

食品营养强化剂碳酸铜产品标准的制定

柯燕娜, 薛峰, 张玉柱, 赵琨, 钟霖, 葛宇*

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200233)

摘要: 目的 确定碳酸铜产品标准拟设置的技术指标,并建立各指标的实验方法。**方法** 根据现有的碳酸铜国内外标准和资料, HG/T 4825-2015《工业碱式碳酸铜》、默克公司内控指标、欧盟食品安全局关于动物用食品添加剂铜化合物的安全性和有效性科学评价, 确定技术指标和试验方法, 并对 15 批次碳酸铜产品进行实样验证。**结果** 碳酸铜产品标准拟设置的技术指标有色泽、状态、铜(Cu)含量、氯化物(以 Cl⁻计)含量、硫酸盐(以 SO₄²⁻计)含量、盐酸不溶物含量、铅(Pb)含量、砷(As)含量、镉(Cd)含量。15 批次产品均符合要求。**结论** 拟设置的技术指标和建立的试验方法具有可行性。

关键词: 铜; 碳酸铜; 标准; 营养强化剂

The establishment of product standard for food nutrition enhancer copper carbonate

KE Yan-Na, XUE Feng, ZHANG Yu-Zhu, ZHAO Kun, ZHONG Lin, GE Yu*

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

ABSTRACT: Objective To determine the technical indicators of copper carbonate product standards and establish experimental methods for each indicator. **Methods** According to the existing domestic and international standards and data of copper carbonate, HG/T 4825-2015 *Industrial Basic Copper Carbonate*, Merck's internal control index and the European Food Safety Authority's scientific evaluation on the safety and efficacy of copper compounds for animal food additives, technical indicators and test methods were determined, and the actual sample of 15 batches of copper carbonate products were verified. **Results** The technical indicators to be determined for the copper carbonate product standard were color, state, copper (Cu) content, chloride (as Cl⁻), sulfate (as SO₄²⁻), hydrochloric acid insoluble content, lead (Pb) content, arsenic (As) content, cadmium (Cd) content. The 15 batches of products could meet the requirements. **Conclusion** The proposed technical indicators and established test methods are feasible.

KEY WORDS: copper; copper carbonate; standard; nutritional fortification substance

1 引言

碳酸铜, 绿色粉末, 分子式为 CuCO₃·Cu(OH)₂, 相对

分子质量为 221.11(按 2018 年国际相对原子质量)。

铜是人体健康不可缺少的微量营养素。联合国世界卫生组织根据人体对铜量的需求, 规定每人每日由膳食摄入

*通讯作者: 葛宇, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。E-mail: ghgygc@126.com

*Corresponding author: GE Yu, Ph.D, Senior Engineer, Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China. E-mail: ghgygc@126.com

的铜含量为 2~5 mg, 以维持体内铜的平衡。中国营养学会根据我国实际情况, 于 2000 年制订了不同年龄群铜的每日适宜摄入量(adequate intake, AI), 成人为 2 mg/L^[1]。铜在生物系统中起着独特的催化作用, 能维护神经系统的结构和功能, 维持造血机能和血管壁的完整性, 维护骨骼的健康, 保护毛发正常色素结构, 维护免疫功能, 保证内分泌功能的正常等。此外, 铜还具有抗癌^[2,3]、抗衰老、抗流感等作用。铜元素缺乏会引起各种疾病, 如大脑功能障碍、贫血、心血管疾病^[4,5]、女性不孕、白癜风及少白头等黑色素丢失症^[6]等。儿童缺铜危害尤其大, 表现为全身营养不良、发育迟缓、肝脾肿大、皮肤苍白、贫血, 视觉反应迟钝、肌肉张力低下等^[7,8]。

目前, 碳酸铜在国内外应用广泛。在国内应用情况主要用于有机合成催化剂、电镀、原油脱硫剂、木材防腐剂、颜料、杀虫剂、磷毒解毒剂及其他工业制铜盐的原料等; 香港将碳酸铜列为水果保鲜剂^[9]; 台湾规定碳酸铜可以作为特殊膳食食品中营养强化剂^[10]。《国际食品标准 婴幼儿特殊膳食食品中营养物质的参考清单》^[11]中提到碳酸铜可以作为婴幼儿特殊膳食食品中铜的来源; 美国食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)规定碳酸铜可以作为动物饲料营养强化剂^[12]; 欧盟食品安全局规定碳酸铜可以作为动物饲料添加剂^[13]。

《GB 14880-2012 食品安全国家标准 食品营养强化剂使用标准》^[14]中, 碳酸铜被列入表 B.1“允许使用的营养强化剂化合物来源”名单和表 C.1“允许用于特殊膳食食品的营养强化剂及化合物来源”名单。可见, 碳酸铜是一种重要的铜营养强化剂。国家标准允许使用的铜营养强化剂还有硫酸铜、葡萄糖酸铜、柠檬酸铜。目前只有硫酸铜和葡萄糖酸铜已经有相关国家标准, 但是国内没有碳酸铜作为营养强化剂的产品标准, 只有 HG/T 4825-2015《工业碱式碳酸铜》。

国际标准中, 常见的国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)、食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)、食品化学法典(Food Chemicals Codex, FCC)等暂时没有查到碳酸铜产品的相关标准, 但在欧盟(动物饲料添加剂)、英国药典、默克索引中有相关质量要求。

本研究根据现有的碳酸铜国内外标准和资料, HG/T 4825-2015《工业碱式碳酸铜》、默克公司内控指标、欧盟食品安全局关于动物用食品添加剂铜化合物的安全性和有效性科学评价确定了碳酸铜产品标准拟设置的技术指标和建立了各指标的试验方法, 同时进行了 15 批次碳酸铜产品的实样验证, 以期增加铜元素营养强化剂的选择性, 拓宽碳酸铜产品市场, 保证碳酸铜产品规范生产, 并为政府部

门提供科学的执法和监管依据。

2 材料与方法

2.1 材料与仪器

材料: 碳酸铜由企业提供和购自市场。

试剂: 氟化钠、碘化钾、碳酸钠、可溶性淀粉、硝酸银、氯化钡、硫酸钾、乙酸、盐酸、硫酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 硝酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液(上海市计量测试技术研究院); 氩气(>99.99%); 钇标准储备液(1000 mg/L, 国家有色金属及电子材料测试中心)。

仪器: MS304S/01 电子天平(瑞士梅特勒—托利多仪器有限公司); Binder FD240 多功能烘箱(德国 Binder 集团); 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 铜含量的测定

称取试样约 0.4 g(精确至 0.0002 g), 置于碘量瓶中, 加少量水润湿。加入 0.4 mL 硫酸溶解试样, 加水至约 100 mL。逐滴加入碳酸钠饱和溶液, 直至有微量沉淀为止。加入 4 mL 乙酸溶液, 加入 2 mL 氟化钠饱和溶液, 再加入 3 g 碘化钾。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液为淡黄色, 加入 3 mL 淀粉指示液, 继续滴定至溶液蓝色消失且保持 30 s 不变即为终点。同时做空白试验^[15]。

铜含量的质量分数 X_1 , 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times M}{1000 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度/(mol/L);

V_1 ——滴定试样溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL;

V_2 ——滴定空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL;

M ——铜的摩尔质量/(g/mol)[$M=63.55$];

m ——试样的质量/g;

1000——体积换算系数。

2.2.2 氯化物(以 Cl⁻计)的测定

称取试样 1 g(精确至 0.01 g)置于 150 mL 烧杯中, 用少量水润湿, 加适量硝酸溶液(1+1, V:V)至试样溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 硝酸银溶液(0.1 mol/L), 用水稀释至刻度, 摇匀。放置 12~18 h 后, 用玻璃砂坩埚(孔径为 5~15 μm)抽滤, 收集滤液于试剂瓶中, 制得不含氯化物的碳酸铜溶液。

称取试样 1 g(精确至 0.01 g)置于 150 mL 烧杯中, 用

少量水润湿,加适量硝酸溶液至试样溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用移液管移取 10 mL 试验溶液,置于 50 mL 比色管中,加入 2 mL 硝酸溶液,加水至约 40 mL,加入 1 mL 硝酸银溶液,用水稀释至刻度,摇匀,避光放置 2 min。试样管与标准管进行比浊,其浊度不应大于标准管。

标准管的制备:吸取 10 mL 不含氯化物的碳酸铜溶液和氯化物标准溶液(0.01 mg/mL) 5 mL,与试样管同时同样处理。

2.2.3 硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的测定

称取试样 1 g(精确至 0.01 g)置于 150 mL 烧杯中,用少量水润湿,加适量盐酸至试样溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 95%乙醇,在不断振荡下滴加 5 mL 氯化钡溶液(250 g/L),用水稀释至刻度,摇匀。放置 12~18 h 后,用玻璃砂坩埚(孔径为 5~15 μm)抽滤,收集滤液于试剂瓶中,制得不含硫酸盐的碳酸铜溶液

称取试样 1 g(精确至 0.01 g)置于 150 mL 烧杯中,用少量水润湿,加适量盐酸至试样溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 95%乙醇,用水稀释至刻度,摇匀。将 0.25 mL 硫酸钾乙醇溶液(0.2 g/L)与 1 mL 氯化钡溶液(250 g/L),置于 25 mL 比色管中,放置 1 min 后,加入 10 mL 试验溶液,加入 0.5 mL 盐酸,用水稀释至刻度,摇匀,放置 2 min。试样管与标准管进行比浊,其浊度不应大于标准管。

标准管的制备:吸取 10 mL 不含硫酸盐的碳酸铜溶液和硫酸盐标准溶液(0.01 mg/mL)2 mL,与试样管同时同样处理。

2.2.4 盐酸不溶物的测定

称取试样 10 g(精确至 0.0001 g),置于 500 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,缓慢加入 40 mL 盐酸溶液(1+1, V:V),不断搅拌直至可溶部分完全溶解。用已于(105±2) °C 下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,并用水洗至中性。将玻璃砂坩埚和盐酸不溶物在(105±2) °C 多功能烘箱中干燥至质量恒定。

盐酸不溶物的质量分数 X_2 ,按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

m_1 ——盐酸不溶物及玻璃砂坩埚的质量/g;

m_2 ——玻璃砂坩埚的质量/g;

m ——试样的质量/g。

2.2.5 铅、砷、镉的测定

钇标准使用液:用移液管移取 1 mL 钇标准储备液,置于 1000 mL 容量瓶中,用一级水稀释至刻度,摇匀。1 mL 溶液含钇(Y)1 μg 。

混合标准溶液:用移液管各移取 10 mL 按 GB/T 602 配制的铅、砷、镉标准储备液,置于同一 100 mL 容量瓶中,用一级水稀释至刻度,摇匀。一级水:符合 GB/T 6682-2008 的规定。1 mL 溶液含铅、砷、镉各 0.01 mg。

试样溶液的制备:称取试样 0.5~1 g(精确至 0.0002 g),用少量水润湿并分散试样,缓慢加入硝酸至试样完全溶解,溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,用一级水稀释至刻度,摇匀。同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试样溶液相同。

工作曲线的绘制:分别用移液管移取 0、1.00、2.00、4.00、8.00 mL 混合标准溶液 1 mL 溶液含铅、砷、镉各 0.01 mg,置于 5 个 100 mL 容量瓶中,分别加入 5 mL 硝酸,用一级水稀释至刻度,摇匀。

从待测元素每个标准溶液的光谱强度中减去标准空白溶液的光谱强度,以每个标准溶液中待测元素的质量浓度为横坐标,对应的光谱强度为纵坐标分别绘制各待测元素的标准曲线。

在仪器最佳的测定条件下,铅、砷、镉的测定波长分别为 283.306、188.979、214.440 nm,钇内标的推荐校正谱线为 242.219 nm,利用标准曲线法测定各待测元素的光谱强度,通过仪器自动计算出各元素的浓度。

金属元素的含量 X_3 (mg/kg),按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times f}{m} \quad (3)$$

式中:

ρ_1 ——从工作曲线上查得试验溶液中待测元素的质量浓度/ $\mu\text{g/mL}$;

ρ_0 ——从工作曲线上查得空白试验溶液中待测元素的质量浓度/ $\mu\text{g/mL}$;

V ——试样消化液定容体积/mL;

f ——试样稀释倍数;

m ——试样的质量/g。

3 结果与分析

3.1 碳酸铜技术指标及检测方法

通过查阅 HG/T 4825-2015《工业碱式碳酸铜》、默克公司内控指标、欧盟食品安全局关于动物用食品添加剂化合物的安全性和有效性科学评价等资料确定了碳酸铜产品标准拟设置的技术指标(表 1)和拟采用的检测方法(表 2)。

表 2 是对国内外碳酸铜相关法律法规中提及的检测方法的归纳总结,在此基础上建立了 2.2 中的检测方法。

3.2 实际样品测定

从生产企业,市场,网上等多渠道购得碳酸铜 15 批次,按照上述方法进行检测,并将检测数据进行归纳,见表 3。

从表 3 可以看出上述 15 批次碳酸铜产品的铜含量 >55%,氯化物(以 Cl 计)<0.05%,硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)<0.02%,只有样品 YP12 的盐酸不溶物为 0.03%,其余 <0.01%,铅<10 mg/kg,砷<25 mg/kg,镉<2 mg/kg。可见上述 15 个产品均能符合拟设置的技术指标。

表 1 食品营养强化剂碳酸铜产品标准拟设置的技术指标
Table 1 Technical indicators of product standard of copper carbonate as a food nutrition fortifier to be set by analyzing relevant literature

	HG/T 4825-2015 《工业碱式碳酸铜》	默克公司内控指标	欧盟食品安全局关于动物用食品添加剂 铜化合物的安全性和有效性科学评价	本标准拟设置指标
感官要求	色泽 绿色	绿色至深绿色	/	绿色
	状态 细小粉末	粉末	/	粉末
	分子式 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
相对分子质量	221.10 (按 2013 年国际相对原子质量)	221.12	/	221.11
铜(Cu)含量	I类 $\geq 55.0\%$	II类 $\geq 54.0\%$	50.0%~57.0%	$\geq 55.0\%$
	氯化物 (以 Cl ⁻ 计)	$\leq 0.05\%$	$\leq 1000 \text{ mg/kg}$	$\leq 0.05\%$
	硫酸盐 (以 SO_4^{2-} 计)	$\leq 0.05\%$	$\leq 200 \text{ mg/kg}$	$\leq 0.05\%$
	盐酸不溶物	$\leq 0.01\%$	$\leq 0.1\%$	$\leq 0.01\%$
	铅(Pb)	$\leq 0.002\%$	$\leq 0.003\%$	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
	砷(As)	$\leq 0.002\%$	$\leq 0.003\%$	$\leq 20 \text{ mg/kg}$
	镉(Cd)	/	$\leq 0.005\%$	$\leq 30 \text{ mg/kg}$
		/	$\leq 0.0006\%$	$\leq 50 \text{ mg/kg}$
			/	$\leq 6 \text{ mg/kg}$

表 2 食品营养强化剂碳酸铜产品标准拟建立的检测方法
Table 2 Detection method of product standard of copper carbonate as a food nutrition fortifier to be established by analyzing relevant literature

	HG/T 4825-2015 《工业碱式碳酸铜》	默克公司内控指标	本标准拟采用方法
感官	在自然光下, 于白色衬底的表面皿或 白瓷板中用目视法判定外观	/	将适量试样置于清洁、干燥的白瓷盘, 在自然光线下观察其色泽和状态
含量	碘量法	电位滴定法	电位滴定法
氯化物(以 Cl ⁻ 计)	目视比色法	目视比色法	目视比色法
硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)	目视比色法, 电感耦合等离子体原子 发射光谱法(仲裁法)	电感耦合等离子体原子发射光谱法	电感耦合等离子体原子发射光谱法
盐酸不溶物	重量法	/	重量法
铅(Pb)	电感耦合等离子体原子发射光谱法	电感耦合等离子体原子发射光谱法	电感耦合等离子体原子发射光谱法
砷(As)	电感耦合等离子体原子发射光谱法	/	电感耦合等离子体原子发射光谱法
镉(Cd)	电感耦合等离子体原子发射光谱法	电感耦合等离子体原子发射光谱法	电感耦合等离子体原子发射光谱法

表 3 实样检测结果
Table 3 Results of sample determination

样品编号	感官	铜(Cu) 含量/%	氯化物 (以 Cl ⁻ 计)/%	硫酸盐 (以 SO_4^{2-} 计)/%	盐酸不溶 物/%	铅(Pb) mg/kg	砷(As) mg/kg	镉(Cd) mg/kg
YP1	绿色粉末	57.0	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2
YP2	绿色粉末	56.9	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2
YP3	绿色粉末	56.8	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2
YP4	绿色粉末	55.8	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2
YP5	绿色粉末	55.8	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2

续表3

样品编号	感官	铜(Cu) 含量/%	氯化物 (以 Cl ⁻ 计)/%	硫酸盐 (以 SO ₄ ²⁻ 计)/%	盐酸不溶物 /%	铅(Pb) /(mg/kg)	砷(As) /(mg/kg)	镉(Cd) /(mg/kg)
YP6	绿色粉末	55.1	<0.05	<0.02	0.003	<10	<25	<2
YP7	绿色粉末	55.5	<0.05	<0.02	0.002	<10	<25	<2
YP8	绿色粉末	55.3	<0.05	<0.02	0.002	<10	<25	<2
YP9	绿色粉末	55.6	<0.05	<0.02	0.002	<10	<25	<2
YP10	绿色粉末	55.3	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2
YP11	绿色粉末	56.9	<0.05	<0.02	0.003	<10	<25	<2
YP12	绿色粉末	55.2	<0.05	<0.02	0.03	<10	<25	<2
YP13	绿色粉末	56.8	<0.05	<0.02	0.002	<10	<25	<2
YP14	绿色粉末	56.6	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2
YP15	绿色粉末	56.6	<0.05	<0.02	<0.001	<10	<25	<2

4 总结与展望

本研究对碳酸铜的国内外应用情况,相关法规涉及的技术指标和检测方法进行了归纳和总结,确定了食品营养强化剂碳酸铜产品标准拟设置的技术指标,并建立了相应试验方法,同时进行了15批次的实样验证,所有批次产品均符合拟设置的技术指标,说明碳酸铜产品标准拟设置的技术指标和建立的试验方法具有可行性,为食品营养强化剂碳酸铜产品标准的诞生奠定了基础。

参考文献

- 葛可佑. 中国营养师培训教材[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005.
Ge KY. Chinese nutritionist training textbook [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2005.
- Lin Y, Kikuch IS, Obata Y, et al. Serum copper/zinc superoxide dismutase (Cu/Zn SOD) and gastric cancer risk: a case control study [J]. Jpn J Cancer Res, 2002, 93(10): 1071.
- 卢阳, 宋科官, 黄志鹏. 铜结合蛋白在癌症中作用的研究进展[J]. 肿瘤药学, 2019, 9(3): 359-365.
Lu Y, Song KG, Huang ZP. Research progress on the roles of copper-binding proteins in cancer [J]. Anti-Tum Pharm, 2019, 9(3): 359-365.
- 秦俊法, 潘伟清. 微量元素与心血管疾病[J]. 广东微量元素科学, 2002, 9(12): 1-19.
Qin JF, Pan WQ. Cardiovascular diseases and trace elements [J]. Guangdong Trac Elem Sci, 2002, 9(12): 1-19.
- 于燕, 李惠玲. 铜代谢及其相关疾病研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2018, 35(3): 272-276.
Yu Y, Li HL. Copper metabolism disorders and related diseases: a review of recent studies [J]. J Environ Health, 2018, 35(3): 272-276.
- 牛德昌, 吕玉梅, 侯斌. 要重视铜元素的营养补给[J]. 世界元素医学, 2004, 11(4): 6-8.
Niu DC, Lv YM, Hou B. Attention should be paid to the nutritional supply of copper [J]. World Elem Med, 2004, 11(4): 6-8.
- 李万立, 罗海吉. 微量元素铜与人类疾病关系的研究进展[J]. 微量元

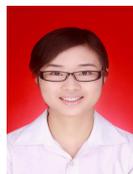
素与健康研究, 2008, 25(1): 62-65.

Li WL, Luo HJ. Advance on the relationship between copper and human diseases [J]. Stud Trac Elem Health, 2008, 25(1): 62-65.

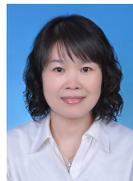
- 孙英鸿, 李琴, 齐懿鸣. 婴幼儿奶粉中铜添加的必要性[J]. 中国保健营养, 2017, 27(26): 267-268.
Sun YH, Li Q, Qi YM. The need of copper in infant milk powder [J]. China Health Care Nutr, 2017, 27(26): 267-268.
- 香港 第132BD章-食物内防腐剂规例[Z].
Hong Kong Chapter 132BD-Regulations on Preservatives in Food [Z].
- 台湾 食品添加剂使用范围及限量[Z].
Taiwan extent of use and dosage of food additives [Z].
- CAC/GL10/-1979 国际食品标准 婴幼儿特殊膳食食品中营养物质的参考清单[S].
CAC/GL10/-1979 International Food Standard Advisory lists of nutrient compounds for use in foods for special dietary uses intended for infants and young children [S].
- Code of Federal Regulations Title 21-Food and drugs [S].
- GB 14880-2012 食品安全国家标准 食品营养强化剂使用标准[S].
GB 14880-2012 National food safety standard-Standard for the use of nutritional fortification substances [S].
- HG/T 4825-2015 工业碱式碳酸铜[S].
HG/T 4825-2015 Industrial basic copper carbonat [S].

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



柯燕娜, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。
E-mail: keyan_na@163.com



葛宇, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。
E-mail: ghgygyc@126.com