

中华人民共和国国家标准

GB XXXX—XXXX

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸钙

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国国家卫生健康委员会
国家市场监督管理总局

发布

前 言

本标准代替GB 1903.14-2016《食品安全国家标准 食品营养强化剂 柠檬酸钙》。

本标准与GB 1903.14-2016相比，主要变化如下：

- 增加了柠檬酸钙（三水）；
- 增加了总汞、重金属和盐酸不溶物指标；
- 砷改为总砷并增加了检验方法；
- 氟化物的检验方法引用相应的国家标准。

食品安全国家标准

食品营养强化剂 柠檬酸钙

1 范围

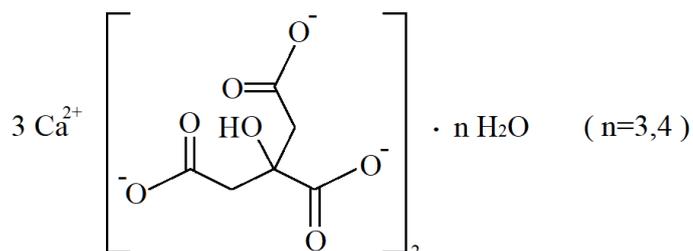
本标准适用于以柠檬酸与碳酸钙或氧化钙、氢氧化钙经反应而成的食品营养强化剂柠檬酸钙。

2 化学名称、结构式、分子式、相对分子质量

2.1 化学名称

2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸钙

2.2 结构式



2.3 分子式

$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=3,4)

2.4 相对分子质量

柠檬酸钙（三水）552.48（按2018年国际相对原子质量）

柠檬酸钙（四水）570.49（按2018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	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	晶体或结晶性粉末	

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
	柠檬酸钙（三水）	柠檬酸钙（四水）	
柠檬酸钙(Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂)含量（以干基计）， w/%	97.5~100.5		附录 A 中 A.3
干燥减量， w/%	—	10.0~14.0	GB 5009.3 直接干燥法 ^a
水分， w/%	8.0~12.0	—	附录 A 中 A.4
盐酸不溶物， w/%	≤	0.1	附录 A 中 A.5
氟化物（以 F 计） /（mg/kg）	≤	30	GB/T 5009.18
铅（Pb） /（mg/kg）	≤	2.0	GB 5009.12 或 GB 5009.75
总砷（以 As 计） /（mg/kg）	≤	3.0	GB 5009.11 或 GB 5009.76
总汞（以 Hg 计） /（mg/kg）	≤	1.0	GB 5009.17
重金属（以 Pb 计） /（mg/kg）	≤	20	GB 5009.74
^a 干燥温度为 150 °C，干燥时间为 4 h。			

附录 A

检验方法

A.1 一般规定

本标准所用试剂和水在未注明其他要求时，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、杂质测定用标准溶液、制剂和制品在未注明其他要求时，均按GB/T 601、GB/T 602和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.2 鉴别试验

A.2.1 溶解性试验

试样微溶于水，不溶于乙醇。

A.2.2 沉淀反应

A.2.2.1 试剂和材料

A.2.2.1.1 盐酸。

A.2.2.1.2 乙酸溶液：量取6 mL冰醋酸，加水稀释至100 mL。

A.2.2.1.3 硫酸汞溶液：称取5 g氧化汞，加40 mL水，缓慢加入20 mL浓硫酸，边加边搅拌，再加40 mL水搅拌使之溶解。

A.2.2.1.4 高锰酸钾溶液： $c(1/5 \text{KMnO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.2.2.1.5 草酸铵溶液：称取3.5 g草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ，加水溶解后定容至100 mL。

A.2.2.1.6 硝酸溶液：量取12.5 mL浓硝酸，加水稀释至100 mL。

A.2.2.2 仪器和设备

电子天平：感量为0.01 g。

A.2.2.3 操作步骤

A.2.2.3.1 将0.5 g试样溶解于10 mL水和2.5 mL硝酸溶液的混合液中，加1 mL硫酸汞溶液，加热至沸腾，再加1 mL高锰酸钾溶液，应产生白色沉淀。

A.2.2.3.2 以尽量低的温度完全灼烧0.5 g试样，然后冷却，并将残余物溶于10 mL的水和1 mL乙酸溶液的混合液中，经过滤后再把10 mL草酸铵溶液加入滤液中，应产生大量白色沉淀，并可溶解于盐酸中。

A.3 柠檬酸钙含量的测定

A.3.1 方法提要

在pH12~14范围内，钙与EDTA（乙二胺四乙酸二钠）形成金属络合物。以EDTA滴定，在达到当量点时，溶液呈现游离指示剂的颜色，根据乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液消耗的量计算试样中柠檬酸钙的含量。

A.3.2 试剂和材料

A.3.2.1 盐酸溶液：量取25 mL浓盐酸，加水稀释至100 mL。

A. 3. 2. 2 氢氧化钠溶液：称取4 g氢氧化钠，加水溶解后定容至100 mL。

A. 3. 2. 3 三乙醇胺溶液：量取38 mL三乙醇胺，加水稀释至100 mL。

A. 3. 2. 4 钙指示剂：称取10 g预先在105 °C~110 °C下烘干2 h的氯化钠，置于研钵内研细，再加入0.1 g钙羧酸指示剂，研细，混匀。

A. 3. 2. 5 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液： $c(\text{EDTA-2Na})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

A. 3. 3 仪器和设备

电子天平：感量为0.0001 g。

A. 3. 4 分析步骤

准确称取0.35 g~0.40 g预先在150 °C下烘干至恒重的柠檬酸钙（四水）试样或直接称取0.35 g~0.40 g柠檬酸钙（三水）试样，精确至0.0001 g，加10 mL水和2 mL盐酸溶液，溶解后加水稀释至100 mL，再加5 mL三乙醇胺溶液和15 mL氢氧化钠溶液，摇匀。用氢氧化钠溶液调节至 $\text{pH}>13$ ，加入约0.1 g钙指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。同时做空白实验。

A. 3. 5 结果计算

试样中柠檬酸钙（四水）的质量分数 w_1 ，数值以%表示，按式（A.1）计算：

$$w_1 = \frac{c \times (V - V_0) \times M}{m \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

试样中柠檬酸钙（三水）的质量分数 w_2 ，数值以%表示，按式（A.2）计算：

$$w_2 = \frac{c \times (V - V_0) \times M}{(1 - w_3) \times m \times 1000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A.2})$$

式中：

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

V ——试样溶液消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白溶液消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

M ——柠檬酸钙的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M[1/3\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]=166.14$ ）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

1000——体积换算系数。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。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0.5 %。

A. 4 水分的测定

A. 4. 1 试剂和材料

卡尔费休试剂（库伦法）。

A. 4. 2 仪器和设备

A. 4. 2. 1 库伦法卡尔费休水分测定仪：带加热及气体萃取装置，温度可达到180 °C，载气流速可达到50 mL/min。

A. 4. 2. 2 电子天平：感量为0.0001 g。

A. 4. 3 仪器参数

加热温度为180 °C ±2 °C，载气（空气）流速50 mL/min，萃取时间不小于30 min。建议开始漂移<20

μg/min。

A. 4. 4 分析步骤

称取0.03 g~0.04 g（精确至0.0001 g）样品，置于卡尔费休加热炉用进样瓶中，迅速将进样瓶盖紧密封。同时取相同进样瓶，盖紧作为空白。进样瓶置于卡尔费休库伦法水分测定仪中，自动测定水分，仪器自动进行载气校正。检测结果需要扣除空白。

A. 4. 5 含量计算

仪器自动计算样品水分含量 w_3 ，数值以%表示，如仪器无自动计算功能，按公式（A.3）计算：

$$w_3 = \frac{C_1 - C_0}{m} \times \frac{1}{1000000} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

C_1 ——载气校正后样品瓶水分总量，单位为微克（μg）；

C_0 ——载气校正后空白瓶水分总量，单位为微克（μg）；

m ——试样质量，单位为克（g）；

1000000——系数，将微克转换为克。

试验结果以两次平行测定结果的算术平均值表示。结果保留到小数点后一位。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10%。

A. 5 盐酸不溶物的测定

A. 5. 1 试剂和材料

A. 5. 1. 1 盐酸溶液：1+1（V+V）。

A. 5. 1. 2 硝酸银溶液：17 g/L。

A. 5. 2 仪器和设备

A. 5. 2. 1 电子天平：感量为0.0001 g。

A. 5. 2. 2 玻璃砂芯坩埚：G3。

A. 5. 2. 3 真空泵。

A. 5. 2. 4 电热恒温干燥箱：温度可控制在105℃±2℃。

A. 5. 3 分析步骤

准确称取5 g 试样，精确至0.001 g。加10 mL 盐酸溶液和50 mL 水，加热溶解，置于用预先于105℃±2℃下已恒重的玻璃砂芯坩埚并采用真空泵抽滤，用热水洗涤滤液至无氯离子（用硝酸银溶液检验），玻璃砂芯坩埚同沉淀物于105℃±2℃烘箱内干燥至恒重。

试样中盐酸不溶物 w_4 数值以%表示，按式（A.4）计算：

$$w_4 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

m_1 ——玻璃砂芯坩埚和残渣的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——玻璃砂芯坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

试验结果以平行测定结果的算术平均值为准。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0.05%。

