

液相色谱-质谱联用直接测定白酒中的甜蜜素

徐春祥^{1,2} 秦金平¹

1(南京工业大学化学化工学院,南京,210009) 2(江苏省产品质量监督检验中心所,南京,210029)

摘要 采用液相色谱-质谱联用的方法,对白酒中添加的甜蜜素进行了定性定量分析;色谱柱为 Xterra MS C18(2.1 mm×50 mm,3.5 μm),流动相为甲醇-乙酸胺(0.02 mol/L)溶液(体积比 85:15),质谱作为检测器,甜蜜素的线性范围为 0.02~2.0 mg/L,相关系数为 0.9995,加标回收率在 92.5%~98.7%;液质联用测定甜蜜素不需对样品衍生化,方法简便,检测灵敏度高,检出限为 0.01 mg/L。

关键词 甜蜜素,液相色谱-质谱联用,白酒

白酒是我国传统的蒸馏酒,是以高粱等粮谷为主要原料,以大曲、小曲或麸曲及酒母为糖化发酵剂,经蒸煮、糖化、发酵、蒸馏、陈酿、勾兑而制成。保持适度甜味的白酒,可以给人以甘醇、绵甜的愉悦感。现代研究表明,优质发酵的白酒之所以具有醇甜感,是由于白酒本身含有一定的多元醇或酮等甜味物质,如 2,3-丁二醇、丙三醇、双乙酰等^[1]。为追求高档白酒的醇甜感,一些企业在生产勾兑过程中,向低档白酒中添加各类人工合成甜味剂,其中甜蜜素是常见的一种。

甜蜜素(Sodium cyclamate),化学名为环己基氨基磺酸钠,由于其不易汽化,在紫外区域吸收低,目前文献中所报道的分析方法多先使环己基氨基磺酸钠在硫酸介质中与亚硝酸反应,生成环己醇亚硝酸酯,再采用气相色谱或液相色谱法对其进行定性和定量测定^[2,3]。但白酒中可能含有环己醇及环己基等的类似物质,会与亚硝酸反应,也生成环己醇亚硝酸酯,给检测结果带来误差。也有采用液相色谱法直接测定,但灵敏度低,定量水平仅为 50~100 mg/L 左右^[4-7],且干扰因素多。

目前采用液相色谱-质谱联用的方法对白酒中甜蜜素的检测尚无研究,本文对此进行了研究摸索。

1 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

美国 Waters 1525 型高效液相色谱仪, Waters 717 型自动进样器, Waters Micromass ZQ 4000 型质谱仪。Masslynx 4.0 质谱色谱管理软件。Milli-Q 纯净水系统。甲醇(HPLC 级),乙酸胺(分析纯)。

甜蜜素(美国 Sigma-Aldrich 化学公司,纯度>97%)。

第一作者:学士,高级工程师。

收稿日期:2005-03-09,改回日期:2005-11-20

1.2 色谱条件

色谱柱:Xterra MS C18(2.1 mm×50 mm,3.5 μm);流动相:甲醇-乙酸胺(0.02 mol/L)溶液(体积比 85:15);流速:0.3 mL/min;柱温:30℃。

1.3 质谱条件

ESI-负离子模式;离子源温度:95℃,脱溶剂温度:400℃,毛细管电压:2.9 kV,锥孔电压:30V。脱溶剂氮气流量:400 L/h;锥孔氮气流量:50 L/h;采用全扫描(SCAN m/z 60~600)和选择离子(SIR m/z 178)方式同时检测。

1.4 测定

将甜蜜素用水溶解后,制成相应浓度的标准溶液;将样品用水稀释定容后,经滤膜(0.45 μm)过滤备用。取样液和标准液 10 μL 分别注入液相色谱-质谱联用仪中,按 1.2、1.3 条件测定,以选择离子峰峰面积外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 样品中甜蜜素的鉴定

样品的总离子流图 and 选择离子(SIR m/z 178)流图见图 1。

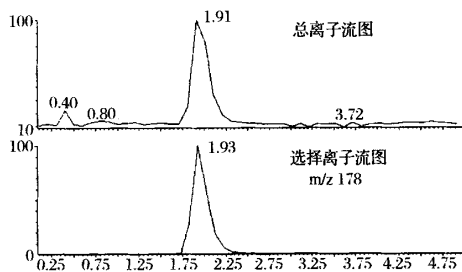


图 1 样品的总离子流图 and 选择离子流图

从图 1 可看出,在保留时间为 1.91 min 时,离子流强度最大。通过改变锥孔电压以观察该保留时间段的

质谱图,结果见图 2,从中可以看出,在 m/z 178.3 处相对丰度最大,推测其为准分子离子 $[M-Na]^-$ 。随着锥孔电压的升高,准分子离子 $[M-Na]^-$ 丰度下降,碎片离子 m/z 80.4 丰度上升,估计其可能为 $[HSO_3]^-$,通过与标准品比较总离子流图和质谱图,可推断其为甜蜜素。

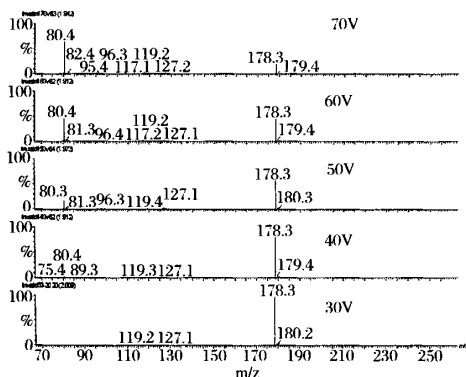


图2 不同锥孔电压下的质谱图

2.2 线性关系

将甜蜜素分别配制不同浓度的标准溶液,其质量浓度范围为 0.02~2.0 mg/L,色谱联用条件同 1.2、1.3 项,进样 10 μ L 测定,以甜蜜素的峰面积 (Y) 为纵坐标,甜蜜素的质量浓度 (X) 为横坐标,计算线性回归方程为 $Y = 4.13 \times 10^6 X - 3.84 \times 10^4, R = 0.99946 (n = 7)$ 。

2.3 方法的回收率和精密度

取样品白酒 5 mL,分别添加高、中、低 3 个质量浓度的标准溶液,以水稀释定容 50 mL,重复测量 5 次,计算加标回收率,同时计算相对标准偏差。结果见表 1。

表 1 标准样品精密度和回收率测定结果

序号	加入量 /mg·L ⁻¹	测量值 /mg·L ⁻¹	回收率 /%	RSD/% (n = 5)
0	0.000	0.686	—	1.56
1	0.400	1.056	92.5	2.57
2	1.000	1.673	98.7	1.88
3	10.000	10.025	93.4	3.05

表 1 结果表明,其加样回收率在 92.5%~98.7%,相对标准偏差在 1.56%~3.05%。

2.4 检出限

本方法的检出限为 0.01 mg/L,以进样 10 μ L 计算,绝对检出限为 0.1 pg,信噪比 $S/N_{RMS} > 3$ 。

3 结 论

随着液相色谱-质谱联用技术的发展和推广,采用该方法使食品中添加剂的检测又多了一个有力武器。本方法用来检测白酒中的甜蜜素,不需对样品衍生处理,可简化操作步骤,同时灵敏度高,分析速度快,5 min 内可完成 1 次分析,适宜权威部门进行白酒中甜蜜素的仲裁检验,也可用来分析鉴定食品中的痕量甜蜜素。

参 考 文 献

- 1 胡继洋. 影响浓香型酒甜味因素的探讨[J]. 酿酒科技, 2001, 108(6): 37~39
- 2 杨祖英, 崔宏. 食品中甜蜜素的测定[J]. 食品与发酵工业, 1990(2): 29~35
- 3 张秀尧. 反相高效液相色谱法测定食品中甜蜜素[J]. 理化检验-化学分册, 2000, 36(10): 451~454
- 4 祁广建, 沈国英, 李小霞, 等. 单柱-双检测器 HPLC 同时测定食品中甜蜜素、苯甲酸和山梨酸的含量[J]. 中国公共卫生, 1999, 15(5): 444~445
- 5 尹艳春, 李智红. 反相高效液相色谱法同时测定食品中甜蜜素、糖精钠和苯甲酸钠[J]. 理化检验-化学分册, 2003, 39(8): 469~470
- 6 李智红, 尹艳春. 反相离子对高效液相色谱法快速分离和定量测定食品中甜蜜素[J]. 色谱, 1999, 17(3): 278~279
- 7 刘鹏春, 祁广建. 高效液相色谱法测定冷饮中甜蜜素含量[J]. 中国公共卫生, 1997, 13(6): 345

信息窗

美国室内人工栽培羊肚菌获得成功

美国密歇根州的 Diversified Natural Products, Inc. (DNP) 公司宣布, 该公司已成功地室内栽培出羊肚菌, 并已申请到有关技术专利, 这是一个过去认为不能实现的创举。一般而言, 美国的消费者只有在春季才能在市场上购买到新鲜的羊肚菌。

由于得到日本丰田汽车公司等其他投资商的资助,DNP公司的技术人员以当地森林中的副产品,如:木屑和发酵的树叶为原料,在菇房内成功栽培出羊肚菌等5种珍稀食用菌。目前,该公司的珍稀菇产品以 Midsummer Exotics 商标出现在底特律、芝加哥等城市的超市货架上,并大受消费者的欢迎。

DNP 公司目前已成为美国中西部地区最大的珍稀菇类生产商和供应商,每周的产能为 7 248kg 磅,其中 1 359kg 为羊肚菌。除羊肚菌有单独包装外,其他的几种稀有食用菌都是混合在一个包装袋里,据说混合包装可以避免因生产周期不一致而导致某种产品的短缺。