

气相色谱-质谱联用法测定糕点制品中的甜蜜素

周全军

深圳市通量检测科技有限公司 广东深圳 518126

摘要: 现代食品工业发展迅速, 甜味剂、防腐剂和各种食品添加剂在食品加工中广泛运用, 虽然大部分企业均按照规定使用, 但是也存在使用超出范围的情况。新时期对食品质量控制管控力度逐渐增大, 这也导致食品质量检测备受重视。本文在现有标准的基础上, 使用气相色谱-质谱联用仪测定糕点制品中的甜蜜素, 排除标准测定中可能的假阳性, 对其进行测定分析, 外标法定量分析得到标准曲线相关系数, 验证使用气相色谱-质谱联用仪可以精准测量出食品糕点中含有的甜蜜素。

关键词: 气相色谱-质谱联用; 测定; 糕点; 甜蜜素

Determination of cyclamate in pastry products by gas chromatography-mass spectrometry

Quanjun Zhou

Shenzhen Total-test Technology.Co.Ltd. Shenzhen, Guangdong 518126

Abstract: With the rapid development of the modern food industry, sweeteners, preservatives, and various food additives are widely used in food processing. Although most companies use the products according to the regulations, there are some cases where the products are used beyond the scope. In the new era, the intensity of food quality control is gradually increasing, which also leads to the attention of food quality inspection. On the basis of the existing standards, the cyclamate in pastry products was determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the possible false positives in the standard determination were excluded. The correlation coefficient of the standard curve was obtained by the external standard method, which verified that cyclamate in food pastry can be accurately measured by GC-MS.

Keywords: gas chromatography-mass spectrometry; Determination; Pastry; sodium cyclamate

甜蜜素, Sodium Cyclamate, 属于环氨酸盐类物质, 高甜度、低热值型甜味剂, 所以被很多商家广泛使用在糕点制作中。国家针对这一方面, 出台相关规定, 明确制作糕点的时候可以添加的甜蜜素用量, 但是很多商家为了牟取暴利, 仍旧选择超量添加甜蜜素, 所以市场上经常出现糕点中甜蜜素超标的情况。比如市场上蛋酥麻花检测出甜蜜素超标等情况, 因此要做好糕点制品中甜蜜素的监控控制。本文结合相关标准, 使用气相色谱-质谱联用仪测定糕点中含有的甜蜜素, 排除检测中含有假阳性的情况, 检测出糕点中含有甜蜜素的方式。

1 论述

糕点是人们生活中常见的食物, 摄入食物好坏对身体的正常发育和从事各种活动有直接的关系, 食品安全是民生、安全领域内的重要问题。近年来市场经济快速

发展, 食品安全问题不断涌现出来, 比如先后出现的苏丹红、三鹿奶粉、染色馒头等添加剂超标的现象, 引起社会的广泛关注。比比皆是的安全问题让人们反思食品安全, 必须要加强对生产、加工、流通各个环节的监管, 减少食品安全问题发生的概率。监管部门应该紧跟市场发展的动态, 提高对食品安全的重视, 完善食品检测, 能够及时发现问题并且解决问题, 保证人民能够安全、放心购买食品。甜蜜素是食品中常见的添加剂, 高纯度情况下是白色粉状, 熔化温度范围为159~170℃之间, 水中溶解性很强, 在乙酸中不容易被溶解, 光照与升温的情况下都可以保证稳定^[1]。和蔗糖相比, 甜蜜素甜度超过蔗糖, 而且口感自然, 食品加工过程也可以保证稳定, 所以通常将其作为蔗糖的替代品, 运用在糕点中, 不仅仅可以保证食品的本风味, 而且也可以延

长保质期, 甜蜜素与糖精钠合并, 能够增强食品的甜度, 以及遮盖糖精钠存在的苦味, 降低生产成本。甜蜜素在果冻、调味品、糕点、饮料中都被广泛使用, 以及被医学人员关注。早期甜蜜素添加相对安全, 经过人口服用之后无不适, 均能够被排出。国内外诸多学者加强对这一方面的重视, 认为甜蜜素致癌、治病(肥胖)等, 这些意见均被否定, 但是甜蜜素是否有益于人体安全, 并未取得共识。在我国, 甜蜜素是合法的添加剂, 但是添加量有明确规定。

表1 甜蜜素最大用量(GB2760-2014)

适用范围	最大使用量 (g/kg)
冷冻饮品、水果罐头、腐乳类、饼干、复合调味料、饮料类、配制酒、果冻	0.65
果酱、蜜饯凉果、腌渍的蔬菜、熟制豆类	1.0
脱壳熟制坚果与籽类	1.2
面包、糕点	1.6
带壳熟制坚果与籽类	6.0
凉果类、果糕类	8.0

2 气相色谱-质谱联用法测定糕点制品中的甜蜜素

2.1 材料与方法

2.1.1 食材与试剂

试验之前, 从超市采购沙琪玛一份、绿豆糕一份、肉松饼一份、桂花糕一份与酥饼一份。

准备试验设备, 挑选正己烷, 色谱纯; 石油醚, 色谱纯; 氢氧化钠, 分析纯; 硫酸, 分析纯; 亚硝酸钠, 优级纯。准备0.22 μm有机滤膜。准备标准甜蜜素, 超纯水。

2.1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪、食品加工机; 浆体机、电热恒温水浴锅、氮吹仪、漩涡混合器、离心管。所挑选设备均挑选品牌厂家, 实验可根据试验场地来选择。

2.2 试验方法

2.2.1 色谱与质谱条件

色谱柱规格为30m × 0.25mm × 0.25 μm, 调节温度: 50℃, 保持1.00min; 离子源温度调整为230℃; 载气控制方式; 恒压模式; 扫描模式为SIM模式; 定量离子55; 定性离子43, 81。

2.2.2 配制溶液

按照提前准备好的甜蜜素(环己基氨基磺酸, 下文统称), 配置储备液5.00mg·mL⁻¹, 使用天平称量, 精准取0.5612g, 加水溶解定容100mL, 将溶液混合均匀, 此溶液1.00mL相当于含有环己基氨基磺酸5.00mg, 环己基

氨基磺酸钠、环己基氨基磺酸之间的换算系数为0.8909, 放置在冰箱保存, 温度1~4℃, 标准溶液可放置一年。

配置环己基氨基磺酸标准溶液, 配置1.00mg·mL⁻¹, 挑选出20.0mL环己基氨基磺酸标准储备液, 挑选纯净水稀释, 定容至100mL, 混合均匀, 放置在冰箱保存, 温度1~4℃, 标准溶液可放置半年^[2]。

2.3 试验

在添加有甜蜜素、防腐剂等的样品中, 分别添加混合标准溶液进行基质加标回收, 连续测定。

将从超市购买的糕点制备成碎末, 混合均匀, 取样5.00g放置在50mL离心管中, 称取30mL的纯净水, 混合均匀, 超声提取20min, 混合均匀之后, 将离心设备调整为3000rmin⁻¹, 10min, 等待溶液沉淀后, 取上清液; 在残渣中再次加入20mL水, 重复超声提取, 混合均匀, 调整离心设备, 合并溶液, 溶液定容至50mL, 均匀混合使用。

准备称量, 移取液体溶液10.0mL, 放置于离心管内, 准确加入10.00mL正己烷、2.5mL的亚硝酸溶液与2.5mL硫酸溶液, 溶液混合后, 拧紧管盖, 摇动混合均匀, 之后冰浴, 其中放置30min, 在放置的期间内, 振动3~5次; 30min后加入2.5g氯化钠, 之后盖上管盖, 放置在漩涡混合器中, 振动1min, 也可以振摇60~80次, 离心管调整为3000r·min⁻¹, 离心10min, 等待分层, 或者是放置在室温状态下, 静止20min, 等待溶液澄清之后, 溶液分层, 取上清液, 使用有机滤膜过滤^[3]。

移取2.00mg·mL⁻¹环己基氨基磺酸标准溶液, 分别选择0.025、0.1、0.25、0.5、1.0mL和2.5mL, 分别放置在50mL容量瓶中, 加水定容, 配置成标准溶液, 标准浓度为0.001、0.004、0.01、0.02、0.04、0.1mg·mL⁻¹。

同样准备材料以及系列溶液1.0mL, 按照上述方式, 试样衍生。

试剂准备好之后, 试样中甜蜜素计算公式为:

$$X = \frac{C+v}{m} \times F$$

在上述公式中, X表示甜蜜素, c为标准曲线计算中的甜蜜素浓度, v为定容体积; F为稀倍数, 本实验选取5, m为样品量。

本次试验使用萃取技术, 这也是添加剂检测中最常用的方式, 主要是使用液体溶解样品中的被测组分与其他杂质的不相容进行分离。溶液萃取相对简单, 萃取试剂与被测物质不会发生化学反应, 操作简单, 需要消耗大量试剂。操作中使用衍生化技术, 是指基于化学反应, 让化合物转化成为类似化学结构的物质, 提高样品的挥

发度实现更高精度的测量。在特定环节下采取试剂和样品进行化学反应,取得色谱检测与分离,从而创造更好的条件^[4]。

3 结果分析

3.1 线性范围

将标准溶液系列在气相色谱-质谱联用仪中按照从低到高的浓度依次测定,在标准物质浓度中,甜蜜素浓度与峰面积之间的线性呈现直线趋势,曲线方程如下图:

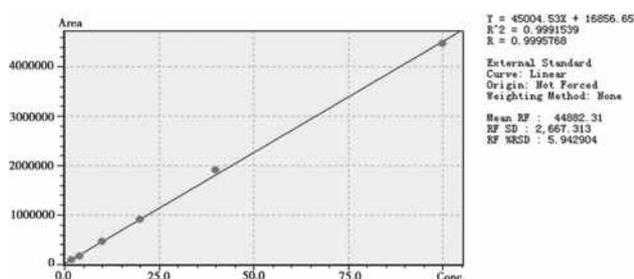


图1 甜蜜素标准曲线

上图中,曲线方程为 $Y=45004.53X+16856.65$,系数为0.9991539。如果取样5.00g,最低检出限为0.025,能满足标准与要求。经过尝试,分别使用正庚烷和正己烷作为衍生提取试剂,得到甜蜜素的标准品离子流色谱图,其效果基本一致。市场上的正己烷色谱试剂溶液购买。在试验中,甜蜜素经过亚硝酸钠的衍生后,转换成为环己醇亚硝酸酯,将其作为定量分析、进行定性分析。将所购买的试样添加三个不同水平浓度的标准溶液,按照试验方式处理样品,结合衍生试验条件来进行分析,测定甜蜜素含量,进行回收试验,计算平均回收率以及相对标准偏差。甜蜜素试验结果如下:

表2 甜蜜素在试样中的添加回收率

序号	试剂样品	加标量/g ·kg ⁻¹	平均结/g ·kg ⁻¹	回收率/%	RSD/%
1	沙琪玛	0.65	0.622	96	5.6
2	绿豆糕	0.65	0.560	86	1.5
3	鸡蛋糕	1.5	1.359	91	8.7
4	肉松饼	1.5	1.303	87	6.8
5	桂花糕	0.02	0.0205	102	3.3
6	酥饼	0.02	0.0186	93	0.89

结合上表可知,在0.02~1.5/g·kg⁻¹之间,回收范围为87.0%~102%,该结果符合国家的检测标准。通过使用正己烷萃取采样,使用气相色谱-质谱联用法测定糕点中含有的甜蜜素,排除假阳性,分析速度快、效果精准,对进行甜蜜素的批量检测有极强的实用性^[5]。

4 结语

综上,现代食品工业发展速度加快,部分添加剂的超标使用也让现代食品发展备受质疑。新时期国内对食品添加剂的用量越发严格,气相色谱-质谱联用法测定是一种常用的检测方式,在检测中有检测灵敏、准确等优势。本文通过论述产品准备、试剂配置等一系列操作,阐述甜蜜素衍生化处理,得到甜蜜素标准曲线。运用该方式测量食品中含有的甜蜜素,精确度高,也可以保证市场上产品的安全,提高现代产品的生产质量。

参考文献:

- [1]张智力,高翠玲,付金贝,等.气相色谱-质谱联用法测定食品用纸制品中3种抗氧化剂[J].中国造纸学报,2021,36(2):5-5.
- [2]廖雪,刘长福,邹春苗,等.基于QuEChERS-气相色谱-质谱联用技术测定海产制品中亚硝胺的不确定度评估[J].食品安全质量检测学报,2020,11(6):7-7.
- [3]郭亚芸,史红梅,丁杰,等.静态顶空/气相色谱-质谱联用法测定葡萄蒸馏酒中的高级醇[J].中外葡萄与葡萄酒,2022(4):5-5.
- [4]梁剑锋,李亚,魏诗琴,等.气相色谱-质谱联用法测定茶叶包装纸中9,10-蒽醌含量[J].食品工业科技,2021,42(12):7-7.
- [5]侯颖焯,李菊,曾广丰,等.气相色谱-质谱联用法测定茶叶和辣椒粉中的乙烯菌核利及其代谢物3,5-二氯苯胺残留量[J].食品安全质量检测学报,2021,12(10):6-6.