

# 无蔗糖冷冻饮品中蔗糖的测定

张宇, 张良政, 程国栋, 吴方舟, 李晓丹, 吴小慧\*, 金珠  
(蒙牛乳业(马鞍山)有限公司, 马鞍山 243000)

**摘要:** **目的** 建立一种测定无蔗糖冷冻饮品中的蔗糖含量的高效液相色谱蒸发光散射法。**方法** 无蔗糖冷冻饮品经乙腈提取其中蔗糖, 离心沉淀杂质后采用液相色谱-蒸发光散射法进行检测。**结果** 蔗糖质量浓度在0.1~0.5 g/L 范围内标准曲线的相关系数  $r^2 > 0.99$ , 在质量分数为0.2、0.4、1.0 g/100 g 三个加标水平下, 方法回收率为93.5%~99.5%, 相对标准偏差为1.8%~3.4%。**结论** 该方法简便、快速、实用、准确, 各项技术指标满足国内外法规的要求, 适用于无蔗糖冷冻饮品中蔗糖的检测。

**关键词:** 蔗糖; 冷冻饮品; 高效液相色谱蒸发光散射法

## Determination of sucrose in sucrose-free frozen drinks

ZHANG Yu, ZHANG Liang-Zheng, CHENG Guo-Dong,  
WU Fang-Zhou, LI Xiao-Dan, WU Xiao-Hui\*, JIN Zhu  
(Mengniu Dairy (Ma'anshan) Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a method for the determination of the sucrose in sucrose-free frozen drinks by ultra performance liquid chromatography evaporative light scattering detector(UPLC-ELSD). **Methods** The sucrose in sucrose-free frozen drinks samples was extracted with acetonitrile, centrifuged to precipitate impurities and then detected with UPLC-ELSD. **Results** The calibration curve for sucrose had a good linearity correlation in the concentration range of 0.1 g/L~0.5 g/L( $r^2 > 0.99$ ). The recoveries at level of 0.2, 0.4, and 1.0 g/100 g fortified samples were ranged from 93.5% to 99.5%, with relative standard deviation of 1.8 %~3.4 %. **Conclusion** The method is simple, rapid, and accurate, and its performance can meet the requirements of the domestic and international legislation. It is suitable for the detection of sucrose in sucrose-free frozen drinks.

**KEY WORDS:** sucrose; frozen drinks; ultra performance liquid chromatography evaporative light scattering detector

## 1 引言

近些年来, 由于人们不良饮食习惯造成蔗糖摄入量不合理而导致龋齿、肥胖等症状增多。随着人们对健康饮食的认识和重视程度不断提高, 食品中蔗糖含量越来越受到人们关注。GB 28050-2011《食品安全国家标准预包装食品营养标签通则》中规定:碳

水化合物(糖)在固体或液体食品中的总含量低于 0.5 g/100 g (100 mL)时, 可以在产品标签上标注“无或含糖”<sup>[1]</sup>。

目前蔗糖的检测方法主要有酸水解法<sup>[2]</sup>、光谱法<sup>[3,4]</sup>、气相色谱法<sup>[5,6]</sup>、离子色谱法<sup>[7,8]</sup>、液相色谱法<sup>[9-11]</sup>和液相色谱-串联质谱法<sup>[12-13]</sup>等。现阶段我国还没有专门制定检测无蔗糖冷冻饮品中蔗糖的方法,

\*通讯作者: 吴小慧, 检验工程师, 主要研究方向为乳及乳制品食品安全检测方法的开发与研究。E-mail: wuxiaohui@mengniu.cn

\*Corresponding author: WU Xiao-Hui, Inspection Engineer, Mengniu Dairy (Ma'anshan) Co., Ltd., Ma'anshan 243000, China. E-mail: wuxiaohui@mengniu.cn

相关食品加工企业大多采用 GB/T 5009.8-2008<sup>[2]</sup>或 GB/T 22221-2008<sup>[14]</sup>法检测无蔗糖冷冻饮品中的蔗糖。其中, 酸水解法相比于高效液相色谱法易受到加热时间、煮沸时间和滴定速度等因素影响, 测定的重复性较差。再者, GB/T 5009.8-2008<sup>[2]</sup>和 GB/T 22221-2008<sup>[14]</sup>国标方法中的高效液相色谱法均采用的是示差折光检测器, 对环境温度要求高, 灵敏度也不如蒸发光散射检测器。第三, GB/T 22221-2008<sup>[14]</sup>法中蔗糖的检出限为 0.4 %, 实际进行无蔗糖冷冻饮品样品检测时, 蔗糖添加量在 0.4 %~0.8 %, 回收率只有 80%左右, 回收率较低, 影响检测结果的准确性。因此, 寻求简便、快速、准确检测无蔗糖冷冻饮品中蔗糖的方法显得十分必要。

## 2 材料与方法

### 2.1 主要仪器

Acquity UPLC 超高效液相色谱仪:(配蒸发光散射检测器, 美国 Waters 公司); Neofuge 23R 高速离心机(上海力申科学仪器有限公司); 梅特勒电子天平(梅特勒·托利多公司); DT 系列加热型超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司); Milli-Q 超纯水器(美国 Millipore 公司)。

### 2.2 试剂与耗材

实验用水为 Milli-Q 超纯水; 乙腈(HPLC 级, Fisher 公司); 蔗糖标准品(纯度  $\geq 99\%$ , DR. Ehrenstorfer 公司); 0.22  $\mu\text{m}$  有机系滤器(美国 Waters 公司)。

蔗糖标准溶液(10 mg/mL): 准确称取 1.0000 g 蔗糖标准品于小烧杯中, 用一级水溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 乙腈, 用水定容, 摇匀。

### 2.3 样品处理与测定

#### 2.3.1 样品制备与保存

取均匀样品约 50 g 装入洁净容器作为试样, 密

封后在  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  下保存。

#### 2.3.2 样品提取

将冷冻饮品融化后, 称取 10 g(精确至 0.01 g) 试样于 50 mL 容量瓶中, 加入 15 mL 水, 混匀, 超声波提取 10 min, 恢复到室温后, 用乙腈定容至 50 mL, 混匀。8000 r/min 以上离心 10 min。取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜, 进行液相色谱分析。

### 2.4 色谱条件

色谱柱: CAPCELL PAK  $\text{NH}_2$  UG80 (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5  $\mu\text{m}$ ); 流动相: 乙腈和水(V:V=85:15); 流速: 1.0 mL/min; 进样体积: 10  $\mu\text{L}$ ; 柱温: 40  $^{\circ}\text{C}$ ; 漂移管温度: 80  $^{\circ}\text{C}$ ; 气体流量: 30 psi; 增益: 100。

## 3 结果与分析

### 3.1 标准曲线和线性范围

配制质量浓度为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/L 系列蔗糖标准工作液, 用高效液相色谱仪对标准工作液中蔗糖进行检测, 以峰面积  $Y$  对其质量浓度  $X(\text{g/L})$  采用 log-log 定量方式得到蔗糖标准曲线, 其线性回归方程为  $Y=1.15X+4.57$ , 相关系数  $r^2=0.997>0.99$ , 其线性响应范围完全满足测定的要求, 证明该方法定量测定的可靠性。

### 3.2 回收率和精密度实验

取不含蔗糖的无蔗糖冰淇淋作为空白样品, 向空白样品中添加蔗糖标准品得到加标样品, 蔗糖添加质量分数分别为 0.2 g/100 g, 0.4 g/100 g 和 1.0 g/100 g。对上述不同添加浓度的加标样品重复检测 6 次, 计 6 次检测结果的相对标准偏差(RSD)。实验回收率和重复性偏差数据如表 1 所示。

从表 1 数据可以看出, 3 个添加质量分数蔗糖加标样品的回收率在 93.5 %~99.5 %之间, 相对标准偏差不超过 3.4 %, 实验结果令人满意。蔗糖标准溶液, 样品空白和加标样品色谱图如图 1~3 所示。

表 1 回收率和精密度检测结果( $n=6$ )  
Table 1 Spiked recovery and precise of determination of sucrose( $n=6$ )

目标化合物	添加质量分数/(g/100 g)	平均检测结果/ (g/100 g)	回收率/%	RSD/%
蔗糖	0.2	0.199	99.5	2.6
	0.4	0.374	93.5	3.4
	1.0	0.966	96.6	1.8

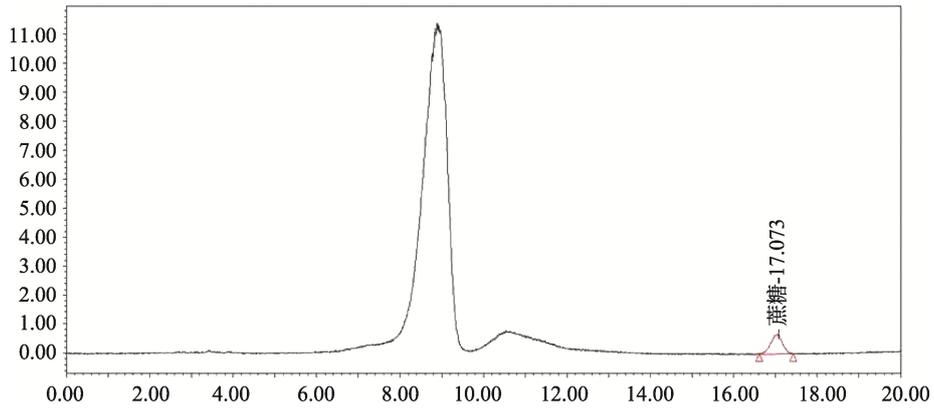


图 1 0.2 mg/mL 蔗糖标准工作液色谱图  
Fig. 1 Chromatogram of 0.2 mg/mL sucrose standard working solution

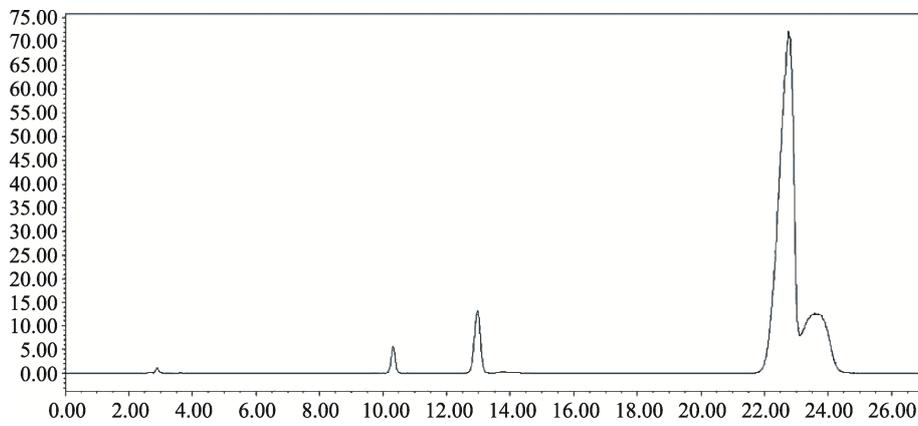


图 2 空白样品色谱图  
Fig. 2 Chromatogram of blank sample

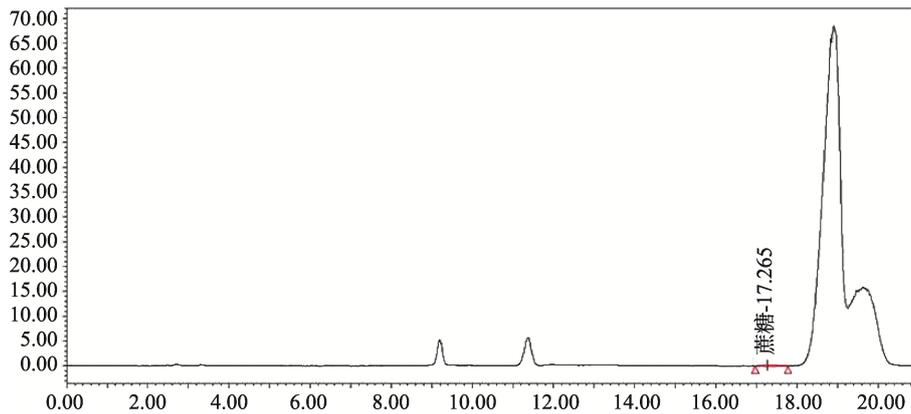


图 3 空白样品添加蔗糖色谱图  
Fig. 3 Chromatogram of blank sample spiked sucrose

### 3.3 准确度

GB/T 27404-2008<sup>[15]</sup>中关于测定准确度的方法为

“重复分析标准物质(实际标样)或水平测试样品,测定含量(经回收率校正后)平均值与真值的偏差。”日

常检测工作中寻找真值样品较为困难, 实验采用经 GB/T 22221-2008<sup>[14]</sup>检测, 蔗糖检测值为 0 的无糖冷冻饮品样品做为空白样品, 然后向其添加标准品制成加标样, 将加标样默认为质控样, 加标样品的理论值约定为真值, 以此来考察实验的准确度。

分别制备质量分数为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、1.0 g/100 g 7 个不同含量的蔗糖加标样品进行准确度分析, 同时进行回收率的检测。每个浓度样品平行检测 6 次, 计算平均值, 经回收率校准过后得到测定值。具体实验数据如表 2 所示。

表 2 测定值与真值的偏差( $n=6$ )  
Table 2 Deviation of the measured value and the true value ( $n=6$ )

名称	真值/(g/100 g)	测定值/(g/100 g)	测定值与真值的偏差/%
冷冻饮品	0.2	0.199	0.5
	0.3	0.283	5.8
	0.4	0.374	6.7
	0.5	0.465	7.3
	0.6	0.544	9.8
	0.7	0.636	9.6
	1.0	0.978	2.2

从表 2 数据可以看出, 添加蔗糖质量分数在 0.2 g/100 g~1.0 g/100 g 范围内, 测定值与真值的偏差范围在 0.5%~9.6%之间, 符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范食品理化检测》<sup>[15]</sup>附录 F.5 中要求真值含量在 1000~10000 mg/kg 指导范围内, 其测定值与真值的偏差应<10%的要求, 说明此方法的准确度能够满足检测需求。

### 3.4 稳定性

实验考察了样品放置时间对测试结果的影响, 将制备好的样品在 12 h 内每隔 2 h 进行测试一次, 并将不同时段的测试结果进行比较, 发现不同时期的测试结果无显著差异。但在检测过程中也发现, 当检测样品过程中出现标准品和样品的保留时间发生偏移时, 需要重新检测标样来进行定量, 否则会导致定量结果不准确, 产生这种现象的原因可能是由于蒸发光散射检测器性质不稳定造成的。

### 3.5 检出限

检出限(limit of detection)为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出, 即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。检出限除了与分析中所用试剂和水的空白有关外, 还与仪器的稳定性及噪声水平有关。GB/T 5009.1-2003《食品卫生检验方法理化部分总则》<sup>[16]</sup>附录 A 检验方法中技术参数和数据处理中对检出限的表述为:“把 3 倍空白值的标准偏差(测定次数  $n \geq 20$ )相对应的质量或浓度称为检出限”。

设色谱仪最低响应值为  $S=3N$ ( $N$  为仪器噪音水平), 检出限计算公式为  $LOD=S/b$ , 其中  $b$  为标准曲线回归方程中的斜率,  $S$  为仪器噪音的 3 倍, 即仪器能辨认的最小的物质信号。计算得出理论方法检出限为 0.0183 g/100 g。检测过程中受到前处理操作等因素的影响, 方法的定量限与理论上的定量限是有所差异的, 定量限一般是在获得满意的回收率和标准偏差条件下可以检测到的样品溶液中目标化合物的最低浓度。实际检测过程中添加蔗糖质量分数为 0.2 g/100 g 时, 回收率和精密度均取得较为满意结果, 因此将 0.2 g/100 g 作为方法的定量限。

## 4 结 论

利用此方法对某品牌不同批次的无蔗糖冷冻饮品样品进行检测, 蔗糖的检测结果均小于 0.5 g/100 g。该方法样品预处理简单, 分离度高, 分析时间短, 明显提高了检测效率, 且其准确性和重复性良好, 是测定无蔗糖冷冻饮品中蔗糖含量的理想方法。

### 参考文献

- [1] GB 28050-2011 食品安全国家标准预包装食品营养标签通则[S].  
GB 28050-2011 National food safety standards-Standard of pre-packaged food nutrition labels [S].
- [2] GB/T 5009.8-2008 食品中蔗糖的测定[S].  
GB/T 5009.8-2008 Determination of saccharose in foods [S].
- [3] 王松柏, 成文萍, 双少敏. 模式滤光法测定蔗糖[J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1403-1406.  
Wang SB, Cheng SP, Shuang SM. Detection of sucrose by mode-filtered light method [J]. Chin J Spectrum Lab, 2013, 30(3): 1403-1406.
- [4] 杜晓旭, 叶慧琴, 张东, 等. 紫外分光光度法测定调制乳中蔗

- 糖方法研究[J]. 食品工业, 2014, 35(10): 273-275.
- Du XH, Ye HQ, Zhang D, *et al.* Ultraviolet spectrophotometric method determination of cane sugar in dairy method research [J]. Food Ind, 2014, 35(10): 273-275.
- [5] 张峻松, 宣晓泉, 唐纲岭, 等. 毛细管气相色谱法测定烟草中葡萄糖、果糖、蔗糖的含量[J]. 中国烟草学报, 2007, 13(2): 17-20.
- Zhang JS, Xuan XQ SP, Tang GL, *et al.* Analysis of glucose, fructose and sucrose in tobacco by capillary gas chromatography [J]. Acta Tab Sin, 2007, 13(2): 17-20.
- [6] 周欣, 王庆彪, 刘锡钧, 等. 气相色谱法检测葡萄糖、麦芽糖、果糖和蔗糖[J]. 海峡药学, 2001, 13(4): 48-49.
- Zhou X, Wang QB, Liu XJ, *et al.* Detection of glucose, maltose, fructose and sucrose by gas chromatography [J]. Strait Pharm J, 2001, 13(4): 48-49.
- [7] 赵丹霞, 王力清, 黄秋研, 等. 国内市售婴幼儿配方乳粉中葡萄糖、果糖、乳糖及蔗糖含量的检测与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(3): 942-946.
- Zhao DX, Wang LQ, Huang QY, *et al.* Analysis of glucose, fructose, lactose and sucrose content in domestic infant formula milk powder [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(3): 942-946.
- [8] 熊建飞, 周光明, 许丽, 等. 离子色谱法测定奶粉中的葡萄糖、蔗糖和乳糖[J]. 食品科学, 2012, 33(8): 176-179.
- Xiong JF, Zhou GM, Xu L, *et al.* Determination of glucose, sucrose and lactose in milk powder by ion chromatography [J]. Food Sci, 2012, 33(8): 176-179.
- [9] 尚姝, 冯有龙. 高效液相色谱蒸发光散射检测器测定保健食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖和木糖[J]. 西北药学杂志, 2014, 29(1): 27-31.
- Shang S, Feng YL. Analysis of fructose, glucose, sucrose, maltose, lactose and xylose in function foods by HPLC with an evaporative light scattering detector [J]. Northwest Pharm J, 2014, 29(1): 27-31.
- [10] 林月绪, 张华, 陈如凯. HPLC-RID 测定甘蔗茎节蔗糖、葡萄糖和果糖含量[J]. 福建农林大学学报(自然科学版), 2015, 44(3): 232-235.
- Lin YX, Zhang H, Chen RK. HPLC-RID determination of sucrose, glucose and fructose in sugarcane internodes [J]. Fujian Agric For Univ (Nat Sci Ed), 2015, 44(3): 232-235.
- [11] 张书芬, 史萍萍, 王全林, 等. 液相色谱示差折光法测定蜂蜜中的果糖、葡萄糖、蔗糖和麦芽糖[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 280-283.
- Zhang SF, Shi PP, Wang QL, *et al.* Determination of fructose, glucose, sucrose and maltose in honey by liquid chromatography refractive index detector [J]. Food Sci, 2008, 29(6): 280-283.
- [12] 王川丕, 诸力, 刘新, 等. 超高效液相色谱-质谱联用技术测定茶叶中 8 种单、寡糖的含量[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 164-169.
- Wang CP, Zhu L, Liu X, *et al.* Determination of eight saccharides in teas by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Sci, 2014, 35(20): 164-169.
- [13] 王浩, 刘艳琴, 杨红梅, 等. 液相色谱-质谱联用技术测定无糖食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖和乳糖[J]. 分析化学, 2010, 38(6): 873-876.
- Wang H, Liu YQ, Yang HM, *et al.* Determination of glucose, fructose, sucrose, maltose and lactose in sugar-free products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2010, 38(6): 873-876.
- [14] GB/T 22221-2008 食品中葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定高效液相色谱法[S].
- GB/T 22221-2008 Determination of fructose, glucose, sucrose, maltose, lactose in foods -high-performance liquid chromatography [S].
- [15] GB/T 27404-2008 实验室质量控制规范食品理化检测[S].
- GB/T 22221-2008 Criterion on quality control of laboratories-chemical testing of food [S].
- [16] GB/T 5009.1-2003 食品卫生检验方法理化部分总则[S].
- GB/T 5009.1-2003 Methods of food hygienic analysis-Physical and chemical section-General principles [S].

(责任编辑: 白洪健)

## 作者简介



张宇, 主要研究方向为乳及乳制品食品安全检测。

E-mail: 574427352@qq.com



吴小慧, 检验工程师, 主要研究方向为乳及乳制品食品安全检测方法的开发与研究。

E-mail: wuxiaohui1@mengniu.cn