

酒类产品中食品添加剂的检测技术进展

李小佳¹, 马康^{2*}, 弓爱君¹, 曹艳秋¹

(1. 北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083; 2. 中国计量科学研究院化学所, 北京 100013)

摘要: 食品添加剂在合理使用时, 可以有效改进食品的口味和使用性质, 因而广泛应用于食品行业。但随着我国市场经济的不断发展, 许多超范围使用与超剂量使用的添加剂滥用事件也浮现了。食品添加剂的定性定量检测受到越来越多的关注。酒类产品中食品添加剂使用量通常在($\mu\text{g/L}$ ~ mg/L)范围内, 这对检测技术提出了较高的要求。本文介绍了目前酒产品的国家标准要求, 综述了近年来国内外对酒及相似基体中着色剂、甜味剂、防腐剂等食品添加剂检测方法的研究进展, 包括气相色谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、离子色谱法、毛细管电泳法等。最后比较了上述检测方法的优缺点, 并对其发展趋势作了展望。

关键词: 酒; 防腐剂; 着色剂; 甜味剂; 检测方法

Research progress on detection methods of food additives in wine

LI Xiao-Jia¹, MA Kang^{2*}, GONG Ai-Jun¹, CAO Yan-Qiu¹

(1. School of Chemistry and Biological, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Division of Chemical Metrology and Analytical Science, National Institute of Metrology of China, Beijing 100013, China)

ABSTRACT: Food additives are widely used in food industry for the function of improving taste and properties. But with the development of market economy, many food additive abuse events have also happened. The qualitative and quantitative detection of food additives received an increasing attention. Food additives in alcohol products were usually limited from $\mu\text{g/L}$ to mg/L , which had put forward higher requirements for the detection technologies. In this paper, the national standards of liquor products were presented. Detection methods that commonly used of food additives in wine at home and abroad were reviewed, as well as the progress in new application of gas chromatography-mass spectrometry and high performance liquid chromatography-mass spectrometry. Finally, the future trends of detection method for food additives in wine were also prospected.

KEY WORDS: wine; preservative; colorant; sweetener; detection methods

1 引言

近年来, 开放的中国市场已经和国际市场连成一体, 我国重点发展葡萄酒、水果酒的政策为酒业的发展提供了有利的契机, 持续增长的销售量说明了

中国酒市场存在着巨大的发展空间, 随之而来, 也有许多问题。部分企业为了降低生产成本, 或超范围使用, 或超剂量使用, 生产劣质酒, 严重侵害了消费者权益。因此, 严厉打击食品非法添加行为, 严格规范酒的生产经营, 是各级监管部门的重要工作。

基金项目: 国家质检总局公益性行业科研专项(2012104001); 中国计量院基础科研业务费(21-AKY1216)

Fund: Supported by Special Fund for AQSIQ-Scientific Research in the Public Interest (2012104001) and Research Foundation of National Institute of Metrology of China (21-AKY1216)

*通讯作者: 马康, 副研究员, 主要研究方向为食品添加剂计量标准研究。E-mail: makang@nim.ac.cn

*Corresponding author: MA Kang, Associate Researcher, National Institute of Metrology of China, Chaoyang District, Beijing 100013, China. E-mail: makang@nim.ac.cn

防腐剂、着色剂、甜味剂是最常见的几类食品添加剂,合理使用可以有效改进食品的可口性和使用性质,但过量摄入会对身体健康造成很多隐患。

目前,国家标准 GB 2760-2011《食品添加剂使用标准》^[1]对蒸馏酒与发酵酒中允许添加的食品添加剂种类和最大允许使用量做了明确规定:不得添加苋菜红、胭脂红、柠檬黄、日落黄等人工合成着色剂,不得添加安赛蜜、糖精钠、甜蜜素等人工合成甜味剂,不得添加丁基羟基茴香醚、脱氢乙酸等防腐剂,仅在果酒中可限量使用苯甲酸,最大允许使用量 0.8 g/kg;葡萄酒和果酒中可限量使用山梨酸,最大允许使用量分别为 0.2 g/kg 与 0.6 g/kg。表 1 中列出了酒类产品的国家标准^[2-7],明确指出对酒类产品控制的理化指标。这就给检测部门提出了更高的检测要求。

虽然着色剂、甜味剂、防腐剂的检测在国家食品安全检测标准中已经比较完善,但发酵酒化学成分比配制酒要复杂许多,检测方法也有各自的不足之处,如前处理复杂,检测限有限,检测添加剂种类单一等。因此,对近 10 年来国内外对酒及相似基体中着色剂、甜味剂、防腐剂等食品添加剂检测方法的研究进展进行总结。

2 检测方法

防腐剂、着色剂和甜味剂检测方法的研究已经有了很多年了,但针对酒类产品的并不多。酒类产品中食品添加剂的检测方法有气相色谱法、气相色谱-串联质谱法、液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、离子色谱法、毛细管电泳法等。近年来,这些方法的探索主要围绕两个方面:①前处理方法的改进和新的前

处理技术的应用;②多组分食品添加剂高通量检测技术的研究。下面对不同的技术分别进行介绍。

2.1 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)主要可以测定能气化而不分解的物质。对部分热不稳定的物质或难以气化的物质,也可通过化学衍生化方法测定。气相色谱法常应用于检测食品中的酸型、酯型防腐剂。一般需要将样品用盐酸或硫酸等试剂酸化,使添加剂由离子态转化为有机分子态,再用极性低的溶剂像石油醚、乙醚等萃取^[8]。因为甜味剂的低挥发性,气相色谱法在其中的应用不多。甜味剂通过衍生化处理,可用气相色谱法进行检测^[9]。

程水连等^[10]对毛细管气相色谱法测定甜蜜素含量的方法做了改进,使检测样品在硫酸介质中和亚硝酸钠反应后,再经 NaOH 碱溶液处理,以环己醇为对照,外标法测定提取液中的环己醇含量,来实现甜蜜素的定量。在碱溶液中的充分水解,有效减少了副产物环己醇对甜蜜素检测的干扰。方法适用于酒样、蜜饯等多种食品。Hashemi 等^[11]采用顶空单液滴微萃取新型前处理技术,基于甜蜜素和亚硝酸盐在酸性介质中,可以通过环己烯的微萃取,形成微液滴用于后续气相色谱的检测。对前处理过程中萃取温度、时间、样品量和溶剂用量做了深入研究与优化,保证了样品的平均回收率超过了 97%。Dong 等^[12]从萃取时间、温度、萃取溶剂的 pH 值和盐浓度等几方面对顶空固相微萃取技术进行优化,气相色谱法检测有效地提高了甜味剂检测的灵敏度。Yu 等^[13]基于在酸性条件下,甜蜜素可与次氯酸钠反应转化为 N, N-二氯环己胺,

表 1 酒类产品的国家标准^[2-7]
Table 1 The national standards of liquor products

品种	产品标准	感官指标	理化指标
葡萄酒	GB 15037-2006	外观、香气、滋味、典型性 (GB/T 15038)	酒精度、总糖、干浸出物、挥发酸、柠檬酸、二氧化碳、铁、铜、甲醇(GB/T 15038)、苯甲酸、山梨酸(GB/T 5009.29)
黄酒	GB/T 13662-2008	外观、香气、口味、风格 (GB/T 13662-2008)	酒精度、总糖、非糖固形物、pH、总酸、氨基酸态氮、氧化钙、β-苯乙醇 (GB/T 13662-2008)
白酒	酱香型白酒 GB/T 26760-2011	外观、色泽、香气、口味、风格 (GB/T 10345)	酒精度、总酸、总酯、乙酸乙酯、固形物、(乳酸乙酯、β-苯乙醇) (GB/T 10345)
	浓香型白酒 GB/T 10781.1-2006		
	清香型白酒 GB/T 10781.2-2006		
	米香型白酒 GB/T 10781.3-2006		

N, N-二氯环己胺用正己烷萃取,采用 ECD(electron capture detector, 电子俘获检测器)对黄酒、果汁中甜蜜素进行检测。在整个过程中,氨基酸、脂肪族胺和其他食品添加剂都不会干扰量甜蜜素的反应,极大的提高了方法的检测限,方法在黄酒样品中的检测限为 0.05 mg/L。

Gonzalez 等^[14]通过气相色谱法同时测定食品中的山梨酸、苯甲酸、叔丁基羟基茴香醚等多种防腐剂和抗氧化剂,在(0.5~100.0 mg/mL)浓度范围有良好的线性关系,每种物质的相关系数达到 0.999 以上。Wang 等^[15]设计了一种新颖的固相萃取与气相色谱法相结合的方法用于食品中的 5 种防腐剂苯甲酸、山梨酸、对羟基苯甲酸甲酯、乙酯及丙酯的检测,通过研究调节样品 pH 值,添加盐等条件优化萃取技术,确定最佳萃取条件: pH 值为 2.0, 加入 15% NaCl 盐溶液,回收率 92%~106%,相对标准偏差在 0.9%~4.6% 以内。顾秀英等^[16]建立了一种快速分离测定黄酒、饮料中苯甲酸、山梨酸等 11 种常见防腐剂的气相色谱方法。发现采用 HP-innowax 色谱柱,峰形尖锐,对称性好。用内标(十一烷酸)法对食品中 11 种防腐剂进行定量分析,11 种常见防腐剂的平均回收率在 90.6%~98.8%。

2.2 气相色谱串联质谱法

近年来,气相色谱的分离能力与质谱检测器的高灵敏的检测能力相辅相成,使气相色谱串联质谱技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)成为目前发展迅速的分析手段之一。随着固相萃取、超临界萃取等样品前处理技术的不断完善,和多维质谱技术的不断创新,气质联用技术在添加剂检测方面的应用日渐增多。

食品添加剂在气相色谱串联质谱方面的检测应用很早便有研究, Galletti 等^[18]对阿斯巴甜从 350~950 °C 进行热分解,并用离子阱探测质谱仪检测得到一系列的出峰,从而快速确定阿斯巴甜的存在。此方法没有衍生步骤,提供这类人工甜味剂的热分解的数据,其中的一些较大和较小的质谱碎片都是阿斯巴甜热解图中特有的,方便准确定性。利用此项技术,也可以扩展应用到其他合成甜味剂和定量。丁立平等^[19]建立了气相色谱-质谱联用方法快速测定酒类中甜蜜素的。甜蜜素在酸性条件下,用次氯酸钠将酒中的甜蜜素转化为含环己基氨基的化合物 N,N-

二氯环己胺,以正己烷萃取,用气相色谱-质谱联用法测定。通过优化前处理衍生条件,前处理简单易操作、溶剂用量少,方法的回收率范围为 92.4%~110.4%,检测限达到了 10 µg/L,极大地提高了甜蜜素的检测限。郝鹏飞等^[20]建立了同时检测葡萄酒中山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸等 13 种添加剂的方法。通过优化色谱、质谱仪器参数,乙醚提取,采用电喷雾质谱仪进行检测,10 种物质的回收率为 84%~107%,并成功将该方法应用在葡萄酒中食品添加剂的检测中,检测效率大大提高。

2.3 液相色谱法

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC),在我国食品分析领域的应用较早,凭借“三高—广—快”的特点,得到很好的推广。目前酒中着色剂、防腐剂的国标检测方法中,高效液相色谱法都是重要组成部分。液相色谱的前处理简单而快速,配置 DAD(diode array detector, 二极管阵列检测器)后可实现多波长下多种添加剂的同时检测,有效提高检测效率。

张予林等^[21]将葡萄酒样品分别采用液-液分配法、聚酰胺吸附法和直接过滤法进行前处理。结果表明,液-液分配法与直接过滤法处理酒样的检测存在较多杂质且仪器的基线漂移较大,而聚酰胺吸附法处理葡萄酒样品得到的色谱图,峰形好、基线稳定,与食品安全检测标准 GB/T 5009.35^[22]推荐的前处理技术完全一致。杨华梅^[23]建立了测定葡萄酒中苯甲酸和山梨酸的高效液相色谱法。主要对前处理进行了改进,将样品水浴加热,氨水调节 pH 值并加入试剂使做蛋白质等大分子物质沉淀,离心过滤后进行色谱分析,简化了前处理步骤,提高了方法的重现性和分析速度。Andrade 等^[24]用 C18 固相萃取小柱提取橘子和葡萄饮料中的柠檬黄、苋菜红等合成着色剂,通过薄层色谱分析着色剂的组成种类,并结合高效液相色谱法检测具体的浓度。Techakriengkrai 等^[25]也采用过固相萃取提取与液相色谱分析,对泰国米酒中的苯甲酸和山梨酸进行快速测定,同样得到很好的结果。Saad 等^[26]采用反相高效液相色谱法,对 4 种防腐剂(甲酸、山梨酸、对羟基苯甲酸甲酯和对羟基苯甲酸丙酯)采用梯度程序洗脱,并将所建立的方法应用于 67 种食品,方法非常实用。Xu 等^[27]则通过搅拌棒吸附萃取,与高效液相色谱结合,对酒样中的六种防腐剂同时检测。

Sergio 等^[28]提出了分析葡萄酒产品中包括苯甲酸等 48 种酚类化合物的高效液相色谱法, 设置了极性和 pH 值变化(2.6~1.5)的三元溶剂梯度洗脱程序, 以促进各目标化合物以不同的顺序洗脱成阳离子形式, 保证了各组分的有效分离, 采用二极管阵列检测器和荧光检测器串联的方式检测, 对多达 48 种酚类化合物在一次进样中实现分离与定量。马康等^[29,30]建立了同时测量饮料中 20 种食品添加剂的高通量、可溯源的高效液相色谱的方法, 并对市场上 16 个品牌的饮料产品进行了检测, 检测限在 0.005 mg/L (山梨酸)~0.11 mg/L (阿斯巴甜)范围内, 在液相紫外检测方法中是很低的。Yoshioka 等^[31]对酒样蒸发浓缩定容, 用 6% 的乙酸调节 pH 至 3, 通过梯度洗脱, 二极管阵列检测器在四个波长下采集信号, 实现了 20 min 内对苋菜红、柠檬黄等 40 种着色剂的同时检测, 回收率为 76.6%~115.0%。陈欣欣等^[32]采用超高效液相色谱同时测定葡萄酒中柠檬黄、苋菜红、胭脂红、日落黄、赤藓红 5 种合成着色剂。在每种着色剂最大吸收波长检测, 有效地避免了杂质干扰。Wasik 等^[33]尝试蒸发光散射检测器对甜味剂的检测, 通过离心处理后, 用甲酸缓冲溶液对样品进行萃取, 再固相萃取进一步提取, 最后通过液相色谱分离, 即可用蒸发光散射器实现对酒、饮料中九种甜味剂的同时快速检测。

2.4 液相色谱串联质谱法

由于液相色谱-紫外分光检测不能提供结构信息, 而葡萄酒成分又较复杂, 因而在检测微量成分时容易发生假阳性或假阴性现象。近年来, 液相色谱串联质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry, HPLC-MS)已在食品中添加剂的筛查方面显现出显著优势。

Huang 等^[35]对甜蜜素进行液相色谱串联质谱法的开发, 在 20~5000 ng/mL 的范围内, 检测限为 5 ng/mL 和定量限为 20 ng/mL, 该方法有效应用于酒中的人工甜味剂的检测。胡贝贞等^[36]研究黄酒中甜蜜素的液相色谱-串联质谱法的前处理, 发现将黄酒样品用水稀释后, 再经过 waters 弱阴离子固相萃取小柱处理, 最后以乙腈与甲酸水溶液作为流动性洗脱, 净化效果好, 方法快速、准确、灵敏度高。陈晓红等^[37]建立了一种同时测定葡萄酒中安赛蜜、苯甲酸等 9 种防腐剂和甜味剂的 UFLC-MS/MS (ultrafast liquid chromatography-tandem mass spectrometry, 超快速液

相色谱-串联质谱法), 方法的检出限为 0.03~15.0 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.1~50.0 $\mu\text{g/L}$, 该方法已经成功用于黄酒和葡萄酒中防腐剂和甜味剂的快速检测。Zygler 等^[38]使用固相萃取和高效液相色谱串联质谱联用的分析方法, 用于测定安赛蜜、甜蜜素、甘素等九种高强度甜味剂。在 pH4.5 的超声浴中用甲酸和 N, N-二异丙基乙胺组成的缓冲液萃取后, 再用 3 μm strata-X 聚合物固相萃取柱分离浓缩, 用负离子模式检测, 应用于酸奶、果汁、啤酒等多种不同食品基质 9 种合成甜味剂的检测。Feng 等^[39]用固相萃取与液相色谱质谱联用技术, 检测食品中苋菜红、丽春红等 40 种染料, 大大提高了检测效率。

2.5 离子色谱法

随着新固定相合成和梯度洗脱等新色谱技术出现, 现在离子色谱法(ion chromatography, IC)不仅可分析各种离子型化合物, 还可以分析复杂的有机分子, 甚至可以同时分离极性、离子型、中性及色谱性能相差大的化合物, 有力扩大离子色谱解决问题能力^[40]。添加剂或其盐类溶于水后均呈有机酸的性质, 研究离子色谱法测定添加剂, 不需复杂的前处理, 操作简便、稳定性好。

李静等^[41]建立了同时测定酒类饮品中 3 种甜味剂和 2 种防腐剂的离子色谱法。先将样品溶液的 pH 调整到 9~10, 通过 C_{18} 固相萃取柱, 有效去除干扰物质, 使用低疏水性的阴离子交换柱分离, 5 种物质在 0.2~10.0 mg/L 浓度范围内有量好的线性。赵丹莹等^[42]也对上述 5 种添加剂作了类似的研究, 调整 pH 值, 经过尼龙滤膜和 C_{18} 固相萃取柱去除杂质与有机物, 采用阴离子交换色谱柱分离, 电导方法检测, 获得良好的加标回收率。Chen 等^[43]提出一种新型的离子色谱法用于同时测定饮品中的人工甜味剂、防腐剂、咖啡因、可可碱和茶碱。采用阴离子交换分析柱, 用含有 4% 乙腈的 5 mmol/L pH 8.20 的 NaH_2PO_4 水溶液作为淋洗液, 等度洗脱即可实现有效分离, 采用变波长紫外吸收检测。Zhu 等^[44]使用离子色谱法同时测定食品中的安赛蜜、糖精钠、甜蜜素、阿斯巴甜 4 种甜味剂。采用了淋洗液发生器, 有效降低电导背景干扰, 方法的灵敏度大大提高, 检测限低可至 0.019 mg/L, 回收率为 97.9%~103.5%。

2.6 毛细管电泳法

毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)可以

检测带电粒子和中性分子、有机和无机物, 预处理简单, 用量少, 易于调控, 是近年来发展速度较快的新技术^[45]。毛细管电泳法克服了液相方法的成本高, 和气相方法的应用窄的缺陷, 在食品添加剂检测领域也具有较大的潜力。

Frazier 等^[46]开发了一种快速测定食品中甜味剂、防腐剂、着色剂的毛细管电泳法。以 pH 9.5 的 20 mmol/L 碳酸盐缓冲液作为水相, 十二烷基硫酸钠作为胶束相, 在 15 min 的运行时间内便可实现了多种添加剂的分离检测。Boyce 等^[47]使用胶束电动色谱法在 16 min 内完成液体中的安赛蜜、糖精钠、阿斯巴甜 3 种甜味剂与山梨酸、苯甲酸等 7 种抗氧化剂的测定。由于不同添加剂的性质不同, 不能由单一的表面活性胶束系统分离, 采用混合胶束体系, 并通过添加有机溶剂有效促进分离。Prado 等^[48]用胶束电动毛细管色谱法分析酒饮料中有赤藓红、柠檬黄等 11 种色素。采用含 10 mmol/L 十二烷基硫酸钠的 10 mmol/L 磷酸缓冲液, 在分离电压 25 kV 下, 检测限达到 0.4~2.5 $\mu\text{g/mL}$, 回收率为 92.6%~104.0%。并用此法成功检测了葡萄酒、鸡尾酒等实际样品。Urquiza 等^[49]通过条件优化实验, 选取 pH11 的 10 mmol/L 磷酸盐溶液为电泳缓冲液, 20 kV 为分离电压, 以获得最佳的离子强度。通过毛细管电泳法的分离, 成功实现了酒、果胶中的柠檬黄、苋菜红等 6 种着色剂的同时检测。Liu 等^[50]通过 pH 值、缓冲区浓度等条件探索, 实现 5 min 内对饮料中苯甲酸、山梨酸等 5 种有机酸同时检测。

以上方法的技术已经逐步完善, 所以这些方法外, 目前其他方法的探索就少一些了, 有分光光度法、伏安法、流动注射分析法等。Nikolelis 等^[51]就设计了一种简单、灵敏的动力学分光光度法测定混合物中的苋菜红、胭脂红、日落黄、柠檬黄和亮蓝, 该方法涉及两个耦合反应、还原和显色反应, 也获得令人满意的线性结构。Silva 等^[52]用聚丙烯胺修饰的管状玻璃碳电极, 采用方波伏安法检测果汁粉、酒中的柠檬黄、日落黄等偶氮着色剂。电极的修饰有效预防表面积垢, 也提高了信号强度。但因为这些着色剂具有相似的峰值电位, 无法用于定量。

3 总结与展望

从上述介绍方法中, 目前酒类产品中添加剂检测应用最多的是液相方法。研究创新主要集中前处理技术改进和多组分同时检测的探究。气相方法大都涉及衍生处理, 耗时耗力, 对结果的稳定性会有一定影响。液相方法虽然发展起来比气相方法迟一些, 但随着近些年仪器的不断升级, 使其优势日益显现。以常见的添加剂甜蜜素为例, 对各检测技术的方法参数上作了比较(表 2)。由表 2 中的数据可见, 液相方法从整体上呈现出比气相方法更低的检测浓度范围、检测限和更好的回收率、稳定性。而液相色谱串联质谱方法灵敏度的优势较大, 由于仪器设备成本较高, HPLC-MS 方法在推广还存在不少阻力。总体来说, 酒中添加剂的分析方法, 正向着快速、精确、低检出限、多组分以及技术联用方向发展。

表 2 酒类产品中甜蜜素的不同检测方法比较
Table 2 Comparison of different methods for the determination of cyclamate in liquor products

基体	检测方法	线性范围	回收率	相对标准偏差 RSD	检测限 LOD	定量限 LOQ	参考文献
黄酒	GC-ECD	5.0~250 mg/mL ($R^2=0.9993$)	92.0%~96.0%	3.2%~4.6%	50 $\mu\text{g/L}$	200 $\mu\text{g/L}$	[13]
白酒	GC-FID	20~400 mg/mL ($R^2=0.9998$)	88%~96%	~4.06%	100 $\mu\text{g/L}$	/	[17]
酒类产品	GC-MS	0.1~4 mg/mL ($R^2=0.9999$)	92.4%~110.4%	4.52%~7.21%	/	10 $\mu\text{g/L}$	[19]
白酒	HPLC-DAD	10~200 mg/mL ($R^2=0.9999$)	93.2%~106.7%	1.2%~2.8%	1 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	[34]
啤酒	HPLC-MS	0.05~5 mg/mL ($R^2=0.996$)	97.3%~102.3%	1.0%~5.1%	5 $\mu\text{g/L}$	20 $\mu\text{g/L}$	[35]
葡萄酒 黄酒	HPLC-MS/MS	(0.1~100) $\times 10^{-3}$ mg/mL ($R^2=0.9993$)	96.2%~102.0%	0.8%~2.6%	0.03 $\mu\text{g/L}$	0.1 $\mu\text{g/L}$	[37]
酒类产品	IC	0.2~10 mg/mL ($R^2=0.9996$)	89.8%~94.6%	/	48 $\mu\text{g/L}$	162 $\mu\text{g/L}$	[41]

综上所述,目前酒中食品添加剂的检测方法虽然繁多,但各有利弊。这些问题都是给分析工作者的考验。相信随着科学技术的发展和研究的深入,检测手段将不断发展和完善,一定可以有效保障食品酒品的安全。

参考文献

- [1] GB 2760-2011. 食品添加剂使用卫生标准[S].
GB 2760-2011. Hygienic standards for uses of food additives [S].
- [2] GB 15037-2006. 葡萄酒[S].
GB 15037-2006. Wines [S].
- [3] GB/T 13662-2008. 黄酒[S].
GB/T 13662-2008. Chinese rice wine [S].
- [4] GB/T 26760-2011. 酱香型白酒[S].
GB/T 26760-2011. Jiang-flavour Chinese spirits [S].
- [5] GB/T 10781.1-2006. 浓香型白酒[S].
GB/T 10781.1-2006. Strong flavour Chinese spirits [S].
- [6] GB/T 10781.2-2006. 清香型白酒[S].
GB/T 10781.2-2006. Mild flavour Chinese spirits [S].
- [7] GB/T 10781.3-2006. 米香型白酒 [S].
GB/T 10781.3-2006. Rice flavour Chinese spirits [S].
- [8] 林景雪, 李宝志, 高英莉. 气相色谱在食品检测方面的应用及进展[J]. 化学分析计量, 2008, 17(6): 81-83.
Lin JX, Li BZ, Gao YL. Application and progress of gas chromatography in food detection [J]. Chem Anal Meterage, 2008, 17(6): 81-83.
- [9] Zygler A, Wasik A, Namiesnik J. Analytical methodologies for determination of artificial sweeteners in food stuffs [J]. Trends Anal Chem, 2009, 28(9): 1082-1102.
- [10] 程水连, 王泽科, 祝正辉. 气相色谱外标法测定食品中甜蜜素含量方法的改进[J]. 食品与机械, 2013, 29(2): 85-87.
Cheng SL, Wang ZK, Zhu ZH. An improved method for sodium cyclamate determination in food by external standard method of GC [J]. Food Mach, 2013, 29(2): 85-87.
- [11] Hashemi M, Habibi A, Jahanshahi N. Determination of cyclamate in artificial sweeteners and beverages using headspace single-drop microextraction and gas chromatography flame-ionisation detection [J]. Food Chem, 2011, 124: 1258-1263.
- [12] Dong CZ, Wang WF. Headspace solid-phase microextraction applied to the simultaneous determination of sorbic and benzoic acids in beverages [J]. Anal Chim Acta, 2006, 562(1): 23-29.
- [13] Yu SB, Zhu BH, Lv F, *et al.* Rapid analysis of cyclamate in foods and beverages by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) [J]. Food Chem, 2012, 134: 2424-2429.
- [14] Gonzalez M, Gallego M, Valcarcel M. Gas chromatographic flow method for the preconcentration and simultaneous determination of antioxidant and preservative additives in fatty foods [J]. J Chromatogr A, 1999, 848: 529-536.
- [15] Wang LL, Zhang X, Wang YP, *et al.* Simultaneous determination of preservatives in soft drinks, yogurts and sauces by a novel solid-phase extraction element and thermal desorption-gas chromatography [J]. Anal Chim Acta, 2006, 577: 62-67.
- [16] 顾秀英, 欧菊芳, 王东铭, 等. 气相色谱内标法测定食品中多种常见防腐剂的含量[J]. 食品科技, 2012, 37(12): 301-305.
Gu XY, Ou JF, Wang DM, *et al.* Determination of eleven preservatives in food by gas chromatography [J]. Food Sci Technol, 2012, 37(12): 301-305.
- [17] 张书文, 夏辉, 曲雁. 毛细管柱气相色谱法测定白酒中的甜蜜素[J]. 化学分析计量, 2013, 22(1): 57-59.
Zhang SW, Xia H, Qu Y. Determination of sodium cyclamate in chinese spirits by capillary chromatographic column gas chromatography [J]. Chem Anal Meterage, 2013, 22(1): 57-59.
- [18] Galletti GC, Chiavari G, Bocchini P. Thermal decomposition products of aspartame as determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 1995, 32: 137-151.
- [19] 丁立平. 气相色谱-质谱联用法测定酒类中的甜蜜素[J]. 酿酒科技, 2011, (12): 101-103.
Ding LP. Determination of sodium cyclamate in wines by gas chromatography mass spectrometry [J]. Liquor-making Sci Technol, 2011, (12): 101-103.
- [20] 郝鹏飞, 徐琴, 牟志春, 等. 气相色谱-质谱法同时测定葡萄酒中13种防腐剂[J]. 分析试验室, 2013, 32(7): 108-112.
Hao PF, Xu Q, Mu ZC, *et al.* Determination of 13 preservatives in grape wine by GC-MS [J]. Chin J Anal Lab, 2013, 32(7): 108-112.
- [21] 张予林, 马静远, 王华. 变波长高效液相色谱法同时检测葡萄酒中4种合成色素的研究 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2011, 39(1): 186-192.
Zhang YL, Ma JY, Wang H. Simultaneous determination of four synthetic colorants in wine by a HPLC method with variable wavelength detector[J]. J Northwest A&F Univ: Nat Sci, 2011, 39(1): 186-192.
- [22] GB/T 5009.35-2003. 食品中合成着色剂的测定[S].
GB/T 5009.35-2003. Determination of synthetic colour in foods [S].
- [23] 杨华梅. 葡萄酒中苯甲酸和山梨酸含量测定方法的研究[J]. 中国酿造, 2008, (19): 85-86.
Yang HM. Research on determination of benzoic acid and sorbic acid in wine by HPLC [J]. China Brew, 2008, (19): 85-86.
- [24] Andrade FID, Guedes MIF, Vieira IGP, *et al.* Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and

- ion-pair HPLC [J]. Food Chem, 2014, 157: 193–198.
- [25] Techakriengkrai I, Surakarnkul R. Analysis of benzoic acid and sorbic acid in Thai rice wines and distillates by solid-phase sorbent extraction and high-performance liquid chromatography [J]. J Food Compos Anal, 2007, 20: 220–225.
- [26] Saad B, Bari MF, Saleh MI, *et al.* Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in foodstuffs using high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2005, 1073: 393–397.
- [27] Xu J, Chen BB, He M, *et al.* Analysis of preservatives with different polarities in beverage samples by dual-phase dual stir bar sorptive extraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2013, 1278: 8–15.
- [28] Sergio GA, Esteban GR, Isidro HG. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence [J]. J Food Compos Anal, 2007, 20: 618–626.
- [29] Ma K, Yang YN, Jiang XX, *et al.* Simultaneous determination of 20 food additives by high performance liquid chromatography with photo-diode array detector [J]. Chin Chem Lett, 2012, 23(4): 492–495.
- [30] 马康, 蒋孝雄, 赵敏, 等. 高效液相色谱法同时测定软饮料中 20 种食品添加剂 [J]. 分析化学, 2012, 40(11): 1661–1667.
- Ma K, Jiang XX, Zhao M, *et al.* Simultaneous determination of 20 food additives in drinks by high performance liquid chromatography coupled with photo-diode array detector [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(11): 1661–1667.
- [31] Yoshioka N, Ichihashi K. Determination of 40 synthetic food colors in drinks and candies by high-performance liquid chromatography using a short column with photodiode array detection [J]. Talanta, 2008, 74(5): 1408–1413.
- [32] 陈欣欣, 谢娅黎, 肖汉, 等. 超高效液相色谱快速检测葡萄酒中 5 种合成着色剂 [J]. 现代食品科技, 2009, 25(9): 1099–1100.
- Chen XX, Xie YL, Xiao H, *et al.* Simultaneous determination of synthetic colorants in wine by ultra performance liquid chromatography [J]. Mod Food Sci Technol, 2009, 25(9): 1099–1100.
- [33] Wasik A, McCourt J, Buchgraber M. Simultaneous determination of nine intense sweeteners in foodstuffs by high performance liquid chromatography and evaporative light scattering detection_development and single-laboratory validation [J]. J Chromatogr A, 2007, 1157: 187–196.
- [34] 吕国良. 高效液相色谱法测定白酒中甜蜜素 [J]. 酿酒科技, 2008, (3): 95–96.
- Lu GL. Determination of cyclamate content in liquor by high-performance liquid chromatography (HPLC) method [J]. Liquor-making Sci Technol, 2008, (3): 95–96.
- [35] Huang ZQ, Ma JY, Chen B. Determination of cyclamate in foods by high performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2006, 555(2): 233–237.
- [36] 胡贝贞, 宋伟华, 董文洪. 固相萃取-液相色谱/串联质谱法测定黄酒中的甜蜜素 [J]. 化学分析计量, 2012, 21(1): 55–57.
- Hu BZ, Song WH, Dong WH. Determination of Sodium Cyclamate in Rice Wine by Solid Phase Extraction-Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. Chem Anal Meterage, 2012, 21(1): 55–57.
- [37] 陈晓红, 赵永纲, 姚珊珊, 等. 超快速液相色谱-串联质谱法测定黄酒和葡萄酒中的 9 种防腐剂和甜味剂 [J]. 色谱, 2011, 29(12): 1147–1154.
- Chen XH, Zhao YS, Yao SS, *et al.* Simultaneous determination of nine preservatives and sweeteners in yellow wine and wine by ultrafast liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(12): 1147–1154.
- [38] Zygler A, Wasik A, Wasik AK, *et al.* Determination of nine high-intensity sweeteners in various foods by high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection [J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 400: 2159–2172.
- [39] Feng F, Zhao YS, Yong W, *et al.* Highly sensitive and accurate screening of 40 dyes in soft drinks by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2011, 879(20): 1813–1818.
- [40] 蔡燕燕, 于军波, 谭卫红, 等. 离子色谱技术的发展及其在食品添加剂检测中的应用 [J]. 分析仪器, 2013, (6): 1–5.
- Cai YY, Yu JB, Tan WH, *et al.* Ion chromatography technology development and application in food additives [J]. Anal Instrum, 2013, (6): 1–5.
- [41] 李静, 王雨, 梁立娜. 离子色谱法同时测定食品中 3 种甜味剂和 2 种防腐剂 [J]. 食品科学, 2011, 32(12): 239–242.
- Li J, Wang Y, Liang LN. Simultaneous determination of sweeteners and preservatives by ion chromatography method [J]. Food Sci, 2011, 32(12): 239–242.
- [42] 赵丹莹, 温雅, 郭蒙京, 等. 果汁中 5 种添加剂固相萃取离子色谱测定法 [J]. 职业与健康, 2013, 29(6): 699–704.
- Zhao DY, Wen Y, Guo MJ, *et al.* Determination of 5 food additives in fruit juice by ion chromatography with solid-phase extraction [J]. Occup and Health, 2013, 29(6): 699–704.
- [43] Chen QC, Wang J. Simultaneous determination of artificial sweeteners, preservatives, caffeine, theobromine and theophylline in food and pharm aceutical preparations by ion chromatography [J]. J Chromatogr A, 2001, 937: 57–64.
- [44] Zhu Y, Guo YY, Ye ML, *et al.* Separation and simultaneous determination of four artificial sweeteners in food and beverages by

- ion chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1085(1): 143–146.
- [45] 董亚蕾, 陈晓蛟, 胡敬, 等. 高效毛细管电泳在食品安全检测中的应用进展[J]. *色谱*, 2012, 30(11): 1117–1126.
- Dong YL, Chen XJ, Hu J, *et al.* Recent advances in the application of high performance capillary electrophoresis for food safety [J]. *Chin J Chromatogr*, 2012, 30(11): 1117–1126.
- [46] Frazier RA, Inns EL, Dossi N, *et al.* Development of a capillary electrophoresis method for the simultaneous analysis of artificial sweeteners, preservatives and colours in soft drinks [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 876: 213–220.
- [47] Boyce MC. Simultaneous determination of antioxidants, preservatives and sweeteners permitted as additives in food by mixed micellar electrokinetic chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 1999, 847: 369–375.
- [48] Prado MA, Boas LFV, Bronze MR, *et al.* Validation of methodology for simultaneous determination of synthetic dyes in alcoholic beverages by capillary electrophoresis [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1136(2): 231–236.
- [49] Urquiza MP, Beltran JL. Determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 898(2): 271–275.
- [50] Liu FJ, Ding GS, Tang AN. Simultaneous separation and determination of five organic acids in beverages and fruits by capillary electrophoresis using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as pseudostationary phase [J]. *Food Chem*, 2014, 145: 109–114.
- [51] Nikolelis YN, Wang Y, Kokot S. Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics [J]. *Talanta*, 2009, 78(2): 432–441.
- [52] Silva MLS, Garcia MBQ, Lima J, *et al.* Voltammetric determination of food colorants using a polyallylamine modified tubular electrode in a multicommutated flow system [J]. *Talanta*, 2007, 72(1): 282–288.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



李小佳, 硕士研究生, 主要研究方向为食品添加剂检测技术。

E-mail: lixiaojia_xsxz@aliyun.com



马康, 副研究员, 主要研究方向为食品添加剂计量标准研究。

E-mail: makang@nim.ac.cn