

## 四类食品中甜蜜素检测方法的改进

陈静文<sup>1</sup>, 薛亚东<sup>2</sup>, 包蕾<sup>2</sup>, 张轶群<sup>2</sup>

**摘要:**目的 建立毛细管柱气相色谱法分析四类食品中的甜蜜素含量。方法 样品中的甜蜜素经溶剂萃取、NaNO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>衍生化,衍生产物用HP-5毛细管柱气相色谱法进行测定。结果 在0.0~1000.0μg/ml的线性范围内,甜蜜素含量呈良好线性关系(相关系数0.99965),样品测定的相对标准偏差为1.78%~3.87%(n=6),平均回收率在95.1%~106.0%。结论 本方法简便,快速,准确,适用于四类食品的测定。

**关键词:**甜蜜素;毛细管气相色谱;前处理;改进

中图分类号:R155.5 文献标识码:A 文章编号:1009-9727(2013)9-1064-03

Modified method for detection of sodium cyclamate in four kinds of foods. CHEN Jing-wen<sup>1</sup>, XUE Ya-dong<sup>2</sup>, BAO Lei<sup>2</sup>, et al. (1: Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, 2: Yuxi Municipal Center for Disease Control and Prevention, Yuxi 653100, Yunnan, P. R. China.)

**Abstract:** Objective To establish the method for determination of sodium cyclamate in four kinds of foods by capillary gas chromatography. Methods Sodium cyclamate in the samples was extracted and derivatized by NaNO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, then determined by HP-5 capillary gas chromatography. Results Sodium cyclamate content was in a good linear relation ( $r=0.99965$ ) with the range from 0.0~1000.0μg/mL, the RSDs were from 1.78% to 3.87% (n=6), and the average recovery rates were from 95.1% to 106.0%. Conclusion This method is simple, rapid, accurate and suitable for determination of sodium cyclamate in four kinds of foods.

**Key words:** Sodium cyclamate; Capillary gas chromatography; Pre-treatment; Improvement.

甜蜜素,学名环己基氨基磺酸钠,是一种高甜度的甜味剂,甜度约为蔗糖的40~50倍,是食品饮料制造业中广泛使用的甜味剂,也是食品添加剂的一种。由于其对人体是否有慢性毒性一直有争议,因此从1969年开始,该甜味剂在美国、英国和其他40多个国家被禁止使用<sup>[1]</sup>。我国的最新国家标准GB 2760-2011中规定甜蜜素在食品中的使用量为0.65~8.00g/kg<sup>[2]</sup>,由于使用量的跨度大,使用范围广,甜度高,水溶性好,价格低廉,部分企业为了降低生产成本,非法过量添加甜蜜素,有的甚至超出规定限量的几十倍,造成重大的食品安全隐患,严重危害人民群众的身体健

康,因此准确检测食品中的甜蜜素就显得十分重要。国家标准GB/T 5009.97-2003中规定采用气相色谱法对甜蜜素进行检测<sup>[3]</sup>,但是其前处理方法过于简单,不能满足不同种类食品的处理要求;而且因其采用填充柱,峰形不够尖锐,容易造成拖尾,给定量工作带来一定的误差。本研究采用毛细管柱气相色谱法对食品中的甜蜜素进行检测,根据食品的种类的不同,采用了不同的前处理方法,优化了前处理过程,同时对色谱条件进行了优化改进,提高了甜蜜素检测的准确性。

## 1 材料与方法

1.1 材料 美国安捷伦科技有限公司7890A气相色谱仪器(配FID检测器),GC chemstation Rev.B.04.01

化学工作站,离心机,粉碎机;环己基氨基磺酸钠标准溶液(10g/mL,5mL/支,中国计量科学研究院),正己烷(分析纯),100g/L硫酸溶液、50g/L亚硝酸钠溶液、氯化钠溶液、40g/L氢氧化钠溶液。

### 1.2 方法

1.2.1 色谱条件 色谱柱 HP-5(30m×0.320mm×0.25μm),进样量1μl,汽化室温度150℃,分流比10:1,载气流量2mL/min,柱温80℃保持5min,FID检测器,检测器温度180℃,氢气30mL/min,空气300mL/min,尾吹25mL/min。

1.2.2 标准曲线制备 分别吸取甜蜜素标准溶液(10mg/mL)0.00、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 ml于50 ml具塞比色管中,补加水至25.0 ml,将标准系列放入冰箱中冷冻30min后取出。向标准系列中分别加入5ml 50g/L的亚硝酸钠溶液,振荡,加入5ml 100g/L的硫酸溶液,振荡,再放入冰箱中冷冻30min后取出;准确加入10mL正己烷、5g氯化钠,剧烈振荡,放入冰箱中冷藏10min后取出。冰浴下,分别吸取上清液于10ml具塞离心管中,离心2min,分别吸取上清液于另一10ml具塞比色管中,置于冰箱中冷藏,备用,分别相当于浓度0、50、100、200、500和1000μg/ml。

1.2.3 炒货、酱菜、蜜饯样品溶液的制备 取适量样品,捣碎,称取2g并转移至100ml容量瓶中(加标样品则再加入甜蜜素标准溶液10mg/mL 0.16ml),加纯水

作者单位:1.昆明理工大学 环境科学与工程学院,云南 昆明 650500; 2.玉溪市疾病预防控制中心,云南 玉溪 653100

作者简介:陈静文(1988~),女,哈尼族,在读硕士,主要从事食品、环境工程研究。

60ml, 超声振荡 30min 后, 定容至刻度, 摇匀, 过滤, 取 25.0ml×2 滤液放入冰箱中冷冻, 30min 后取出<sup>[4,7]</sup>。余下操作同工作曲线的处理。

1.2.4 酒类(白酒、泡酒、葡萄酒)样品溶液的制备 准确称取样品 50g 并转移至 200ml 烧杯中(加标样品则再加入甜蜜素标准溶液 10mg/ml 0.08ml), 用 40g/L NaOH 溶液调节 PH≈8, 电热板上加热, 挥发近干(白酒、泡酒, T≤100℃), 或者挥发至 < 1/3 体积(葡萄酒, T≤100℃), 加适量水溶解、洗涤, 并转移至 50ml 比色管中, 补加水至 50ml, 摇匀, 一分为二, 放入冰箱中冷冻, 30min 后取出<sup>[5-7]</sup>。余下操作同工作曲线的处理。

2 结果

2.1 谱图与标准曲线 毛细管色谱的谱图显示, 甜蜜素的出峰时间约为 2.7min, 与溶剂正己烷做到了基线分离, 与填充柱谱图相比更便于积分; 以峰面积 A 对正己烷提取液的浓度 C(ug/ml)作回归曲线, 得方程  $A = 0.3183 C - 1.088$  (n = 6), 相关系数 r = 0.99965, 线性范围 0.0 ~ 1000.0 ug/ml。

2.2 方法的前处理的改进 国标中的固体样品采用浸泡法进行提取, 费时费力, 本方法采用超声提取, 节省时间, 而且提取完全; 国标中对于液体样品的处理十分简单, 不能满足酒类样品的要求, 本方法对于白酒、泡酒和葡萄酒, 先调节 PH 值, 再加热进行挥发以除去样品中的乙醇, 最后再重新定容并进行检测, 有效避免了假阳性的产生。

2.3 方法的标准曲线制备的改进 国标采用单个浓度、不同进样量的方法来制备曲线, 浓度的变化或操作的失误, 容易导致曲线的不准确或线性的不稳定, 特别是不同进样量容易导致分流的失真; 本方法采用多个不同浓度的标准管, 相同的进样体积, 有效的避免了上述问题的发生。

2.4 样品测定 采用本方法对炒货、酱菜、蜜饯、酒类样品各 10 份进行双平行检测, 检测结果所有检测样品中的甜蜜素含量均在国家允许范围内, 见表 1。

2.5 精密度试验 在上述实验条件下, 对每一份检出甜蜜素的样品进行多次检测(n = 6)<sup>[6,8]</sup>, 见表 2。

2.6 回收率试验 从四类样品中分别挑选一个样品进行回收率试验(n = 6)<sup>[7,9-10]</sup>, 见表 3。

2.7 稳定性试验 依以上实验方法, 使用甜蜜素标准溶液制备浓度为 160.42 ug/mL 的正己烷溶液, 分别放置 0、8、16、24、36、48h 后测定峰面积, 结果无明显差异, RSD 为 1.934% (n = 6)<sup>[10]</sup>。由此可见, 甜蜜素的衍生物环己醇亚硝酸酯在冰箱中冷藏保存(T≤5℃), 48h 内保持稳定, 方法稳定性好。

表 1 样品检测结果

Table 1 Results of sample analysis			
类别 Classification	数量 Amount	检出数 No.positive	结果范围(g/kg) Rang of results
炒货 Roasted seeds and nuts	10	3	0.00 ~ 2.731
酱菜 Pickled vegetable	10	2	0.00 ~ 0.364
蜜饯 Glaze fruit	10	0	0.00
酒类 Alcohols	10	3	0.00 ~ 0.183

表 2 精密度测定结果

Table 2 Results of precision test			
类别 Classification	名称 Name	平均值(ug/mL) Average	RSD (%)
炒货 Roasted seeds and nuts	香瓜子	112.75	2.33
	小瓜子	17.935	3.51
	炒瓜子	136.555	2.15
	Roasted melon seeds		
酱菜 Pickled vegetable	韭菜花辣子	8.329	3.62
	芥菜	18.205	3.87
	果露酒	456.476	1.78
	泡酒	147.053	1.96
酒类 Alcohols	Steep alcohol	105.526	2.01
	紫米酒		
	Purple rice alcohol		

3 讨论

采用 HP-5 毛细管色谱柱, 改进前处理方法、调整色谱条件, 得到的谱图峰型好, 标准曲线的线性好, 精密度、准确度均能满足要求。

正己烷提取后部分样品有乳化, 一般静置 15min 即可好转, 少量乳化严重的样品离心 10min 即可。

甜蜜素标准品谱图中, 有一大一小两个峰, 经验证, 采用大峰或双峰的加和进行定量, 线性均能满足实验要求, 且差别不大, 为简便起见, 故选择使用大的单峰进行定量; 在试验中, 控制好低温的反应及保存条件, 可大大减少小峰的面积。

参考文献:

[1] Tong XF. Determinatin of cyclamate in wine. Liquor making, 2008, 35

表 3 回收率测定结果  
Table 3 Results of recovery test

名称 Name	本底值(ug/mL)Background	加入值(ug/mL)Added	测得值(ug/mL)Detected	回收率(%)Recovery
小瓜子 Small melon seeds	17.935	40.0	56.482	96.4
芥菜 Leaf mustard	18.205	40.0	56.232	95.1
雕梅 Plum	0.000	40.0	42.421	106.0
果露酒 Fruit alcohol	456.476	40.0	496.900	101.1

(2):87. (In Chinese)  
(佟晓芳. 葡萄酒中甜蜜素含量的测定[J]. 酿酒, 2008, 35(2): 87.)

[2] Ministry of health of the people's Republic of China . GB 2760-2011 National Food Safety Standards - Standards for uses of food additives . Beijing:: China Standard Press , 2011 . (In Chinese)  
(中华人民共和国卫生部. GB 2760-2011 食品安全国家标准 - 食品添加剂使用卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.)

[3] Standardization Administration of the People's Republic of China . GB/T 5009.97-2003 Determination of sodium cyclamate in foods . BEIJING: China Standard Press , 2003 . (In Chinese)  
(中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.97-2003 食品中环己基氨基磺酸钠的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.)

[4] Bai YL, Wang LL. Study on ultrasonic extraction of sodium cyclamate from foods and rapid determination by gas chromatography[J] . China Trop Med, 2004, 4(2):190-191. (In Chinese)  
(白艳玲, 王丽玲. 超声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.)

[5] Chen YB, Su JG, Xue YF, et al. Capillary column gas chromatography internal standard method of sodium cyclamate in chinese spirits[J]. J huaiyin institute of technology, 2009, 18(1):65-68 . (In Chinese)  
(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.)

[6] Liu B. Analysis method of sodium cyclamate determination in wine samples[J]. China Brewing, 2010(7):171-173. (In Chinese)  
(刘波. 葡萄酒中甜蜜素含量测定方法探讨[J]. 中国酿造, 2010(7): 171-173.)

[7] Lu QH, Cao YZ. Improvement of detection method for sodium cyclamate in food[J]. J Inner Mongolia Agri Sci Technol, 2010(1):62-63. (In Chinese)  
(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.)

[8] Zheng SY, Lin SM, Liang XR, et al. Modification of detection of cyclamate in solid food by capillary gas chromatography[J]. China Trop Med, 2008, 8(11):2034-2035. (In Chinese)  
(郑三燕, 林少美, 梁晓蓉, 等. 毛细管柱气相色谱法对测定固体食品中甜蜜素方法的改进[J]. 中国热带医学, 2008, 8(11):2034-2035.)

[9] Xin RZ, Ding M, Zheng XG, et al. Compound preservative and cyclamate determined by gas chromatography[J]. J hygiene Res, 2008, 37(4):498-501. (In Chinese)  
(辛若竹, 丁梅, 郑贤光, 等. 气相色谱法测定面包、糕点、酱等食品中复合防腐剂及甜蜜素[J]. 卫生研究, 2008, 37(4):498-501.)

[10] Peng NH, Tao TP. Determination of cyclamate sodium added in syrups by GC[J]. China Pharmacist, 2009, 12(11): 1567-1568. (In Chinese)  
(彭乃焕, 陶宛平. 气相色谱法测定糖浆剂中添加的甜蜜素[J]. 中国药师, 2009, 12(11): 1567-1568.)

收稿日期: 2013-01-10 编辑: 符式刚

关于本刊启用“科技期刊学术不端检测系统(AMLC)”的通知

近年来, 抄袭、伪造、剽窃、不当署名、一稿多投等学术不端事件时有发生, 已引起社会各界的广泛关注。为规范学术行为, 维护学术道德, 保证稿件质量, 净化学术研究环境, 本刊编辑部已同意《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社提供的科技期刊学术不端检测系统(AMLC)对本刊已发表文献实行删除学术不端文献的办法, 对疑似学术不端文献的论文在数据库中删除。另本刊也将使用AMLC系统对来稿加强初审, 对检测出严重问题的稿件记录在案, 并记入黑名单, 望广大作者及读者照知, 维护良好学术环境。

AMLC系统经国家新闻出版总署、国家科技部、全国科研诚信管理委员会等单位指导, 由《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社与清华同方知网(北京)技术有限公司共同研制开发。到目前为止, 国家知识基础设施(National Knowledge Infrastructure, CNKI)通过网络正式出版期刊9135种(国内正式期刊共9541种), 其中学术期刊7460种, 期刊全文文献2480万篇, 出版的63万篇优秀硕士学位论文, 8.7万篇博士学位论文, 重要会议论文94.7万篇, 重要报纸462万篇, 重要年鉴787万篇, 学术引文索引数据600多万条, 可有效检测来稿学术不端行为。

本刊编辑部