《食品安全国家标准 食品添加剂 叶绿素铜钠盐》

（征求意见稿）编制说明

一、标准起草基本情况

（一）项目承担单位、参与人员

根据《国家卫生健康委办公厅关于印发2021年度食品安全国家标准立项计划的通知》（国卫办食品函〔2021〕434号），《食品安全国家标准 食品添加剂 叶绿素铜钠盐》被列入2021年度食品安全国家标准修订计划（项目编号为spaq-2021-04），项目承担单位为发酵行业生产力促进中心、中国食品添加剂和配料协会、湖南省食品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人：略。负责标准技术资料查询、收集及对比，检测方法的验证比对，样品检测及数据整理，标准文本及编制说明的起草、撰写，行业内征求意见，组织标准的研讨会及标准报送等。

（二）简要起草过程

1．标准任务下达后，发酵行业生产力促进中心（以下简称“发酵产促中心”）会同中国食品添加剂和配料协会（以下简称“添加剂协会”）、湖南省食品质量监督检验研究院（以下简称“湖南食检院”）针对修订食品安全国家标准食品添加剂叶绿素铜钠盐的具体工作进行了认真研究，于2021年12月7日召开了标准修订工作启动会，由发酵产促中心汇报修订项目的任务来源、研究内容、立项修订建议、国内外法规标准情况以及会议主要目的，现场交流和研讨对标准的行业共性修订意见，组建了标准起草工作组，确定了总体分工方案及时间安排。由发酵产促中心负责起草标准相关文件，添加剂协会负责行业调研联络，湖南食检院负责样品检验工作。

2．根据启动会讨论拟定的修订内容及工作计划，起草工作组继续收集标准修订意见，并调研行业产品实际情况，2021年12月20日启动样品征集工作；2022年1月-2月，查阅对比分析国内外法规标准及技术资料，2022年3月10日，起草工作组在参考相关标准等资料的基础上，结合目前国内市场产品的实际情况，对现行标准GB 26406-2011中产品的质量技术指标和相应试验方法进行研究，形成了标准修订草案，并在起草工作组内部征求意见；2022年4月11日，征样阶段结束，根据起草工作组征意反馈情况修改完善标准，以供样品检验；2022年5月-6月，完成第一次产品指标检验，并对存在异议的数据结果重新测定；2022年7月-9月，样品检测工作基本完成；2022年10月20日召开标准研讨会，根据会上交流情况以及前期起草工作，形成了标准行业内征求意见稿。

二、与我国有关法律法规和其他标准的关系

《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》（GB 2760-2014）中规定，叶绿素铜钠盐作为着色剂，可在冷冻饮品（食用冰除外）等食品中使用，最大使用量0.5 g/kg；在果蔬汁（浆）类饮料中按生产需要适量使用。本标准在《食品安全国家标准 食品添加剂 叶绿素铜钠盐》（GB 26406-2011）基础上，根据国内产品质量和实际检验情况进行修订，符合《食品安全法》、《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》（GB 2760-2014）等我国有关法律法规的规定。标准文本中引用的相关标准如下：

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 5009.3 食品安全国家标准 食品中水分的测定

GB 5009.11 食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定

GB 5009.12 食品安全国家标准 食品中铅的测定

GB 5009.13 食品安全国家标准 食品中铜的测定

GB 5009.75 食品安全国家标准 食品添加剂中铅的测定

GB 5009.76 食品安全国家标准 食品添加剂中砷的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

三、国外相关法律、法规和标准情况的说明

经查阅，国际食品法典委员会食品添加剂联合专家委员会（JECFA 2008）、欧盟委员会法规（EU）No.231/2012（E 141(ii)）、日本食品添加物公定书（JSFA 9）、韩国食品添加剂法典（2021）均公布了叶绿素铜钠盐的质量规格标准。本标准在GB 26406-2011基础上，主要参考了国际食品法典委员会食品添加剂联合专家委员会（JECFA 2008），同时结合国内产品实际情况进行修订。表1是国内外叶绿素铜钠盐质量标准中技术指标的对比情况，表2是国内外叶绿素铜钠盐质量标准中试验方法的对比情况。

表1 国内外叶绿素铜钠盐标准技术指标对比表

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 |   | 本标准 | GB 26406-2011 | JECFA (2008) | (EU) E 141(ii) | JSFA 9 | KR Food Additives Code (2021) |
| 感官 |   | 墨绿色至黑色粉末 | 墨绿色至黑色粉末 | 深绿色至蓝黑色粉末或深绿色溶液 | 深绿色至蓝黑色粉末 | 墨蓝色至墨绿色粉末，无嗅或有轻微特征气味 | 墨蓝色至墨绿色粉末，无嗅或有轻微特征气味 |
| 叶绿素铜钠盐含量（以干基计），% | ≥ | 95.0 | — | 95.0 | 95.0 | — | — |
| 吸光度$E\_{1cm}^{1\%}$(405 nm) | ≥ | — | 568 | 540（鉴别） | — | 508 | 508 |
| 吸光度比值A405/A630 |   | 3.2～4.0（鉴别） | 3.2～4.0 | — | — | ≤4.0（鉴别） | ≤4.0（鉴别） |
| 总铜（Cu），% | ≤ | 8.0 | 8.0 | 8 | 8.0 | — | — |
| 游离铜（Cu），% | ≤ | 0.020 | 0.025 | 0.02 | 0.02 | — | — |
| 无机铜盐，% | ≤ | — | — | — | — | 0.03 | 0.03 |
| 干燥减量，% | ≤ | 5.0 | 5.0 | — | — | 5.0 | 5 |
| pH |   | 9.5～11.0 | 9.5～11.0 | — | — | 9.5～11.0 | 9.5～11.0 |
| 碱性染料 |   | 通过试验 | — | 通过试验 | — | — | — |
| 铅（Pb），mg/kg | ≤ | 3.0 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5.0 |
| 砷（As），mg/kg | ≤ | 2.0 | 2 | 3 | 3 | 3 | 4.0 |
| 汞（Hg），mg/kg | ≤ | — | — | — | 1 | — | 1.0 |
| 镉（Cd），mg/kg | ≤ | — | — | — | 1 | — | 1.0 |
| 溶剂残留，mg/kg | ≤ | 甲醇、异丙醇、正己烷、正庚烷：100（单独或总和）；二氯甲烷：10 | — | 丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、正己烷：50（单独或总和）；二氯甲烷：10 | 丙酮、甲基乙基酮、甲醇、乙醇、异丙醇、正己烷：50（单独或总和）；二氯甲烷：10 | — | 丙酮、甲醇、异丙醇、正己烷：50（单独或总和）；二氯甲烷：10 |

表2 国内外叶绿素铜钠盐标准试验方法对比表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 本标准 | GB 26406-2011 | JECFA (2008) | (EU) E 141(ii) | JSFA 9 | KR Food AdditivesCode (2021) |
| 鉴别试验 | 1. 溶解性
2. 最大吸收波长及吸光度比值
3. 显色法
4. 沉淀法
 | 1. 溶解性
2. 最大吸收波长
3. 显色法
4. 沉淀法
 | 1. 溶解性
2. 最大吸收波长
3. 显色法
4. 沉淀法
 | 最大吸收波长 | 1. 最大吸收波长及吸光度比值
2. 显色法
3. 沉淀法
 | 1. 最大吸收波长及吸光度比值
2. 显色法
3. 沉淀法
 |
| 叶绿素铜钠盐含量（以干基计） | 分光光度法 | — | 分光光度法 | 分光光度法 | — | — |
| 吸光度$E\_{1cm}^{1\%}$(405 nm) | — | 分光光度法 | — | — | 分光光度法 | 分光光度法 |
| 吸光度比值A405/A630 | — | 分光光度法 | — | — | — | — |
| 总铜（Cu） | GB 5009.13 | GB/T 5009.13（试样处理后） | 火焰原子吸收光谱法 | — | — | — |
| 游离铜（Cu） | GB 5009.13（试样处理后） | GB/T 5009.13（试样处理后） | 火焰原子吸收光谱法 | — | — | — |
| 无机铜盐 | — | — | — | — | 薄层色谱法 | 薄层色谱法 |
| 干燥减量 | GB 5009.3直接干燥法 | GB 5009.3直接干燥法 | — | — | 重量法（常压干燥） | 重量法（常压干燥） |
| pH | pH计法 | pH计法 | — | — | pH计法 | pH计法 |
| 碱性染料 | 比色法 | — | 比色法 | — | — | — |
| 铅（Pb） | GB 5009.75或GB 5009.12 | GB 5009.12 | 火焰原子吸收光谱法 | — | 火焰原子吸收光谱法 | 原子吸收光谱法或电感耦合等离子体质谱法 |
| 砷（As） | GB 5009.76或GB 5009.11 | GB/T 5009.11 | 二乙氨基二硫代甲酸银比色法 | — | 二乙氨基二硫代甲酸银比色法 | 二乙氨基二硫代甲酸银比色法 |
| 汞（Hg） | — | — | — | — | — | 冷原子吸收光谱法 |
| 镉（Cd） | — | — | — | — | — | 原子吸收光谱法或电感耦合等离子体质谱法 |
| 溶剂残留 | 顶空气相色谱法 | — | 顶空气相色谱法 | — | — | 顶空气相色谱法 |

四、标准的修订原则

（一）以科学为依据

以科学技术和实验数据为依据，结合产品实际生产情况，经过科学研究而修订。

（二）以保证食品安全、保护人民健康为原则

标准的修订以保证食品安全、保护人民健康为基本原则。修订产品标准可进一步规范产品质量，引导行业健康发展，对项目设置和指标进行认真研究，最大限度地保证产品的安全和质量水平。

（三）与国际标准接轨

本标准是对《食品安全国家标准 食品添加剂 叶绿素铜钠盐》（GB 26406-2011）的修订，参考了国际食品法典委员会食品添加剂联合专家委员会（JECFA 2008）、欧盟委员会法规（EU）No.231/2012（E 141(ii)）、日本食品添加物公定书（JSFA 9）、韩国食品添加剂法典（2021）等标准，力求使本标准更加科学合理，以适应产品国内外贸易的需求，优化指标的设置，确定配套的试验方法，为产品检测提供可行手段。

五、确定各项技术内容的依据

（一）产品简况

叶绿素是具有天然生物活性的物质之一，广泛存在于一切绿色植物中，为植物进行光合作用的重要因子。天然叶绿素的化学结构是由四个吡咯环联结成的卟啉环，在卟啉环内侧中央有一个镁原子，结合成内络盐。叶绿素铜钠盐是叶绿素的改性产物，主要以蚕沙或草类等植物为原料，在提炼过程中，以铜原子代替卟啉环内侧的镁原子，取代后的叶绿素远比天然的叶绿素稳定。叶绿素铜钠盐作为食品添加剂，在许多食品中都起到着色作用。

（二）本标准的主要技术内容（包括技术要求和试验方法）的说明

本标准与《食品安全国家标准 食品添加剂 叶绿素铜钠盐》（GB 26406-2011）相比，修改了标准范围、分子式和相对分子质量，游离铜（Cu）、铅（Pb）的指标要求，以及鉴别试验、总铜（Cu）的检验方法；将理化指标中的吸光度比值放入鉴别试验；删除了吸光度$E\_{1cm}^{1\%}\left(405\pm 3nm\right)$；增加了叶绿素铜钠盐含量（以干基计）、碱性染料、溶剂残留3项理化指标和商品化产品的描述。上述修改主要参考了国际食品法典委员会食品添加剂联合专家委员会（JECFA 2008），同时结合我国产品的实际质量状况。叶绿素铜钠盐的国内外质量标准技术指标和试验方法对比见表1和表2，本标准的主要技术内容说明如下：

1. **范围**

参考JECFA工艺要求，结合国内产品实际生产，包括了桑叶、蚕沙或草类等植物为原料提取或者直接从叶绿素开始进行皂化，列举主要使用的草类原料“高羊茅、紫花苜蓿、荨麻”；经调研行业，还存在菠菜、螺旋藻为原料生产的情况，在范围中予以明确。同时，溶剂种类依据JECFA规定，在此基础上增加了石油醚（GB 2760批准其为提取溶剂）并限定沸程，符合目前国内外行业溶剂使用现状，后面在理化指标中限定溶剂的残留量，以保障产品的安全性。最终将范围规定为“本标准适用于桑叶、蚕沙或草类（如高羊茅、紫花苜蓿、荨麻等）、菠菜、螺旋藻等植物为原料提取叶绿素，或者直接以叶绿素为原料，经皂化、铜代等步骤加工制得的食品添加剂叶绿素铜钠盐。使用溶剂为丙酮、二氯甲烷、甲醇、乙醇、异丙醇、正己烷和（或）石油醚（沸程为90℃～120℃）。”修订后与GB 26406-2011比较，增加了原料及溶剂要求，在“皂化”前增加“提取”相关表述，表明是提取出来的叶绿素再进入下一步皂化，更为科学准确。

1. **分子式和相对分子质量**

本标准在GB 26406-2011基础上规范了分子式、相对分子质量。相对分子质量按2019年国际相对原子质量计算后修改。

1. **感官要求**

本标准沿用了GB 26406-2011中对叶绿素铜钠盐的感官要求，规定为墨绿色至黑色粉末。

1. **鉴别实验**

本标准参照JECFA和EU标准，并将GB 26406-2011理化指标中的吸光度比值放入，规定了鉴别要求如下：

① 溶解性：溶于水，几乎不溶于乙醇、丙醇、丙酮和乙醚，不溶于三氯甲烷。水溶液在酸性情况下（pH＜6.5）或钙离子存在时，则有沉淀析出。与原标准相比，修订的表述更为规范。

② 最大吸收波长及吸光度比值：试样溶液在405 nm±3 nm和630 nm±3 nm有最大吸收峰，吸光度比值A405/A635在3.2～4.0之间（原标准中的理化指标）。

③ 铜钾离子试验（显色法、沉淀法）：试样溶液加氨水呈蓝色、加二乙基二硫代氨基甲酸钠产生红褐色沉淀，做焰色反应呈紫色。

1. **理化指标**
2. **叶绿素铜钠盐含量（以干基计）**

叶绿素铜钠盐含量是产品的关键性指标之一，反映其质量安全水平。本标准修订增加了叶绿素铜钠盐含量的指标要求（代替原标准的吸光度$E\_{1cm}^{1\%}$(405 nm)≥568），参考JECFA规定叶绿素铜钠盐（以干基计）含量（以干基计）≥95.0%，检测方法采用分光光度法（405±3 nm，pH 7.5磷酸盐缓冲液），原理与JECFA一致。

1. **总铜（Cu）、游离铜（Cu）**

总铜和游离铜含量指标反映产品的铜代情况及纯度，参考JECFA分别规定总铜（Cu）≤8.0%、游离铜（Cu）≤0.020%，在GB 26406-2011基础上加严要求，符合我国目前产品质量现状。总铜（Cu）检测方法采用《食品安全国家标准 食品中铜的测定》（GB 5009.13）游离铜（Cu）除试样处理外亦采用GB 5009.13，与GB 26406-2011一致，原理同JECFA。

1. **干燥减量**

本标准沿用了GB 26406-2011中对干燥减量的指标要求（≤5.0%），检测方法采用《食品安全国家标准 食品中水分的测定》（GB 5009.3）直接干燥法，与原标准一致。

1. **pH**

本标准沿用了GB 26406-2011中对pH的指标要求（9.5～11.0），检测方法为“配制浓度为1%的试样溶液，用酸度计测定其pH”，与原标准基本一致，但不限定“1 g试样溶于100 mL水中”，只要保证试样溶液的浓度为1%即可。

1. **碱性染料**

碱性染料是一类广泛用于纺织品、毛皮制品、木制品及陶瓷制品等产品的工业着色剂，种类繁多、色泽鲜艳、价格低廉，多以化工产品为原料，经有机反应化合而成，对人体健康危害很大，应严格控制、禁止在食品中非法添加。本标准参考JECFA修订增加了碱性染料的指标要求（通过试验），但采用乙醚试验无法达到效果，改用正己烷替代后验证顺利，具体检测方法为配制试样溶液后加盐酸、正己烷，完全混合分离，观察正己烷层不深于淡绿色（即未添加工业染料），原理与JECFA基本一致。

1. **溶剂残留（二氯甲烷、甲醇、异丙醇、正己烷、正庚烷）**

本标准参考JECFA修订增加了溶剂残留的指标要求，规定二氯甲烷≤10 mg/kg。沸程为90℃～120℃石油醚的主要成分为正庚烷，故以该溶剂的残留量代表石油醚。考虑到国内产品中的实际残留情况（检测数据），在JECFA基础上，调整全部溶剂（甲醇、异丙醇、正己烷、正庚烷）限量总和为≤100 mg/kg，检测方法采用顶空气相色谱法，并经多次试验优化了操作步骤，原理与JECFA一致。同时注释，根据产品实际使用的溶剂，测定相应溶剂残留（使用石油醚测定正庚烷）。

**关于丙酮和乙醇两种溶剂的说明如下：**

GB 2760将丙酮和乙醇列入可在各类食品加工过程中使用，残留量不需限定的加工助剂名单，说明两种溶剂本身的安全性较高，残留风险可以忽略不计。由于食品添加剂的用量有限，则两种溶剂在食品添加剂中即使残留，带入食品后风险也会比作为加工助剂更低，因此本标准未予要求。

1. **铅（Pb）、砷（As）**

铅、砷为重金属会对环境、食品等造成污染，进而对人体产生危害。本标准在GB 26406-2011基础上加严了指标要求，规定为铅（Pb）≤3.0 mg/kg、砷（As）≤2.0 mg/kg。对于检测方法，铅采用《食品安全国家标准 食品添加剂中铅的测定》（GB 5009.75）或《食品安全国家标准 食品中铅的测定》（GB 5009.12），砷采用《食品安全国家标准 食品添加剂中砷的测定》（GB 5009.76）或《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》（GB 5009.11）。