

食盐中氯化钠测定的研究

鲍连艳, 程月红, 张廷文*, 高牡丹

(山东省食品药品检验研究院, 济南 250102)

摘 要: 食盐是人们日常生活中必备的调味品, 氯化钠是食用盐的主要成分, 是食盐咸味的主要来源。作为食盐生产企业必须控制的指标, 氯化钠项目的检测尤为重要, 但是不同产品标准规定的氯化钠的检测方法存在着或多或少的差别, 常用的氯化钠测定方法为计算法, 一个项目涉及到 5 个项目的检测, 且计算过程繁琐。本研究根据食盐中杂质化合物的不同将食用盐分成几个类型, 将复杂的计算过程列表表示, 使计算过程变得清晰明了。同时汇总了现行食用盐标准中氯化钠含量的测定方法并进行了比较分析, 以期给管理部门、生产企业及检验人员提供更多的参考和思考。

关键词: 食盐; 氯化钠含量; 水溶性杂质

Study on determination of sodium chloride in salt

BAO Lian-Yan, CHENG Yue-Hong, ZHANG Ting-Wen*, GAO Mu-Dan

(Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250102, China)

ABSTRACT: Salt is an essential condiment in people's daily life. Sodium chloride is the main ingredient of edible salt and the main source of salt flavor. As an index that must be controlled by salt production enterprises, the detection of sodium chloride project is particularly important. However, there are more or less differences in the detection methods of sodium chloride stipulated by different product standards. The commonly used method for the determination of sodium chloride is the calculation method. One project involves the detection of 5 projects, and the calculation process is tedious. In this study, the edible salt was divided into several types according to the impurity compounds in salt, and the complicated calculation process was presented in the list, making the calculation process clear. At the same time, this paper summarized and compared the determination methods of sodium chloride content in the current edible salt standard, in order to provide more references and considerations for the management department, production enterprises and inspectors.

KEY WORDS: salt; sodium chloride content; water-soluble impurities

1 引 言

工业盐是化工之母, 是化学工业的重要原料, 食用盐是百味之王, 是人们的生活必需品, 因此盐业是关系国计民生的重要产业。食盐除了调味功能外, 还具有维持人体体液渗透压和酸碱平衡、保持神经和肌肉的应激性、调节

生理功能等重要作用。氯化钠作为食盐咸味的主要来源, 是食盐生产企业必须控制的指标, 但是不同产品标准规定的氯化钠的检测方法存在着或多或少的差别。

现行有效的食用盐产品标准有 10 个, 分别为 GB 2721-2015《食品安全国家标准 食用盐》^[1]、GB/T 5461-2016《食用盐》^[2]、NY/T 1040-2012《绿色食品 食用盐》^[3]、

*通讯作者: 张廷文, 高级工程师, 主要研究方向为食品检验与质量控制。E-mail: chongshizi@163.com

*Corresponding author: ZHANG Ting-Wen, Senior Engineer, Shandong Institute for Food and Drug Control, Jinan 250102, China. E-mail: chongshizi@163.com

QB/T 2019-2005《低钠盐》^[4]、QB/T 2020-2016《调味盐》^[5]、QB/T 2446-2018《自然食用盐》^[6]、QB/T 2606-2018《肠衣盐》^[7]、QB/T 2743-2015《泡菜盐》^[8]、QB/T 2829-2006《螺旋藻碘盐》^[9]、QB/T 2830-2015《榨菜盐》^[10]。

GB 2721-2015《食品安全国家标准 食用盐》规定食盐(低钠盐除外)中氯化钠含量以干基计不得低于 97.00 g/100 g。其他产品标准也都有氯化钠含量的规定。

本文汇总了现行食用盐标准中氯化钠含量的测定方法并进行比较,以期给管理部门、生产企业及检验人员提供更多的思考方向。

2 食盐中氯化钠的测定方法汇总

2.1 普通食品中氯化钠的测定

氯化钠不仅是食用盐的主要成分,也广泛存在于普通食品中。普通食品因氯化钠含量较低,基质复杂,一般通过氯离子直接折算成氯化钠含量。GB 5009.44-2016《食品安全国家标准 食品中氯化物的测定》^[11]标准根据氯化物测定原理规定了电位滴定法、佛尔哈德法、银量法等 3

个方法,先测定食品中氯离子的含量,再根据氯化钠中氯离子的百分比换算成食品中氯化钠的含量。

2.2 现行有效的食盐产品标准及其规定的氯化钠测定方法

有关食用盐的现行有效的产品标准有 GB 2721-2015《食品安全国家标准 食用盐》等 11 个。不同产品标准规定的氯化钠的最低含量不同,标准指定的检测方法虽然检测原理一致,但仍然存在或多或少的差别,因此检验结果相互比较时多有不便,且有失公平。

现行有效的食盐的产品标准规定的氯化钠检测方法汇总见表 1。食盐中氯化钠的测定大部分为计算法,其中 GB 5009.42-2016《食品安全国家标准 食盐指标的测定》^[12](以下简称 GB 5009.42-2016 标准)中氯化钠含量的计算法与 CODEX STAN 150-1985(2012 年修订版)<CODEX STANDARD FOR FOOD GRADE SALT>^[13] 的规定完全一致。从表 1 可以看出,食盐中氯化钠的测定总共归为 2 种情况,一是检测氯离子的含量,默认所有的氯离子均来源于氯化钠,不考虑其他杂质对氯离子的贡献;二

表 1 不同标准规定的氯化钠的检测方法
Table 1 Detection methods of sodium chloride specified by different standards

序号	产品标准	氯化钠含量 规定(部分等级)	氯化钠含量 检测依据	测定离子	氯化钠含量的计算方法
1	GB 2721-2015 《食品安全国家标准 食用盐》	≥97.0 g/100 g (以干基计) ^[1]	GB 5009.42-2016	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Ca ²⁺ 、 Mg ²⁺ 、K ⁺	扣除硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠、 氯化钙、氯化镁、氯化钾,剩余 氯离子折算为氯化钠含量
2	NY/T 1040-2012 《绿色食品 食用盐》	≥93.0%(以湿基计) (日晒盐) ^[2]	GB 5009.42-2016	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Ca ²⁺ 、 Mg ²⁺ 、K ⁺	同 GB 5009.42-2016
3	QB/T 2446-2018 《自然食用盐》	≥95.00 g/100 g (以湿基计) ^[3]	QB/T 2446-2018	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Ca ²⁺ 、 Mg ²⁺ 、K ⁺	同 GB 5009.42-2016
4	GB/T 5461-2016 《食用盐》	≥91.2 g/100 g(以湿基 计)(日晒盐二级) ^[4]	GB/T 5461-2016	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、 Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	扣除硫酸钙、硫酸镁、硫酸钠、 氯化钙、氯化镁,剩余氯离子折 算为氯化钠含量
5	QB/T 2606-2018 《肠衣盐》	≥99.1 g/100 g (以湿基计)(III型) ^[5]	QB/T 2606-2018	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、 Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	同 GB/T 5461-2016
6	QB/T 2019-2005 《低钠盐》	(70.00±10.00) g/100 g ^[6]	QB/T 2019-2005	Cl ⁻ 、Mg ²⁺ 、K ⁺	扣除硫酸镁、氯化镁、氯化钾,剩 余氯离子折算为氯化钠含量
7	QB/T 2020-2016《 调味盐》	≥60.0 g/100 g ^[7]	QB/T 2020-2016	Cl ⁻ 、K ⁺	扣除氯化钾,剩余氯离子折算为 氯化钠含量
8	QB/T 2743-2015 《泡菜盐》	≥72.0 g/100 g(II型) ^[8]	QB/T 2743-2015	Cl ⁻	不扣除杂质,默认为氯离子全部 由氯化钠提供
9	QB/T 2829-2006 《螺旋藻碘盐》	≥98.5% ^[9]	QB/T 2829-2006	Cl ⁻	不扣除杂质,默认为氯离子全部 由氯化钠提供
10	QB/T 2830-2015 《榨菜盐》	≥89.5g/100 g(II型) ^[10]	QB/T 2830-2015	Cl ⁻	不扣除杂质,默认为氯离子全部 由氯化钠提供
11	CODEX STAN 150-1985(2012 年修 订版)<Codex Standard For Food Grade Salt>	≥97%(以干基计)	CODEX STAN 150-1985(2012 年修订版)	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Ca ²⁺ 、 Mg ²⁺ 、K ⁺	同 GB 5009.42-2016

是除氯离子外, 另外再检测其他杂质离子含量, 根据化合物生成的顺序计算各种杂质的含量, 最后剩余的氯离子换算为氯化钠的含量, 只是不同标准测定的杂质离子不同。

3 食盐中氯化钠项目计算的理论基础及具体算法

3.1 食盐中氯化钠测定方法的理论基础

食盐中氯化钠的测定大部分为算法, 本文以 GB 5009.42-2016 标准中氯化钠的计算为例, 介绍一下氯化钠的计算过程。

按照 GB 5009.42-2016 标准规定, 计算氯化钠含量需要先测定出 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 5 种离子的含量, 然后按照(1) 硫酸钙、(2) 硫酸镁、(3) 硫酸钠、(4) 氯化钙、(5) 氯化镁、(6) 氯化钾的顺序计算 6 种化合物的含量, 如果某种化合物因阴离子或阳离子不存在而不能形成, 则此化合物含量为 0, 依次以后面的顺序号递补进行计算。

6 种化合物中硫酸钙溶解度最小, 硫酸镁次之, 其余 4 种化合物在水中溶解度较大, 在结晶制盐的过程中, 溶解度最小的硫酸钙会最先析出, 如果硫酸根还有剩余会形成溶解度相对较小的硫酸镁析出^[14]。生成硫酸镁后如果硫酸根有剩余, 则说明钙镁含量相对较少, 剩余的硫酸根离子会生成硫酸钠析出, 生成硫酸钙和硫酸镁后如果钙镁离子有剩余, 只能与剩余的唯一阴离子氯离子结合生成氯化钙和氯化镁析出。这是食盐氯化钠测定的理论依据。

氯化钠的计算过程是以氯离子含量为主线, 排除掉生成氯化钙、氯化镁、氯化钾 3 种化合物消耗的氯离子, 剩余的氯离子认为由氯化钠提供, 由此计算出食盐样品中氯化钠的含量。计算硫酸钙、硫酸镁的目的在于去除生成硫酸钙和硫酸镁消耗的钙镁离子, 进而得到钙镁消耗掉的氯离子。而硫酸钠的计算不影响氯化钠的计算结果, 它的作用在于进行数据校验。也就是说, 各种杂质化合物和氯化钠的加和在某一范围(如 $100\% \pm 0.5\%$)时, 认为整个检测数据校验通过, 检验结果可靠合理。否则应进行重新测定。

3.2 食盐中氯化钠的计算过程详解

将氯化钠含量的计算过程分解为 7 个步骤。

第一步, 根据硫酸根和钙离子的含量, 确定在生成硫酸钙后硫酸根离子有剩余还是钙离子有剩余。如果钙离子剩余, 则将硫酸根离子的含量换算为硫酸钙含量, 并计算剩余钙离子含量, 进入第四步, 反之, 计算剩余硫酸根离子的含量, 进入第二步。

第二步, 根据生成硫酸钙后剩余硫酸根离子和镁离子的含量, 确定在生成硫酸镁后硫酸根离子有剩余还是镁离子有剩余。如果镁离子剩余, 则以生成硫酸钙剩余硫酸根离子的含量为基础计算硫酸镁含量, 并计算剩余镁离子

含量, 进入第五步, 反之计算剩余生成硫酸镁后剩余硫酸根离子的含量, 进入第三步。

第三步, 生成硫酸镁后剩余硫酸根离子的含量, 全部换算为硫酸钠的含量。

第四步, 生成硫酸钙后剩余钙离子的含量, 全部换算为氯化钙的含量。

第五步, 生成硫酸镁后剩余镁离子的含量, 全部换算为氯化镁的含量。

第六步, 将钾离子的含量换算为氯化钾的含量。

第七步, 氯离子含量减去生成氯化钙、氯化镁、氯化钾消耗的氯离子的量, 剩余氯离子换算为氯化钠含量。

计算各化合物含量时各元素的原子质量按氯(35.45)、钙(40.08)、镁(24.31)、钾(39.10)、硫(32.07)、氧(16.00)、钠(22.99)计算。计算过程总结如表 2。根据各离子比例的不同, 食盐中水溶性杂质的存在方式也有所不同, 由表 2 可以看出, 如果食盐中的各项杂质离子均存在, 食盐中最多可以同时存在 4 种可溶性杂质, 其中硫酸镁和氯化钙不可能同时存在, 硫酸钠、氯化钙和氯化镁不可能同时存在。

本文根据水溶性杂质的存在方式将食盐分为硫酸钠型、氯化镁型、氯化钙(氯化镁型)几种类型。具体操作时可以比较完硫酸根和钙、镁离子的比值, 进行相应的计算, 做到有的放矢。

其他标准中氯化钠的计算, 基本上都是在此基础上进行的简化, 如 GB/T 5461-2016 标准和 QB/T 2606-2018 标准省略了第六步, QB/T 2019-2005 标准省略了第一步、第三步和第六步, QB/T 2020-2016 标准省略了前五步, QB/T 2743-2015、QB/T 2829-2006、QB/T 2830-2015 标准省略了前 6 步, 将所有的氯离子均换算为氯化钠含量。

4 食盐中氯化钠指标测定的思考

4.1 普通食盐中氯化钠的计算思考

在实际检测中发现, 食盐中的杂质离子含量一般不高, 也就是说各种杂质离子对氯化钠含量的影响不大。且有些标准的氯化钠含量计算并未考虑杂质离子的影响。

氯化钠项目的计算需要检测 5 种离子的含量, 计算过程繁琐, 造成时间的浪费, 且复杂的计算过程中数据的修约与否对结果的影响也不可忽视。因此本文建议检验机构和标准制定部门考虑简化计算的可能性, 即非低钠盐在进行氯化钠计算时, 默认所有氯离子均由氯化钠提供, 低钠盐计算时扣除氯化钾消耗的氯离子, 剩余氯离子换算为氯化钠含量。如果能在规定氯化钠最低限量的同时, 产品标准中加入杂质离子(硫酸根离子、钙离子、镁离子)最高限量的规定, 在保证食盐品质的同时省去了繁琐的计算过程, 达到经济合理的目的。

表 2 食盐中氯化钠和各种杂质化合物的计算
Table 2 Calculation of sodium chloride and impurity compounds in salt

序号	计算步骤	硫酸钠型	氯化镁型	氯化钙(氯化镁)型
1	计算硫酸根和钙离子含量的比值($m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{钙}}$), 如果 $m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{钙}} > 2.4$, 则硫酸钙的含量 $m_{\text{硫酸钙}} = m_{\text{钙}} \times 136.15/40.08$, 剩余硫酸根离子含量 $m_{\text{硫酸根}1} = (m_{\text{硫酸根}}/96.07 - m_{\text{钙}}/40.08) \times 96.07$	计算硫酸根和钙离子含量的比值($m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{钙}}$), 如果 $m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{钙}} > 2.4$, 则硫酸钙的含量 $m_{\text{硫酸钙}} = m_{\text{钙}} \times 136.15/40.08$, 剩余硫酸根离子含量 $m_{\text{硫酸根}1} = (m_{\text{硫酸根}}/96.07 - m_{\text{钙}}/40.08) \times 96.07$	计算硫酸根和钙离子含量的比值($m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{钙}}$), 如果 $m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{钙}} < 2.4$, 则硫酸钙的含量 $m_{\text{硫酸钙}} = m_{\text{硫酸根}}/136.15 \times 40.08$, 剩余钙离子含量 $m_{\text{钙}1} = (m_{\text{钙}}/40.08 - m_{\text{硫酸根}}/136.15) \times 40.08$	
2	计算硫酸根和镁离子含量的比值($m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{镁}}$), 如果 $m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{镁}} > 3.95$, 则硫酸镁的含量 $m_{\text{硫酸镁}} = m_{\text{镁}} \times 120.38/24.31$, 剩余硫酸根离子含量 $m_{\text{硫酸根}2} = (m_{\text{硫酸根}}/96.07 - m_{\text{镁}}/24.31) \times 96.07$	计算硫酸根和镁离子含量的比值($m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{镁}}$), 如果 $m_{\text{硫酸根}}/m_{\text{镁}} < 3.95$, 则硫酸镁的含量 $m_{\text{硫酸镁}} = m_{\text{硫酸根}}/120.38 \times 24.31$, 剩余镁离子含量 $m_{\text{镁}1} = (m_{\text{镁}}/24.31 - m_{\text{硫酸根}}/120.38) \times 24.31$	/	
3	计算硫酸钠含量 $m_{\text{硫酸钠}} = m_{\text{硫酸根}2}/96.07 \times 142.05$	/	/	
4	计算氯化钙含量	/	$m_{\text{氯化钙}} = m_{\text{钙}1} \times 110.98/40.08$	
5	计算氯化镁含量	/	$m_{\text{氯化镁}} = m_{\text{镁}} \times 95.21/24.31$	
6	计算氯化钾含量 $m_{\text{氯化钾}} = m_{\text{钾}} \times 74.55/39.10$	$m_{\text{氯化钾}} = m_{\text{钾}} \times 74.55/39.10$	$m_{\text{氯化钾}} = m_{\text{钾}} \times 74.55/39.10$	
7	计算氯化钠含量 $m_{\text{氯化钠}} = (m_{\text{氯}} - m_{\text{氯化钾}} \times 35.45/74.55) \times 58.44$	$m_{\text{氯化钠}} = (m_{\text{氯}} - m_{\text{钾}} \times 35.45/39.10 - m_{\text{镁}1} \times 2 \times 35.45/24.31) \times 58.44$	$m_{\text{氯化钠}} = (m_{\text{氯}} - m_{\text{钾}} \times 35.45/39.10 - m_{\text{钙}1} \times 2 \times 35.45/40.08 - m_{\text{镁}} \times 2 \times 35.45/24.31) \times 58.44$	

注: 当某种离子未检出时, 由其生成的化合物也不存在, 计算时忽略相应步骤即可, 由于此种情况组合方式太多, 未在表中逐一列出。

4.2 多品种盐中氯化钠的计算思考

食盐产品相比普通食品来说, 消费需求弹性极小。食盐生产企业为了在市场竞争中增大市场占有率, 获得更高利润, 开发出新的高附加值的食盐产品, 多品种食盐就无疑是最好的选择。现在市场上的多品种盐种类繁多, 但是多数品种为调味盐和特殊工艺的食盐(如烤盐、竹盐), 特殊加工工艺不会对氯化钠的含量造成影响, 而调味盐添加的辅料也多为有机物, 如各种植物的提取物(海藻提取物、红枣粉等), 辅料一般不会影响几种离子的测定, 所以本文提出的计算方法同样可行。

5 结 语

随着盐业体制改革的推进, 食盐的安全必将成为消费者关注的重要问题^[15], 氯化钠作为食用盐中最重要的成分, 是食盐生产企业必须控制的指标, 也是食盐监督抽检必检项目, 但是一个项目涉及到 5 个项目的检测, 且计算过程繁琐, 是理解食盐指标测定的难点, 需要检验人员花费较长时间去理解。本文根据杂质化合物的不同将食用盐分成几个类型, 将复杂的计算过程列表表示, 使计算过程变得清晰明了, 同时建议标准使用的各方探讨简化计算的

可能性, 为食盐的监管提供另一思考方向。

参考文献

[1] GB 2721-2015 食品安全国家标准 食用盐[S].
GB 2721-2015 National food safety standard-Edible salt [S].
[2] GB/T 5461-2016 食用盐[S].
GB/T 5461-2016 Edible salt [S].
[3] NY/T 1040 -2012 绿色食品 食用盐[S].
NY/T 1040 -2012 Green food-Edible salt [S].
[4] QB/T 2019-2005 低钠盐[S].
QB/T 2019-2005 Low sodium salt [S].
[5] QB/T 2020-2016 调味盐[S].
QB/T 2020-2016 Seasoning salt [S].
[6] QB/T 2446-2018 自然食用盐[S].
QB/T 2446-2018 National edible salt [S].
[7] QB/T 2606-2018 肠衣盐[S].
QB/T 2606-2018 Casing processing salt [S].
[8] QB/T 2743-2015 泡菜盐[S].
QB/T 2743-2015 Paocai salt [S]
[9] QB/T 2829-2006 螺旋藻碘盐[S].
QB/T 2829-2006 Spirulina salt [S].
[10] QB/T 2830-2015 榨菜盐[S].
QB/T 2830-2015 Zhacai salt [S].

- [11] GB 5009.44-2016 食品安全国家标准 食品中氯化物的测定
GB 5009.44-2016 National food safety standard-Determination of chloride
in food [S].
- [12] GB 5009.42-2016 食品安全国家标准 食盐指标的测定[S].
GB 5009.42-2016 National food safety standard-Determination of salt
index [S].
- [13] Codex Stan 150-1985 (Revised in 2012) Codex standard for food grade
salt [S].
- [14] 司徒英儿. 食用盐中强化营养盐系列产品主含量测定方法探讨[J]. 分
析测试学报, 2010, 11(29): 60-61.
Situ YE. Discussion on how to determine the main content of series
products of fortified nutrient salt in salt [J]. J Instrum Anal, 2010, 11(29):
60-61.
- [15] 朱国梁, 霍俊霏, 丁捷. 中国盐改后产业升级探讨[J]. 盐化学与化工,
2019, 4(48): 1-6.
Zhu GL, Huo JF, Ding J. Discussion on upgrading industries after salt
reform in China [J]. J Salt Sci Chem Ind, 2019, 4(48): 1-6.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



鲍连艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究
方向为食品检验与质量控制。
E-mail: 280286057@qq.com



张廷文, 高级工程师, 主要研究方向为
食品检验与质量控制。
E-mail: chongshizi@163.com

“发酵食品及其安全性评价”专题征稿函

发酵食品因其独特的风味受到消费者的普遍欢迎。发酵是一种传统的食品储存与加工方法, 是指利用有益微生物加工制造的一类食品, 包括发酵乳制品、酒类、泡菜、酱油、食醋、豆豉等。由于其独特的加工方式, 发酵食品或存在一定的安全隐患, 可能会影响人体健康。

鉴于此, 本刊特别策划了“发酵食品及其安全性评价”专题, 主要围绕(1)菌种的选育和保藏; (2)发酵工艺的条件优化, 发酵机制, 发酵工程动力学; (3)发酵食品的分析与检测; (4)发酵食品的安全性评价及风险评估类; (5)发酵食品的种类与加工方式; (6)发酵食品的营养成分及其对人体健康的影或您认为有意义的相关领域展开论述和研究, 本专题计划在 2019 年 11 月出版。

鉴于您在该领域的成就, 本刊主编吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请您为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2019 年 9 月 30 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并优先发表。

同时, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。

感谢您的参与和支持!

投稿方式:

网站: www.chinafoodj.com

E-mail: jfoodsqq@126.com

《食品安全质量检测学报》编辑部