

气相色谱-质谱联用法测定酒类中的甜蜜素

丁立平

(南平出入境检验检疫局, 福建 南平 353000)

摘要: 本实验建立了快速测定酒类中甜蜜素的气相色谱-质谱联用方法。酒类中的甜蜜素在酸性条件下,用次氯酸钠将酒中的甜蜜素转化为含环己基氨基的化合物 N,N-二氯环己胺,以正己烷萃取,用内标法定量,以气相色谱-质谱联用法测定。结果表明,样品中添加 0.500~4.00 mg/L 水平的甜蜜素时,回收率范围为 92.4%~110.4%,检测限为 0.010 mg/L,相对标准偏差范围为 4.52%~7.21%。

关键词: 分析检测; 酒类产品; 甜蜜素; 气相色谱-质谱联用仪; 内标法

中图分类号: TS261.7; TS262.3; O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2011)12-0101-03

Determination of Sodium Cyclamate in Wines by Gas chromatography-Mass spectrometry

DING Liping

(Nanping Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanping, Fujian 353000, China)

Abstract: A rapid determination method of sodium cyclamate in wines by GC-MS had been developed. Sodium cyclamate was converted into N, N-dichlorocyclohexylamine with sodium hypochlorite in acidic conditions, then extracted by n-hexane and determined by GC-MS with ISTD. The results showed that as the addition of sodium cyclamate was in the range of 0.500 ~ 4.00 mg/L in wine samples, the recoveries ranged from 92.4 % to 110.4 %, the detection limit was 0.010 mg/L, and RSD was in the range of 4.52 % ~ 7.21 %.

Key words: analytical methods; wine; sodium cyclamate; GC-MS; ISTD

甜蜜素(Sodium Cyclamate)又名环己基氨基磺酸钠,甜度为蔗糖的 30~80 倍,是一种可以在有限范围内使用的食品添加剂。国家标准 GB2760—2007《食品添加剂使用卫生标准》^[1]中对甜蜜素的添加量作出明确规定:除配制酒添加最高限量为 0.65 g/kg,其他酒类均不得添加。此外,对于葡萄酒,2003 年 1 月 1 日起施行的《中国葡萄酒技术规范》中明确规定葡萄酒中不允许添加甜蜜素。因此,在酒类中人工合成的甜蜜素是不得添加的。

当前,关于酒类中甜蜜素的检测方法报道较多,主要集中在气相色谱法^[2-5]、气相色谱-质谱联用法^[6]、液相色谱法^[7-9]、液相色谱-质谱联用法^[10-13]及离子色谱法^[14-16]。对于酒类中甜蜜素的检测虽然报道较多,但是 GB/T5009.97—2003《食品中环己基氨基磺酸钠的测定》^[17]中的气相色谱法存在着易出现假阳性、检出限不能满足检测要求等问题。而报道的经改良的气相色谱法、气质联用法和高效液相色谱法最低检测限仅可达 1.00 mg/L,离子色谱法最低检测限为 0.03 mg/L,均不能满足酒类产品中甜蜜素的检出(不得小于 0.01 mg/L)的要求。当前报道的色谱方法中仅有液相色谱-质谱联用法检测限可达到 0.01 mg/L

以下,能够满足国外无残留检测的要求,但此仪器在日常检测实验室中普及率不高,直接影响了甜蜜素的检测。

本文使用普及率较高的气相色谱-质谱联用仪,建立了用内标法定测定酒类中甜蜜素的方法,消除了系统误差,增加了定量的准确性,检测限可以达到 0.01 mg/L。本方法具有快速、灵敏度高、重现性好等优点,同时,对其他食品中甜蜜素的检测具有一定参考意义。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

Agilent 气相色谱 (7890A)-质谱 (5975C) 联用仪; 7683B 自动进样器,美国安捷伦科技有限公司;HP-5 MS 色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)石英毛细管色谱柱,美国安捷伦科技有限公司;涡旋混合器,德国 IKA 公司;台式离心机,北京时代北利离心机有限公司;25 mL 具塞塑料试管。

1.1.2 试剂

甜蜜素标准品(针剂型,50 mg/mL,国家标准物质中

收稿日期:2011-08-03

作者简介:丁立平(1980-),男,硕士,工程师,主要从事进出口食品中有害物质的检测。

心);内标物为 α -六六六(针剂型,100 $\mu\text{g/mL}$,农业部环境保护科研监测所)。

浓硫酸、次氯酸钠、碳酸氢钠、正己烷(分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司);水为蒸馏水。

1.2 方法

1.2.1 标准品和溶液的配制

甜蜜素标准品保存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中,使用时用水配制成 100.0 mg/L 储备液,并根据需要配制成相应的使用液;内标物 α -六六六使用时配制成 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 。

正己烷提取液:吸取浓度为 1.00 $\mu\text{g/mL}$ 的内标物 1.00 mL,加入到 100.0 mL 的正己烷中,混匀备用。

硫酸使用液:量取等量的浓硫酸和水混合成 50 % 浓硫酸溶液。

次氯酸钠使用液:量取等量的次氯酸钠和水混合成 50 % 次氯酸钠溶液。

5 % 碳酸氢钠溶液:称取 5.00 g 碳酸氢钠用水定容至 100 mL。

1.2.2 样品的处理

称取 5.00 g 样品移入 25 mL 具塞塑料试管中,依次加入 2.00 mL 正己烷提取液,1.00 mL 次氯酸钠使用液及 1.00 mL 硫酸使用液,合上试管盖并涡旋 1.00 min,静置分层,弃去下层。加入 5 % 碳酸氢钠溶液 5.00 mL,涡旋 1.00 min,静置分层,弃去下层,加入蒸馏水 5.00 mL,涡旋 1.00 min、3500 r/min 离心 3.00 min,吸取上清液待分析。

1.2.3 色谱和质谱条件

载气:氮气(纯度>99.999 %);流量:1.00 mL/min;柱温:初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 130 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,再以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;电子轰击源:70 eV;进样口温度:220 $^{\circ}\text{C}$;GC-MS 接口温度:280 $^{\circ}\text{C}$;MS 四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$;进样方式:不分流;进样量:2.0 μL ;定量离子 m/z 131,定性离子 m/z 133、96,丰度比为 100:64:5;驻留时间:100 ms。

2 结果与分析

2.1 标准曲线和方法检出限(表 1)

表 1 标准曲线和方法检出限	
项目	N, N-二氯环己胺
线性方程	$A=0.2081 \times C-1.319$
相关系数 r^2	0.99989
线性范围(mg/L)	0.10~4.00
检测限(mg/L)	0.010

将甜蜜素的标准储备液分别稀释为 0.10 mg/L 、0.20 mg/L 、0.04 mg/L 、1.00 mg/L 、4.00 mg/L 的使用液,按 1.2.2 过程处理并检测,以检测到的 N, N-二氯环己胺响

应值 A 为纵坐标,工作液质量浓度 C(mg/L)为横坐标绘制标准工作曲线,得到线性方程和相关系数(见表 1);将甜蜜素的标准品稀释至 0.010 mg/L ,按照 1.2.2 处理,性能报告显示 $S/N=11.2$,所以,确定其为方法定量检出限。

2.2 回收率和精密度

分别选取不同种类的空白酒作为样品,添加适宜的甜蜜素标准液,配制得 3 个批次所需要的阳性添加样品,并按照 1.2.2 节中方法进行检测。共 3 个水平,每个水平做 6 个重复。

通过内标法定量,得到相应添加平均回收率和相对标准偏差,测定结果见表 2;N, N-二氯环己胺的全扫描质谱图(EI)见图 1;添加 4.00 mg/L 的样品提取离子色谱图(SIM)见图 2。

表 2 甜蜜素 3 个水平的添加回收率 (%)

种类	添加水平 1 (4.00 mg/L)		添加水平 2 (1.00 mg/L)		添加水平 3 (0.50 mg/L)	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
黄酒	97.8	5.08	98.7	5.26	110.4	6.48
白酒	93.2	4.52	92.4	4.85	98.7	5.24
葡萄酒	98.0	5.28	94.8	5.24	104.2	6.13
果酒	95.6	5.91	98.5	6.12	108.6	7.21

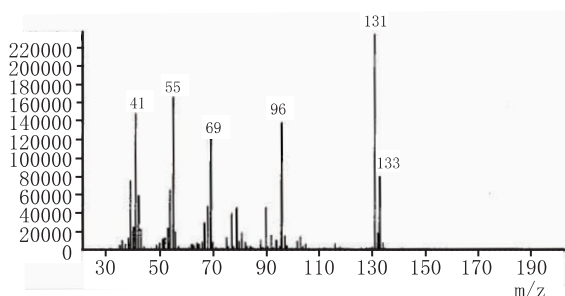


图 1 N, N-二氯环己胺的全扫描质谱图(EI)

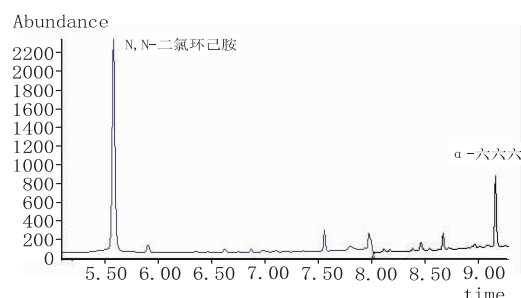


图 2 添加 4.00 mg/L 甜蜜素的样品提取离子色谱图(SIM)

3 讨论

对于采用气相色谱法或者气相色谱-质谱联用法测定酒类产品中的甜蜜素,均需要采用过量的 50 % 硫酸作为反应条件,促使甜蜜素完全转化成可气化的 N, N-二氯环己胺或者环己基亚硝酸酯。因此,所选择的内标物要

求必须能够耐受 50 % 硫酸而不分解, 不会在酸性环境下与次氯酸钠发生次氯酸反应, 而且要稳定性好。在文献^[2]中采用甲苯和乙酸丁酯作为内标物, 采用 50 % 硫酸来进行前处理, 以气相色谱法来进行定量, 这实际上是不可取的, 因为其选择的内标物甲苯会形成氯代甲苯或硝基甲苯类物质, 乙酸丁酯会在酸性条件下分解, 均会造成定量结果的偏差。

因此, 内标物的选择对定量和提高检测限具有关键性的作用。本方法之所以选择 α -六六六作为内标物, 主要是综合方法的前处理条件和 α -六六六自身特点进行考虑: 一是结构特点上, α -六六六是一种六取代苯环, 不与硫酸反应, 不发生氯取代; 二是物理性质上, 溶于正己烷、不溶于水; 三是具有良好的稳定性。

本文通过优化前处理条件, 过程简单易操作, 溶剂用量少。采用内标法定量, 其结果可靠, 方法灵敏度高, 可以满足快速分析甜蜜素的要求, 并且对于其他样品中甜蜜素的检测有较好的参考价值。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. GB2760—2011 食品安全国家标准: 食品添加剂使用标准[S]. 2011-04-02.
- [2] 陈玉波, 苏建国, 薛银飞, 等. 气相色谱毛细管柱内标法测定白酒中甜蜜素含量[J]. 淮阴工学院学报, 2009, 18(1): 65-68.
- [3] 张丽薇, 马莹, 蒋素, 等. 气相色谱法测定葡萄酒中的甜蜜素[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(12): 2807-2808.
- [4] 李锋格, 窦辉, 姚伟琴, 等. 毛细管气相色谱法测定葡萄酒中甜蜜素[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 707-708.
- [5] 张燕, 赵永福, 许红. 葡萄酒中环己基氨基磺酸钠(甜蜜素)的气相色谱法测定[J]. 葡萄酒, 2003(3): 54-55.
- [6] 姜文良, 钱玉根, 杨民. GC-MS 法测定黄酒中的甜蜜素[J]. 中国食品添加剂, 2008(5): 156-158.
- [7] 邵铁锋, 李雪岷, 陈勤伟, 等. 高效液相色谱法测定酒中甜蜜素[J]. 中国酿造, 2004(12): 31-32.
- [8] 吕国良. 高效液相色谱法测定白酒中甜蜜素[J]. 酿酒科技, 2008(3): 95-99.
- [9] 武金忠, 钟其顶, 王昌禄, 等. UPLC-ELSD 同时测定白酒中六种甜味剂方法初探[J]. 酿酒, 2008, 35(1): 65-68.
- [10] 徐春祥, 秦金平. 液相色谱-质谱联用直接测定白酒中的甜蜜素[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(2): 106-107.
- [11] 王骏. HPLC/MS 测定白酒中的微量甜味剂[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(10): 152-154.
- [12] 吴世嘉, 王洪新, 陶冠军. 超高压液相色谱-质谱同时测定白酒中 6 种微量甜味剂的方法研究[J]. 食品与生物技术学报, 2010, 29(5): 670-675.
- [13] 郭莹莹, 乔善磊, 李磊, 等. 白酒和调香剂中四种人工合成甜味剂的 UPLC-MS-MS 测定[J]. 食品科学, 2010, 31(14): 245-249.
- [14] 李红艳. 白酒中甜蜜素的无衍生离子色谱法检测[J]. 分析测试学报, 2010, 29(8): 859-863.
- [15] 温雅, 赵丹莹. 白酒中甜蜜素的固相萃取离子色谱测定法[J]. 职业与健康, 2010, 26(15): 1712-1713.
- [16] 郭蒙京, 温雅, 赵丹莹. 红葡萄酒中甜蜜素的固相萃取离子色谱测定法[J]. 职业与健康, 2010, 26(2): 161-162.
- [17] GB/T 5009.97—2003, 食品中环己基氨基磺酸钠的测定[S].

贵州省食文化研究会第二届会员代表大会在贵阳举行

本刊讯 贵州省食文化研究会第二届会员代表大会于 2011 年 11 月 1 日在贵阳召开。省政协副主席班程农, 老同志王朝文、程天赋、陈庆云等出席大会。省内外 17 家相关协会等单位发来贺电贺信。大会对贵州乡巴佬酒业、茅台醇酒厂、仁怀国礼酒业等 9 家食文化先进企业进行了表彰, 并选举产生了省食文化研究会新一届领导班子。

葛长瑞会长做了工作报告, 省食文化研究会自 2004 年成立以来, 一直坚持弘扬黔食文化, 致力于打造并做大做强“中国酒都(仁怀)”、“中国辣椒之都(遵义县)”、“中国食品工业示范基地(安顺)”、“中国毛尖茶都(都匀)”和“贵州茶城(贵阳)”等一系列黔食品牌。2003 年以来, 省食文化研究会围绕打造黔菜各种品牌, 在贵州省联合国有关社团组织举办的国际和国际级烹饪赛评活动和参与上海、广州、成都等全国性或国际性烹饪大赛评比活动中获得各类奖牌 1000 多个。省食文化研究会积极推介“黔菜出山”, 一批黔菜馆在全国异地突起, 几年间中国黔菜便在全国主要城市餐饮市场上占据一席之地。

此外, 省食文化研究会编辑了《中华食文化大辞典·黔菜卷》并在国内外发行。还组织编制了《中国特产大典·贵州卷》, 为企业打造特产品牌搭建平台, 此卷目前已在国家正式发行。

会上, 宣读了《贵州省食文化研究会自律公约》, 葛长瑞担任新一届会长, 左学江担任秘书长(法人代表)。(小雨)



出席会议领导



会场一隅