

气相色谱 - 质谱法对不同食品中甜蜜素的测定

胡 强¹, 王延云²

(1. 乐山市产品质量监督检验所, 四川 乐山 614000; 2. 乐山师范学院化学与生命科学学院, 四川 乐山 614000)

摘 要: 建立一种对不同食品中低含量甜蜜素的快速气相色谱 - 质谱(GC-MS)检测方法。不同样品(含蛋白、含脂肪等液、固体试样)经过除杂、超声波提取、衍生, 然后经 GC-MS 定性、定量测定。实验表明, 该方法检测限为 40mg/kg(信噪比 3.0), 甜蜜素加标回收率范围为 88.0%~108.0%, 相对标准偏差(RSD)小于 7.16%, 说明该实验方法满足食品中低含量的甜蜜素检测要求。

关键字: 气相色谱 - 质谱(GC-MS); 甜蜜素; 食品

GC-MS Determination of Sodium Cyclamate in Foodstuffs

HU Qiang¹, WANG Yan-yun²

(1. Leshan Product Quality Supervision and Testing Institute, Leshan 614000, China;

2. College of Chemistry and Life Science, Leshan Normal University, Leshan 614000, China)

Abstract: A gas chromatograph-mass spectrometric (GC-MS) method was developed for the rapid determination of sodium cyclamate in foodstuffs. Samples were extracted with hexane in an ultrasonic field, and the extracts were analyzed by GC-MS after derivatization with a mixture of 50 g/L sodium nitrite solution and 100 g/L sulfuric acid (5:5, V/V). The detection limit was 40 mg/kg (signal/noise ratio = 3.0). The recoveries for cyclamate in six spiked samples ranged from 88.0 % to 108.0% and the relative standard deviations (RSDs) were less than 7.16%. This method has obvious advantages such as high sensitivity, specificity and simplicity versus other methods reported previously, therefore can be used to detect effectively low-level sodium cyclamate in foods

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); sodium cyclamate; foodstuff

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)14-0235-03

甜蜜素又名环己基氨基磺酸钠, 甜蜜素的甜味纯正, 甜度通常认为是蔗糖的 30~80 倍。世界上对甜蜜素的安全性一直存在争议, 有研究表明, 甜蜜素是具有“致癌、致畸、损害肾功能”的有毒物质, 但也有大量评论明确表示甜蜜素为安全物质^[1]。目前世界上有包括美国、日本等国在内的 40 多个国家规定禁止使用甜蜜素作为食品甜味剂, 但也有中国、欧盟、澳大利亚、南非等 80 多个国家允许在食品中添加甜蜜素。

我国国家检测标准《食品中环己基氨基磺酸钠的测定》(GB/T 5009.97—2003)中有气相色谱法、比色法和薄层层析法^[2]。此方法需要对固体试样用研磨或透析, 操作繁琐, 消耗时间、人力, 且准确度低; 其方法检测限也滞后于当前国际贸易形式发展, 对甜蜜素含量低的样品往往容易出现假阴性; 另外, 该方法对于蛋白、脂肪等杂质含量较高的复杂样品, 预处理存在一些不足。

本实验拟对液体、固体试样和复杂样品的前处理方法做一些改进, 并采用气相色谱 - 质谱(GC-MS)检测, 为食品中甜蜜素的定性、定量检测提供科学实验依据^[3-5]。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

正己烷(GR); 氯化钠(分析纯, 650℃灼烧 4h); 50g/L 亚硝酸钠溶液; 100g/L 硫酸溶液; 106g/L 亚铁氰化钾溶液; 219g/L 乙酸锌溶液; 甜蜜素(国家标准物质中心); 配制 10mg/ml、1mg/ml 甜蜜素标准使用液。

岛津 GCMS-QP2010S 气相色谱质谱联用仪 日本岛津公司; 超声波清洗器 上海声彦超声波有限公司; 高速万能粉碎机; 漩涡混合器; 离心机。

1.2 气质联用分析条件

色谱条件: 色谱柱: RTX-5 MS(30m × 0.25mm, 0.25 μm); 采用程序升温: 初始温度 60℃, 保留 1min,

收稿日期: 2008-10-27

作者简介: 胡强(1978—), 男, 硕士, 主要从事食品检测研究。E-mail: huqiang1028@yahoo.com.cn

以10℃/min升至100℃,再以40℃/min升至180℃,全部程序时间7.0min;进样口温度:200℃;进样方式:不分流进样;进样量:1 μl;载气:高纯氦气(纯度99.999%),流速1.0ml/min。

质谱条件:离子源温度230℃;接口温度280℃;离子源类型EI,电离能量70eV;扫描方式:全扫描,质量扫描范围 m/z 50~300;选择离子扫描, m/z 为55、69、81;溶剂延迟时间为3.00min。

1.3 标准曲线的建立

分别准确吸取10mg/ml甜蜜素标准使用液0.05、0.1、0.5、1.0、2.0ml于50ml具塞比色管中,加水至20ml。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,在冰浴中放置30min,并经常摇动,然后准确加入10ml正己烷,5g氯化钠,摇匀后置涡旋混合器上振动2min,待静止分层后吸出正己烷层约1ml于2ml离心管中进行离心,上层供分析用。

标准曲线图为 $Y=3.165556 \times 10^7 X - 2444640$,相关系数 $r=0.9995315$ 。

式中: Y 表示峰面积; X 表示浓度(mg/ml)。

1.4 检测限的测定

分别准确吸取1mg/ml甜蜜素标准使用液200、300、400、500 μl于10g麻花粉中,混匀。称取粉末约2g(精确至0.0001g)于100ml容量瓶中,加水定容,超声波提取30min后过滤,准确吸取滤液20ml于50ml具塞比色管中,置冰浴中。按1.3节操作制备分析用试液。平行测量3次,以引起3倍基线噪音来确定最低检测限。

1.5 样品前处理

1.5.1 液体试样

冰棍(先融化)、粒粒果汁:称取约10g(精确至0.0001g)于100ml容量瓶中,加水定容,准确吸取20ml于50ml具塞比色管中,置冰浴中。试样管按1.3节中方法制备分析用液。

酸奶:称取10g(精确至0.0001g)于100ml容量瓶中,分别加入5ml乙酸锌和亚铁氰化钾溶液,加水定容。超声波提取30min后过滤,准确吸取滤液20ml于50ml具塞比色管中,置冰浴中。试样管按1.3节中的方法制备分析用液。

1.5.2 固体试样

麻花、畅绿泡菜:取约10g粉碎,然后称取粉末约2g(精确至0.0001g)于100ml容量瓶中,加水定容,超声波提取30min后过滤,准确吸取滤液20ml于50ml具塞比色管中,置冰浴中。试样管按1.3节中的方法制备分析用液。

兔肉干:剪碎后称取约10g(精确至0.0001g)于50ml具塞离心管中,加入40ml水,浸泡30min,超声波提

取30min,4000r/min离心5min,取上清液并加入10ml正己烷,涡旋混合器混合2min,4000/min离心5min,弃去有机相后,准确吸取水相20ml(稀释倍数即为2)于50ml具塞比色管中,置冰浴中。试样管按1.3节中的方法制备分析用液。

2 结果与分析

2.1 甜蜜素的色谱图和质谱图

麻花样品中甜蜜素衍生峰(环己醇亚硝酸酯)的总离子与特征离子色谱图和质谱谱图分别见图1、2。甜蜜素衍生峰与杂质峰分离良好,定量离子 m/z 55,保留时间为3.797min。

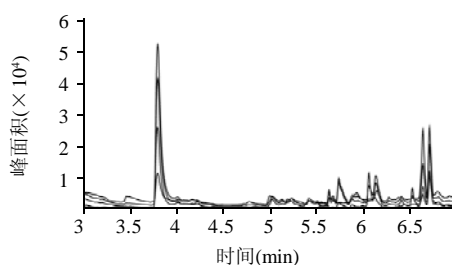


图1 甜蜜素衍生后的总离子与特征离子色谱图

Fig.1 GC-MS total and characteristic ions chromatogram of derivative of sodium cyclamate (cyclohexyl nitrite)

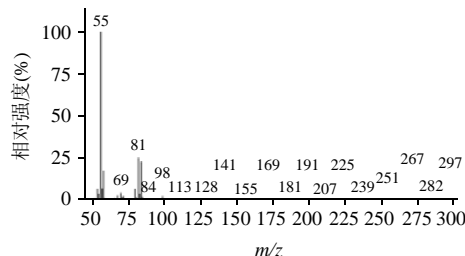


图2 甜蜜素衍生后的质谱谱图

Fig.2 MS spectrum of cyclohexyl nitrite

2.2 甜蜜素最低检测限

甜蜜素衍生峰大于3倍基线噪音时为最低检测限。实验结果表明,在10g麻花样品中添加400 μg时,信噪比为3。因此,对于麻花样品的最低检测限确定为40mg/kg。

2.3 方法的精密度和回收率

表1 精密度实验结果($n=5$)

Table 1 Results of sodium cyclamate determination in six foodstuff samples by this method and precision of this method ($n=5$)

| 样品 | 结果范围(g/kg) | 平均值(g/kg) | 标准差(g) | RSD(%) |
|------|-------------|-----------|--------|--------|
| 冰棍 | 0.415~0.461 | 0.437 | 0.018 | 4.14 |
| 粒粒果汁 | 0.522~0.579 | 0.550 | 0.023 | 4.23 |
| 酸奶 | 未检出 | | | |
| 麻花 | 0.034~0.040 | 0.036 | 0.003 | 7.16 |
| 畅绿泡菜 | 0.325~0.368 | 0.346 | 0.019 | 5.55 |
| 兔肉干 | 未检出 | | | |

表2 加标回收率实验结果

Table 2 Recoveries for cyclamate in six spiked foodstuff samples

| 样品 | 本底值(g/kg) | 添加水平(g/kg) | 平均测定值(g/kg) | 平均回收率(%) |
|------|-----------|------------|-------------|----------|
| 冰棍 | 0.437 | 0.100 | 0.508 | 94.6 |
| 粒粒果汁 | 0.550 | 0.100 | 0.619 | 95.2 |
| 酸奶 | 0 | 0.100 | 0.108 | 108.0 |
| 麻花 | 0.036 | 0.100 | 0.121 | 89.0 |
| 畅绿泡菜 | 0.346 | 0.100 | 0.461 | 103.4 |
| 兔肉干 | 0 | 0.100 | 0.088 | 88.0 |

取五份含甜蜜素样品,分别按前述方法进行样品前处理和GC-MS分析,测定方法精密度,见表1。将甜蜜素标样添加到五份样品中,添加量为0.1g/kg,分别按前述方法进行样品前处理和GC-MS分析,测定添加回收率,见表2。结果表明,添加回收率为88.0%~108.0%,相对标准偏差(RSD)小于7.16%,说明本方法是准确可靠的。

3 讨 论

该方法与国家检测标准GB/T 5009.9—2003《食品中环己基氨基磺酸钠的测定》相比较:

对于蛋白质含量较高的样品,通过加入蛋白变性剂与蛋白质结合成不溶性的盐沉淀,既解决了萃取时出现严重乳化现象,难以分层、导致样品处理时间过长及

分析结果误差较大的问题,又解决了蛋白基质带来的低回收率的问题。

对于复杂样品(如含脂肪、杂质高的动物源制品),利用正己烷在衍生步骤之前除脂肪和部分杂质,不仅可以减少脂肪等杂质污染色谱柱,并可以减少对目标峰的干扰。有些杂质若不在衍生步骤之前用正己烷去除,极易造成假阳性。

采用超声波提取各种样品中的甜蜜素,操作简单、快速。

仪器分析阶段把气相色谱分析改为气-质联用,使定性更准确,但略为提高仪器分析的成本。该方法从准确度、精密度上可以满足各种食品低含量的甜蜜素的检测要求。

参考文献:

- [1] BOPP B A, SENDERS R C, KESTERSON J W. Toxicological aspects of cyclamate and cyclohexylamine[J]. Crit Rev Toxicol, 1986, 16(3): 213-306.
- [2] GB/T5009.97—2003 食品中环己基氨基磺酸钠的测定[S].
- [3] 沈伟健, 黄娟, 沈崇钰, 等. 气质联用法测定含蛋白食品中的甜蜜素[J]. 分析实验室, 2007, 26(6): 93-95.
- [4] 张均媚, 刘伟娟, 薛刚. 含乳饮料中甜蜜素的测定[J]. 食品研究与开发, 2005(1): 137-139.
- [5] 余淘, 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): 1453-1487.