



中华人民共和国国家标准

GB 29931—2013

食品安全国家标准

食品添加剂 羟丙基二淀粉磷酸酯

2013-11-29 发布

2014-06-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会 发布

食品安全国家标准

食品添加剂 羟丙基二淀粉磷酸酯

1 范围

本标准适用于以食用淀粉或由生产食用淀粉的原料得到的淀粉乳为原料与磷酸化试剂和醚化剂反应制得的食品添加剂羟丙基二淀粉磷酸酯，以及结合酶处理、酸处理、碱处理、漂白处理和预糊化处理中一种或多种方法加工后的食品添加剂羟丙基二淀粉磷酸酯。

2 技术要求

2.1 原辅料

2.1.1 原料

食用淀粉应符合相关产品的国家标准或行业标准。

2.1.2 辅料

2.1.2.1 应符合相关产品的国家标准或行业标准或相关规定的要求。

2.1.2.2 磷酸化试剂种类与用量：三氯氧磷或三偏磷酸钠，用量不超过淀粉干基质量分数的0.1%。

2.1.2.3 醚化剂种类与用量：环氧丙烷，不超过淀粉干基质量分数的10%。

2.2 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
色泽	白色、类白色或淡黄色	取试样50 g置于洁净的白色盘中，在自然光线下，观察其色泽、状态，嗅其气味
状态	呈颗粒状、片状或粉末状，无可见杂质	
气味	具有产品固有的气味，无异味	

2.3 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
干燥减量, w/%	谷类淀粉为原料	≤ 15.0	GB/T 12087
	其他单体淀粉为原料	≤ 18.0	
	马铃薯淀粉为原料	≤ 21.0	
总砷 (以 As 计) /(mg/kg)		≤ 0.5	GB/T 5009.11
铅 (Pb) /(mg/kg)		≤ 1.0	GB 5009.12
二氧化硫残留/(mg/kg)		≤ 30	GB/T 22427.13
残留磷酸盐 (以 P 计) /%	马铃薯或小麦淀粉为原料	≤ 0.14	GB/T 22427.11
	其他原料	≤ 0.04	
羟丙基/(g/100g)		≤ 7.0	附录 A 中 A.4
氯丙醇/(mg/kg)		≤ 1.0	附录 A 中 A.5

附录 A

检验方法

A.1 安全提示

本标准的检验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作时应小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

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；所用溶液在未指明溶剂时，均指水溶液。

A.3 鉴别试验

A.3.1 显微镜检测

未经糊化处理保持颗粒结构的羟丙基二淀粉磷酸酯，可直接通过显微镜观察鉴定淀粉颗粒形状，大小和特征。在显微镜的偏振光下，可以观察到典型的偏光十字。

A.3.2 碘染色

将1 g的试样加入20 mL的水中配成悬浮液，滴入几滴碘液，颜色范围应为深蓝色到棕红色。

A.3.3 铜还原

A.3.3.1 碱性酒石酸铜试液的配制

A.3.3.1.1 溶液A：取硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 34.66 g，应无风化或吸潮现象，加水溶解定容到500 mL。将此溶液保存在小型密封的容器中。

A.3.3.1.2 溶液B：取酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 173 g与氢氧化钠50 g，加水溶解定容到500 mL。将此溶液保存在小型耐碱腐蚀的容器中。

A.3.3.1.3 溶液A和溶液B等体积混合，即得碱性酒石酸铜试液。

A.3.3.2 分析步骤

称取试样2.5 g，置于一烧瓶中，加入0.82 mol/L的盐酸溶液10 mL和水70 mL，混合均匀，沸水浴回流3 h，冷却。取0.5 mL冷却溶液，加入5 mL热碱性酒石酸铜试液，产生大量红色沉淀物。

A.4 羟丙基的测定

A.4.1 方法原理

羟丙基二淀粉磷酸酯在硫酸中生成丙二醇，丙二醇再进一步脱水生成丙醛和丙烯醇，这两种脱水产物在硫酸介质中可与茚三酮生成紫色络合物。用分光光度计在590 nm处测其吸光度，浓度范围5 mg~50 mg，符合朗伯-比尔定律。

A. 4.2 试剂和材料

A. 4.2.1 硫酸。

A. 4.2.2 茛三酮。

A. 4.2.3 亚硫酸氢钠。

A. 4.2.4 茛三酮溶液：将茛三酮溶于 5% 亚硫酸氢钠溶液中，配制成 3% 的茛三酮溶液。

A. 4.2.5 硫酸溶液： $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)=1.0 \text{ mol/L}$ 。

A. 4.2.6 1,2-丙二醇。

A. 4.2.7 淀粉：具有相同植物来源的未变性淀粉。

A. 4.3 仪器和设备

分光光度计。

A. 4.4 分析步骤

A. 4.4.1 标准溶液的配制

制备 1.00 mg/mL 的 1,2-丙二醇标准溶液，分别吸取 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 此标准溶液于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，得到浓度分别为 10 μg/mL、20 μg/mL、30 μg/mL、40 μg/mL 和 50 μg/mL 的标准溶液。

A. 4.4.2 试样溶液的配制

称取 50 mg~100 mg 试样，精确至 0.1 mg，置于 100 mL 容量瓶中，加入硫酸溶液 25 mL。于沸水浴中加热至试样溶解，冷却后用水稀释至 100 mL。必要时可进一步稀释，以保证每 100 mL 中所含的羟丙基不超过 4 mg，然后按相同比例稀释空白淀粉。

A. 4.4.3 测定

取 5 种标准溶液各 1 mL，分别移入 25 mL 具塞刻度试管内，将试管置于冷水中，分别滴加硫酸 8 mL，混匀后将试管置于沸水浴内准确加热 3 min，立即将试管移入冷水浴降温。沿试管壁小心加入茛三酮溶液 0.6 mL，立即摇匀，于 25 °C 水浴中保持 100 min。用硫酸调整各试管内的体积至 25 mL，倒转试管数次以混匀（不得摇动）。立即将部分溶液移入分光光度计 1 cm 比色池内，静置 5 min 后，在 590 nm 处测定吸光值，绘制标准曲线。

吸取试样溶液 1 mL，移入 25 mL 具塞刻度试管内，按照标准溶液的测定过程进行后续操作，以淀粉空白液作为参比，测定的吸光值。

A. 4.5 结果计算

羟丙基的质量分数 w_0 ，按公式 (A.1) 计算：

$$w_0 = \frac{c \times 0.7763 \times f}{m \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

c ——从标准曲线中读取的样品溶液中丙二醇含量，单位为微克每毫升 (μg/mL)；

0.7763——丙二醇含量转化为羟丙基含量的转化系数；

f ——试样稀释后的最终体积，单位为毫升 (mL)；

m ——试样质量，单位为毫克 (mg)；

1000——换算因子。

A.5 氯丙醇的测定

A.5.1 试剂和材料

A.5.1.1 无水乙醚。

A.5.1.2 氯丙醇：含 75% 1-氯-2-丙醇和 25% 2-氯-1-丙醇。

A.5.1.3 硅土：250 μm~150 μm。

A.5.1.4 硫酸。

A.5.1.5 氢氧化钠。

A.5.1.6 无水硫酸钠。

A.5.1.7 硫酸溶液： $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$ 。量取 60 mL 硫酸，缓缓注入 1000 mL 水中，冷却，摇匀。

A.5.1.8 氢氧化钠溶液：25%。称取 25 g 氢氧化钠，溶解在 75 mL 水中。

A.5.1.9 蜡质玉米淀粉：未经变性处理的蜡质玉米淀粉。

A.5.2 仪器和设备

A.5.2.1 气相色谱仪：推荐使用配有火焰离子化检测器的双柱色谱仪。

A.5.2.2 耐压瓶：200 mL 的压力瓶，配有氯丁橡胶垫、玻璃塞子。

A.5.3 色谱柱及典型色谱操作条件

A.5.3.1 色谱柱：毛细管柱，30m×0.32mm（内径），充填物为聚乙二醇 20M（PEG20M）。

A.5.3.2 柱箱温度：程序升温，50℃保温 5min，以 10℃/min 的速率升至 220℃，保温 2min。

A.5.3.3 进样口温度：250℃。

A.5.3.4 检测器温度：250℃。

A.5.3.5 燃烧气为氢气（47mL/min），助燃气为空气（400mL/min），补偿气为氮气（30mL/min）。

A.5.3.6 载气为氮气（25mL/min），分流比 2:1。

也可选择具有等同分离效果的色谱柱及相应的色谱条件。

A.5.4 分析步骤

A.5.4.1 氯丙醇标准溶液的制备

采用 10 μL 的注射器取 5 μL 氯丙醇。精确称取注射器质量并将样品注入含有部分水的 500mL 容量瓶，重新称量注射器质量，并记录两者之差即为加入的氯丙醇质量，加水稀释至刻度并混合均匀。该溶液中大约含氯丙醇 12.5 μg/mL。该溶液需现配现用。

A.5.4.2 试样制备

称取 10g 试样，精确至 0.001g，置入耐压瓶中，加入 25 mL 硫酸溶液，夹住瓶顶部，并使样品旋转直至其完全分散。将瓶子放入沸水浴中加热 10min，然后旋动瓶子使其内容物充分混合，并在沸水浴中继续加热 15min，在空气中冷却至室温，然后用氢氧化钠溶液将其中和至 pH=7，加入 7g 无水硫酸钠并用磁力搅拌器搅拌 5min~10min，直至硫酸钠完全溶解，再使用脱脂棉过滤，用少量的水洗涤耐压瓶。将溶液转移至配有聚四氟乙烯的 500mL 分液器中，分别用 50mL 无水乙醚萃取 5 次，每次萃取至少保持 5min 以使相分离。将所有乙醚萃取物转移至带有刻度烧瓶中，置于 50℃~55℃ 的水浴中，浓缩至 4mL。

注：样品的乙醚萃取物可能含有外来的残留杂质干扰色谱图的解析。这些残留杂质可能是水解过程中引起的降解产物。由此引起的问题可用下列纯化处理来解决：将乙醚萃取物浓缩至约 8 mL 来替代上述的 4 mL。将在 130℃ 下加热

16 h 的 10 g 硅土，充入一个相应尺寸的色谱柱中并轻轻敲击，并在柱子顶部加入 1 g 无水硫酸钠，用 25 mL 无水乙醚润湿柱子后，用少量乙醚辅助将浓缩的萃取液定量通过柱子。分别用 25 mL 无水乙醚洗提 3 次，收集洗提液转移至浓缩器中浓缩至 4 mL。

将萃取物冷却至室温，用少量无水乙醚辅助定量转移至 5.0 mL 容量瓶中，用无水乙醚稀释至所需体积并混合均匀。

A. 5. 4. 3 对照样溶液的制备

5 个耐压瓶中分别装入 10 g 蜡质玉米淀粉，精确至 0.001 g，瓶中加入 25 mL 硫酸溶液。然后加入 0.0 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.4 mL、1.0 mL 氯丙醇标准溶液，使其浓度按淀粉计分别为 0 mg/kg、0.1 mg/kg、0.2 mg/kg、0.4 mg/kg 和 1.0 mg/kg。根据氯丙醇标准溶液中氯丙醇的质量计算瓶中氯丙醇的确切浓度。夹紧瓶顶部，使瓶中试样旋动直至完全分散。然后从 A.5.4.2 “将瓶子放入沸水浴中……” 开始操作。

A. 5. 4. 4 测定

注入 1.0 μL 对照样溶液，每次进样之间应有充足的时间以保证氯丙醇两个异构体相应的信号峰记录完全，且清洗色谱柱。参照各自的对照样记录并加和两个氯丙醇异构体的信号峰面积。采用同样的操作条件，注入 1.0 μL 样品的浓缩萃取物，记录并加和样品的信号峰面积。

以每个对照样信号峰面积对所用氯丙醇异构体实际质量换算得到氯丙醇浓度 (mg/kg) 作图得到校正曲线，利用样品中对应于 1-氯-2-丙醇和 2-氯-1-丙醇的峰面积之和确定样品中混合氯丙醇的浓度 (mg/kg)。在熟练掌握整个操作过程，且保证由参照样得到的校正曲线是线性和可重现时，参照样的数目可以减少到一个，及含约 5 mg/kg 氯丙醇异构体的混合物。

A. 5. 4. 5 结果计算

氯丙醇 w_1 以 mg/kg 表示，按公式 (A.2) 计算：

$$w_1 = \frac{c \times A_1}{A_2} \dots\dots\dots(A.2)$$

式中：

c ——对照样溶液中氯丙醇（异构体总和）的浓度，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

A_1 ——样品溶液中氯丙醇异构体产生的信号峰面积总和；

A_2 ——对照样溶液中氯丙醇异构体产生的信号峰面积总和。