

食品中环己基氨基磺酸钠测定方法的改进

徐宜宏, 蒋施, 金雁, 赵颖, 刘瑜, 曾凡, 钟钰, 李晓东

(沈阳出入境检验检疫局综合技术中心, 沈阳 110016)

摘要: 对目前采用的测定食品中甜蜜素的国标方法 GB/T 5009.97-2003 进行了改进。将不锈钢填充柱改为毛细管柱, 将恒温检测改为采用程序升温进行分离检测, 并对标准曲线的制作方式进行了改进。结果表明, 采用改进的国标方法, 得到的环己基氨基磺酸钠峰形尖锐, 色谱峰与溶剂峰和杂质峰的分离效果更好, 且大大降低了方法检出限, 由原来的 4 μ g 降至 5ng。同时, 标准曲线的线性更好, 方法准确度和精确度更高, 定量更准确。

关键词: 环己基氨基磺酸钠; 食品; 方法改进

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-2513(2011)02-xxxx-04

Improvement of sodium N-cyclohexylsulfamate determination method in food

XU Yihong JIANG Shi JIN Yan, ZHAO Ying
LIU Yu, Zeng Fan, ZHONG Yu LIXiao-dong

(Technology Center, Shenyang Entry-Exit Inspection and
Quarantine Bureau, Shenyang 110016)

Abstract the improved method of national standard method GB/T 5009.97-2003 to determine sodium cyclamate in fruit juice drinks was studied. The stainless steel filled column was changed to capillary column, temperature programming was used to substitute the constant temperature detection, and the standard curve was also improved. The results showed that compared with GB method, the chromatographic peak of Sodium N-cyclohexylsulfamate was sharper, the target chromatographic peak was separated better to solvent peak and impurities peak, and limited detection was lower from 4 μ g to 5ng, the linear of stand curve was better, recovery rate and accuracy of the method was better.

Key words sodium N-cyclohexylsulfamate, food, method improvement

环己基氨基磺酸钠 (C₆H₁₂O₃NSNa), 俗名甜蜜素, 是一种人工合成甜味剂。为白色结晶或白色晶体粉末, 无臭, 味甜, 易溶于水。其甜度是蔗糖的 30~40 倍。因其口感好、价格低廉, 是目前我国食品行业中应用最多的一种甜味剂。但是经常食用甜蜜素含量超标的食品, 会对人体的肝脏和神经系统造成损害。特别是对代谢排毒能

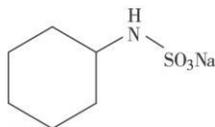
力较弱的老人、孕妇、小孩危害更加明显。

目前国家卫生标准 GB/T 5009.97-2003 采用的 GC-FID 的最小检出限为 100mg/kg。由于日本要求我国出口食品中甜蜜素不得检出日方控制的检出限为 (5mg/kg), 原检测方法的灵敏度远远不能满足日常出口检验工作需要。因此, 本文对国家标准方法第一法——气相色谱法在仪器

收稿日期: 2010-10-11

作者简介: 徐宜宏 (1980-), 女, 硕士, 工程师, 从事农药残留研究。

条件及标准曲线制作方面进行了改进, 并以果汁饮料、白酒、啤酒、调料、咸菜、鸡肉串六种空白样品作为试验基质, 取得了较满意的结果。



CAS RN.: 139- 05- 9

图 1 环己基氨基磺酸钠结构式
Fig 1 Constitutional formula of
Sodium N - cyclohexylsulfamate

1 实验部分

1.1 仪器设备

GC气相色谱 (Agilent6890), 附氢火焰离子检测器 (FID); 离心机 (LD5-2B型) 北京医用离心机厂; 超声机 (KQ-600DV型) 昆山市超声仪器有限公司; 分析天平; 涡混器。

1.2 试剂

正己烷 (AR), 氯化钠 (AR), 50g/L亚硝酸钠, 100g/L硫酸溶液, 甜蜜素 (中国农业部天津环保所, 含量 > 99%)。

1.3 实验方法

1.3.1 色谱条件

毛细管柱 DIKMA - FFAP (30m × 0.32mm × 0.25μm), 柱温: 35°C (3m in) - 170°C (2m in),

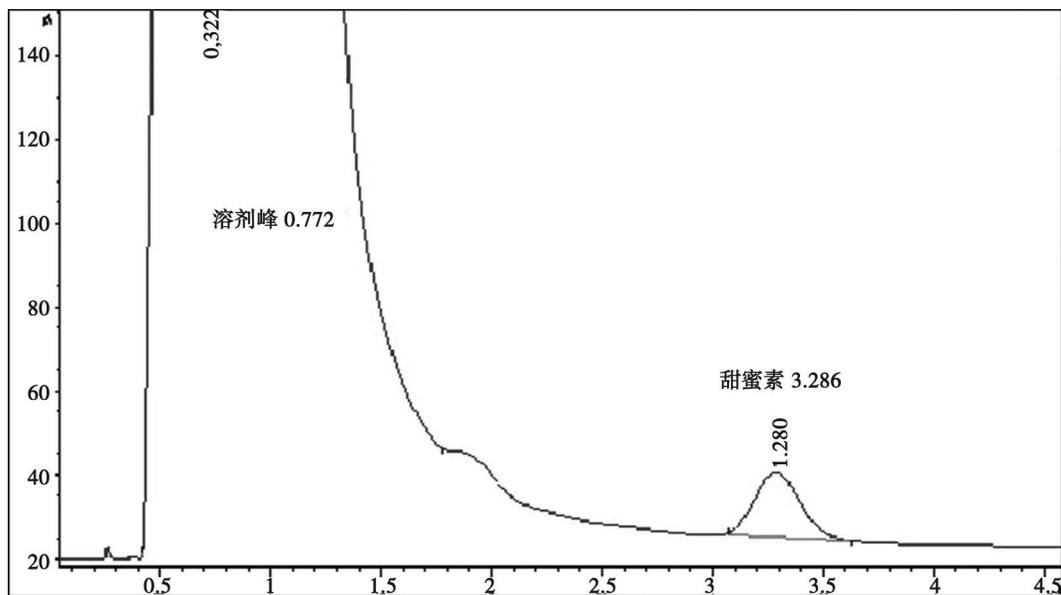
15°C /m in, 检测器温度 250°C, 汽化室 200°C。氮气流速: 1.0mL/m in; 氢气流速: 40mL/m in; 空气流速: 450mL/m in; 尾吹: 30mL/m in; 采用分流模式: 分流比 10:1。

1.3.2 样品前处理

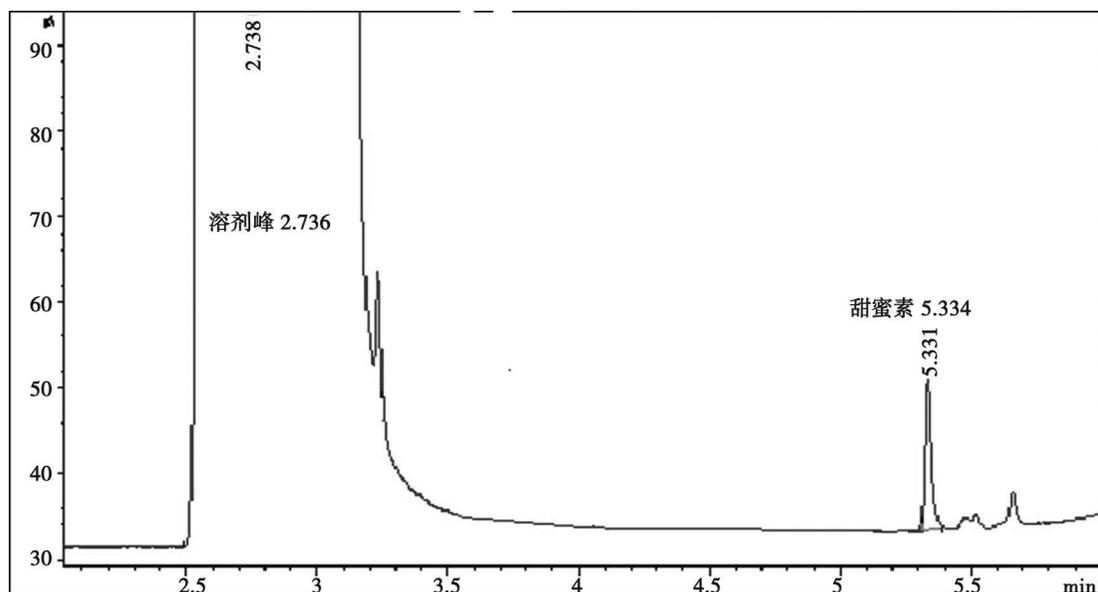
标准曲线的制作: 准确吸取 0.1mg/mL的环己基氨基磺酸钠标准溶液 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL (相当于含 0.05、0.10、0.20、0.30、0.4mg环己基氨基磺酸钠) 于 100mL带塞比色管中, 加水至 20g, 置冰浴中, 加入 5mL 50g/L亚硝酸钠溶液, 5mL 100g/L的硫酸溶液, 摇匀, 在冰浴上放置 30m in, 并经常摇动, 然后准确加入 10mL正己烷, 摇匀, 加入 5g氯化钠, 然后置旋涡混合器上振动 1m in (或振摇 80次), 静置 30m in, 取各浓度标准系列上清液 1μL注入气相色谱仪, 绘制环己基氨基磺酸钠质量-峰面积标准曲线。

样品溶液的测定: 取 20g空白样品溶液, 添加 0.1mg/mL甜蜜素标液 1.00mL (添加水平 5mg/kg), 按标准曲线制作同样处理, 取上清液 1μL注入气相色谱仪, 测得峰面积响应值, 从标准曲线查出相应的含量。

固体样品的测定: 取 2g空白固体样品, 添加 0.1mg/mL甜蜜素标液 0.10mL (添加水平 5mg/kg), 超声 10~20m in 置振荡器中摇动 1h后过滤, 收集滤液同上处理。



a



b

图 2 (a) 国标方法得到的甜蜜素标准溶液色谱图、(b) 改进方法得到的甜蜜素标准溶液色谱图

Fig 2 (a) standard solution chromatograms of Sodium N-cyclohexylsulfamate which using the GB method, (b) standard solution chromatograms of Sodium N-cyclohexylsulfamate which using the improved GB method

2 实验结果

2.1 色谱条件的改进

本试验将不锈钢填充柱改为毛细管柱, 结果表明: 用填充柱得到环己氨基磺酸钠峰形半峰宽较宽, 灵敏度低, 用 DKMA-FFAP 柱得到的环己氨基磺酸钠峰形尖锐, 且大大降低了样品检出限, 由原来的 $4\mu\text{g}$ 降至 10ng (信噪比 3:1), 并且采用程序升温进行分离检测, 出峰时间由原来的 $3.2\sim 3.3\text{min}$ 控制到 $5.3\sim 5.4\text{min}$, 标准峰与溶剂峰和杂质峰的分​​离效果更好。

2.2 标准曲线的改进

国标中标准曲线的制作只取一种浓度作处理, 取 $1\sim 5\mu\text{L}$ 进样。本法取 5 个浓度作处理, 进样量均为 $1\mu\text{L}$, 很好的消除了仪器的系统误差。同时, 由于试样液进样量与标准进样量相同, 相对来说定量更准确, 出现失误的概率更低, 操作更科学规范。

2.3 方法的准确度和精密度

对果汁饮料、白酒、啤酒、调料、咸菜、鸡肉串的空白样品分别按改进的方法和国标方法进行添加回收测定, 添加水平 $5\text{mg}/\text{kg}$ 所得结果见

表 1。

通过表 1 可以看出, 采用改进的方法得到六种样品基质的标准曲线线性均好于国标方法, 添加回收率更高, 测得的结果更加平行, 重现性好。

2.4 样品测定

采用该方法检测了实际样品 133 批, 分别为果汁饮料 10 批、白酒、啤酒、清酒等酒类 81 批, 辣酱、大蒜调味粉、酱油等调料类 23 批; 辣白菜等咸菜类 5 批、榆皮豆等小食品类 2 批, 鸡肉串等肉制品 12 批, 但从这些样品中均未检出甜蜜素 (检出限 5ng)。

3 讨论

本试验将不锈钢填充柱改为毛细管柱, 相对于填充柱而言, 毛细管柱具有理论塔板数高、分析速度快的特点。大大降低了样品检出限, 并且通过采用程序升温进行分离检测, 使甜蜜素的色谱峰与溶剂峰和杂质峰的分​​离的更好。有效的解决了国标方法中, 甜蜜素峰架在溶剂峰和杂质峰拖尾上 (见图 2a), 使得分离效果不好的问题。

表 1 改进方法与国标方法测定结果比较 (n=5)

Tab. 1 Comparison between result of improved method and the GB method (n=5)

| 样品 | 改进方法 | | | | 国标方法 | | | |
|------|----------------|--------|------------|---------------|----------------|--------|------------|---------------|
| | 线性回归方程 (y=) | 相关系数 r | 回收率 (%) | 精密度 (RSD%) | 线性回归方程 (y=) | 相关系数 r | 回收率 (%) | 精密度 (RSD%) |
| 果汁饮料 | 0.9096x-8.8957 | 0.9993 | 97.8-102.9 | 2.1 | 0.8612x+8.2631 | 0.9917 | 93.5-109.7 | 4.5 |
| 白酒 | 0.7831x-9.7054 | 0.9995 | 98.0-103.1 | 2.2 | 548.91x+0.6048 | 0.9991 | 94.3-109.6 | 2.4 |
| 啤酒 | 619.66x-6.4492 | 0.9990 | 97.2-108.4 | 2.7 | 505.42x+10.892 | 0.9916 | 90.1-104.6 | 3.1 |
| 调料 | 1.117x-9.6796 | 0.9992 | 95.2-107.4 | 3.5 | 39.731x-0.7577 | 0.9826 | 90.6-110.5 | 7.0 |
| 咸菜 | 643.38x-19.799 | 0.9954 | 89.7-108.7 | 4.9 | 5364.4x+38.5 | 0.9980 | 88.9-112.5 | 6.5 |
| 鸡肉串 | 0.9067x-11.881 | 0.9991 | 93.9-106.7 | 3.2 | 5733.8x+64.638 | 0.9853 | 88.7-107.9 | 6.1 |

由于果汁饮料、啤酒等液体基质本身具有一定的粘度，进样过程中常会产生粘针的现象，采用国标方法进行标准曲线的制作时，很容易由于粘针造成曲线进样不准确，尤其是后两针（4 μ L、5 μ L），从而影响曲线的线性，造成结果不准确。采用改进的标准曲线制作方式，进样量均为 1 μ L，很好的消除了仪器的系统误差。同时，由于试样液进样量与标准液进样量相同，相对来说定量更准确，出现失误的概率更低，操作更科学规范。

通过对现有国标方法的一些改进，使得操作更加简便，准确性高，重现性好；同时大大降低了样品的检出限，可以更好地满足进出口食品的检测要求。

参考文献:

[1] 刘先华. 气相色谱法测定糕点中甜蜜素的方法改进 [J]. 食品工程, 2010 (2): 61-63.
 [2] 栾燕, 赵晶, 权伍英, 李宏志. 顶空气相色谱法测定食品中的甜蜜素 [J]. 中国公共卫生, 2004 20 (4): 487-488.
 [3] 陈祥明, 杨方. 食品中甜蜜素的快速测定 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003 13 (6): 726-72
 [4] 许春波. 食品中甜蜜素的气相色谱检测 [J]. 江西化工,

2010 (2): 79
 [5] 白艳玲, 王丽玲. 超生提取气相色谱法快速测定食品中甜蜜素含量的研究 [J]. 中国热带医学, 2004 4 (2): 190-191
 [6] 陈其勇, 林安清, 许弘. 食品中环己基氨基磺酸钠残留分析方法研究 [J]. 口岸卫生控制, 2004 10 (1): 28-29
 [7] 邓永利, 周光明, 罗振亚, 等. 离子色谱法直接测定牛奶中的甜蜜素 [J]. 西南大学学报 (自然科学版), 2007, 29 (7): 79
 [8] 杨祖英, 马永健, 常凤启. 食品检验 [M]. 北京: 化学出版社, 2001: 196-197
 [9] 王敏, 郭德华, 韩丽, 等. HPLC法快速分离和检测食品中微量甜蜜素含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17 (8): 1421.
 [10] 许彩芸. 新萃取剂提取测定环己基氨基磺酸钠 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006 6 (1): 106-107.
 [11] 余涛, 叶坚. 气相色谱测定甜蜜素改良方法的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006 16 (12): 1453.
 [12] 王宇. 食品中甜蜜素检测的研究进展 [J]. 职业与健康, 2008, 24 (14): 1443-1444.
 [13] GB/T 5009 97-2003 食品中环己基氨基磺酸钠的测定 [S].
 [14] 鲁秋宏, 曹叶中. 食品中甜蜜素检测方法的改进 [J]. 内蒙古农业科技, 2010 (1): 62-63

《中国食品添加剂》杂志—双核心期刊，欢迎投稿!