中华人民共和国国家标准

GB 1886.235—2016

食品安全国家标准
食品添加剂　柠檬酸

2016-08-31 发布　　2017-01-01 实施

中华人民共和国
国家卫生和计划生育委员会　发布

前　言

本标准代替 GB 1987—2007《食品添加剂　柠檬酸》。

本标准与 GB 1987—2007 相比，主要变化如下：

——标准名称修改为“食品安全国家标准　食品添加剂　柠檬酸”；

——删除了水不溶物、透光率和铁项目；

——修改了总砷(以砷计)的检测方法；

——修改了铅的检测方法。

食品安全国家标准

食品添加剂　柠檬酸

1　范围

本标准适用于以淀粉质或糖质原料经发酵制得的食品添加剂柠檬酸。

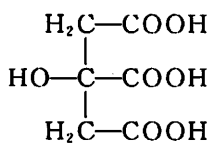
2　分子式、结构式和相对分子质量

2.1　分子式

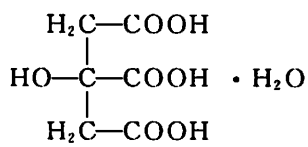
无水柠檬酸：$C_6H_8O_7$

一水柠檬酸：$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$

2.2　结构式



无水柠檬酸



一水柠檬酸

2.3　相对分子质量

无水柠檬酸：192.13(按 2013 年国际相对原子质量)

一水柠檬酸：210.14(按 2013 年国际相对原子质量)

3　技术要求

3.1　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	无色或白色	取适量试样置于清洁、干燥的白瓷盘中，在自然光线下，观察其色泽和状态
状态	结晶状颗粒或粉末，无臭，味极酸，一水柠檬酸在干燥空气中略有风化	

3.2　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
		无水柠檬酸	一水柠檬酸	
柠檬酸含量，w/%		99.5～100.5	99.5～100.5	附录 A 中 A.4
水分，w/%		≤0.5	7.5～9.0	附录 A 中 A.5
易炭化物	≤	1.0	1.0	附录 A 中 A.6
硫酸灰分，w/%	≤	0.05	0.05	附录 A 中 A.7
硫酸盐，w/%	≤	0.010	0.015	附录 A 中 A.8
氯化物，w/%	≤	0.005	0.005	附录 A 中 A.9
草酸盐，w/%	≤	0.01	0.01	附录 A 中 A.10
钙盐，w/%	≤	0.02	0.02	附录 A 中 A.11
铅(Pb)/(mg/kg)	≤	0.5	0.5	GB 5009.12
总砷(以 As 计)/(mg/kg)	≤	1.0	1.0	GB 5009.11

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者腐蚀性，操作时应采取适当的安全和防护措施。

A.2 一般规定

本标准除另有规定外，所用试剂的纯度应为分析纯，所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品，应按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备，试验用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。试验中所用溶液在未注明用何种溶剂配制时，均指水溶液。

A.3 鉴别试验

A.3.1 试剂和材料

A.3.1.1 乙醇。

A.3.1.2 乙醚。

A.3.1.3 硫酸溶液：量取硫酸 29 mL，缓缓注入约 700 mL 水中，冷却，稀释至 1 000 mL。

A.3.1.4 硫酸汞溶液：称取氧化汞 5 g，加水 40 mL，缓缓加入硫酸 20 mL，边加边搅拌，再加水 40 mL 搅拌使之溶解。

A.3.1.5 高锰酸钾溶液：$c(\frac{1}{5}\ KMnO_4)=0.1$ mol/L。

A.3.1.6 氢氧化钠溶液：50 g/L。

A.3.1.7 吡啶-乙酸酐溶液：将吡啶和乙酸酐按 3∶1 体积比混合。

A.3.2 分析步骤

A.3.2.1 试样易溶于水，溶于乙醇，微溶于乙醚。

A.3.2.2 取适量试样于 25 mL 坩埚内，炽灼，即缓缓分解，但不得发生焦糖臭。

A.3.2.3 称取试样 50 mg，用水溶解后稀释至 10 mL。吸取 2 mL 于 25 mL 比色管中，用氢氧化钠溶液调至中性，加硫酸溶液 1 滴，加热至沸，再加高锰酸钾溶液 1 滴，摇匀，紫色即消褪；再加入硫酸汞溶液 1 滴，产生白色沉淀。

A.3.2.4 称取试样 5 mg 于 25 mL 比色管中，加吡啶-乙酸酐溶液约 5 mL，振摇，即生成黄色到红色或紫红色的溶液。

A.4 柠檬酸含量的测定

A.4.1 方法提要

在水介质中，以酚酞作指示液，采用氢氧化钠标准滴定溶液滴定柠檬酸溶液，根据消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的量计算柠檬酸的含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液：$c(NaOH)=0.5$ mol/L。

A.4.2.2 酚酞指示液：10 g/L。

A.4.2.3 无二氧化碳的水。

A.4.3 分析步骤

称取试样 1 g，精确至 0.000 1 g，置于 150 mL 锥形瓶内，加入无二氧化碳的水 50 mL 溶解，加酚酞指示液 3 滴，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至粉红色为终点。同时做空白试验。

A.4.4 结果计算

一水柠檬酸中柠檬酸含量(以无水柠檬酸计)的质量分数 w_1 按式(A.1)计算，无水柠檬酸中柠檬酸含量的质量分数 w_2 按式(A.2)计算。

$$w_1=\frac{(V_1-V_0)\times c\times 0.064\ 04}{m\times(1-0.085\ 70)}\times 100\%\quad\cdots\cdots(A.1)$$

$$w_2=\frac{(V_1-V_0)\times c\times 0.064\ 04}{m}\times 100\%\quad\cdots\cdots(A.2)$$

式中：

V_1 ——试样滴定所耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——空白滴定所耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

0.064 04——与 1.00 mL 氢氧化钠[$c(NaOH)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的无水柠檬酸的克数；

m ——试样质量，单位为克(g)；

0.085 70——一水柠檬酸中水的理论含量，即 18.01/210.14=0.085 70。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准，保留 1 位小数。

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 0.2%。

A.5 水分的测定

按 GB 5009.3 卡尔·费休法测定。其中称样量一水柠檬酸 0.1 g、无水柠檬酸取 1 g；无水甲醇 20 mL。

在重复性条件下获得的两次独立测定结果，无水柠檬酸的绝对差值不大于算术平均值的 5%；一水柠檬酸的绝对差值不大于算术平均值的 2%。

A.6 易炭化物的测定

A.6.1 试剂和材料

A.6.1.1 盐酸溶液：吸取盐酸 24 mL，稀释至 1 000 mL。

A.6.1.2 硫酸溶液：$c(\frac{1}{2}H_2SO_4)=1$ mol/L。

A.6.1.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液：$c(Na_2S_2O_3)=0.1$ mol/L。

A.6.1.4 过氧化氢溶液：吸取 30%过氧化氢 10 mL，加水稀释至 100 mL。

A.6.1.5 氢氧化钠溶液：300 g/L。

A.6.1.6 淀粉指示液：10 g/L。

A.6.1.7 黄色原液：$c(FeCl_3 \cdot 6H_2O)=46$ mg/mL。

称取三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 46 g，溶于约 900 mL 盐酸溶液中，再用此盐酸溶液稀释至 1 000 mL。标定时，用盐酸溶液调整此黄色原液，使其每毫升含 46 mg 三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)。溶液应避光保存，现用现标定。

标定：吸取新配制的三氯化铁溶液 10 mL，加入水 15 mL、碘化钾 4 g 和盐酸溶液 5 mL，立即塞上瓶盖避光静置 15 min，加入水 100 mL，析出的碘用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加淀粉指示液 0.5 mL，继续滴定至终点。

注：每毫升 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当于 27.03 mg 三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)。

A.6.1.8 红色原液：$c(CoCl_2 \cdot 6H_2O)=59.5$ mg/mL。

称取氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)60 g，溶于约 900 mL 盐酸溶液中，再用此盐酸溶液稀释至 1 000 mL。标定时用盐酸溶液调整此红色原液，使其每毫升含 59.5 mg 氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)。溶液应避光保存，现用现标定。

标定：吸取新配制的氯化钴溶液 5.0 mL，加入过氧化氢溶液 5 mL 和氢氧化钠溶液 10 mL，缓缓煮沸 10 min，冷却。再加碘化钾 2 g、硫酸溶液 60 mL，立即塞上瓶盖，轻轻摇动，使沉淀溶解。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至浅黄色，加淀粉指示液 0.5 mL，继续滴定至溶液呈粉红色时为终点。

注：每毫升 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液相当于 23.79 mg 氯化钴($CoCl_2 \cdot 6H_2O$)。

A.6.1.9 色泽限度标准溶液：将黄色原液和红色原液按 9∶1(体积比)混合。

A.6.2 分析步骤

称取试样 0.75 g 于 25 mL 具塞比色管中，加入硫酸 10 mL，在 90 ℃±1 ℃水浴中加热 1 min 后迅速振摇均匀，继续在 90 ℃±1 ℃水浴中加热 1 h，取出，迅速用冰水冷却。缓缓倒入 1 cm 比色皿中，以水为空白，在波长 500 nm 下测定吸光度为 A；将色泽限度标准溶液缓缓倒入 1 cm 比色皿中，测得的吸光度为 A_1。

A.6.3 结果计算

易炭化物以吸光度比值 K 表示，按式(A.3)计算：

$$K=\frac{A}{A_1} \qquad \cdots\cdots(A.3)$$

式中：

A ——试样溶液的吸光度值；

A_1——标准溶液的吸光度值。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准，保留 1 位小数。

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 5%。

A.7 硫酸灰分的测定

A.7.1 方法提要

试样经灼烧后，加硫酸把残留物转变成硫酸盐，高温下灼烧至质量恒定，即可计算出试样中硫酸灰分的值。

A.7.2 仪器和设备

A.7.2.1 干燥器(变色硅胶作干燥剂)。

A.7.2.2 高温炉。

A.7.3 试剂和材料

硫酸。

A.7.4 分析步骤

称取试样 2 g，精确至 0.000 1 g，置于已质量恒定的石英或铂坩埚内，缓缓灼烧至完全炭化。放冷，加硫酸 0.5 mL～1.0 mL 使其湿润，于电炉上徐徐加热至硫酸烟雾除尽后，在 700 ℃～800 ℃高温炉中灼烧至完全灰化。取出，置于干燥器内冷却，称量，再于 700 ℃～800 ℃灼烧，直至质量恒定。

A.7.5 计算

硫酸灰分的质量分数 w_3，按式(A.4)计算：

$$w_3 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100\% \qquad \cdots\cdots (A.4)$$

式中：

m_1——灼烧后坩埚和灰分的质量，单位为克(g)；

m_0——质量恒定后坩埚的质量，单位为克(g)；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准，保留 2 位小数。

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不大于 0.005%。

A.8 硫酸盐的测定

A.8.1 方法提要

在酸性条件下，柠檬酸溶液中的硫酸根离子与氯化钡溶液生成硫酸钡沉淀，与同法处理的标准溶液比较，做限量试验。

A.8.2 试剂和材料

A.8.2.1 盐酸溶液：6 mol/L。吸取盐酸 54 mL，稀释至 100 mL。

A.8.2.2 氯化钡溶液：250 g/L。

A.8.2.3 乙酸溶液：量取 乙酸 298 mL，稀释至 1 000 mL。

A.8.2.4 乙醇溶液：量取无水乙醇 300 mL，用水稀释至 1 000 mL。

A.8.2.5 硫酸盐标准储备液：$c(SO_4)=0.1$ g/L。

A.8.2.6 硫酸盐标准溶液Ⅰ：$c(SO_4)=0.01$ g/L。吸取硫酸盐标准储备液 10 mL，用乙醇溶液稀释至 100 mL。

A.8.2.7 硫酸盐标准溶液Ⅱ：$c(SO_4)=0.015$ g/L。吸取硫酸盐标准储备液 15 mL，用乙醇溶液稀释至 100 mL。

A.8.3 分析步骤

称取试样 1 g，精确到 0.01 g，置于 50 mL 具塞比色管中，加水 15 mL 溶解，加入氯化钡溶液 1 mL，硫酸盐标准溶液 1 mL，振摇，静置 1 min，加入盐酸溶液 1 mL 和乙酸溶液 0.5 mL，摇匀，静置 5 min。吸取硫酸盐标准溶液 10 mL 于 50 mL 具塞比色管中，加入水 5 mL，从“加入氯化钡溶液 1 mL”开始与试样同样处理。试样管的浊度不得深于标准管。

注：无水柠檬酸用硫酸盐标准溶液Ⅰ；一水柠檬酸用硫酸盐标准溶液Ⅱ。

A.9 氯化物的测定

A.9.1 方法提要

在酸性条件下，柠檬酸溶液中的氯离子与硝酸银溶液生成白色氯化银沉淀，与同法处理的标准溶液比较，做限量试验。

A.9.2 试剂和材料

A.9.2.1 硝酸溶液：量取硝酸 150 mL，稀释至 1 000 mL。

A.9.2.2 硝酸银溶液：$c(AgNO_3)=0.1$ mol/L。称取硝酸银 1.7 g，溶于水，稀释至 100 mL，贮存于棕色瓶。

A.9.2.3 氯化物标准溶液：$c(Cl)=0.005$ g/L。吸取 0.1 g/L 氯化物标准溶液 5 mL，加水稀释至 100 mL。

A.9.3 分析步骤

称取试样 1 g，精确到0.000 1 g，置于 25 mL 具塞比色管中，加水 15 mL 溶解，加硝酸溶液 1 mL，立即加入硝酸银溶液 1 mL，避光静置 2 min。吸取氯化物标准溶液 10 mL，加水 5 mL，从“加硝酸溶液 1 mL”开始与试样同样处理。试样的浊度不得深于标准管。

A.10 草酸盐的测定

A.10.1 方法提要

在酸性介质中锌与草酸的还原反应，生成的乙醛酸与盐酸苯肼反应生成乙醛酸苯腙，而苯肼转化为重氮盐后与乙醛酸苯腙反应生成粉红色偶氮化合物，与同法处理的标准溶液比较，做限量试验。

A.10.2 试剂和材料

A.10.2.1 盐酸。

A.10.2.2 锌粒。

A.10.2.3 盐酸苯肼溶液：10 g/L。

A.10.2.4 铁氰化钾溶液：50 g/L。

A.10.2.5 草酸标准溶液：0.01 g/L。称取草酸($C_2H_2O_4\cdot 2H_2O$)0.175 g，用水溶解并稀释至 500 mL。吸取该溶液 4 mL，用水稀释至 100 mL。

A.10.3 分析步骤

称取试样 0.4 g(精确到 0.01 g)于 25 mL 具塞比色管中，加入水 4 mL、盐酸 3 mL 及锌粒 1 g，煮沸 1 min，放置 2 min，移入盛有 0.25 mL 盐酸苯肼溶液的试管中，加热至沸，迅速冷却，倒入 25 mL 具塞比色管内，加入等体积盐酸和铁氰化钾溶液 0.25 mL，振摇，放置 30 min。取草酸标准溶液 4 mL，从“盐酸 3 mL 及锌粒 1 g”开始与试样同样处理。试样管产生的粉红色不应深于标准管。

A.11 钙盐的测定

A.11.1 方法提要

在乙酸介质中，微量钙离子与草酸根离子生成难溶的草酸钙悬浮体，与同法处理的标准溶液比较，做限量试验。

A.11.2 试剂和材料

A.11.2.1 乙酸溶液：2 mol/L。量取冰乙酸 118 mL，用水稀释至 1 000 mL。

A.11.2.2 草酸铵溶液：40 g/L。

A.11.2.3 钙标准溶液：$c(Ca)=0.01$ g/L。称取于 105 ℃～110 ℃烘至质量恒定的碳酸钙 2.5 g，加入 6 mol/L 乙酸(量取冰乙酸 354 mL，用水稀释至 1 000 mL) 12 mL 溶解，加水稀释至 1 000 mL。吸取该溶液 1 mL，加水稀释至 100 mL。

A.11.3 分析步骤

称取试样 0.5 g(精确至 0.01 g)，置于 25 mL 比色管中，加水 15 mL 溶解加入草酸铵溶液 1 mL 和乙酸溶液 1 mL，摇匀，放置 15 min。取钙标准溶液 10 mL 于 25 mL 比色管中，加水 5 mL，从“加入草酸铵溶液 1 mL”开始与试样同样处理。试样管的浊度不应深于标准管。