



中华人民共和国国家标准

GB 25544—××××

食品安全国家标准

食品添加剂 DL-苹果酸

(行业征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××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 25544—2010《食品安全国家标准 食品添加剂 DL-苹果酸》。

本标准与GB 25544—2010相比，主要变化如下：

- 更改了结构式；
- 增加了理化指标澄清度、水分、氯化物、硫酸盐；
- 更改了检验方法；
- 更改了附录A、附录B和附录C。

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、干燥制得的食品添加剂DL-苹果酸。

2 化学名称、分子式、结构式和相对分子质量

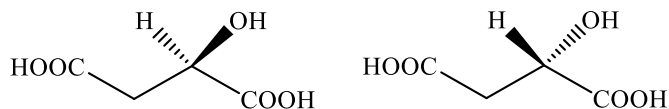
2.1 化学名称

DL-羟基丁二酸

2.2 分子式

$C_4H_6O_5$

2.3 结构式



2.4 相对分子质量

134.09（按2022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	白色或类白色	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，并嗅其气味
状态	结晶粉末或颗粒	
气味	特殊的酸味	

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
含量（以C ₄ H ₆ O ₅ 计），w/%	99.0~100.5	附录 A 中 A.4
比旋光度 α_m （20℃, D）/[（°）·dm ² ·kg ⁻¹]	-0.10~+0.10	附录 A 中 A.5
澄清度	通过试验	附录 A 中 A.6
水分, w/% ≤	1.0	GB 5009.3 卡尔·费休法
灼烧残渣, w/% ≤	0.10	附录 A 中 A.7
氯化物(以 Cl ⁻ 计), w/% ≤	0.004	附录 A 中 A.8
硫酸盐(以 SO ₄ ²⁻ 计), w/% ≤	0.02	附录 A 中 A.9
马来酸, w/% ≤	0.05	附录 A 中 A.10
富马酸, w/% ≤	1.0	附录 A 中 A.10
水不溶物, w/% ≤	0.1	附录 A 中 A.11
铅(Pb)/(mg/kg) ≤	2.0	GB 5009.12 或 GB 5009.75
总砷(以 As 计)/(mg/kg) ≤	1.0	GB 5009.11 或 GB 5009.76

附录 A

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

本标准所用试剂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。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品，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.3 鉴别试验

称取试样约1 mg，加溴化钾约100 mg，充分研磨混匀，其余步骤按照GB/T 6040溴化钾压片法定性分析。试样的红外吸收光谱图应与图B.1基本一致。

A.4 含量（以 $C_4H_6O_5$ 计）的测定

A.4.1 方法提要

以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样溶液，根据氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量计算试样溶液中的总酸含量（以 $C_4H_6O_5$ 计）。

A.4.2 试剂和材料

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

A.4.2.2 酚酞指示液：10 g/L。

A.4.3 仪器和设备

电子天平：感量为 0.000 1 g。

A.4.4 分析步骤

称取试样约1.0 g，精确至0.000 1 g，加无二氧化碳的水20 mL溶解，再滴加酚酞指示液2滴，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色，保持30 s不褪色为终点。按与试样测定相同的步骤进行空白试验。

A.4.5 结果计算

含量（以 $C_4H_6O_5$ 计）以质量分数 ω_1 计，按式（A.1）计算。

$$\omega_1 = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times M}{m \times 1000} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

V_1 ——试样溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值，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 ——1/2 苹果酸的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=67.04$ ）；

m ——试样质量的数值，单位为克（g）；

1 000 ——换算系数。

试验结果以两次平行测定结果的算术平均值表示，计算结果保留至小数点后两位。

A.4.6 精密度

在重复性条件下获得的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 仪器和设备

A.5.1.1 旋光仪：备有钠光灯（钠光谱 D 线 589.3 nm），精度±0.01°。

A.5.1.2 电子天平：感量为 0.001 g。

A.5.2 分析步骤

称取试样 4.25 g，精确至 0.001 g，加水 20 mL 溶解，移至 50 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，其余步骤按照 GB/T 613 的规定执行。

A.5.3 结果计算

比旋光度以 α_m （20℃，D）计，数值以（°）·dm²·kg⁻¹表示，按式（A.2）计算。

$$\alpha_m = \frac{\alpha}{l \times \rho} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

α ——试样溶液测得的旋光角的数值，单位为度（°）；

l ——旋光管长度的数值，单位为分米（dm）；

ρ ——溶液中试样有效组分质量浓度的数值，单位为克每毫升（g/mL）。

A.6 澄清度的测定

A.6.1 试剂和材料

A.6.1.1 硝酸溶液：1→3。

A.6.1.2 硝酸银溶液：20 g/L，棕色瓶保存。

A.6.1.3 糊精溶液：20 g/L。

A.6.1.4 盐酸标准溶液： $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

A.6.1.5 盐酸标准工作溶液（含氯 0.01 mg/mL）：准确移取盐酸标准溶液 14.1 mL，加水稀释并定容至 50 mL。准确移取该溶液 1 mL，加水稀释至 100 mL。

A.6.2 仪器和设备

A.6.2.1 纳氏比色管。

A.6.2.2 电子天平：感量为 0.01 g。

A.6.3 分析步骤

A.6.3.1 试样溶液制备

称取试样 1.0 g，精确至 0.01 g，置于纳氏比色管中，加水 20 mL 溶解。

A.6.3.2 标准对照溶液制备

移取盐酸标准工作溶液 0.2 mL，置于纳氏比色管中，加水稀释至 20 mL，再加硝酸溶液 1 mL、硝酸银溶液 1 mL 和糊精溶液 0.2 mL，混匀，避光放置 15 min。

A.6.4 结果判定

在无阳光直射的情况下，轴向及侧向观察。试样溶液的浊度不应大于标准对照溶液的浊度，即为通过试验。

A.7 灼烧残渣

称取试样 2 g~3 g，精确至 0.000 1 g，其余步骤按照 GB/T 9741 的规定执行。试验结果以两次平行测定结果的算术平均值表示，在重复性条件下获得的两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

A.8 氯化物（以 Cl⁻计）的测定

称取试样1.0 g, 精确至0.01 g, 准确移取氯化物(Cl)标准溶液0.4 mL, 其余步骤按照GB/T 9729的规定执行。试样溶液的浊度不大于标准溶液的浊度, 即氯化物含量 $\leq 0.004\%$ 。

A. 9 硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)的测定

A. 9.1 试剂和材料

A. 9.1.1 盐酸溶液: 盐酸+水=1+4。

A. 9.1.2 氯化钡溶液: 250 g/L。

A. 9.1.3 硫酸盐(SO_4)标准溶液: 0.1 mg/mL。

A. 9.2 仪器和设备

A. 9.2.1 纳氏比色管: 50 mL。

A. 9.2.2 电子天平: 感量为 0.01 g。

A. 9.3 分析步骤

A. 9.3.1 试样溶液制备

称取试样1.0 g, 精确至0.01 g, 置于纳氏比色管中, 加水溶解使成约40 mL, 摇匀。

A. 9.3.2 标准对照溶液制备

准确移取硫酸盐(SO_4)标准溶液2.0 mL, 置于纳氏比色管中, 加水溶解使成约40 mL, 摇匀。

A. 9.3.3 测定

在试样溶液和对照溶液中分别加盐酸溶液0.5 mL和氯化钡溶液1 mL, 加水稀释至50 mL, 充分摇匀后放置10 min。

A. 9.4 结果判定

将试样溶液和对照溶液置于同一黑色背景上, 从比色管上方向下观察所产生的浊度。试样溶液的浊度不大于对照溶液的浊度, 即硫酸盐含量 $\leq 0.02\%$ 。

A. 10 马来酸和富马酸的测定

A. 10.1 方法一

按照GB 1886.40富马酸、马来酸的测定的规定执行。

A. 10.2 方法二

A. 10.2.1 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离, 用紫外检测器检测, 用外标法定量, 计算样品中马来酸和富马酸的含量。

A. 10.2.2 试剂和材料

A. 10.2.2.1 水: GB/T 6682, 一级水。

A. 10.2.2.2 磷酸: 优级纯。

A. 10.2.2.3 甲醇: 色谱纯。

A. 10.2.2.4 磷酸溶液: 准确移取磷酸 1.0 mL, 加甲醇 50 mL, 再加水稀释并定容至 1 000 mL。

A. 10.2.2.5 马来酸标准品 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, CAS 号: 110-16-7): 纯度 $\geq 99.0\%$, 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

A. 10.2.2.6 富马酸标准品 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, CAS 号: 110-17-8): 纯度 $\geq 99.0\%$, 或经国家认证并授予标准物质证书的标准物质。

A. 10.2.2.7 马来酸标准溶液 (1.00 mg/mL): 准确称取马来酸标准品 0.1 g, 精确至 0.000 1 g, 加磷酸溶液溶解并定容至 100 mL。置于 4 °C 冰箱中保存, 有效期 6 个月。

A. 10.2.2.8 富马酸标准溶液 (1.00 mg/mL): 准确称取富马酸标准品 0.1 g, 精确至 0.000 1 g, 加磷酸溶液溶解并定容至 100 mL。置于 4 °C 冰箱中保存, 有效期 6 个月。

A. 10. 2. 2. 9 微孔滤膜：0.22 μm ，有机相。

A. 10. 2. 3 仪器和设备

A. 10. 2. 3. 1 高效液相色谱仪：配备紫外检测器，或其他等效检测器。

A. 10. 2. 3. 2 电子天平：感量为 0.000 1 g。

A. 10. 2. 4 仪器参考条件

A. 10. 2. 4. 1 色谱柱：C₁₈ 色谱柱（耐水型），250 mm×4.6 mm×5 μm ，或其他具有同等分析效果的色谱柱。

A. 10. 2. 4. 2 柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。

A. 10. 2. 4. 3 流动相：磷酸溶液。

A. 10. 2. 4. 4 流速：0.8 mL/min。

A. 10. 2. 4. 5 进样量：5 μL 。

A. 10. 2. 4. 6 检测波长：214 nm。

A. 10. 2. 5 分析步骤

A. 10. 2. 5. 1 混合标准中间溶液的制备

分别准确移取马来酸标准溶液2.50 mL和富马酸标准溶液25.00 mL，加磷酸溶液稀释并定容至50 mL，配制成马来酸质量浓度为50.0 $\mu\text{g/mL}$ 、富马酸质量浓度为500 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准中间溶液，置于4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存，有效期1个月。

A. 10. 2. 5. 2 混合标准工作溶液的制备

分别准确移取混合标准中间溶液0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL，加磷酸溶液稀释并分别定容至50 mL，配制成马来酸质量浓度分别为0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 、2.00 $\mu\text{g/mL}$ 、5.00 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ ，富马酸质量浓度分别为5.00 $\mu\text{g/mL}$ 、10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、20.0 $\mu\text{g/mL}$ 、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 、100 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作溶液，临用现配。

A. 10. 2. 5. 3 试样溶液的制备

称取试样0.5 g，精确至0.000 1 g，加磷酸溶液溶解并定容至100 mL，摇匀，微孔滤膜过滤。

A. 10. 2. 6 测定

A. 10. 2. 6. 1 标准曲线的绘制

在 A.10.4 条件下，将 A.10.5.2 中 5 个不同质量浓度的混合标准工作溶液分别注入液相色谱仪中，测得相应的峰面积，以混合标准工作溶液的质量浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

A. 10. 2. 6. 2 试样溶液的测定

在A.10.4条件下，将试样溶液注入液相色谱仪中，以保留时间定性，测得马来酸和富马酸的峰面积，根据标准曲线得到试样溶液中的马来酸和富马酸的质量浓度。

A. 10. 2. 6. 3 结果计算

马来酸和富马酸的含量以质量分数 ω_i 计，数值以百分含量（%）表示，按式（A.3）计算。

$$\omega_i = \frac{C_i \times V_2}{m \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots (\text{A.3})$$

式中：

C_i ——由标准曲线得到的试样溶液中待测物质的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

V_2 ——试样溶液定容的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）；

10^6 ——换算系数。

试验结果以两次平行测定结果的算术平均值表示，计算结果保留两位有效数字。

A. 10. 2. 7 精密度

在重复性条件下获得的两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 10%。

A. 10. 2. 8 检出限与定量限

马来酸的检出限为 0.002 0%，定量限为 0.005 0%；富马酸的检出限为 0.004 0%，定量限为 0.010%。

A. 11 水不溶物的测定

A. 11. 1 仪器和设备

A. 11. 1. 1 玻璃砂芯坩埚：G4。

A. 11. 1. 2 烘箱。

A. 11. 1. 3 电子天平：感量为 0.01 g。

A. 11. 2 分析步骤

称取试样 25.0 g，精确至 0.01 g，加水 100 mL 溶解，用干燥至恒重的玻璃砂芯坩埚过滤，滤渣用热水洗涤，100 °C~105 °C 烘箱中干燥至恒重，冷却后称量。

A. 11. 3 结果计算

水不溶物的含量以质量分数 ω_3 计，按式（A.4）计算。

$$\omega_3 = \frac{m_1}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

m_1 ——滤渣的质量的数值，单位为克（g）；

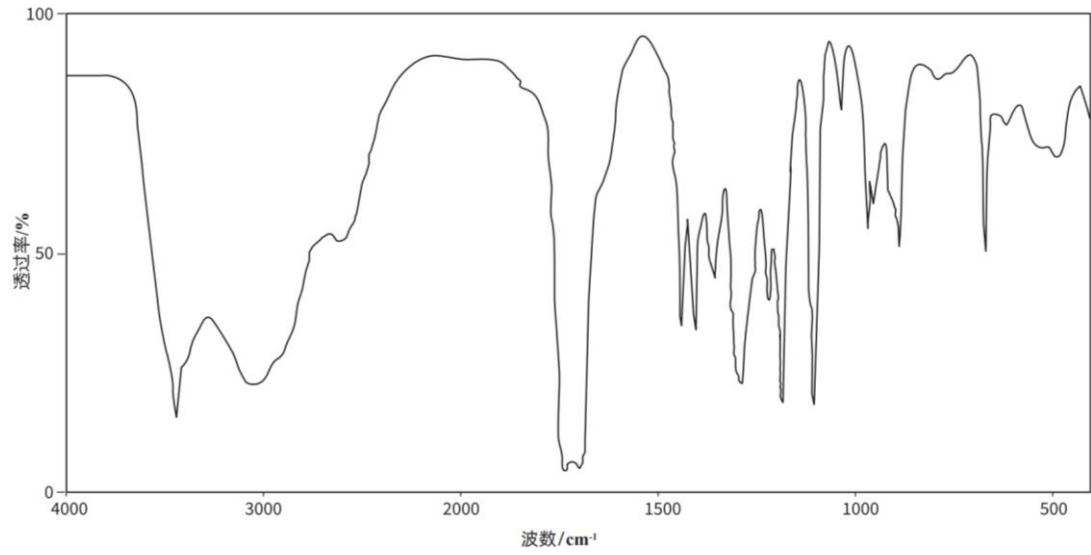
m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

试验结果以两次平行测定结果的算术平均值表示。

附录 B

DL-苹果酸对照品红外吸收光谱图

DL-苹果酸对照品红外吸收光谱图见图B.1。

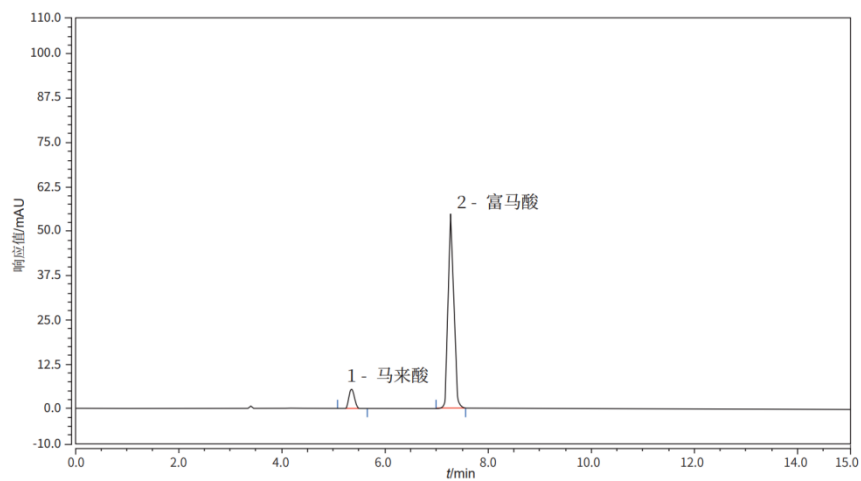


图B.1 DL-苹果酸对照品红外吸收光谱图

附录 C

马来酸和富马酸标准溶液高效液相色谱图

马来酸和富马酸标准溶液高效液相色谱图见图C.1。



图C.1 马来酸（1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）、富马酸（10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）混合标准溶液高效液相色谱图