



中华人民共和国国家标准

GB 7300.×××—××××

代替 GB 34467-2017

饲料添加剂 第8部分： 防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 甲酸钙

Feed additives—Part 8:Preservatives,mildew preventives and acidity
regulators—Calcium Formate

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T1.1—2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件为 GB 7300《饲料添加剂》的第8部分。GB 7300已经发布了以下部分:

- 第1部分:氨基酸、氨基酸盐及其类似物 L-苏氨酸(GB 7300.101);
- 第1部分:氨基酸、氨基酸盐及其类似物 甘氨酸(GB 7300.102);
- 第1部分:氨基酸、氨基酸盐及其类似物 蛋氨酸羟基类似物(GB 7300.103);
- 第2部分:维生素及类维生素 L-抗坏血酸-2-磷酸酯盐(GB 7300.201);
- 第2部分:维生素及类维生素 维生素 D₃ 油(GB 7300.202);
- 第2部分:维生素及类维生素 甜菜碱(GB 7300.203);
- 第2部分:维生素及类维生素 甜菜碱盐酸盐(GB 7300.204);
- 第3部分:矿物元素及其络(螯)合物 碘化钾(GB 7300.301);
- 第3部分:矿物元素及其络(螯)合物 亚硒酸钠(GB 7300.302);
- 第4部分:酶制剂 木聚糖酶(GB 7300.401);
- 第4部分:酶制剂 植酸酶(GB 7300.402);
- 第4部分:酶制剂 纤维素酶(GB 7300.403);
- 第5部分:微生物 酿酒酵母(GB 7300.501);
- 第5部分:微生物 植物乳杆菌(GB 7300.502);
- 第5部分:微生物 屎肠球菌(GB 7300.503);
- 第5部分:微生物 嗜酸乳杆菌(GB 7300.504);
- 第6部分:非蛋白氮 尿素(GB 7300.601);
- 第8部分:防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 碳酸氢钠(GB 7300.801);
- 第8部分:防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 丙酸(GB 7300.802);
- 第9部分:着色剂 β -胡萝卜素粉(GB 7300.901);
- 第9部分:着色剂 β,β -胡萝卜素-4,4-二酮(斑蝥黄)(GB 7300.902);
- 第10部分:调味和诱食物质 谷氨酸钠(GB 7300.1001);
- 第10部分:调味和诱食物质 大蒜素(GB 7300.1002)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中华人民共和国农业农村部提出并归口。

引 言

饲料添加剂是指在饲料加工、制作、使用过程中添加的少量或者微量物质，包括营养性饲料添加剂和一般饲料添加剂。为便于使用，按照产品类型，GB 7300《饲料添加剂》分为以下13个大类。

- 第1部分：氨基酸、氨基酸盐及其类似物；
- 第2部分：维生素及类维生素；
- 第3部分：矿物元素及其络（螯）合物；
- 第4部分：酶制剂；
- 第5部分：微生物；
- 第6部分：非蛋白氮；
- 第7部分：抗氧化剂；
- 第8部分：防腐剂、防霉剂和酸度调节剂；
- 第9部分：着色剂；
- 第10部分：调味和诱食物质；
- 第11部分：粘结剂、抗结块剂、稳定剂和乳化剂；
- 第12部分：多糖和寡糖；
- 第13部分：其他。

本文件的产品甲酸钙属于第8部分防腐剂、防霉剂和酸度调节剂，因甲酸钙是此大类第X个发布的产品标准，所以本文件以GB 7300.80X编号，作为GB 7300的第80X部分。

饲料添加剂 第8部分：防腐剂、防霉剂和酸度调节剂 甲酸钙

1 范围

本文件给出了甲酸钙的化学名称、分子式和相对分子质量，规定了饲料添加剂甲酸钙的技术要求、检验规则及标签、包装、运输、贮存和保质期，描述了相应的取样和试验方法。

本文件适用于以甲醛、丁醛为原料，经缩醛化法制三羟甲基丙烷的副产品甲酸钙，或用甲酸与碳酸钙或氢氧化钙反应，生成甲酸钙溶液，经过滤、浓缩、分离，干燥制得甲酸钙产品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6435 饲料中水分的测定

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 9738 化学试剂 水不溶物测定通用方法

GB 10648 饲料标签

GB/T 13079 饲料中总砷的测定

GB/T 13080 饲料中铅的测定 原子吸收光谱法

GB/T 13082 饲料中镉的测定

GB/T 14699 饲料 采样

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 化学名称、分子式、相对分子质量和结构式

4.1 化学名称：甲酸钙

4.2 分子式：Ca(HCOO)₂

4.3 相对分子质量：130.11(按2019年国际相对原子质量)

5 技术要求

5.1 外观与性状

本品为白色或类白色结晶性粉末，无臭无异味，溶于水。

5.2 鉴别

应符合甲酸钙的甲酸特征反应、钙沉淀反应的特征。

5.3 理化指标

应符合表1的要求。

表1 理化指标

| 项 目 | | 指 标 |
|--------------------|---|-----------|
| 甲酸钙含量，% | ≥ | 98.0 |
| 钙含量，% | | 30.2~31.0 |
| 甲酸根含量，% | ≥ | 67.0 |
| pH值(10g/L水溶液) | | 6.5~7.5 |
| 水不溶物，% | ≤ | 0.5 |
| 水分，% | ≤ | 0.5 |
| 粒度(粒状通过0.5mm试验筛)，% | ≥ | 95.0 |

5.4 卫生指标

应符合表2的要求。

表2 卫生指标

| 项 目 | | 指 标 |
|--------------|---|-----|
| 铅(Pb)，mg/kg | ≤ | 2.0 |
| 镉(Cd)，mg/kg | ≤ | 1.0 |
| 总砷(As)，mg/kg | ≤ | 2.0 |

6 取样

按GB/T 14699的规定执行。

7 试验方法

7.1 一般规定

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯试剂，试验用水均为GB/T 6682中规定的三级水，所用标准滴定溶液、制剂或制品，按照GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603的规定制备。

7.2 外观和性状

取适量的试样于洁净干燥的白色瓷盘中，于自然光线下观察其色泽、形态，并嗅其气味。

7.3 鉴别

7.3.1 试剂或材料

7.3.1.1 硫酸溶液：硫酸+水=1+9，V+V。

7.3.1.2 盐酸溶液：盐酸+水=1+3，V+V。

7.3.1.3 甲基红指示液：1 g/L。

7.3.1.4 氨水溶液：氨水+水=1+3，V+V。

7.3.1.5 草酸铵溶液：35 g/L。

7.3.2 仪器设备

分析天平：感量为 0.001 g。

7.3.3 甲酸根的鉴别

称取试样 0.5 g（精确至 0.001 g）于 50mL 烧杯中，加 20mL 水溶解，加入硫酸溶液（7.2.1.1）5mL，于电炉上加热，释放出甲酸的刺激性气味。

7.3.4 钙离子的鉴别

取约 0.5 g（精确至 0.001 g）试样，加 20mL 水溶解，加 2 滴甲基红指示液，用氨水溶液中和，再滴加盐酸溶液至恰呈酸性，加草酸铵溶液即产生白色沉淀，此沉淀不溶于乙酸，但可溶于盐酸溶液。

7.4 钙含量

7.4.1 原理

在试样溶液中加入三乙醇胺消除干扰离子影响，在碱性溶液中，以钙紫红素为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液络合滴定钙离子，根据乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的消耗量，计算钙含量。

7.4.2 试剂或材料

7.4.2.1 三乙醇胺溶液：10%，取 10 mL 三乙醇胺试剂稀释定容至 100 mL。

8.3.2.2 氢氧化钠溶液：20%。

7.4.2.3 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液：c(EDTA)=0.05 mol/L。

7.4.2.4 钙试剂羧酸钠盐指示剂：取钙试剂羧酸钠盐 0.1 g 和在 105℃干燥 2 h 的氯化钠 10 g，磨碎混匀。

7.4.3 仪器设备

分析天平：感量为 0.0001 g。

7.4.4 分析步骤

称取试样 0.25 g（精确至 0.0001g）加入 100 mL 蒸馏水充分摇匀溶解后，加入 5 mL 三乙醇胺溶液，加入 15mL 氢氧化钠溶液，加入 0.1 g 钙试剂羧酸钠盐指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定，溶液由红色变成纯蓝色且不褪色为终点。

7.4.5 结果计算

试样中钙的含量 ω_1 以质量百分数（%）表示，按式（1）计算：

$$\omega_1 = \frac{V_1 \times C \times 0.04008}{m} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中：

C ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——试样消耗乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——试样质量，单位为克（g）；

0.04008——每1 mL 0.05 mol/L的乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液相当于钙的质量，单位为克每摩尔（g/mol）；

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，结果保留至小数点后一位。

7.4.6 精密度

在重复性条件下，两次独立平行测试定结果的绝对差值不大于 0.3%。

7.5 甲酸根含量和甲酸钙含量

7.5.1 原理

在弱碱溶液中，试样中的甲酸根被已知过量的高锰酸钾氧化，在酸性条件下剩余的高锰酸钾与碘化钾定量反应生成碘，生成的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。

7.5.2 试剂或材料

7.5.2.1 无水碳酸钠。

7.5.2.2 碘化钾。

7.5.2.3 高锰酸钾标准溶液： $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

7.5.2.4 硫酸溶液：硫酸+水=20+80, V+V。

7.5.2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ ，按照 GB/T 601 的规定配制。

7.5.2.4 淀粉指示剂：5 g/L。

7.5.3 仪器设备

7.5.3.1 分析天平：感量为0.0001 g。

7.5.3.2 水浴锅：精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

7.5.4 分析步骤

称取试样 1.0 g（精确至 0.0001 g）置于 250 mL 容量瓶中，加水溶解后，稀释至刻度，摇匀。取 15.00 mL 该溶液于碘量瓶中，加入 0.2 g 无水碳酸钠，摇匀，准确加入 50.00 mL 高锰酸钾标准溶液，在沸水浴中加热 30 min，冷却，加入 6 mL 硫酸溶液、2 g 碘化钾加盖于暗处放置 5 min，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定，近终点时溶液由深红棕色变成亮黄色，加入 3 mL 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色消失，同时做空白试验。

7.5.5 结果计算

试样中甲酸根的含量 ω_2 以质量分数（%）表示，按式（2）计算：

$$\omega_2 = \frac{(V_0 - V_2) \times C \times 22.51}{m \times \frac{15}{250} \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

试样中甲酸钙的含量 ω_2 以质量分数(%)表示,按式(3)计算:

$$\omega_2 = \frac{(V_0 - V_2) \times C \times 32.53}{m \times \frac{15}{250} \times 1000} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

式中:

C ——硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——试样溶液消耗硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样质量,单位为克(g);

22.51——1/2甲酸根的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);

32.53——1/4甲酸钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,结果保留至小数点后一位。

7.5.6 精密度

在重复性条件下获得的两次独立平行测试结果的绝对差值不大于0.3%。

7.6 pH值

称取1.0 g试样(精确至0.001g),于100 mL容量瓶中,加入无二氧化碳的水溶解并定容,用pH计测定溶液pH值。

7.7 水不溶物

称取试样5 g(精确至0.0001 g),按照GB T 9738的规定执行。

7.8 水分

按照GB/T 6435的规定执行。

7.9 总砷

按照GB/T13079的规定执行。

7.10 铅

按照GB/T 13080的规定执行。

7.11 镉

按照GB/T13082的规定执行。

7.12 粒度

7.12.1 仪器设备

7.12.1.1 分析天平：感量为0.001 g。

7.12.1.2 试验筛（符合GB/T 6003.1）网孔尺寸：0.5mm。

7.12.2 分析步骤

平行做两份试验。称取10g试样（精确至0.001g）放入试验筛中（5.10.1.2），均匀摇动试验筛，直至筛分不下为止，称量筛下物的质量，精确至0.001g。

7.12.3 结果计算

通过试验筛的质量百分数（ X_4 ）数值以%表示，按式（4）计算：

$$X_4 = \frac{m_1}{m} \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

式中： m_1 ——筛下物的质量，单位为克（g）；

m ——试样质量，单位为克（g）。

以两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，结果保留至小数点后一位。

7.12.4 精密度

在重复性条件下获得的两次独立平行测试结果的绝对差值不大于0.3%。

8 检验规则

8.1 组批

以相同材料、相同的生产工艺、连续生产或同一班次生产的产品为一批，但每批产品不应超过20t。

8.2 出厂检验

出厂检验项目为外观与性状、甲酸钙、甲酸、水分。

8.3 型式检验

型式检验项目为第5章中规定的所有项目。在正常生产情况下，每半年至少进行1次型式检验。有下列情况之一时，也应进行型式检验：

- 产品定型投产时；
- 生产工艺、配方或主要原料有较大改变可能影响产品质量时；
- 停产3个月以上，重新恢复生产时；
- 出厂检验结果与上次型式检验结果有较大差异时；
- 饲料行政管理部门提出检验要求时。

8.4 判定规则

8.4.1 所检项目全部合格，判定为该批产品合格。

8.4.2 检验结果中有任何指标不符合本文件规定时，应自同批产品中重新加倍取样进行复检，若复检结果有一项结果不符合本文件规定，则判定该批产品不合格。

8.4.3 各项目指标的极限数值判定按GB/T 8170中修约值比较法执行。

9 标签、包装、运输、贮存、保质期

9.1 标签

按 GB 10648 的规定执行。

9.2 包装

包装材料应无毒、无害、防潮、避光、密封。

9.3 运输

运输中应防潮、防高温、防止包装破损，不与有毒有害物质混运。

9.4 贮存

贮存于干燥、通风处，防止日晒、雨淋，不应与有毒有害物质混储。

9.5 保质期

未开启包装的产品，在规定的包装、运输、贮存条件下，产品保质期与标签中标明的保质期一致。
