

【化学测定方法】

气相色谱法测定葡萄酒中的甜蜜素

张丽薇, 马莹, 蒋素, 边疆, 刘万山, 战英

(吉林省卫生监测检验中心, 长春 130062)

[摘要] 目的:采用气相色谱分析方法测定葡萄酒中的甜蜜素。方法:样品去除酒精后在硫酸介质中与亚硝酸反应,生成环己醇亚硝酸酯,采用大口径毛细柱分离样品,GC-FD检测甜蜜素的含量。结果:本方法线性范围为0.1~1.0 mg/ml,最低检出浓度为1 μg/ml,加标回收率为90.0%~104.4%,相对标准偏差为2.2%~5.6%。结论:本方法操作简便、快速,精密度好,准确度高,比较适合葡萄酒中甜蜜素含量的测定。

[关键词] 大口径毛细柱; 气相色谱; 葡萄酒; 甜蜜素

[中图分类号] O657.7⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1004-8685(2009)12-2807-02

Determination of cyclamate in wine by gas chromatography

ZHANG Liwei, MA Ying, JIANG Su, BIANG Jiang, LIU Wang-shan, ZHAN Ying

(Health and Testing Center of Jilin Province, Changchun 130062, China)

[Abstract] **Objective:** To detect sodium cyclamate in wine by gas chromatography method. **Methods:** After removal of alcohol, the samples were react with nitrite in sulfuric acid medium, generated cyclohexanol nitrate A sia, separated by large - diameter capillary column, detected by GC - FD. **Results:** The linear range was 0.1~1.0 mg/ml, the minimum detectable concentration for 1 μg/ml, recoveries of 90.0%~104.4% and the relative standard deviation of 2.2%~5.6%. **Conclusion:** The method is simple, fast and of good precision, high accuracy and more suitable for the determination of sodium cyclamate in wine.

[Key words] Large - diameter capillary column; Gas chromatography; Wine; Cyclamate

甜蜜素(环己基氨基磺酸钠)是一种甜味剂,甜度是蔗糖的50倍,是食品饮料中广泛使用的一种甜味剂。1969年,该甜味剂在世界上包括日本、美国、英国等国在内的40多个国家被禁止使用。在我国,甜蜜素作为食品添加剂在GB2760-2007《食品添加剂使用卫生标准》中对添加量作出明确的规定,一些常用食品(包括配制酒)中添加的最高限量为0.65 g/kg。2003年1月1日起施行的《中国葡萄酒酿酒技术规范》明确规定:甜蜜素是葡萄酒中不允许使用的添加物之一。

近年来一些生产厂家为了降低成本和改善口感,在葡萄酒中加甜蜜素,使得国家有关部门抽检葡萄酒时甜蜜素经常超标。因此,加强葡萄酒中甜蜜素的测定是非常必要的。本文利用大口径毛细管气相色谱法测定葡萄酒中的甜蜜素,并对葡萄酒中甜蜜素前处理方法作了改进,具有简便、灵敏、准确、可靠等优点。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

(1) 仪器:岛津GC2010气相色谱仪,附氢火焰离子化检测

[作者简介] 张丽薇(1976-),女,学士,主管技师,主要从事理化检验工作。

器。(2)试剂:正己烷,氯化钠,50 g/L亚硝酸钠溶液,100 g/L硫酸溶液。以上均为分析纯。甜蜜素标准品用超纯水配成10 mg/ml的标准储备液。

1.2 标准曲线的制作

分别吸取10 mg/ml甜蜜素标准储备液0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0于50 ml具塞比色管中,加水至20 ml,置冰浴中,加入5 ml 50 g/L亚硝酸钠溶液,5 ml 100 g/L硫酸溶液,摇匀,在冰浴中放置30 min,并经常摇动,然后准确加入10 ml正己烷,5 g氯化钠,于旋涡混匀器上振动1 min(或振摇80次),待静置分层后吸出上层正己烷作为标准提取液。将标准提取液1 μl注入气相色谱仪中,以标准浓度为横坐标,各标准峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

1.3 样品处理

准确称取20.0 g葡萄酒样品于100 ml蒸发皿中,置沸水浴上将酒精去除后置于50 ml具塞比色管中,加水至20 ml,置冰浴中,加入5 ml 50 g/L亚硝酸钠溶液,5 ml 100 g/L硫酸溶液,摇匀,在冰浴中放置30 min,并经常摇动,然后准确加入10 ml正己烷,5 g氯化钠,于旋涡混匀器上振动1 min(或振摇80次),然后4000 r/min离心10 min,用吸管取出上层正己烷供气相色谱分析。

1.4 气相色谱条件

a 色谱柱,大口径毛细管柱 CBP1-W12-100(12 m ×

0.53 mm \times 1 μm)。b 柱温, 65 $^{\circ}\text{C}$ 。c 进样口温度, 150 $^{\circ}\text{C}$ 。d 检测器温度, 150 $^{\circ}\text{C}$ 。线速度为 30 cm/s, 直接进样。

2 结果与讨论

2.1 色谱分离条件

(1)色谱柱的选择:当柱温为 65 $^{\circ}\text{C}$, 正己烷为溶剂时, 分别用 CBP1 - M25 - 025 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 和 CBP1 - W12 - 100 (12 m \times 0.53 mm \times 1 μm) 毛细管柱, 发现 CBP1 - W12 - 100 (12 m \times 0.53 mm \times 1 μm) 大口径毛细管柱能将甜蜜素与溶剂和杂质很好地分离。当柱温为 65 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在 2.736 min 出峰, 故该柱为最佳色谱柱。标准图与样品图如下图所示。

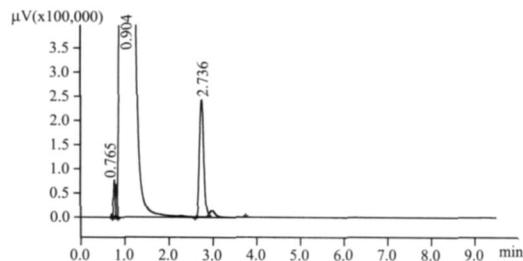


图 1 甜蜜素标准色谱图

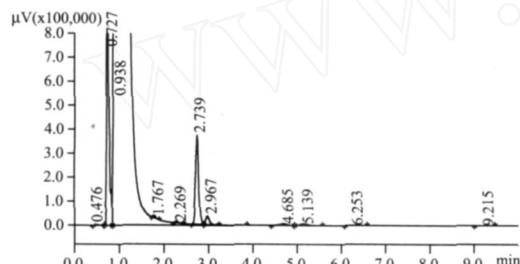


图 2 含甜蜜素的葡萄酒样品色谱图

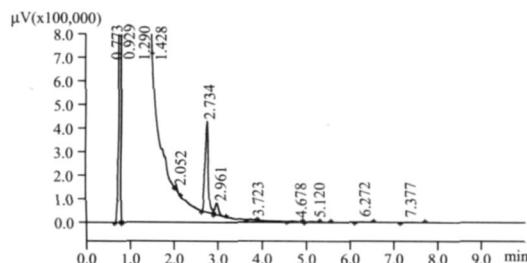


图 3 空白葡萄酒中加标样品色谱图

(2)色谱柱温的选择:以正己烷为溶剂, 色谱柱温从 60 $^{\circ}\text{C}$ ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 每隔 5 $^{\circ}\text{C}$ 进行实验, 在其他条件一致的情况下, 柱温为 65 $^{\circ}\text{C}$ 时, 甜蜜素与溶剂和杂质能很好地分离, 且色谱峰面积最大。故柱温定为 65 $^{\circ}\text{C}$ 。

(3)线速度的选择:在检测器和进样口温度为 150 $^{\circ}\text{C}$, 柱温为 65 $^{\circ}\text{C}$ 时, 将线速度从 25 ~ 50 cm/s 每隔 5 cm/s 进行实验, 由于本法所用色谱柱为大口径毛细管且长度仅为 12 m, 当线速度低于 25 cm/s 时, 仪器经常报警出现错误。而线速度越大, 标准峰和溶剂峰分离得越不好, 故在其他条件不变的情况下, 线速度选择 30 cm/s。

2.2 样品的前处理

因为葡萄酒中含有酒精, 在处理前应先去除酒精。样品在处理过程中会产生大量的泡沫, 静置后易形成乳化, 很难分层, 所以本法的前处理采用了离心的方法, 缩短了样品前处理的时间, 同时也解决了样品乳化不分层的难题。

2.3 方法线性范围及检出限

分别吸取 1 μl 标准系列溶液注入气相色谱仪, 测相应的峰面积, 以标准浓度为横坐标, 标准峰面积为纵坐标绘制标准曲线。得出本方法的浓度在 0.1 ~ 1.00 mg/ml 范围呈线性, 在所选条件下, 线性回归方程为 $Y = -136385 + 4489753X$, 线性相关系数 $r = 0.9995$, 见表 1。

表 1 方法线性

标液浓度 (mg/ml)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.00
峰面积 (A)	312590	774051	1607623	2584591	3506904	4314163

本方法最低检出浓度为 1 $\mu\text{g/ml}$ 。

2.4 方法准确度与精密度试验

在同一红葡萄酒(实测值未检出)空白样品中按低、中、高浓度加入甜蜜素标准溶液, 每个样品平行测定 6 次, 测定结果见下表 2。

表 2 方法准确度与精密度

序号	添加标准值 (g/kg)	实测值 (g/kg)	RSD (%)	回收率 (%)	平均回收率 (%)
1	0.05	0.048 \pm 0.003	5.6	90.0 ~ 102.0	96.0
2	0.25	0.246 \pm 0.015	2.2	92.4 ~ 104.4	98.4
3	0.50	0.485 \pm 0.026	3.1	91.8 ~ 102.2	97.0

由表 2 可知, 本方法的相对标准偏差为 2.2% ~ 5.6%, 加标回收率为 90.0% ~ 104.4%。

3 小结

由上述数据可看出该方法具有操作简便、快速, 精密度好, 准确度高等优点, 比较适合葡萄酒中甜蜜素含量的测定。

参考文献

- 1 佟晓芳. 葡萄酒中甜蜜素含量的测定 [J]. 酿酒, 2008, 35(2): 39.
- 2 周路明, 等. 毛细管柱气相色谱法测定蜜饯中甜蜜素 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2009, (4): 34.
- 3 金琦, 等. 大口径非极性毛细管色谱柱检测含乳饮料及含乳类食品中的甜蜜素 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2007, 43(11): 31.
- 4 GB 2760 - 2007. 食品添加剂使用卫生规范 [S].
- 5 GB/T 5009.97 - 2003. 食品中环己基氨基磺酸钠的测定 [S].
- 6 李锋格, 等. 毛细管气相色谱法测定葡萄酒中的甜蜜素 [J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 707.

(收稿日期: 2009-07-23)