



中华人民共和国国家标准

GB 1903.18—2016

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸苹果酸钙

2016-12-23 发布

2017-06-23 实施

中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会
国家食品药品监督管理总局 发布

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸苹果酸钙

1 范围

本标准适用于以碳酸钙等钙源、柠檬酸、苹果酸为原料，按一定比例混合反应后经中和、沉淀、分离、过滤和干燥等工艺而制得食品营养强化剂柠檬酸苹果酸钙。

2 化学名称、分子式、结构式

2.1 化学名称

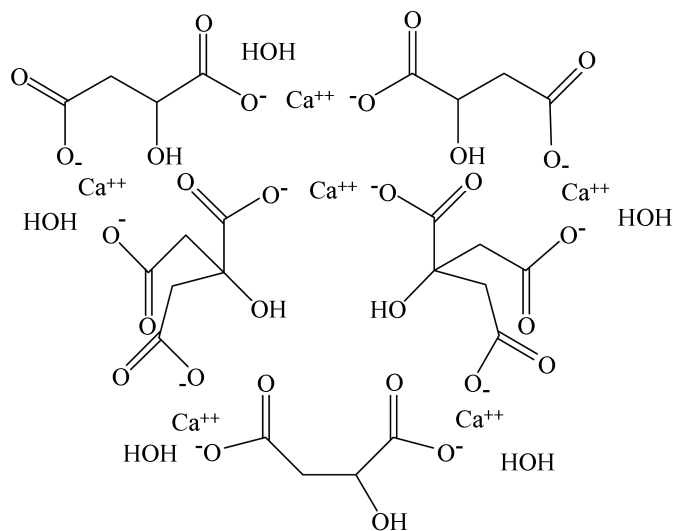
柠檬酸苹果酸钙

2.2 分子式



2.3 结构式

以 $\text{Ca}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为例，结构式如下：



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	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	粉末结晶	

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
柠檬酸苹果酸钙含量(Ca,干基计), $w/\%$	20~26	附录 A 中 A.4
pH(100 g/L)	5~8	附录 A 中 A.5
干燥失重, $w/\%$	≤ 10	附录 A 中 A.6
盐酸不溶物, $w/\%$	≤ 0.2	附录 A 中 A.7
溶解度, $w/\%$	≥ 80	附录 A 中 A.8
氟化物(以 F 计)/(mg/kg)	≤ 50	GB/T 5009.18
重金属(以 Pb 计)/(mg/kg)	≤ 10	GB 5009.74
铅(Pb)/(mg/kg)	≤ 2.0	GB 5009.12
总砷(以 As 计)/(mg/kg)	≤ 2.0	GB 5009.11

附录 A 检验方法

A.1 警示

本标准检验方法中所使用的部分试剂具有腐蚀性,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者立即治疗。使用剧毒品时,应严格按照有关规定管理;使用时应避免吸入或与皮肤接触,必要时应在通风橱中进行。暴露部位有伤口的人员不能接触。

A.2 一般规定

本标准检验方法中所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。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 氨水溶液:(2+3,体积比)。

A.3.1.2 对氨基苯磺酸:10 g/L。

A.3.1.3 氢氧化钠溶液:40 g/L。

A.3.1.4 亚硝酸钠溶液:200 g/L。

A.3.2 苹果酸根鉴别

称取试样 0.5 g,精确至 0.01 g。置于 50 mL 试管中,加水 10 mL 溶解。用氨水溶液中和至中性,加入对氨基苯磺酸溶液 1 mL,在沸水浴中加热 5 min。加入亚硝酸钠溶液 5 mL,再置于水浴加热 3 min 后,加入氢氧化钠溶液 5 mL,试液应立即呈色。

A.3.3 红外光谱定性鉴别

采用溴化钾压片法,按照 GB/T 6040 的规定进行试验,试样的红外光谱应与对照的谱图一致。对照的谱图见附录 B。

A.4 柠檬酸苹果酸钙含量(Ca,干基计)的测定

A.4.1 方法提要

在试验溶液中,以少量镁离子为辅助指示剂,即镁离子与铬黑 T 生成稳定的络合物指示颜色变化,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定,根据乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液消耗的量计算钙含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 盐酸溶液(1+4,体积比)。

A.4.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10)。

A.4.2.3 氧化锌基准试剂(纯度不低于 99.9%)。

A.4.2.4 硫酸镁溶液(120 g/L)。

A.4.2.5 铬黑 T(5 g/L)。

A.4.2.6 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})\approx 0.05\text{ mol/L}$ 。

乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的配制:称取 20 g EDTA,加水溶解,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

标定:准确称取 0.15 g 经 800 °C ± 50 °C 的高温炉中灼烧至恒重的氧化锌基准试剂(A.4.2.3),用少量水润湿,加 2 mL 盐酸溶液(20%)溶解,加 100 mL 水,用氨水溶液(10%)调节溶液 pH 至 7~8,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10)及 5 滴铬黑 T 溶液,用配置好的 EDTA 溶液滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L),按式(A.1)计算:

$$c(\text{EDTA}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V) \times M} \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

m ——氧化锌基准试剂的质量,单位为克(g);

V_1 ——消耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V ——空白消耗 EDTA 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

M ——氧化锌的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{ZnO})=81.39\text{ g/mol}$];

1 000 ——换算系数。

A.4.2.7 氨水溶液(10%)。

A.4.3 分析步骤

取硫酸镁溶液 2 滴,加氨-氯化铵缓冲液 15 mL,加铬黑 T 指示液 2 滴,用 EDTA 标准溶液滴定至纯蓝色;另取干燥后的试样约 0.35 g,精确至 0.000 1 g,加入水 30 mL 使其溶解,加入三乙醇胺 5 滴,并与上述滴定的硫酸镁溶液合并,再用 EDTA 标准溶液滴定,至颜色由紫红色变为纯蓝色即为终点。同时做空白试验。

A.4.4 结果计算

柠檬酸苹果酸钙含量(Ca,干基计)的质量分数 w_1 ,按式(A.2)计算:

$$w_1 = \frac{(V - V_0) \times c \times M}{1\,000 \times m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中:

V ——试样消耗 EDTA 标准溶液滴定的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗 EDTA 标准溶液滴定的体积,单位为毫升(mL);

c ——EDTA 标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——钙的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)[$M(\text{Ca})=40.1\text{ g/mol}$];

m ——试样质量,单位为克(g);

1 000 ——换算系数。

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.5 pH 的测定

取 10.0 g 试样,加水 100 mL 搅拌溶解,待澄清后,然后按 GB/T 9724 的规定测定试样溶液的 pH。

A.6 干燥失重的测定

A.6.1 试剂和材料

A.6.1.1 称量瓶:直径 40 mm×25 mm。

A.6.1.2 分析天平。

A.6.1.3 干燥器。

A.6.1.4 烘箱。

A.6.2 分析步骤

称取试样 1 g~2 g,精确至 0.000 1 g,置于预先在 150 °C±5 °C 干燥箱中干燥至已恒重的称量瓶中。如试样为较大的结晶或块状,应迅速粉碎至直径 2 mm 以下的粉末,试样在称量瓶中的铺层厚度一般不超过 5 mm。将称量瓶置于 150 °C±5 °C 干燥箱中干燥 4 h,置于干燥器中冷却至室温后称重,反复称重多次,直至恒重(前后两次称量结果之差不大于 2 mg)。

A.6.3 结果计算

干燥失重的质量分数 w_2 ,按式(A.3)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

m ——称量瓶的质量,单位为克(g);

m_1 ——称量瓶加上试样的质量,单位为克(g);

m_2 ——称量瓶和样品干燥后的质量,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的差值不超过算术平均值的 5%。

A.7 盐酸不溶物的测定

A.7.1 方法提要

将试样溶于盐酸,用玻璃砂芯漏斗过滤,洗涤,烘干,称重,计算不溶物含量。

A.7.2 试剂和材料

A.7.2.1 盐酸溶液(1+1,体积比)。

A.7.2.2 玻璃砂芯漏斗。

A.7.3 分析步骤

称取 5 g 试样(准确至 0.001 g),加入盐酸溶液(A.7.2.1)10 mL 和水 50 mL,混合后加热 30 min,将溶液转入玻璃砂芯漏斗过滤,真空泵抽滤,用 200 mL 水分 5 次洗涤沉淀物后,玻璃砂芯漏斗同沉淀物于 105 °C 烘箱内干燥 2 h,冷却、称重,如此多次反复,直至恒重。

A.7.4 结果计算

盐酸不溶物的质量分数 w_3 ,按式(A.4)计算:

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

m_1 ——玻璃砂芯漏斗的质量，单位为克(g)；

m_2 ——玻璃砂芯漏斗与盐酸不溶物的质量，单位为克(g)；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的差值不超过算术平均值的5%。

A.8 溶解度的测定

A.8.1 方法提要

将样品溶于水，用玻璃砂芯坩埚过滤，烘干，称重，计算不溶解物的含量，得到溶解性指标。

A.8.2 试剂与材料

A.8.2.1 锥形瓶。

A.8.2.2 玻璃砂芯坩埚。

A.8.3 分析步骤

称取 0.45 g 试样(准确到 0.001 g)于锥形瓶中，加水 100 mL，充分摇晃 3 min 使之溶解，将溶液转入玻璃砂芯坩埚(坩埚预先烘干称重)，过滤，坩埚同沉淀物于 105 °C 烘干 2 h 冷却后称重。

A.8.4 结果计算

溶解度 M ，按式(A.5)计算：

$$M = \left(1 - \frac{m_2 - m_1}{m} \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.5)$$

式中：

m_1 ——玻璃砂芯坩埚质量，单位克(g)；

m_2 ——玻璃砂芯坩埚与不溶物质量，单位为克(g)；

m ——试样的质量，单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的差值不超过算术平均值的5%。

附录 B
柠檬酸苹果酸钙红外光谱图

柠檬酸苹果酸钙红外光谱图见图 B.1。

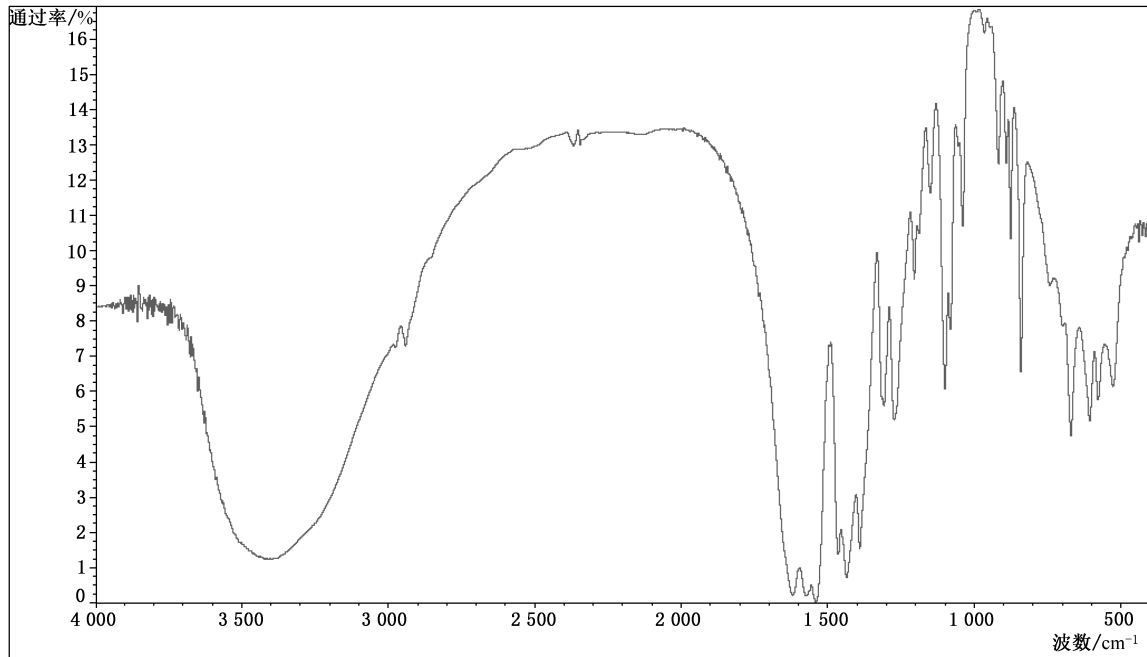


图 B.1 柠檬酸苹果酸钙红外光谱图