

中华人民共和国国家标准

GB 15571—2010

食品安全国家标准
食品添加剂 葡萄糖酸钙

2010-12-21 发布

2011-02-21 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

本标准代替 GB 15571—1995《食品添加剂 葡萄糖酸钙》。

本标准与 GB 15571—1995 相比，主要变化如下：

- 取消了三氯化铁鉴别反应；
- 增加了红外吸收光谱鉴别；
- 取消了砷含量试验方法的第二法；
- 取消了重金属含量试验方法的第一法。
- 修改了干燥减量试验方法；
- 修改了还原物质的试验方法；
- 修订了氯化物测定的试验方法；
- 修订了硫酸盐测定的试验方法。

本标准的附录 A 和附录 B 为规范性附录。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 15571—1995。

食品安全国家标准

食品添加剂 葡萄糖酸钙

1 范围

本标准适用于以淀粉为起始原料，经发酵法制得的葡萄糖与钙源反应制得食品添加剂葡萄糖酸钙。

2 规范性引用文件

本标准中引用的文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

3 化学名称、分子式、结构式和相对分子质量

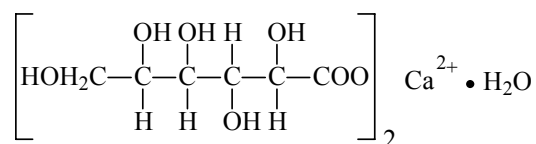
3.1 化学名称

D-葡萄糖酸钙盐一水合物

3.2 分子式

$C_{12}H_{22}CaO_{14} \cdot H_2O$

3.3 结构式



3.4 相对分子质量

448.39（按 2007 年国际相对原子质量）

4 技术要求

4.1 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
色泽	白色	取适量样品置于清洁、干燥的白瓷盘中，在自然光线下，观察其色泽和组织状态。
气味	无臭	
组织状态	结晶粉末或颗粒状粉末	

4.2 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
葡萄糖酸钙（以 $C_{12}H_{22}CaO_{14} \cdot H_2O$ 计，以干基计），w/%	99.0~102.0	附录A中A.4
pH（50.0g/L溶液）	6.0~8.0	GB/T 9724
氯化物（以Cl计），w/%	≤ 0.05	附录A中A.5
硫酸盐（以 SO_4 计），w/%	≤ 0.05	附录A中A.6
还原糖（以 $C_6H_{12}O_6$ 计），w/%	≤ 1.0	附录A中A.7
干燥减量，w/%	≤ 2.0	附录A中A.8
重金属（以Pb计）/（mg/kg）	≤ 10	附录A中A.9
砷（As）/（mg/kg）	≤ 2	附录A中A.10

附 录 A
(规范性附录)
检验方法

A.1 安全提示

本标准试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，按相关规定操作，使用时需小心谨慎。若溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。在使用挥发性酸时，要在通风橱中进行。

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/T6682—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、GB/T 603 之规定制备。

A.3 鉴别

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 冰乙酸。

A.3.1.2 苯肼：临用时蒸馏。

A.3.2 鉴别试验

A.3.2.1 钙盐鉴别

A.3.2.1.1 方法原理

钙盐与草酸铵试液反应，生成白色沉淀，沉淀在乙酸中不溶解，但可溶解于稀盐酸。

A.3.2.1.2 分析步骤

取约 1.0 g 实验室样品，精确至 0.01 g，加 40 mL 水溶解，必要时加热使溶解，取此溶液按《中华人民共和国药典》2005 年版二部附录 III 一般鉴别试验钙盐项下 (2)，应显钙盐的鉴别反应。

A.3.2.2 葡萄糖的鉴别

A.3.2.2.1 方法原理

样品在乙酸介质中，与苯肼共热，生成黄色葡萄糖酰苯肼结晶。

A.3.2.2.2 分析步骤

取约 0.5 g 实验室样品，精确至 0.01 g，置 10 mL 试管中，加 5 mL 水，溶解（必要时加热），加 0.7 mL 冰乙酸和 1 mL 苯肼，在水浴上加热 30min，放至室温，用玻璃棒摩擦试管内壁，则析出黄色的结晶。

A.3.2.3 红外光吸收图谱鉴别

采用溴化钾压片法测定，实验室样品的红外光吸收图谱应与对照的图谱《药品红外光谱

集》465图)一致,对照图谱见附录B。

A.4 葡萄糖酸钙的测定

A.4.1 方法提要

以钙紫红素为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定液滴定样品水溶液,根据乙二胺四乙酸二钠标准滴定液的用量,计算以 $C_{12}H_{22}CaO_{14}\cdot H_2O$ 计的葡萄糖酸钙的含量。

A.4.2 试剂与材料

A.4.2.1 钙紫红素指示剂。

A.4.2.2 氢氧化钠溶液: 40g/L。

A.4.2.3 乙二胺四乙酸二钠标准滴定液: $c(EDTA)=0.05\text{mol/L}$ 。

A.4.3 分析步骤

取约 0.5g 实验室样品,精确至 0.000 1g,加 100 mL 水,使溶解(必要时加热),放至室温,加 15mL 氢氧化钠溶液,0.1g 钙紫红素指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至溶液由紫色转变为纯蓝色,并将滴定结果用空白试验校正,每 1mL 的乙二胺四乙酸二钠标准滴定液相当于 22.42mg 的 $C_{12}H_{22}CaO_{14}\cdot H_2O$ 。

A.4.4 结果计算

葡萄糖酸钙(以 $C_{12}H_{22}CaO_{14}\cdot H_2O$ 计)的质量分数 w_1 ,数值以%表示,按公式(A.1)计算:

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times M}{m_1 \times (1 - w_3) \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

V ——实验室样品消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_1 ——实验室样品质量的数值,单位为克(g);

w_3 ——按A.8下测定的供试品干燥减量质量分数,数值以%表示;

M —— $C_{12}H_{22}CaO_{14}\cdot H_2O$ 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=448.39$)。

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

A.5 氯化物的测定

A.5.1 试剂和材料

A.5.1.1 硝酸溶液: 25→100。

A.5.1.2 硝酸银溶液: 17g/L。

A.5.1.3 氯化钠标准溶液: 每毫升含0.01mg 的Cl。

A.5.2 分析步骤

称取 $1.0\text{g}\pm 0.01\text{g}$ 实验室样品,置 100mL 容量瓶中,加 80mL 水使溶解,再用水稀释至刻度,摇匀,即为实验室样品溶液。分别吸取 10.0 mL 实验室样品溶液与 $5\text{mL}\pm 0.05\text{mL}$ 氯化

钠标准溶液，按 GB/T 9729 测定。

A. 6 硫酸盐的测定

A. 6.1 试剂和材料

A. 6.1.1 盐酸：20→100。

A. 6.1.2 硫酸钾乙醇溶液：0.2g/L。

A. 6.1.3 氯化钡溶液：250g/L。

A. 6.1.4 硫酸盐标准溶液：每毫升含0.1mg 的SO₄。

A. 6.2 分析步骤

称取0.5g±0.01g 实验室样品，加水微热溶解成约20mL，用此溶液，同时另取2.5mL±0.05mL硫酸盐标准溶液按 GB/T 9728测定。

A. 7 还原物质的测定

A. 7.1 方法原理

还原糖将二价铜离子还原成氧化亚铜，剩余的二价铜离子在酸性条件下与碘离子反应生成定量的碘，以硫代硫酸钠标准溶液滴定生成的碘，从而计算出样品中还原糖的含量。

A. 7.2 试剂和材料

A. 7.2.1 碱性柠檬酸铜溶液的配制：

溶液A：称取173 g柠檬酸钠（枸橼酸钠）和100g无水碳酸钠，加温水使溶解成700mL（若溶液显浑浊过滤使澄清）。

溶液B：称取17.3 g硫酸铜结晶，加水使溶解成100mL。

临用前取100 mL溶液B，在不断振摇下，缓缓加入700mL溶液A，冷却后，加水定容至1000mL。

A. 7.2.2 碘标准液： $c(1/2I_2)=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A. 7.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液：0.1mol/L。

A. 7.2.4 淀粉指示液：10g/L。

A. 7.2.5 乙酸溶液：1+27。

A. 7.2.6 盐酸溶液：3mol/L。

A. 7.3 分析步骤

称取约1.0g 实验室样品，精确至0.001g，置250mL碘瓶中，加20mL水（必要时加热）使溶解，冷却至室温，精确加入25.0 mL碱性柠檬酸铜溶液，瓶口用小表面皿盖住，准确煮沸5 min后，迅速冷却至室温，加25.0 mL乙酸溶液，摇匀，精确加入10.0 mL碘标准液，密塞，摇匀，放置10 min，加入10.0mL盐酸溶液，再加3.0mL淀粉指示液，立即用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液显亮蓝色，并将滴定结果用空白试验校正。每毫升硫代硫酸钠标准溶液（0.1mol/L）相当于2.7mg葡萄糖。

A. 7.4 结果计算

还原糖(以C₆H₁₂O₆计) 的质量分数 w_2 ，数值以%表示，按公式(A.2)计算

$$w_2 = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times M}{m_2 \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

- V_0 ——空白试验所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
 V_1 ——滴定试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
 c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
 m_2 ——实验室样品质量的数值,单位为克(g);
 M ——还原糖($3/20C_6H_{12}O_6$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=27$)。

A.8 干燥减量的测定

A.8.1 仪器和设备

恒温干燥箱。

A.8.2 分析步骤

称取约1.0g 实验室样品细粉,精确至0.000 1g,置于已经在 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的称量瓶中,精密称定,再置 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温干燥箱内干燥至恒重,从减失的质量和称样量计算样品的干燥减量。

A.8.3 结果计算

葡萄糖酸钙干燥减量的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按公式(A.3)计算

$$w_3 = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

- m_0 ——称量瓶的质量的数值,单位为克(g);
 m_3 ——称量瓶和干燥前实验室样品质量的数值,单位为克(g);
 m_4 ——称量瓶和干燥后实验室样品质量的数值,单位为克(g)。

A.9 重金属的测定

A.9.1 试剂和材料

- A.9.1.1 硝酸。
A.9.1.2 甘油。
A.9.1.3 乙酸铵。
A.9.1.4 硝酸铅。
A.9.1.5 硫代乙酰胺。
A.9.1.6 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ 。
A.9.1.7 氨水溶液: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ mol/L}$ 。
A.9.1.8 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$ 。
A.9.1.9 盐酸溶液: $c(\text{HCl}) = 7 \text{ mol/L}$ 。

A. 9. 1. 10 乙酸盐缓冲液 (pH3.5): 称取25 g乙酸铵, 精确至0.01 g, 加25 mL水溶解后, 加7 mol/L盐酸溶液38 mL, 用2 mol/L盐酸溶液或5 mol/L氨水溶液准确调节pH至3.5 (pH计), 用水稀释至100 mL。

A. 9. 1. 11 硫代乙酰胺试液: 称取4 g硫代乙酰胺, 精确至0.01 g, 加水使溶解成100 mL, 置冰箱中保存。临用前取5.0 mL混合液 (由15 mL 1 mol/L氢氧化钠溶液、5.0 mL水及20 mL甘油组成), 加上述1.0 mL硫代乙酰胺溶液, 置水浴上加热20s, 冷却, 立即使用。

A. 9. 1. 12 铅标准溶液: 称取0.160 g硝酸铅, 精确至0.000 2g,置于1000 mL容量瓶中, 加硝酸5 mL与50 mL水溶解后, 用水稀释至刻度, 摇匀, 作为贮备液。临用前, 移取10 mL±0.02mL贮备液, 置于100 mL容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀, 即得 (每1mL相当于10 μg的Pb)。配制与贮存用的玻璃仪器均不得含铅。

A. 9. 2 分析步骤

按《中华人民共和国药典》2005年版二部附录 VIII H 重金属检查法第一法进行。具体方法如下:

取25 mL纳氏比色管两支, 甲管中加入1 mL±0.01mL (含铅10.0μg) 铅 (Pb) 标准溶液与2 mL乙酸盐缓冲液后, 加水稀释成25 mL, 另称取1 g实验室样品, 精确至0.01 g, 置于纳氏比色管乙管中, 加20 mL水, 微热溶解后, 放冷, 加2 mL乙酸盐缓冲液 (pH3.5), 用水稀释成25 mL, 若该溶液带颜色, 可在甲管中滴加少量的稀焦糖溶液或其他无干扰的有色溶液, 使之与乙管一致; 再在甲乙两管中分别加硫代乙酰胺试液各2 mL, 摇匀, 放置2min, 同置白纸上, 自上向下透视, 乙管中显出的颜色与甲管比较, 不得更深。

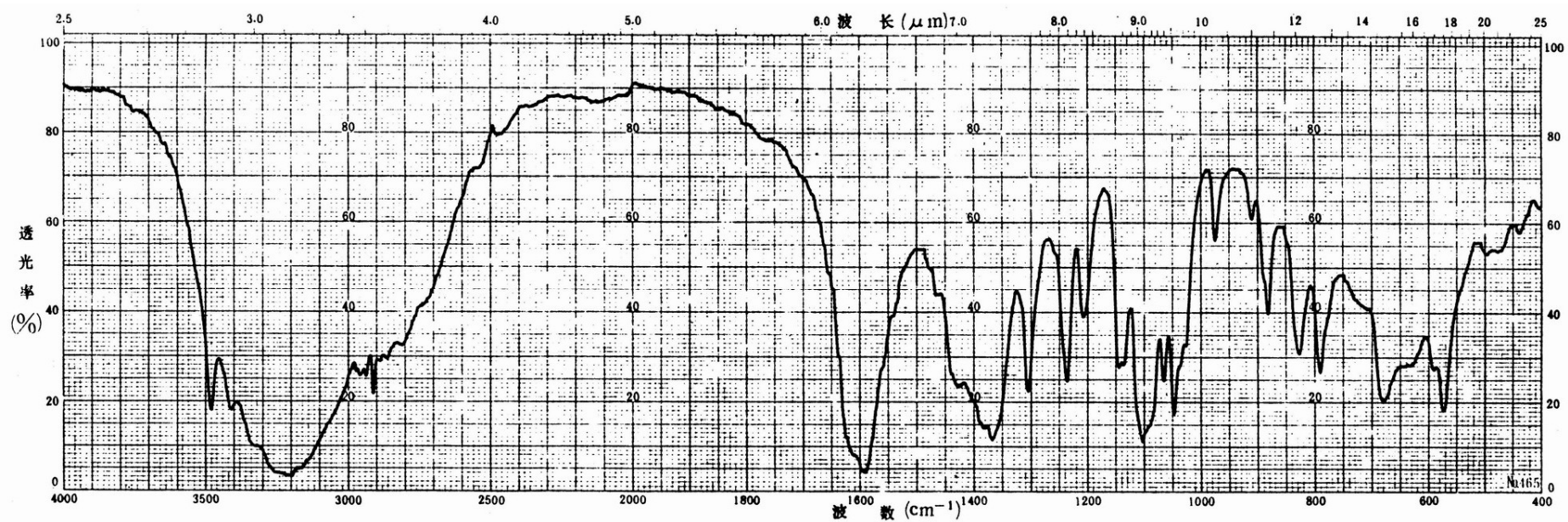
A. 10 砷的测定 (砷斑法)

称取1g±0.01g实验室样品, 加盐酸试剂5mL, 再加水至30 mL溶解后, 按GB/T 5009.76砷斑法测定, 量取2mL±0.02mL砷标准溶液 (含砷2.0 μg), 制备砷限量标准。

附录 B

(规范性附录)

葡萄糖酸钙红外光吸收谱



光谱号 465

注：引自《药品红外光谱集》第一卷（1995），中华人民共和国卫生部药典委员会编

图 B.1 葡萄糖酸钙红外光吸收谱