

- 87 戊明远等. 中国调味品, 1987, (11): 19.
- 88 仓公效等. 食品理化检验文集, 北京大学出版社, 1990, 41.
- 89 王阳等. 食品理化检验文集, 北京大学出版社, 1990, 44.
- 90 范洪军. 食品科学, 1991, (10): 42.
- 91 马卫东等. 中国卫生检验杂志, 1993, 3 (1): 49.
- 92 郝玉兰等. 中国卫生检验杂志, 1996, 6 (1): 57.
- 93 罗仲阳等. 环境与健康杂志(增刊), 1994, 11: 73.
- 94 张会文等. 中华预防医学杂志, 1991, 25 (1): 64.
- 95 荆丙林. 食品科学, 1987, (3): 41.
- 96 张存洁等. 食品科学, 1993, (2): 71.
- 97 吴锦毅. 食品科学, 1990, (8): 57.
- 98 姚庆伟. 食品科学, 1993, (12): 57.
- 99 张光世. 环境与健康杂志(增刊1), 1993, 10: 54.
- 100 吕秀璋. 无锡轻工学院学报, 1991, 10 (3): 32.
- 101 刘爱朝等. 中华预防医学杂志, 1989, 23 (3): 171.
- 102 朱曜. 食品科学, 1989, (11): 46.
- 103 张福明等. 食品科学, 1993, (1): 60.
- 104 沈其元等. 中华预防医学杂志, 1995, 29 (1): 48.
- 105 卢永鑫等. 环境与健康杂志(增刊1), 1992, 9: 54.
- 106 栾秀坤等. 中国公共卫生, 1987, 3 (2): 38.

食品中糖精钠的荧光猝灭 薄层扫描测定

叶蔚云 罗健 广东药学院营养与食品卫生学教研室 510224

摘要 研究了荧光猝灭薄层扫描法测定食品中的糖精钠。此法最低检出量为 $0.6\mu\text{g}$, 在 $0.6\sim 18.0\mu\text{g}$ 范围内, 糖精钠含量与峰积分值呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9995 。回收率为 $90.1\% \sim 101.9\%$, 变异系数为 $1.9\% \sim 3.3\%$ 。用此法检测了广州市售 30 种食品中糖精钠的含量。

关键词 薄层扫描 糖精钠 食品

Abstract A method for determination of saccharin sodium in food by Fluorescence Quenching Thin Layer Scanning has been studied. The lowest detectability was $0.6\mu\text{g}$. A good liner relation was obtained in the range of $0.6\sim 18\mu\text{g}$, $r=0.9995$. The recovery rate were $90.0\% \sim 101.9\%$ the conffcient of variation were $1.9\% \sim 3.3\%$. The saccharin sodium contents of 30 foods in Guangzhou were determined by this method.

Key words TCL Scanning Saccharin sodium Food

糖精钠是目前比较普遍使用的合成甜味剂, 我国食品添加剂卫生标准对其使用作了规定^[1], 食品中糖精钠含量的测定主要有薄层色谱定性半定量法, 紫外分光光度法^[2], 气相色谱^[3]及高效液相色谱等方法^[2]。本文研究了食品中糖精钠的荧光猝灭薄层扫描测定方法。此法灵敏准确, 操作简便, 并用此法检测了广州市部分自由市场及流动摊档食品中糖精钠的添加的情况。

1 实验部分

1.1 原理

糖精钠在酸性条件下被乙醚提取, 用硅胶 GF254 薄层板分离, 利用糖精钠对紫外光的吸收使荧光猝灭而显示斑点并对荧光猝灭斑点进行扫描测定。

1.2 仪器

岛津 CS-910 型薄层扫描仪; PBQ-I 型薄层自动铺板器(重庆南岸新力实验电器厂); 定量毛细管点样器(Drammond U. S. A.)。

1.3 试剂

糖精钠标准溶液:(标准品由广东省防疫站提供)精密称取 0.0424g 经 120℃ 干燥 4h 后的糖精钠, 加乙醇溶解, 移入 50ml 容量瓶中, 加 95% 乙醇稀释至刻度。此溶液每 ml 相当于 1mg 糖精钠 ($C_6H_4CONaSO_2 \cdot 2H_2O$)。

展开剂: 三氯甲烷—丙酮—甲酸 (9:3:0.1)

酸化水: 100ml 水中加入 2 滴盐酸

乙醚: 不含过氧化物

以上试剂均为国产分析纯。

1.4 扫描条件

扫描方式: 反射法双波长锯齿扫描; 扫描波长: 样品波长 $\lambda_S = 230nm$, 参比波长 $\lambda_R = 350nm$, 光狭缝: $1.25mm \times 1.25mm$; 线性器: ON, SX=3; 背景补偿: ON; 灵敏度: x1; 扫描速度: 20mm/min。

1.5 实验方法

1.5.1 薄层板的制备

称取适量硅胶 GF254 与 0.3% CMC—钠溶液以 1:2.2 的比例混合研成糊状, 用自动铺板器铺成厚度为 0.5mm 的 $10 \times 20cm$, $20 \times 20cm$ 两种规格的薄层板, 自然晾干, 于烘箱中 105℃ 活化半小时, 置干燥器中备用。

1.5.2 样品前处理^[3]

果汁、果酱、果冻类食品: 称取 5.0~20.0g 均匀试样, 置于 100ml 容量瓶中, 加水约 60ml, 10% 硫酸铜溶液 20ml, 4% 氢氧化钠 4.4ml, 加水至刻度, 混匀。静置 30min, 过滤, 取 50ml 滤液置于 150ml 分液漏斗中, 加 2ml 6mol/L 盐酸, 用 30ml、20ml、20ml 乙醚分别提取三次, 合并乙醚提取液, 用 5ml 盐酸酸化水洗涤一次, 弃去水层。乙醚层过无水硫酸钠, 挥去乙醚, 加 2.0ml 乙醇溶解残渣, 密塞保存备用。糕点、果脯类食品: 称取 5.0~2.5g 试样置透析袋中, 于 0.02mol/L 氢氧化钠溶液中透析过夜。准确量取适量透析液, 用 6mol/L 盐酸调成中性, 然后按前“加 10% 硫酸铜 20ml”起依法操作。

1.5.3 检测

在 $20 \times 20cm$ 薄层板上, 分别点 10 μl 、12 μl

标准液, 适量待测液 (1~20 μl), 展开后在紫外灯下定位, 与标准比较定性。扫描记录峰积分值, 按以下公式计算样品中糖精钠的含量。

$$\text{样品含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{1}{2} \left[\frac{m_{\text{标}_1}(\mu\text{g})}{A_{\text{标}_1}} + \frac{m_{\text{标}_2}(\mu\text{g})}{A_{\text{标}_2}} \right] \times \frac{A_{\text{样}}}{m_{\text{样}}} \times \frac{V_1}{V_2}$$

A—峰面积积分值
 $m_{\text{样}}$ —样品提取液残渣所相当样品的质量
 (g)
 V_1 —样品提取液残渣加入乙醇体积(μl)
 V_2 —样品点样体积(μl)

2 结果与讨论

2.1 展开剂的选择

在薄层板上点标准溶液后, 分别用苯—乙酸乙酯—36% 乙酸 (12:7:1) 和三氯甲烷—丙酮—甲酸 (9:3:0.1) 展开, 结果发现前者斑点拖尾较严重, 后者斑点清晰, 无拖尾, 故选用后者。

2.2 测定波长的选择

标准液点于薄层板上展开后用扫描仪进行单波长锯齿全扫描: 糖精钠在 230nm 处有最大吸收, 在 350nm 处有最小吸收, 故测定波长选择 $\lambda_S = 230nm$, $\lambda_R = 350nm$ 。

2.3 最低检出量及标准曲线

在薄层板上点不同体积的糖精钠标准溶液, 展开后扫描, 能够出峰的最小点为 0.6 μg 。在 0.6~18.0 μg 范围内, 糖精钠含量与峰积分值呈线性关系, 相关系数 $r = 0.9995$ 。

2.4 精密度和稳定性试验

在 $20 \times 20cm$ 薄层板上等间隔点 8 个 10 μl 标准点, 展开后扫描, 各点峰积分值变异系数为 2.7%, 并对其中一点分别于展开后不同时间扫描, 结果见表 1, 糖精钠斑点在 4 h 内峰积分值较稳定, 变异系数为 1.9%。

2.5 回收率试验

在已测知糖精钠含量的试样中, 分别加入一定量的糖精钠标准液, 按实验方法测定, 计算回收率, 结果见表 2。

表 1 稳定性试验

时间 (min)	10	20	30	60	90	120	150	180	210	240
峰积分值 (mm)	28.09	28.97	28.72	29.33	28.33	29.44	29.03	29.81	29.39	29.24

表 2 回收率试验

样品名称	份数	样品含量 ($\mu\text{g/g}$)	加标量 ($\mu\text{g/g}$)	测得值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	变异系数 (%)
山楂	5	2075.4	1000.0	3041.4	96.6	93.7	3.3
			2986.4	91.1			
			3042.4	96.7			
			2976.0	90.1			
			3015.4	94.0			
果冻	4	142.4	125.0	266.5	99.3	99.0	2.4
			266.1	99.0			
			269.7	101.8			
			262.5	96.1			

2.6 样品含量稳定

表 3 样品含量测定结果

样品名称	糖精钠含量 ($\mu\text{g/g}$)	样品名称	糖精钠含量 ($\mu\text{g/g}$)
糕点类		果脯类	
馒头 1	127.4	话梅 1 *	3019.3
馒头 2 *	170.1	话梅 2 *	5033.8
面包 *	153.2	湿芒果 *	1345.1
蛋糕 1	56.2	化皮摸 *	2531.3
红豆糕	102.4	杨梅 *	3675.4
芝麻条 *	230.2	金桔 *	3497.1
花生糖	8.6	山楂 1 *	1456.9
果冻	142.4	山楂 2 *	2075.4
蛋糕 2	未检出	糖姜 *	10102.6
糯米果	未检出	柠檬 *	2345.8
萨其马	未检出	益智果 *	643.3
马蹄糕	未检出	糖冬瓜	未检出
糖条	未检出	糖桔饼	未检出
椰汁年糕	未检出	番薯干	未检出
年糕	未检出	杏脯	未检出

* 表示超过国家卫生标准

用本法测定了广州市几大自由市场及街头

流动摊挡的 30 种样品, 结果见表 3。其中果脯类超标现象严重, 15 种中 11 种超标, 最高达国家卫生标准限量的 67 倍。

3 小结

本法采用紫外光定位, 薄层扫描仪进行双波长扫描定量, 不经显色避免了显色步骤引起的测定误差, 方法简便, 灵敏准确。并发现用一般市售玻璃纸进行透析处理样品时, 回收率较低, 只有 60%~80%, 后改用透析袋后, 回收率达 90% 以上。

参考文献

- 中国预防医学科学院标准处编. 食品卫生标准汇编 (2). 北京: 中国标准出版社, 1992, 133.
- 中华人民共和国标准. 食品卫生检验方法理化部分 GB5009.28-85. 北京: 标准出版社, 1987, 105~109.
- 窦景山等. 食品中糖精钠的气相色谱测定法. 食品发酵工业, 1993, (3): 18~21.