

中华人民共和国国家标准

食品添加剂
柠檬酸

UDC 661.734.1
: 664.5

GB 1987—86

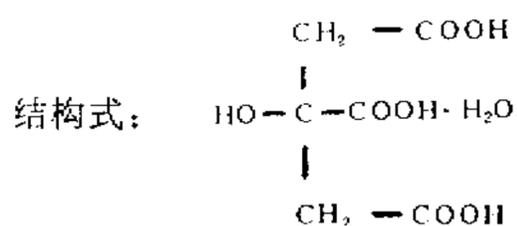
代替 GB 1987—80

Food additive
Citric acid

本标准适用于淀粉、糖质原料发酵而制得的柠檬酸，在食品加工中用作酸味剂。

化学名称：2-羟基-1, 2, 3-丙三羧酸

分子式： $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$



1 技术要求

1.1 感官要求：无色半透明结晶，或白色颗粒，或白色结晶粉末。

1.2 理化要求：见下表。

| 指标名称 | 指 标 |
|-------------------------------------|----------|
| 柠檬酸 (以 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 计), % | > 99.5 |
| 硫酸盐 (以 SO_4^{2-} 计), % | < 0.03 |
| 草酸盐 (以 $C_2O_4^{2-}$ 计), % | < 0.05 |
| 钙盐 | 符合规定 |
| 钡盐 | 符合规定 |
| 重金属 (以Pb计), % | < 0.0005 |
| 氯化物 (以 Cl^- 计), % | < 0.01 |
| 铁 (Fe), % | < 0.001 |
| 砷 (As), % | < 0.0001 |
| 硫酸灰分, % | < 0.1 |
| 易炭化物 | 不深于标准 |

2 试验方法

2.1 鉴别

2.1.1 试剂和溶液

2.1.1.1 硫酸 (GB 625—77)。

国家标准局1986-08-26发布

1987-06-01实施

2.1.1.2 硫酸汞：称取5 g黄色氧化汞（HG 3—1069—77），加40 ml水后，缓慢加入20 ml硫酸，边加边搅拌，再加40 ml水搅拌使之溶解。

2.1.1.3 高锰酸钾（GB 643—77）：0.1 N溶液。

2.1.1.4 氯化钙：7.5%（W/V）溶液。

2.1.1.5 乙酸（GB 676—78）。

2.1.1.6 盐酸（GB 622—77）：24%（W/W）溶液。

2.1.1.7 氢氧化钠（GB 629—81）：4.3%（W/V）溶液。

2.1.1.8 硝酸银（GB 670—77）：0.1 N溶液。

2.1.1.9 氨水（GB 631—77）：40%（W/W）溶液。

2.1.2 测定手续

2.1.2.1 取少量试样，用直火灼灼，即缓慢分解，但不发生焦糖臭。

2.1.2.2 试样溶液用4.3%氢氧化钠溶液调至中性，加硫酸汞溶液加热至沸。再加1滴0.1 N高锰酸钾溶液，振摇，紫色即消退，并产生白色沉淀。

2.1.2.3 试样溶液用4.3%氢氧化钠溶液调至中性，加过量的7.5%氯化钙溶液，冷时无变化，煮沸，即发生白色颗粒状沉淀。在一部分中加4.3%氢氧化钠溶液，沉淀不溶解；另一部分中加24%盐酸，则溶解。

2.1.2.4 试样溶液用4.3%氢氧化钠溶液调至中性，加过量的0.1 N硝酸银溶液，即发生白色沉淀。白色沉淀能在硝酸或40%氨溶液中溶解。取氨溶液于试管中，在水浴上加热至60~70℃，管壁不显银镜。

2.2 柠檬酸（ $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ）含量的测定

2.2.1 试制和溶液

2.2.1.1 酚酞：按GB 604—77《指示剂pH变色域测定法》配制。

2.2.1.2 氢氧化钠（GB 629—81）：1 N标准溶液，按GB 601—77《化学试剂 标准溶液制备方法》配制。

2.2.2 测定手续

称取1.5 g试样（称准至0.0002 g），加40 ml新煮沸的冷水，溶解。加3滴1%酚酞指示剂，用1 N氢氧化钠标准溶液滴定至微红色。

2.2.3 计算

$$X = \frac{V \times C \times 0.06404}{m(1 - 0.08566)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：X——无水柠檬酸含量（按无水计），%；V——滴定试样所耗氢氧化钠标准溶液的体积，mL；

C——氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；m——试样质量，g；

0.06404——与1 mL氢氧化钠标准溶液〔 $C_{NaOH} = 1.000 \text{ mol/L}$ 〕相当的以克表示的柠檬酸的质
量；0.08566—— $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 中的 H_2O 的理论含量，即18/210.14。

2.3 硫酸盐（以 SO_4^{2-} 计）含量的测定

2.3.1 试剂和溶液

2.3.1.1 氢氧化钠（GB 629—81）：4%（W/V）溶液。

2.3.1.2 盐酸（GB 622—77）：24%（W/W）溶液。

2.3.1.3 氯化钡（GB 652—78）：25%（W/V）溶液。

2.3.1.4 硫酸盐标准溶液：每毫升含有0.1 mg的 SO_4^{2-} ，按GB 602—77《化学试剂 杂质标准溶液制备方法》配制。

2.3.2 测定手续

称取1 g试样（称准至0.01 g），倒入50 ml纳氏比色管中，加适量水稀释至25 ml，加1 ml 24%盐酸溶液，置于30~35℃水浴中，保温10 min，再加3 ml 25%氯化钡溶液，摇匀，放置10 min。与标准管进

行比较,其浊度不得低于标准管。

标准管的制备:吸取3 ml硫酸盐标准溶液,与试样管同时做同样处理。

2.4 草酸盐含量的测定

2.4.1 试剂和溶液

2.4.1.1 盐酸 (GB 622—77): 38% (W/W) 溶液;

2.4.1.2 盐酸苯肼 (HG 3—1112—77): 1% (W/V) 溶液。

2.4.1.3 铁氰化钾 (GB 644—77): 5% (W/V) 溶液。

2.4.1.4 草酸 (HG 3—988—76): 0.005% (W/V) 溶液。

2.4.1.5 无砷金属锌 (GB 2304—80)。

2.4.2 测定手续

称取0.4g试样(称准至0.01g),溶于4 ml水中,加入3 ml 38%盐酸及1 g锌粒,煮沸1 min,放置2 min后倾取清液,加到盛有0.25 ml 1%盐酸苯肼溶液的试管中,加热至沸。冷却后,倒入刻度量筒中,加入等体积的38%盐酸和0.25 ml 5%铁氰化钾溶液,振摇,放置30 min,与标准管进行目视比较,其产生的粉红色不得深于标准管。

标准管的制备:吸取4 ml 0.005%的草酸溶液,与试样管同时做同样处理。

2.5 钡盐的测定

2.5.1 试剂和溶液

2.5.1.1 氢氧化钠 (GB 629—81): 2 M 溶液。

2.5.1.2 硫酸 (GB 625—77): 1 M 溶液。

2.5.1.3 柠檬酸试样溶液:称取试样5 g(称准至0.01g),溶于39 ml 2 M氢氧化钠溶液中,加水稀释至50 ml。

2.5.2 测定手续

吸取5 ml柠檬酸试样溶液于比色管中,加入1 M硫酸调节pH至2。放置1 h,与另一装有柠檬酸试样溶液而未加硫酸的比色管进行目视比较,其浊度不得超过后者。

2.6 钙盐的测定

2.6.1 试剂和溶液

2.6.1.1 95%乙醇 (GB 679—80)。

2.6.1.2 碳酸钙 (HG 3—1066—77)。

2.6.1.3 乙酸 (GB 676—78): 6 M 溶液。

2.6.1.4 钙乙醇标准溶液(含钙100 ppm):称取2.5g烘干的碳酸钙于12 ml 6 M乙酸中,加水稀释至1000 ml(钙溶液A)。从中吸取100 ml,用95%乙醇溶液稀释至1000 ml。

2.6.1.5 钙标准溶液(含钙10 ppm):吸取上述制得的钙溶液10 ml,加水稀释至1000 ml。

2.6.1.6 草酸铵 (HG 3—976—81): 4% (W/V) 溶液。

2.6.1.7 乙酸 (GB 676—78): 2 M 溶液。

2.6.2 测定手续

吸取0.2 ml钙乙醇标准溶液和1 ml 4%草酸铵溶液于比色管中,1 min后,加入1 ml 2 M乙酸和15 ml试样液(以5 ml柠檬酸试样溶液加10 ml水而得),摇匀,放置15 min后,与标准管进行比较,其浊度不得超过标准管。

标准管的制备:吸取1 ml 4%草酸铵溶液和10 ml钙标准溶液于比色管中,加入1 ml 2 M乙酸溶液和5 ml水,摇匀,与试样管同时放置15 min后比色。

2.7 重金属(以Pb计)含量的测定

2.7.1 试剂和溶液

2.7.1.1 氢氧化钠 (GB 629—81): 1 M 溶液。

2.7.1.2 丙三醇(甘油) (GB 687—77)。

2.7.1.3 硫代乙酰胺试剂: 吸取1 ml氢氧化钠溶液 (15 ml 1 M氢氧化钠溶液加5 ml水而得), 加入20 ml甘油和0.2 ml 4% (W/V) 硫代乙酰胺溶液, 混匀, 在沸水浴上加热20s, 冷却后立即使用。

2.7.1.4 乙酸铵缓冲溶液: 称取2.5g乙酸铵 (HGB 3076—59), 溶解于25 ml水中, 用2 M盐酸 (GB 622—77) 溶液调pH至3.5, 加水稀释至100 ml。

2.7.1.5 铅标准溶液 (含铅 0.5 ppm): 称取0.4g硝酸铅 (GB 601—77), 加入2 ml 65%硝酸 (GB 626—78) 溶液, 再加水稀释至250 ml。从中吸取1 ml, 加水稀释至100 ml。再从中吸取5 ml, 加水稀释至100 ml。

2.7.2 测定手续

吸取10 ml柠檬酸试样溶液 (2.5.1.3) 于比色管中, 加入1.0 ml硫代乙酰胺溶液和2 ml pH 3.5的乙酸铵缓冲溶液, 摇匀, 放置2 min。与标准管进行目视比较。其颜色不得深于标准管。

标准管的制备: 吸取10 ml铅标准溶液, 与试样管同时做同样处理。

2.8 氯化物 (以Cl⁻计)含量的测定

2.8.1 试剂和溶液

2.8.1.1 硝酸 (GB 626—78): 2 M溶液。

2.8.1.2 硝酸银 (GB 670—77): 0.1 M溶液。

2.8.1.3 氯化钠 (GB 1266—77)。

2.8.1.4 氯化物标准溶液 (含氯10 ppm): 称取于500~600℃灼烧至恒重的氯化钠0.33g, 加水溶解并稀释至1000 ml。从中吸取5 ml, 再加水稀释至100 ml。

2.8.2 测定手续

吸取10 ml柠檬酸试样溶液 (2.5.1.3) 于比色管中, 加水稀释至15 ml。再加入1 ml 2 M硝酸溶液, 立即加1 ml 0.1 M硝酸银溶液。避光静置2 min, 在黑色背景下, 与标准管进行横向目视比浊。其乳浊度不得超过标准管。

标准管的制备: 吸取10 ml氯化物标准溶液, 加5 ml水, 与试样管同时做同样处理。

2.9 铁 (Fe) 含量的测定

2.9.1 试剂和溶液

2.9.1.1 盐酸 (GB 622—77): 24% (W/W) 溶液。

2.9.1.2 过硫酸铵 (GB 655—77): 1% (W/V) 溶液。

2.9.1.3 硫氰酸铵 (GB 660—78): 8% (W/V) 溶液。

2.9.1.4 铁标准溶液 (含铁10 ppm): 1 ml含0.01 mg的铁。按GB 602—77配制后, 再准确稀释10倍使用。

2.9.1.5 正丁醇 (HG 3—1012—76)。

2.9.2 测定手续

称取1 g试样 (称准至0.01 g), 用35 ml水溶解后, 加3 ml 24%盐酸、3 ml 1%过硫酸铵溶液和3 ml 8%硫氰酸铵溶液, 再加适量水稀释至50 ml, 摇匀。加正丁醇20 ml, 振荡, 放置。将醇层与1 ml标准铁溶液用同一方法制成的标准管溶液进行目视比较, 其颜色不得深于标准管。

2.10 砷 (As) 含量的测定

2.10.1 试剂和溶液

2.10.1.1 盐酸 (GB 622—77)。

2.10.1.2 碘化钾 (GB 1272—77): 15% (W/V) 溶液。

2.10.1.3 氯化亚锡 (GB 638—78): 40% (W/V) 盐酸溶液。

2.10.1.4 无砷金属锌 (GB 2304—80)。

2.10.1.5 乙酸铅棉花: 按GB 603—77配制。

2.10.1.6 溴化汞试纸: 按GB 603—77配制。

2.10.1.7 砷标准溶液: 1 ml含0.001 mg砷, 按GB 602—77配制后, 准确稀释100倍使用。

2.10.2 测定手续

称取2g试样(称准至0.1g),置于定砷瓶中,加23ml水、5ml盐酸、5ml15%碘化钾溶液及5滴40%氯化亚锡的盐酸溶液,摇匀。在室温下放置10min,加2g无砷锌粒,立即将已装好乙酸铅棉花及溴化汞试纸的定砷管塞上,于25~30℃暗处放置1h,溴化汞试纸呈现的色斑不得深于标准色。

标准色是取2.0ml砷标准溶液,与样品同时做同样处理。

2.11 硫酸灰分

2.11.1 测定手续

于灼烧至恒重的坩埚中称取2g试样(称准至0.0002g),缓缓加热至黑色炭粒消失,放冷。加0.5~1.0ml硫酸使其湿润,在低温下加热至硫酸烟雾除尽后,再置于700~800℃灼烧。移至干燥器内放冷,准确称重后,再于700~800℃灼烧,直至恒重。

2.11.2 计算

$$\text{硫酸灰分}(\%) = \frac{(G_1 - G_2)}{G - G_2} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: G_1 ——灼烧后重量, g;

G_2 ——空坩埚重量, g;

G ——试样加空坩埚总重量, g。

2.12 易炭化物的测定

2.12.1 试剂和溶液

2.12.1.1 盐酸(GB 622—77): 32%溶液。

2.12.1.2 氯化钴($\text{CoCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(GB 1270—77): 5.95%氯化钴溶液。称取5.95g氯化钴,用1份32%盐酸溶液及39份水混合溶解,定容至100ml。

2.12.1.3 三氯化铁(HG 3—1085—77): 4.5%溶液。称取4.5g三氯化铁,用1份32%盐酸溶液及39份水的混合液溶解,定容至100ml。

2.12.1.4 色泽限度标准溶液: 吸取0.6ml氯化钴溶液和5.4ml三氯化铁溶液混合放置。

2.12.1.5 硫酸(GB 625—77): 95%溶液。

2.12.2 测定手续

称取0.25g试样(称准至0.01g),加5ml预热到90℃的95%硫酸溶液。在暗处于90℃热水浴中加热1min后取出,摇匀。继续在90℃水浴中加热1h,取出冷却至室温(最好在冷水中冷却)。与色泽限度标准溶液比较。其色泽不得深于标准。

3 检验规则

3.1 柠檬酸应由生产厂的技术检验部门进行检验。生产厂应保证所有出厂的柠檬酸符合本标准的要求。每批出厂的产品都应附有质量证明书。证明书内容包括生产厂名称、产品名称、批号、出厂日期、产品净重、产品质量以及本标准编号。

3.2 每批重量不超过生产厂每天产量。

3.3 使用单位可按照本标准的检验规则和试验方法,核验所收到的产品质量是否符合本标准的要求。

3.4 取样办法: 应从每批包装的10%中选取试样,小批时不得少于3包。从选出的包数中,用取样针等取样工具伸入每包的四分之三处,取出不少于100g的样品。每批的总样品重量不得少于2kg。将选取的试样迅速混匀,用四分法缩分后,送化验室分析。

3.5 检验结果如有一项指标不符合标准要求时,应重新从两倍量的包装中取样核验。复验结果即使只有一项不符合本标准的要求,则整批为不合格。

3.6 当供需双方对产品质量发生异议时,则按《中华人民共和国食品卫生法(试行)》处理。

4 包装、标志、运输、贮存与安全

- 4.1 柠檬酸产品用内衬食品用聚乙烯及双层的牛皮纸袋,外套麻袋或编织袋包装。每袋净重分25 kg、50 kg两种,允许误差为 ± 0.5 kg。
- 4.2 每批出厂产品都应附有质量证明书。
- 4.3 每袋包装的外套麻袋或编织袋上应注明生产厂名称、食品添加剂柠檬酸、生产日期、批号和净重。
- 4.4 本品在运输中应注意防雨、防潮、防晒。应贮存于阴凉、干燥的库房中,不宜露天堆放。
- 4.5 本品在贮运中不得与有毒、异味、有色粉末或碱类物质混装、混运,或一起堆放。

附加说明:

本标准由中华人民共和国轻工业部提出,由轻工业部食品发酵工业科学研究所归口。

本标准由上海新型发酵厂、广东省卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人邢学杰、陈振涛。