

气相色谱法测定食品中甜蜜素试样前处理方法的再研究

殷德荣 王若燕

(绍兴市卫生防疫站, 浙江 绍兴 312000)

气相色谱法测定食品中甜蜜素(环己基氨基磺酸钠)的试样, 前处理方法 GB 13112—91 采用直接酯化法,^[1]它只适用于饮料、凉果等食品, 对于不能直接酯化的试样, 有文献报道采用除去脂肪、蛋白质、淀粉透析后再进行酯化的方法。^[2]其操作麻烦费时。为此, 我们采用 Carrez 试剂, 对不能直接酯化的试样作了进一步的研究, 试验表明: 用 Carrez 试剂沉淀、过滤后, 试样中的极大部分有机物被除去, 而易溶于水的甜蜜素留在滤液中不损失, 然后再按 GB 13112—91 法进行酯化测定, 并对 GB 13112—91 法的酯化条件作了适当改进, 使得方法具有简便、快速、准确的优点。现将试验结果报告如下。

1 材料与方法

1.1 试剂 Carrez 试剂 I : 150 g/L $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 溶液; Carrez 试剂 II : 300 g/L $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液; 无水 Na_2SO_4 : 分析纯; 其余试剂同 GB 13112—91。

1.2 仪器 SP6000 气相色谱仪(附 FID 检测器), 北京分析仪器厂产品; SP4290M 积分仪, 美国光谱物理公司产品; 恒温水浴箱。

1.3 色谱条件 同 GB 13112—91。

1.4 试样前处理 称取 10.00 g 已均匀的试样, 加入 70 mL H_2O 混匀, 加入 Carrez 试剂 I、II 各 1.0 mL, 再加 H_2O 至 100 mL 定容, 混匀后用快速滤纸过滤, 吸取滤液 50 mL 于 100 mL 具塞比色管中备用。

1.5 酯化测定 在上述盛有试样处理液的具塞比色管中加入无水 Na_2SO_4 5 g, 50 g/L $NaNO_2$ 溶液 5 mL, 混匀, 再加入正己烷 10.00 mL, 100 g/L H_2SO_4 溶液 5 mL, 立即用水密封管塞, 轻轻转动下混匀后, 于 40℃ 水浴中静置反应 30 min, 取出用流水冷却后, 剧烈振摇 100 次, 静置片刻待分层后, 吸取正己烷层 1~2 μ L 进样测定, 以保留时间定性, 峰面积定量。同时吸取甜蜜素标准溶液按上述方法作校正曲线。

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂的选择 沉淀剂选择要考虑 2 个因素: 一个是沉淀效果, 试验结果表明, 10 g 试样加 Carrez 试剂各 1 mL, 已能除去极大部分有机物, 酯化反应后用正己烷提取时, 静置片刻均能分层。说明 Carrez 试剂具有吸附能力强、沉淀效果好的特点; 第二是沉淀后是否对甜蜜素造成损失, 我们通过标准溶液直接酯化测定, 标准溶液加 Carrez 试剂 I、II 各 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0 mL 分别沉淀过滤后再酯化测定, 得到的峰面积值是一致的, 说明 Carrez 试剂对甜蜜素不吸附, 不会对甜蜜素造成损失, 这一点也可以从后面试样回收率测定中得到证实。

2.2 酯化反应条件选择 本试验采用的酯化反应条件与 GB 13112—91 有 3 点不同: 第一, 采用热反应而不采用冰浴冷反应。试验表明, 热反应生成的环己醇亚硝酸酯的量(以测得峰面积值衡量)比冷反应高, 并随着反应温度的升高而提高, 当达到 40℃ 后趋于稳定(结果见图 1), 因此本试验选择的反应温度为 40℃, 由图 1 可见 40℃ 时反应比冰浴中反应的峰面积大近 1 倍, 说明本法比 GB 13112 法灵敏度提高了近 1 倍。为了实现热反应, 本试验采用先加正己烷封住液面再加硫酸进行反应, 使容易挥发的环己醇亚硝酸酯溶解于正己烷中而避免损失。第二, 采用静置反应, 不采用摇动反应。实验表明, 反应时不能剧烈振摇, 尤其是刚加入硫酸溶液后, 如果剧烈振摇, 能使刚生成的 HNO_2 迅速挥发分解而不能参加酯化反应, 结果造成酯化产物大量减少。因此本文采用轻轻转动混匀后静置反应的条件。第三, 用 Na_2SO_4 而不用 $NaCl$ 。因为 $NaCl$ 与 H_2SO_4 会发生反应。

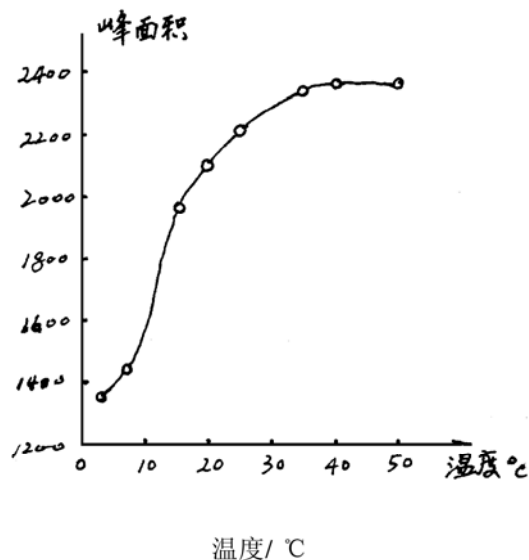


图1 不同温度酯化反应后生成的
环己醇亚硝酸酯的量(以峰面积表示)

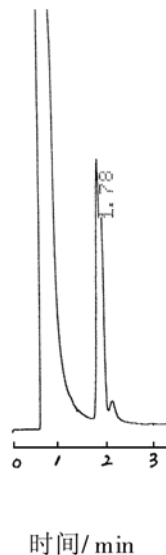


图2 色谱图

2.3 色谱图(见图2) 环己醇亚硝酸酯的保留时间为 1.78 min。

2.4 线性范围与检出限 按本法测定(进样量 2 μ L)能检出 0.1 mg 甜蜜素,按取样量 10 g 计算,测定下限为 0.02 g/kg,与国家标准对食品中甜蜜素限量规定比较,完全能达到测定要求。0~ 50 mg 之间的甜蜜素线性关系良好,相关系数 $r = 0.9992$ 。

2.5 精密度与回收率试验 取各种有代表性的试样 10 g,按本法进行 6 次测定,并再在各试样添加甜蜜素标准物 5.00 mg 和 10.00 mg 进行 6 次测定,试验结果表明,该法的 $RSD < 5\%$,回收率为 95%~ 106.6%,结果见表。

表 试样测定的精密度与回收率试验($n = 6$)

试样	本底值	$RSD\%$	甜蜜素加入量	测得值	回收率 %
果味饮料	5.87 $\pm$ 0.14	2.4	5.00	10.84 $\pm$ 0.18	99.4 $\pm$ 3.6
10.0 g			10.00	15.89 $\pm$ 0.25	100.2 $\pm$ 2.5
甜牛奶	6.23 $\pm$ 0.19	3.0	5.00	11.25 $\pm$ 0.21	100.4 $\pm$ 4.2
10.0 g			10.00	16.18 $\pm$ 0.11	99.5 $\pm$ 1.1
冰淇淋	1.61 $\pm$ 0.07	4.3	5.00	6.57 $\pm$ 0.21	99.2 $\pm$ 4.2
5.0 g			10.00	11.62 $\pm$ 0.28	100.8 $\pm$ 2.8
无糖月饼	9.72 $\pm$ 0.34	3.5	5.00	14.78 $\pm$ 0.27	101.2 $\pm$ 5.4
5.0 g			10.00	19.81 $\pm$ 0.23	100.9 $\pm$ 4.2
面包	0		5.00	4.98 $\pm$ 0.23	99.6 $\pm$ 4.6
5.0 g			10.00	10.10 $\pm$ 0.33	101.0 $\pm$ 3.3
甜面酱	0		5.00	5.02 $\pm$ 0.17	100.4 $\pm$ 3.4
5.0 g			10.00	10.08 $\pm$ 3.10	100.8 $\pm$ 3.1

2.6 小结 本法具有简便、快速、精密度好和准确度高的优点,方法的检测灵敏度比 GB 13112—91 法提高近 1 倍。

参考文献:

[1] GB 13112—91. 食品中环己基氨基磺酸钠的测定方法[S]

[2] 沈小婉. 色谱法在食品分析中的应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 1992, 41

中图分类号: O657.7⁺1; R155.5 文献标识码: B 文章编号: 1004—8456(2000)02—0026—02