

A.9.1.7 硝酸银溶液：17 g/L。

A.9.1.8 酚酞指示液：10 g/L。

A.9.1.9 茜素氨羧络合液：称取 0.04 g 茜素氨羧络合剂，加少许氢氧化钠溶液(A.9.1.5)溶解，以高氯酸溶液中和至橙红色(但不能生成乳浊)，用水稀释至 200 mL。

A.9.1.10 高氯酸镧溶液：称取 0.04 g 氧化镧，加 0.25 mL 高氯酸，温热溶解，用水稀释至 50 mL。

A.9.1.11 乙酸-乙酸钠缓冲溶液：称取 11.0 g 无水乙酸钠，加 30 mL 冰乙酸、170 mL 水，摇至溶解。

A.9.1.12 复合试剂：量取 60.0 mL 茜素氨羧络合液及 6.0 mL 高氯酸镧溶液、20.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液，用水稀释至 200 mL。

A.9.1.13 氟化物(F)标准溶液：0.01 mg/mL。

A.9.2 分析步骤

称取 5.0 g 样品,精确至 0.01 g,置于 125 mL 带支管蒸馏瓶中,加入几粒玻璃珠,慢慢加入 10 mL 高氯酸溶液、10 mL 水、3 滴~5 滴硝酸银溶液,蒸馏瓶装一双孔橡皮塞,一孔插入 200 °C 温度计一支,温度计水银球应插入试验溶液中,另一孔装一分液漏斗,下接一毛细管,毛细管插入液面。支管接冷凝器,冷凝器出口端接一玻璃弯管,玻璃弯管另一头插入盛有水 10 mL、氢氧化钠(A.9.1.4)数滴和酚酞指示液 1 滴的 100 mL 容量瓶中并使管口置于液面下。加热蒸馏,用分液漏斗滴加水控制,保持试液温度在 135 °C~140 °C 之间,当馏出液约为 80 mL 时停止蒸馏。馏出液用氢氧化钠溶液(A.9.1.4)中和至浅红色,然后用乙酸溶液中和至无色,用水稀释至刻度,摇匀。量取 10 mL 置于 50 mL 比色管中,加 5 mL 复合试剂、6 mL 丙酮,加水至 50 mL,摇匀,室温放置 25 min。与标准比色溶液比较,所呈蓝紫色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的配制:取 1.5 mL \pm 0.02 mL 氟化物(F)标准溶液,与样品同时同样处理。

A.10 铁的测定

A.10.1 试剂和材料

A.10.1.1 盐酸。

A.10.1.2 过硫酸铵。

A.10.1.3 硫氰酸铵溶液:250 g/L。

A.10.1.4 铁(Fe)标准溶液:0.01 mg/mL。

A.10.2 分析步骤

称取 0.5 g 样品,精确至 0.01 g,溶于 40 mL 水中,加 2 mL 盐酸、40 mg 过硫酸铵和 5 mL 硫氰酸铵溶液,摇匀,此为试样溶液。

标准比色溶液的配制:取 2.5 mL \pm 0.02 mL 铁(Fe)标准溶液,加水至 40 mL,与样品同时同样处理。

试样溶液所呈红色不得深于标准比色溶液,即为通过试验。

附录 B
丙酸鉴别的典型色谱图

丙酸鉴别的典型色谱图见图 B.1。

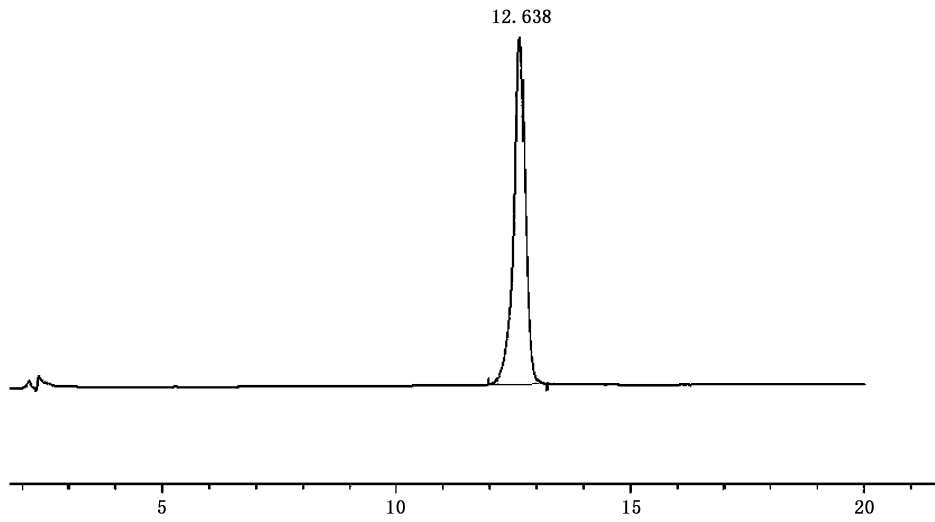


图 B.1 丙酸鉴别的典型色谱图