

中华人民共和国国家标准

GB 25544—2010

食品安全国家标准
食品添加剂 DL-苹果酸

2010-12-21 发布

2011-02-21 实施

中华人民共和国卫生部 发布

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为规范性附录。

食品安全国家标准

食品添加剂 DL-苹果酸

1 范围

本标准适用于以顺丁烯二酸酐、顺/反丁烯二酸为原料经水合反应、浓缩结晶、脱水、干燥而制得食品添加剂 DL-苹果酸。

2 规范性引用文件

本标准中引用的文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

3 化学名称、分子式、结构式和相对分子质量

3.1 化学名称

DL-羟基丁二酸

3.2 分子式

$C_4H_6O_5$

3.3 结构式

$$\begin{array}{c} \text{HO—CH—COOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—COOH} \end{array}$$

3.4 相对分子质量

134.09 (按 2007 年国际相对原子质量)

4 技术要求

4.1 感官要求：应符合表 1 的规定。

表 1 感官要求

项 目	指 标	检验方法
色泽	白色或类白色	取适量实验室样品，置于清洁、干燥的白瓷盘中，在自然光线下，目视观察，嗅其气味。
气味	有特殊的酸味	
组织状态	结晶粉末或颗粒	

4.2 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
DL-苹果酸（以 C ₄ H ₆ O ₅ 计），w/%	99.0~100.5	附录 A 中 A.4
比旋光度 $\alpha_D(25^\circ\text{C})/((^\circ)\cdot\text{dm}^2\cdot\text{kg}^{-1})$	-0.10 ~ +0.10	附录 A 中 A.5
砷（As）/（mg/kg）	≤ 2	附录 A 中 A.6
铅（Pb）/（mg/kg）	≤ 2	附录 A 中 A.7
灼烧残渣，w/%	≤ 0.1	附录 A 中 A.8
富马酸，w/%	≤ 1.0	附录 A 中 A.9
马来酸，w/%	≤ 0.05	附录 A 中 A.9
水不溶物，w/%	≤ 0.1	附录 A 中 A.10

附 录 A

(规范性附录)

检验方法

A.1 警示

试验方法规定的一些试验过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

A.2 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和GB/T 6682—2008中规定的三级水。

试验方法中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602 和 GB/T 603 之规定制备。

A.3 鉴别试验

A.3.1 苹果酸氨盐呈色试验

A.3.1.1 试剂和材料

A.3.1.1.1 氨水溶液: 2+3。

A.3.1.1.2 对氨基苯磺酸: 10g/L。

A.3.1.1.3 亚硝酸钠溶液: 200g/L。

A.3.1.1.4 氢氧化钠溶液: 40g/L。

A.3.1.2 分析步骤

称取 0.5g 实验室样品,精确至 0.01g,置于 50mL 试管中,加入 10mL 水溶解。用氨水溶液中和至中性,加入 1mL 对氨基苯磺酸溶液,在沸水浴中加热 5min。加入 5mL 亚硝酸钠溶液,再置于水浴加热 3min 后,加入 5mL 氢氧化钠溶液,试验溶液应立即呈红色。

A.3.2 红外谱图对照

称取约 1mg 实验室样品及 100mg 溴化钾,研成均匀粉末,放入成形器中,压成薄片后用红外光谱仪测定其吸收光谱,其谱图与附录 B 图 B.1 给出的 DL-苹果酸红外标准谱图一致。

A.4 DL-苹果酸含量的测定

A.4.1 方法提要

以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准溶液滴定样品水溶液,根据氢氧化钠标准滴定溶液的用量,计算以 $C_4H_6O_5$ 计的总酸含量为 DL-苹果酸含量。

A.4.2 试剂和材料

A.4.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(NaOH)=1.0mol/L$ 。

A.4.2.2 酚酞指示液: 10g/L。

A.4.3 分析步骤

A.4.3.1 称取2.0g实验室样品，精确至0.000 2 g，加40mL无二氧化碳的水溶解，加2滴酚酞指示液，用氢氧化钠标准溶液滴定至微红色，保持30s不褪色为终点。

A.4.3.2 在测定的同时，按与测定相同的步骤，对不加试料而使用相同数量的试剂溶液做空白试验。

A.4.4 结果计算

DL-苹果酸（以 $C_4H_6O_5$ 计）的质量分数 w_1 ，数值以%表示，按式(A.1)计算：

$$w_1 = \frac{[(V - V_0)/1000]cM}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

V ——试料消耗氢氧化钠标准滴定溶液(A.4.2.1)体积的数值,单位为毫升(mL)；

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液(A.4.2.1)体积的数值,单位为毫升(mL)；

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试料质量的数值,单位为克(g)；

M ——苹果酸（1/2 $C_4H_6O_5$ ）的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=67.04$)。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.2%。

A.5 比旋光度的测定

A.5.1 称取4.25g实验室样品，精确至0.001g，加入20mL水溶解，移至50mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。测定温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

比旋光度 $\alpha_m(25^\circ\text{C}, D)$ 数值以“ $^\circ \cdot \text{dm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ”表示，按式(A.2)计算：

$$\alpha_m(25^\circ\text{C}, D) = \frac{\alpha}{l\rho_\alpha} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

α ——测得的旋光角,单位为度($^\circ$)；

l ——旋光管的长度,单位为分米(dm)；

ρ_α ——溶液中有效组分的质量浓度,单位为克每毫升(g/mL)。

A.5.2 其他按GB/T 613进行。

A.6 砷的测定

A.6.1 称取1.0g实验室样品，精确至0.01g，放入测砷装置锥形瓶中，加入5mL水溶解，加入1滴溴酚蓝指示液（0.4g/L），滴加氨水溶液（1+4）中和至溶液呈紫色，补水至约35mL，再加入20mL硫酸溶液（1+5），摇匀，作为试样溶液。使用吸收液B。进行限量试验，量取 (2 ± 0.02) mL砷（As）标准溶液（相当于 $2.0\mu\text{g}$ As）制备限量标准溶液。

A.6.2 其他按GB/T 5009.76二乙氨基二硫代甲酸银比色法进行。

A.7 铅的测定

A.7.1 比色法（仲裁法）

按GB/T 5009.75进行。试样处理按干法消解法进行。临用前，将1mg/mL的铅（Pb）标准溶液稀释成5 μ g/mL的铅（Pb）标准溶液。测定时量取（25 \pm 0.02）mL试样溶液（相当于2.5g实验室样品）和（1 \pm 0.02）mL铅（Pb）标准溶液（相当于5 μ g Pb），分别置于125mL分液漏斗中，铅标准溶液中加入1%硝酸溶液至25mL。

A.7.2 原子吸收光谱法

试样处理按GB/T 5009.75干法消解法进行。其他按GB 5009.12进行。

A.8 灼烧残渣的测定

称取约2g实验室样品，精确至0.0001g。灼烧温度为（800 \pm 25） $^{\circ}$ C。其他按GB/T 9741进行。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.01%。

A.9 富马酸和马来酸的测定

A.9.1 方法提要

用高效液相色谱法，在选定的工作条件下，通过色谱柱使样品溶液中各组分分离，用紫外吸收检测器检测，用外标法定量，计算样品中富马酸及马来酸的含量。

A.9.2 试剂和材料

A.9.2.1 富马酸：质量分数 \geq 99.0%。

A.9.2.2 马来酸：质量分数 \geq 99.0%。

A.9.2.3 氢氧化钠溶液：20g/L。

A.9.2.4 磷酸溶液：量取磷酸（优级纯）（1 \pm 0.02）mL于1000mL容量瓶中，加入100mL甲醇（HPLC级，可根据柱效调整加入量），加水稀释至刻度，再经0.45 μ m滤膜过滤。

A.9.3 仪器和设备

A.9.3.1 高效液相色谱系统(HPLC)

A.9.3.1.1 高压泵：无脉冲，能将流速保持在0.1mL/min \sim 10.0 mL/min。

A.9.3.1.2 定量环：5 μ L。

A.9.3.1.3 紫外光检测器：可变波长。

A.9.3.1.4 数据处理系统：色谱工作站或数据处理机。

A.9.3.2 抽滤系统

抽滤系统使用孔径为0.45 μ m的纤维素酯膜滤纸（用于流动相的预处理）。

A.9.3.3 过滤系统

过滤系统使用孔径为0.45 μ m的纤维素酯膜滤纸（用于样品的预处理）。

A.9.3.4 进样器

自动进样器或微量进样器，50 μ L或100 μ L。

A.9.4 色谱分析条件

推荐的色谱柱及典型色谱操作条件见表A.1，富马酸和马来酸测定典型高效液相色谱图见附录C图C.1，各组分的相对保留时间见附录C表C.1。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件

均可使用。

表 A.1 色谱柱和典型色谱操作条件

色谱柱	柱长 250mm, 柱内径 4.6mm, 以硅胶为基质, 表面键合 C ₈ 官能团的非极性填料色谱柱
柱温	15℃~60℃, 控制精度±1℃
流动相	磷酸溶液
流动速度/(mL/min)	1.0
检测器检测波长/nm	214
进样量/μL	5

A.9.5 分析步骤

A.9.5.1 标准样品溶液的制备

A.9.5.1.1 富马酸标准样品溶液的制备

称取 50mg 富马酸, 精确至 0.0002g, 溶于适量水 (必要时加入少量氢氧化钠溶液), 转移至 50mL 容量瓶, 用磷酸溶液稀释至刻度。

移取上述溶液 (1±0.02)mL, 置于 50mL 容量瓶, 用磷酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 经 0.45μm 滤膜过滤, 再经超声波脱气处理。

A.9.5.1.2 马来酸标准样品溶液的制备

称取 50mg 马来酸, 精确至 0.0002g, 溶于适量水 (必要时加入少量氢氧化钠溶液), 转移至 250mL 容量瓶, 用磷酸溶液稀释至刻度。

移取上述溶液 (1±0.02)mL, 置于 100mL 容量瓶, 用磷酸溶液稀释至刻度, 摇匀, 经 0.45μm 滤膜过滤, 再经超声波脱气处理。

A.9.5.2 样品溶液的制备

称取 0.2 g 实验室样品, 精确至 0.0002g, 置于 50mL 容量瓶, 以流动相稀释至刻度, 摇匀, 经 0.45μm 滤膜过滤, 再经超声波脱气处理。

A.9.5.3 测定

按高效液相色谱操作规程开机预热, 调节温度及流量, 达到分析条件并基线平稳后, 将标准样品溶液进样。

用微量进样器取标准样品溶液 5μL, 进样 (或自动进样), 记录所得的富马酸或马来酸的峰面积 A_2 。

用微量进样器取样品溶液 5μL, 进样 (或自动进样), 记录所得的待测物质的峰面积 A_1 。

A.9.6 结果计算

富马酸或马来酸的质量分数 w_2 , 数值以%表示, 按式(A.3)计算:

$$w_2 = \frac{A_1 \times m_2}{A_2 \times m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中:

A_1 —— 样品液中待测物质的峰面积;

A_2 —— 标准样品溶液中富马酸或马来酸的峰面积;

m_2 —— 标准样品溶液中富马酸或马来酸的进样量, 单位为微克(μg);

m —— 样品的进样量,单位为微克(μg)。

A. 10 水不溶物的测定

A. 10.1 分析步骤

称取 25.0g 实验室样品,精确到 0.1g,溶于 100mL 水中,以干燥至质量恒定的坩埚式耐酸滤过漏斗过滤后,以热水洗涤漏斗,置于 100℃烘箱中干燥至恒重,冷却称量。

A. 10.2 结果计算

水不溶物的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按式(A.4)计算:

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

式中:

m_1 —— 滤渣质量的数值,单位为克(g);

m —— 试料质量的数值,单位为克(g)。

附录 B
(规范性附录)
DL-苹果酸红外标准谱图

图 B.1 给出了 DL-苹果酸红外标准谱图。

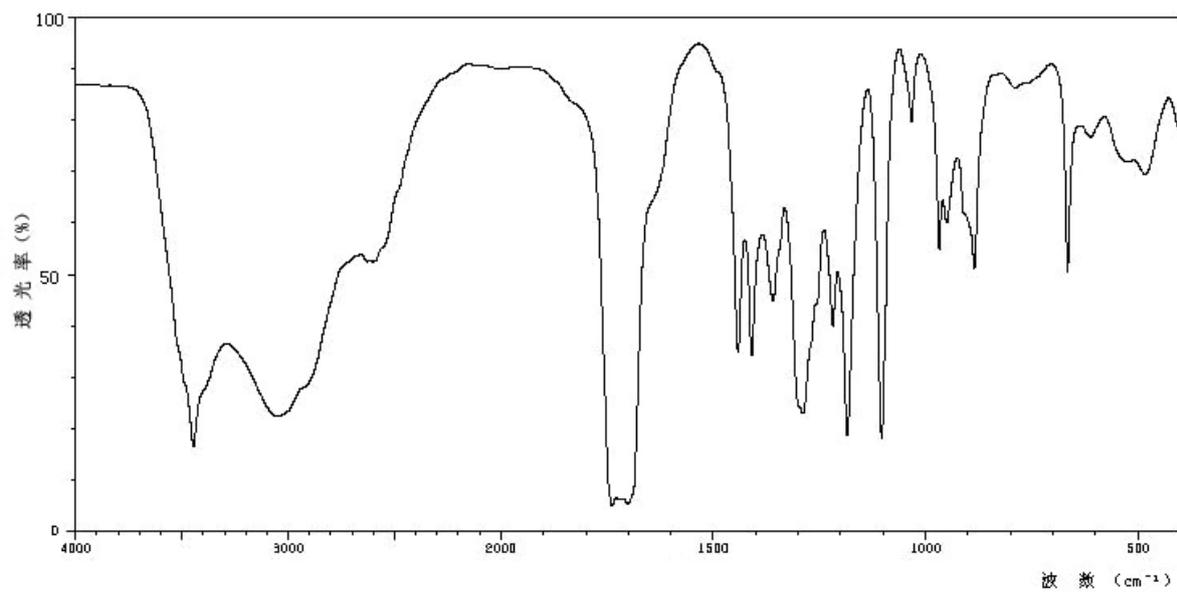
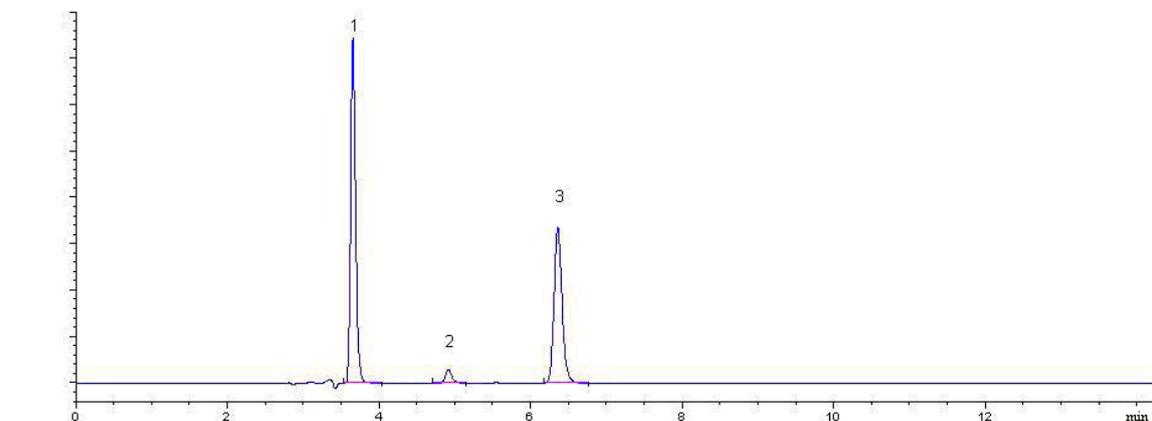


图 B.1 DL-苹果酸红外标准谱图

附录 C
(规范性附录)

富马酸和马来酸测定典型高效液相色谱图和各组分的相对保留时间

C.1 图C.1给出了富马酸和马来酸测定典型高效液相色谱图。



- 1 —— DL-苹果酸
2 —— 马来酸
3 —— 富马酸

图 C.1 富马酸和马来酸测定典型高效液相色谱图

C.2 表 C.1 给出了各组分的相对保留时间。

表 C.1 各组分的相对保留时间

峰序	组分名称	相对保留时间
1	DL-苹果酸	1
2	马来酸	1.34
3	富马酸	1.74