

双柱 GC-FID 法检测腌制辣泡菜中甜蜜素

韩 深 卢晓宇 徐超一

(北京出入境检验检疫局 北京 100029)

摘 要 本文介绍甜蜜素的 GC-FID 检测方法,并利用异极性双柱(CP-SIL 1301 和 CP-WAX57CB)进行比对检测,解决腌制辣泡菜中普遍出现的假阳性问题。本方法的回收率为 86%~99%,最低检测限为 10mg/kg。

关键词 GC-FID 甜蜜素 双柱确认

前言

甜蜜素学名环己基氨基磺酸钠,属于人工合成磺胺类无营养性食品添加剂,其甜度为普通蔗糖的 30~40 倍,且具有良好的水溶性和稳定性,是一种优良的甜味剂。根据美国食品药品监督管理局和相关机构确定,该物质在动物体内存留会引发癌症,有的学者提出它在人体内可能导致膀胱癌,因此早在 20 世纪 90 年代就将其从安全的食品添加剂一栏中删除。目前,美国、日本、欧盟的一些国家也开始禁用和限用此种甜味剂。我国对环己基氨基磺酸钠也有用量上的限制。

本文介绍利用两种不同极性的色谱柱,对腌制泡菜中甜蜜素进行双柱 GC-FID 法比对检测。结果表明,采用强极性色谱柱进行检测时,产生假阳性结果;换用中等极性色谱柱进行检测,可有效地解决问题,以满足实验要求。

1 实验部分

1.1 试剂

正己烷(分析纯);氯化钠(分析纯);亚硝酸钠(分析纯,50g/L);浓硫酸(分析纯,100g/L);环己基氨基磺酸钠标准品(分析纯);海砂(一级品)。

1.2 仪器与设备

50mL 塑料离心瓶;电子天平;旋涡混匀器;离心机;PE AutoSystem XL 全自动气相色谱仪;附火焰离子化检测器(FID);全自动进样器(Auto Sampler)。

1.3 实验原理

在硫酸介质中,环己基氨基磺酸钠与亚硝酸反应,生成环己基亚硝酸脂。利用气相色谱进行定性和定量。

1.4 实验部分

1.4.1 样品前处理 称取 2.0g 已剪碎的试样于研钵

中,加少许海砂研磨至呈干粉状,经漏斗倒入 100mL 容量瓶中,加水冲洗研钵,并将洗液一并转移压容量瓶中,加水至刻度,不时摇动,1h 后过滤。准确吸取 10mL 于 50mL 塑料离心瓶中,加入 2.5mL 50g/L 亚硝酸钠溶液,2.5mL 100g/L 硫酸溶液,摇匀,在冰浴中放置 30min,并经常摇动,然后准确加入 5.0mL 正己烷,2.5g 氯化钠,摇匀后置旋涡混合器上振动 1min(或振摇 80 次),待静止分层后吸出正己烷层于 10mL 带塞离心管中进行离心分离,取上清液待测。

1.4.2 标准溶液的测定 配制不同浓度的环己基氨基磺酸钠标准溶液,准确吸取 1.00mL 标准溶液于 50mL 塑料离心瓶中,加水至 10mL,加入 2.5mL 50g/L 亚硝酸钠溶液,2.5mL 100g/L 硫酸溶液,摇匀,在冰浴中放置 30min,并经常摇动,然后准确加入 5.0mL 正己烷,2.5g 氯化钠,摇匀后置旋涡混合器上振动 1min(或振摇 80 次),待静止分层后吸出己烷层于 10mL 具塞离心管中进行离心分离并收集上清液。根据标准溶液不同浓度的响应值绘制标准曲线。

1.4.3 样品测定 取上清液进样,根据响应值,对照标准曲线测得甜蜜素(环己基氨基磺酸钠)含量。

1.4.4 色谱条件 色谱柱 CP-WAX 57 CB, 50m × 250μm × 0.2mm(i.d.);CP-SIL 1301, 30m × 320μm × 0.2mm(i.d.);载气:氦气,线速度:35cm/s,柱温:50℃ 保持 5min,以 40℃/min 速率升温至 180℃,保持 2min。进样口:200℃。检测器:FID 检测器,300℃,氢气流速 40mL/min,空气流速 400mL/min。进样:进样体积 1μL,分流比 10:1。

获得泡菜和甜蜜素色谱图(见图 1~6)。

2 结果与讨论

一般情况下,采用中等极性和强极性的色谱柱都可对甜蜜素进行分析,但对于某些样品来说,其成分构成十分复杂,不易分析。

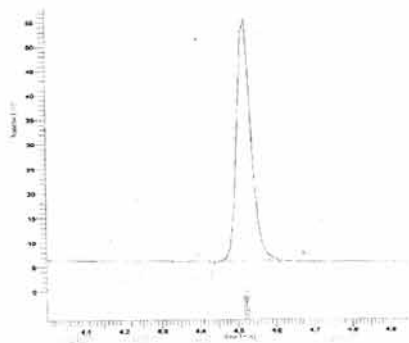


图1 CP-WAX 57CB 柱测定
甜蜜素标准色谱图

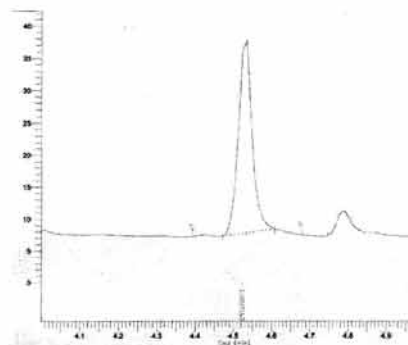


图2 CP-WAX 57CB 柱测定
泡菜样品色谱图

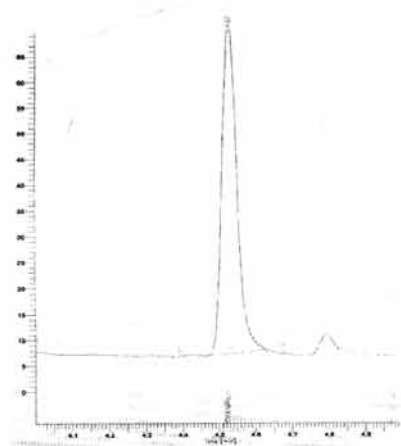


图3 CP-WAX 57CB 柱测定
泡菜样品阳性加标色谱图

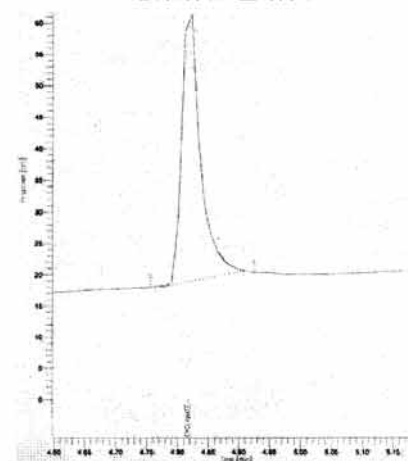


图4 CP-sil 1301 柱测定
甜蜜素标准色谱图

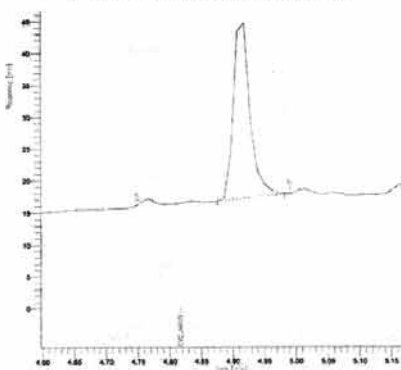


图5 CP-sil 1301 柱测定
泡菜样品色谱图

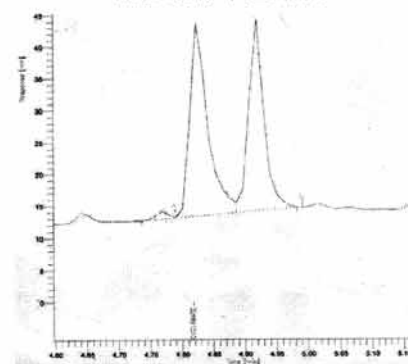


图6 CP-sil 1301 柱测定
泡菜样品阳性加标色谱图

在对腌制泡菜中的甜蜜素添加情况进行分析时,发现使用 CP - WAX57 CB 柱,检出含有甜蜜素,在经过变更载气线速度,调节升温程序等色谱条件后再次进样,发现结果仍为阳性,在阳性添加实验中,从色谱图上可以看出,添加标准物质后相关峰与原峰产生叠加,保留时间一致,没有出现“双峰”现象,且峰面积符合线性关系,由此可以假定结果为阳性。

更换 CP - SIL 1301 柱,在相同条件下对同一样品进行检测,发现在标准物质附近出现一个色谱

峰,其保留时间与甜蜜素标准物质色谱峰的保留时间非常接近,而后对进行阳性添加实验,从色谱图上可以看出,甜蜜素标准物质和样品中的此干扰物质呈现双峰现象,这说明样品中的干扰物质并非环己基氨基磺酸钠标。由此排除假阳性结果。

可见,检测腌制辣泡菜产品中的甜蜜素时,应采用中低极性的色谱性,升温程序不宜太快,载气线速度应适中。

(下转第42页)

参考文献

- 1 王兰. 劳动卫生学[M]. 第三版, 北京: 人民卫生出版社, 1994: 40
- 2 赖家平, 谭昌云, 陈伟珍. 茶叶中锂的测定[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(5): 64~66
- 3 马鸿雁, 许凤兰, 刘玉明. 苦丁茶与常用茶中微量元素分析[J]. 四川大学学报, 2002, 39(4): 770~772
- 4 马晓国, 成晓玲. 微波消解-ICP-AES法测定茶叶中微量元素[J]. 广东微量元素科学, 1999, 6(4): 59~61
- 5 翁棣. 超声搅拌悬乳液进样 FAAS法测定茶叶中的微量

- 元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(11): 1458~1460
- 6 刘立行, 杜维贞, 王明勇. 悬乳液进样-火焰原子吸收测定茶叶及中草药中的微量元素[J]. 化学试剂, 2000, 22(1): 36~38
- 7 李淑新, 曹继福. 悬浮进样原子吸收法测定茶叶中的微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(7): 52~54
- 8 刘立行, 李萍, 李玉泽. 非完全消化-火焰原子吸收光谱法测定鸡蛋中钙和镁[J]. 理化检验-化学分册, 2000, 36(12): 529~533
- 9 孙贤军, 吴名剑, 冷海兰等. 超声波-酸浸-火焰原子吸收光谱法测定烟叶中微量钙和镁[J]. 光谱实验室, 2005, 22(3): 491~495

Ultrasound leaching and incomplete digestion pretreatment tea for the determination of Pb by graphite furnace atomic absorption spectrometry

Cheng Guanglei Xu Fenglan

(Analytical and Testing Center, Sichuan University, Chengdu, 610064, Sichuan, P. R. China)

Abstract Ultrasound leaching and incomplete digestion method in which the samples were digested with concentrated nitric acid and hydrogen peroxide under ultrasound was applied to graphite furnace atomic absorption spectrometry for determining Pb in tea. Compared with the microwave digestion method, the ultrasound leaching and incomplete method has no large difference. The results of tea standard samples GBW07605 were identical with the standard value. The method was used to analyze Maofeng tea, Biluochun tea, Yunantuo tea with the line range of 0.0~60 μ g/L, the correlative coefficient of 0.9999, the detection limit of 67.2(K=3), the characteristic mass of 4.48pg, the recovery of 97%~102% and the relative standard deviation of RSD=5% (N=10). The proposed method has features of simple in operation, giving reproducible and stable result.

Key words Ultrasound leaching Incomplete digestion Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry Tea Pb

(上接第 39 页)

3 结论

通过以上实验及分析数据可以看出, 使用强极性色谱柱不利于检测辣泡菜中的环己基氨基磺酸钠, 辣泡菜中的干扰物质和环己基氨基磺酸钠标准物质不能分离, 易出现假阳性现象。本方法应用气相色谱仪, 采用中低极性色谱柱 CP-SIL1301, 可以将辣泡菜中的干扰物质和环己基氨基磺酸钠标准物质较好的分离, 准确测定腌制辣泡菜中的环己基氨基磺酸钠。

参考文献

- 1 中华人民共和国国家标准. 北京: 中国标准出版社, GB/T 5009.97-2003
- 2 杨惠芬, 李明元, 沈文. 食品卫生理化检验标准手册. 北京: 中国标准出版社, 1997
- 3 蒋士强, 陈万金. 食品安全保障体系建设与分析测试技术. 现代科学仪器, 2003, (1): 4~7
- 4 中国食品工业标准汇编. 食品添加剂卷. 北京: 中国标准出版社
- 5 刘莲芳, 周亿民, 付之亦等. 食品添加剂分析检验手册. 北京: 中国轻工业出版社, 1999

Determination of the sodium cyclamate in pickled vegetable using two different polar columns by GC-FID

Han Shen Lu Xiaoyu Xu Chaoyi

(The technical center of Beijing Entry-Exit Inspection and Quarantine 100026)

Abstract The method for determination of the sodium cyclamate in pickled vegetable was introduced in this paper. Using two columns which have different polarity resolved the problem of false positive action. The recovery was in range of 85%~99% and the LOQ was 10mg/kg.

Key words GC-FID Sodium cyclamate Different polar column Confirmation