食品中甜蜜素的应用及检测方法的比较

张子臣[1*], 朱爱国[2], 徐 薇[1], 刘建洋[1]

(1. 山东标准检测技术有限公司, 济南 250100; 2. 山东省农业科学院实验基地服务中心, 济南 250100)

摘 要: 近年来食品中甜蜜素的添加情况, 成为食品安全检测的重点。我国已经明确规定了甜蜜素的使用范围和最大使用量, 但超范围、超限量的使用情况却屡见不鲜。甜蜜素的分析方法包括样品前处理方法和甜蜜素的检测方法。根据不同的食品种类, 需要选择合适的样品前处理方法, 具体方法包括: 透析法、除油脂蛋白沉淀法、挥发法、超声离心法和固相萃取法。甜蜜素的检测方法包括: 常规理化法、色谱法、质谱法。本文从甜蜜素在国内食品行业的应用现状、样品前处理技术、检测方法及不确定度等方面进行综述, 旨在找到最合适且快速准确的测定甜蜜素的方法, 为食品安全监督检测提供参考。

关键词: 甜蜜素; 不确定度; 前处理; 检测方法

Application of sodium cyclamate in food and comparison of its detection methods

ZHANG Zi-Chen[1*], ZHU Ai-Guo[2], XU Wei[1], LIU Jian-Yang[1]

(1. *Shandong Standard Testing Technology Co., Ltd.*, *Ji'nan* 250100, *China*;
2. *Shandong Academy of Agricultural Sciences Experimental Base Service Center*, *Ji'nan* 250100, *China*)

ABSTRACT: In recent years, the addition of sodium cyclamate has become the focus of food safety testing. China has clearly stipulated the use range and maximum usage of sodium cyclamate, but the use of excessive range and limit is common. The analysis methods of sodium cyclamate include sample pretreatment method and sodium cyclamate detection method. According to the different kinds of food, it is necessary to choose the suitable sample pretreatment method, including dialysis method, degreasing protein precipitation method, volatilization method, ultrasound centrifugation and solid phase extraction. Detection methods of sodium cyclamate include conventional physical and chemical methods, chromatography, mass spectrometry. This paper reviewed the application status of sodium cyclamate in the domestic food industry, sample pretreatment technology, the detection methods, uncertainty and so on, in order to find the most suitable and rapid and accurate method for determination of sodium cyclamate, and provide a reference for food safety supervision and detection.

KEY WORDS: sodium cyclamate; uncertainty; pre-treatment; detection methods

1 引 言

甜蜜素在 1937 年被伊利诺伊大学的学生麦克尔·斯维达(Michael Sveda)发现, 它属于非营养型合成甜味剂, 其甜度为蔗糖的 30~80 倍[1], 而甜蜜素价格仅为蔗糖的三分之一, 而且它不像糖精那样用量稍多时有苦味, 成为了蔗糖理想的代替品。

1969 年美国国家科学院研究委员会收到有关甜蜜素:

*通讯作者: 张子臣, 硕士, 中级工程师, 主要研究方向为兽药残留分析、食品安全研究。E-mail: sst_zzc@163.com

***Corresponding author:** ZHANG Zi-Chen, Master, Engineer, Shandong Standard Testing Technology Co., Ltd., Ji'nan 250100, China. E-mail: sst_zzc@163.com

糖精 10:1 混合物可致膀胱癌的动物实验证据[2]，不久后，美国食品与药物管理局即发出了全面禁止使用的命令。英、日、加拿大等国随后也禁用。虽然随后又有很多学者做了大量实验，证明甜蜜素无致癌的危险性。但包括美国、日本等国在内的 40 多个国家仍规定禁止使用甜蜜素作为食品甜味剂。另有包括中国、欧盟等 80 多个国家均允许在食品中添加甜蜜素[3]，但是也有明确的限量。

最新研究表明甜蜜素对成骨细胞的增殖和分化有明显的抑制作用[4]，经常食用甜蜜素含量超标的饮料或其他食品，就会因摄入过量对人体的肝脏和神经系统造成危害，特别是对代谢排毒能力较弱的老人、孕妇、小孩危害更明显[5,6]。本文从甜蜜素在国内食品行业的应用现状、样品前处理技术、检测方法及不确定度等方面进行综述，旨在找到最合适且快速准确的测定甜蜜素的方法，为食品安全监督检测提供参考。

2 甜蜜素在国内食品行业的应用现状

GB 2760-2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》[7]明确规定，甜蜜素在我国的使用范围和最大使用量参考表 1。

表 1 甜蜜素使用范围和最大使用量

Table 1 Scope of use and maximum dosage of sodium cyclamate

食品名称	最大使用量/(g/kg)
水果罐头、配制酒、饼干、腐乳类、果冻、复合调味品、冷冻饮品、饮料等	0.65
果酱、蜜饯、酱菜、熟制豆类	1.0
脱壳熟制坚果与籽类	1.2
糕点、面包	1.6
带壳熟制坚果与籽类	6.0
凉果类、话化类、果糕类等	8.0

2017 年卫计委第 8 号公告[8]，允许甜蜜素在调味面制品(俗称辣条)中使用，再次扩大了甜蜜素的使用范围。

2.1 膳食中甜蜜素的使用情况

2016 年曹佩等[9]在我国居民膳食中甜蜜素暴露的理论风险评估中提到，我国居民全人群每日通过各类食品摄入甜蜜素的平均水平低于欧盟食品科学委员会(SCF)制订的 ADI(7.00 mg/kg BW)，各年龄组人群摄入甜蜜素的平均摄入量也均未超过 ADI 值，但是 2~3 岁、4~9 岁、10~17 岁人群中的高暴露人群(P97.5)其甜蜜素的摄入量分别超过甜蜜素 ADI 的 146.32%、86.78%、9.19%；对我国居民膳食中甜蜜素暴露的贡献率较高的是糕点、带壳熟制坚果与籽类。吴思佳等[10]2018 年对成都市中小学生膳食甜蜜素暴露现状评估研究也印证了曹佩的发现，中小学生处于高暴露人群，存在一定的健康风险。建议中小学生食用零食的时候，尽量少食用甜蜜素暴露贡献率高的食品类别如熟制坚果与籽类、蜜饯果糕、调味面制品。对果冻、饮料、冷冻饮品、面包糕点也应控制食用量，特别应注意不要用喝饮料代替喝水，不要把面包糕点当主食食用。

2.2 违规添加甜蜜素的现状

在我国虽然已经明确规定了甜蜜素的使用范围和最大使用量，但超范围、超限量的使用情况却屡见不鲜。2015 年 6 月 14 日腾讯大燕网报道：“石家庄黑作坊在馒头里非法添加甜蜜素”。更早之前的 2014 年人民网报道：“深圳市龙岗区法院近日一审宣判一起生产、销售不符合安全标准的食品案，在馒头中添加甜蜜素的黑心面馆老板李某被判处 8 个月有期徒刑[11]。对 2015 年邯郸市儿童市售含乳饮料中甜味剂的使用情况调查：甜味剂检出率为 118.5%，超标率为 16.7%；甜味剂叠加使用的检出率为 22.2%，超标率为 16.7%，结果显示邯郸市市售儿童含乳饮料中甜味剂使用较广，而且超量使用、叠加使用情况令人担忧[12]。

税丕容等[13]2017 年对市场上流通的白酒进行随机抽样检验，了解白酒的质量安全现状。共抽样 509 批次，主要检验有甜蜜素，抽取的 509 份白酒样品中，共有 27 批次不合格，其中甜蜜素共有 12 批次不合格。2017 年陕西省 8 类市售食品中甜味剂的检测结果与分析中发现，餐饮食品的甜蜜素最大检出值是国标限量的 4.6 倍，市售的 8 类食品中添加山梨酸和甜蜜素现象普遍[14]。

2018 年 6 月，《消费者报道》整理了全国和省级食品药品监督管理局公布的自 2014 年初至 2018 年 6 月近 4 年食醋的质量抽检情况。抽检结果显示，食醋共抽检 9617 批次，合格率为 97.2%。不合格原因主要为总酸过低、违规使用甜蜜素等[15]。

2.3 进出口食品中甜蜜素的现状

我国相关食品的出口受阻主要问题是甜蜜素超标造成的。自 2003 年 1 月起，日本对我输日的各类食品实行甜蜜素命令检查，要求抽检的各类食品不得含有甜蜜素。为此，国家质检总局特发紧急通知，禁止在生产输日的相关产品中添加甜蜜素[3]。尽管如此，我输日产品仍多次被检出甜蜜素。2009 年天津进出口检验部门曝出一批出口日本果冻含甜蜜素事，产品被退回或就地销毁，给企业带来较大损失。2016 年 7 月温州出入境检验检疫局查出一批进口西班牙葡萄酒违禁添加甜蜜素，同样被拒国门之外[16]。

3 样品前处理技术

甜蜜素本身极易溶于水，可根据检测仪器的不同，选择不同的前处理条件。目前前处理方法主要有：透析法、除油脂蛋白沉淀法、挥发法、超声离心法和固相萃取法[17]。

3.1　透析法

对于一些液体水性样品先稀释再通过渗析模块的渗析池渗析进样检测。该方法操作简单, 经济环保, 无需其他化学试剂和衍生化反应, 唯一的仪器要求需要有在线渗析模块[18]。对于基质复杂的样品, 置于玻璃纸透析袋中, 加入一定浓度的氢氧化钠溶液, 混匀, 扎紧透析纸袋口, 放入事先装有同样浓度的氢氧化钠溶液的烧杯中透析过夜。透析液经水性滤膜、RP 小柱、Ag/H 小柱收集待用。该方法应用广泛, 经济环保, 也不需要衍生化, 缺点是透析时间较长, RP 小柱、Ag/H 小柱的成本高[19]。

3.2　除油脂蛋白沉淀法

对于含油脂食品先经石油醚提取除去油脂, 再用水提取样品中的环己基氨基磺酸钠, 经亚铁氰化钾和硫酸锌溶液沉淀[20], 该方法与 GB/T 5009.97-2003[21]第一法相比较, 将样品先进行除油脂沉淀蛋白后进行衍生化反应, 避免了乳化现象的出现。对此 GB/T 5009.97-2016[22]更新后的国标采用了该方法。对于一些水产品类高蛋白高脂肪的样品, 可以通过正己烷液 – 液萃取和冷冻方式去除提取液中的油类物质和水溶性蛋白, 确保了分析结果的稳定性和准确性[23]。

3.3　挥发法

挥发法可分为氮吹法和水浴法。对于研究深入的酒类样品, 将其通过氮气加热吹干后复溶于乙酸水中进样分析[24], 或者 GB/T 5009.97-2016 第三法提到的经过水浴加热蒸干乙醇后分析[22], 再或者 2 种方法相结合水浴中氮吹使样品中乙醇挥发干后分析[25]。该方法操作简单, 经济环保, 主要需要设备氮吹仪和水浴锅, 相比于氮吹仪, 水浴锅可能更易操作和获取, 但方法适用范围较窄, 只适用于含酒精类的液体样品, 但是对于酒类样品可以不经过衍生化, 避免因衍生化造成假阳性, 也不失为目前测定酒类最好的前处理选择。

3.4　超声离心法

大部分固体样品通过浸泡超声于蒸馏水中一定时间, 然后取浸泡液离心过膜后直接上机[26,27]。该前处理方法虽然简单成本低, 但对于复杂基质的样品, 提取液只经过离心过膜, 很多水溶性的成分并不能去除, 上机后基质干扰性大, 也会引起色谱柱检测的压力。

3.5　固相萃取法

固相萃取法是针对一些含有痕量甜蜜素的样品, 因超出了仪器检出的能力, 需要对样品中的甜蜜素进行富集。Gan 等[28]选择了 10 种不同的 SPE 柱, 发现只有 Poly-Sery PWAX 能够使污水中甜蜜素回收率达到 77%~99%。该方法适合甜蜜素含量较低的样品, 且常规方法处理后基本不能检出的样品, 不仅可以富集样品中的甜蜜素, 而且能够将提取液净化干净, 降低基质干扰。

4　检测方法及不确定度

4.1　常规理化法

4.1.1　薄层层析法

薄层层析法首先要制作薄层层析板, 然后将提取的样品点在层析板上, 通过与显色剂相互作用, 含有甜蜜素的样品显色呈现颜色斑点[29], 该方法不需要任何仪器支持, 检测成本低, 缺点是不能准确定量[30]。

4.1.2　原子吸收分光光度法

分光光度法利用甜蜜素与某种试剂反应后, 产生有色化合物, 在一定波长下此物质的吸光度与其浓度遵从朗伯比尔定律, 以此进行定量分析。因所用仪器设备简单, 操作工作简便。吕孝丽[31]利用甜蜜素与高锰酸钾产生氧化还原反应, 测定剩余的高锰酸钾的原理, 成功的将原子吸收分光光度法应用于橘汁、冰淇淋、雪糕中甜蜜素的测定, 回收率在 101%~114%。该方法不需要大型仪器, 且操作简单成本低, 缺点是在提取液中如果存在其他的和甜蜜素一样有还原性的物质或样品本身颜色对结果有干扰的则无法准确定量。

4.1.3　紫外分光光度法

利用甜蜜素在紫外分光光度计下有吸收波长, 经乙醚提取后直接测定含量[32]。对于白酒类样品, 因样品本身含有一些环己醇及环己基等类似物质, 直接衍生化, 就会产生本底值的问题, 为了避免该现象, 可以采用乙醚将甜蜜素从酸化后样品中提取出来, 挥去乙醚, 再进一步衍生化生成的硫酸根含量间接测定甜蜜素[33], 该方法最低检出限 0.02 g/kg, 回收率在 86.7%~105%。不存在本底问题的样品可以在酸性介质下, 与亚硝酸盐反应, 反应完全后加入碘化钾进行显示, 通过紫外分光光度计间接测定甜蜜素的含量[34,35], 该方法的检出限(3*S*/*N*)为 0.3 mg/L。用此方法测定果冻中甜蜜素含量,加标回收率为 102.6%~103.3%。相比于原子吸收分光光度法, 该方法的前处理方法复杂, 但可以根据不同的样品准确定量。

4.1.4　浊度法

甜蜜素经在酸性环境中与氯化钡和亚硝酸钠反应, 生成乳白色沉淀环已基氨基硫酸钡, 成为甜蜜素特征性反应, 这种沉淀在溶液中沉降缓慢且摇晃后立刻呈混浊状态, 溶液稳定性较好而且溶液中甜蜜素含量和混浊度成正比[36], 该方法的线性范围 0~0.85 g/L。因方法操作简便、灵敏度高, 所用设备简单[37], 且浊度仪本身携带方便, 也成为甜蜜素快检方法之一。

4.2　色谱法

4.2.1　离子色谱法

利用甜蜜素具有较大水溶性、在水中易电离的特性,

通过常用的氢氧化钾溶液或者碳酸氢钠-碳酸钠溶液作为淋洗液，经阴离子交换色谱柱分离后通过抑制电导检测器-离子色谱仪直接测定甜蜜素，当甜蜜素含量在 5~200 μg/mL 范围内，方法的线性关系良好(相关系数为 0.9999)，加标回收率为 95.54%~99.24%，检出限为 0.087 μg/mL。该方法简便、稳定性好，且不需对样品进行复杂的预处理，可实现对食品添加剂中甜蜜素的便捷、快速、准确测定[38-40]，缺点该方法的成本高。

4.2.2 气相色谱法

又分为柱前衍生-气相色谱法和顶空气相色谱法 2 种方式。

提取液在硫酸介质中环己基氨基环酸钠和亚硝酸反应，生成环己醇亚硝酸酯和环己醇，选择 HP-5 毛细管柱作为色谱柱，采用 FID 氢火焰离子化检测器检测[41]，在最佳色谱条件下，甜蜜素含量在 0.25~4.00 mg 有良好的线性关系(r=0.998)，加标回收率为 87.0%，适用于糕点等含油脂的食品。该方法需要进行衍生化，亚硝酸盐的浓度和硫酸浓度及反应的温度都与生成环己醇亚硝酸酯和环己醇的量有关，同时该方法还出现乳化现象，通过离心后乳化现象改善。生成的环己醇亚硝酸酯和环己醇一度成为研究的热点，提取后的液体在进样之也要尽量保持在低温冷藏的环境[42]。顶空进样的前处理，是在顶空瓶中直接加入水、样品、硫酸、亚硝酸盐后在顶空进样器中通过衍生化后形成的低浓度蒸汽直接进样分析。该方法的定量检出限为 0.045 mg/kg，加标回收率为 94.4%~109.1%，比柱前衍生-气相色谱法的检出限低，且回收率更高。该方法不需要冰浴和正己烷提取，同时避免因样品中存在各类复杂基质而造成乳化现象，并且可以减少由于水、溶剂、高沸点或非挥发性物质的存在而引起色谱柱检测的压力[43-45]。

4.2.3 液相色谱法

食品中的环己基氨基磺酸钠用水提取后，在强酸性溶液中与次氯酸钠反应，生成 N,N-二氯环己胺，用正庚烷萃取后分析[46,47]。林佳凤等[46]在膨化食品中添加了 0.1、0.2、0.4 mg/g 3 个水平的甜蜜素，回收率在 95.4%~118.8%之间，RSD%在 0.96%~4.2%之间。该方法适用于除白酒以外的大部分样品，相比与气相色谱下衍生化，只有一个衍生物，衍生更好控制，结果准确度高，重现性好[48]，缺点该方法同样进行衍生化，不经济环保。

4.3 质谱法

4.3.1 气相色谱-串联质谱法

气相色谱质谱联用技术是近几年发展起来的一种可以快速检测分析方法，在该方法样品处理简单，定性准确，精密度高，适用于食品中甜蜜素的定性定量分析测定[49-51]，缺点该方法衍生条件还是要在低温环境，且要尽快进样以保证结果的准确性。

4.3.2 液相色谱-串联质谱法

因液相色谱-串联质谱法不需要衍生化，且能同时测定包括甜蜜素在内的多种食品添加剂，成为多组分分离鉴定新选择[52-54]。相比于液相色谱法，液质法利用高效液相色谱的强分离能力和质谱准确定性、高选择性和高灵敏度的特点，同时可以降低基质干扰，检测限更低，成为甜蜜素检测及假阳性的判别更好的选择[55]。

4.3.3 离子色谱-串联质谱法

采用固相萃取柱对酸化水样进行在线富集，再利用离子色谱分离原理进行分离，最后统一采用多反应监测负离子模式对多种人工甜味剂进行采集和检测。该方法简便、干扰少、检出限低，可以检测样品中微量或者痕量甜蜜素[56]。

4.3.4 液相色谱/四极杆-飞行时间质谱法

飞行时间质谱是一种高分辨质谱，是未来快速测定多种组分最为有效的方法。朱万燕等[57]通过超高效液相色谱/四极杆-飞行时间质谱筛查饮料中 35 种添加剂，相比于液质法只能测定几种添加剂，该方法可以快速筛查多种添加剂包括甜蜜素，为食品安全检测提供省时便捷的方法的同时准确定性定量，也为应对突发状况提供保障。

4.4 检测方法的不确定度

许彩霞等[58]利用液相色谱法测定食品中环己烷氨基磺酸钠，分析该测定方法不确定主要是样品处理操作过程和仪器的校准对测量不确定度的影响较大。张宏宏等[59]依据 GB 5009.97-2016 气相色谱法对果糕中甜蜜素含量进行测定，分析影响测量结果的不确定度来源,其中测量重复性及工作曲线引入的不确定度较大，陈妍等[60]也在液相色谱-质谱法测定中验证出同样的结果。最大限度的避免这些不确定度的影响，应定期进行仪器设备的检定以及期间核查，提高仪器使用人员的操作技术水平，同时严格按照操作规范进行，增加标准曲线各点的测定次数以减少随机效应引入的不确定度，从而提高测定结果的可靠性[59]。

5 小 结

酒中甜蜜素的研究报道最多，研究的方向主要有假阳性问题，衍生化产物的确证，酒中甜蜜素本底主要来源，国标中甜蜜素的检出限等。

浊度法因测定原理简单，测定物质较稳定，仪器携带方便，成为快检主要考虑的方法。离子色谱法不需要进行衍生化，但是对仪器和前处理时间有要求。气相色谱、液相色谱都需要衍生化，在衍生条件上就要深入研究，虽然可以节省时间，但衍生化需要加入多种试剂，不经济环保，同时要掌握加入试剂的浓度还有衍生化的温度，同时衍生化后出现的乳化现象也要继续去除，这些都是衍生化的缺点。分光光度法因检出灵敏度不高，且受到基质影响较大的缺点，逐渐被灵敏更高，前处理方法简单，

更加确证的气质、液质代替。而前处理方法的比较中发现，可根据不同的样品，选择合适的前处理方法，或者几种方法相结合，加入除油剂、沉淀剂或者加速提取过程运用超声离心等技术。

新的检测技术的不断出现，为甜蜜素的检测提供了更多的可能，也为食品安全监督提供了更多的保障。

参考文献

[1] 闫福安. 国内外合成甜味剂的发展现状及趋势[J]. 现代食品科技, 2003, 19(1): 46–47.
Yan FA. The recent situation and developing tendency of sweeteners in China and abroad [J]. Food Sci Technol, 2003, 19(1): 46–47.

[2] Taylor JD, Richards RK, Wiegand RG. Toxicological studies with sodium cyclamate and saccharin [J]. Food Cosmet Toxicol, 1968, 6(3): 313–327.

[3] 李宁. 国内外甜蜜素限量标准及使用现状分析[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19(5): 455–457.
Li N. Analysis on use of sodium cyclamate and its maximum levels in food in internal and external countries [J]. Chin J Food Hyg, 2007, 19(5): 455–457.

[4] Chen ZH, Chen GY, Zhou K. Toxicity of food sweetener-sodium cyclamate on osteoblasts cells [J]. Biochem Biophys Res Commun, 2018, 508(2): 507–511.

[5] 曹慧, 孙喜凤. 甜蜜素在食品中的应用及检测[J]. 现代食品, 2018, (9): 30–32.
Cao H, Sun XF. The application and detection of sodium cyclamate in food [J]. Mod Food, 2018, (9): 30–32.

[6] 牛丽丹. 食品中食品添加剂甜蜜素的使用情况及监管建议[J]. 山东化工, 2018, 47(20): 100–101.
Niu LD. Application and regulatory suggestions of food additive sodium cyclamate [J]. Shandong Chem Ind, 2018, 47(20): 100–101.

[7] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard-Uses of food additives [S].

[8] 国家卫生计生委关于爱德万甜等 6 种食品添加剂新品种、环己基氨基磺酸钠(又名甜蜜素)等 6 种食品添加剂扩大用量和使用范围的公告(2017 年第 8 号)[EB/OL]. [2017-10-30]. http://www.nhfpc.gov.cn/sps/s7890/201710/c4cc46 c01005445f88ad169c8e820aee.shtml
National Health and Family Planning Commission. Announcement on the expansion of the use and scope of six food additives, including new varieties of food additives such as advantest, sodium cyclamate (cyclamate) (No.8 of 2017) [EB/OL]. [2017-10-30]. http: //www.nhfpc.gov.cn/sps/s7890/201710/c4cc46c01005445f88ad169c8e820aee.shtml

[9] 曹佩, 马宁, 梁江, 等. 我国居民膳食中甜蜜素暴露的理论风险评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(1): 111–114.
Cao P, Ma N, Liang J, *et al*. Theoretical risk assessment for dietary exposure to sodium cyclamate in Chinese population [J]. Chin J Food Hyg, 2016, 28(1): 111–114.

[10] 吴思佳, 钟红霞, 徐跃成, 等. 成都市中小学生膳食甜蜜素暴露现状评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(16): 4263–4268.
Wu SJ, Zhong HX, Xu YC, *et al*. Assessment of dietary cyclamate exposure status of primary and middle school students in Chengdu [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(16): 4263–4268.

[11] 徐宏伟. 馒头与甜蜜素的那点事儿[J]. 食品安全导刊, 2016, (4): 60–61.
Xu HW. Steamed buns and sodium cyclamate that something [J]. Chin Food Saf Magaz, 2016, (4): 60–61.

[12] 郝宁, 高刚, 高海红, 等. 2015 年河北省邯郸市市售儿童含乳饮料中防腐剂、甜味剂调查结果分析[J]. 医学动物防制, 2018, (1): 52–54.
Hao N, Gao G, Gao HH, *et al*. Analysis of preservatives and sweeteners in children's milk drinks in Hebei Handan city in 2015 [J]. J Med Pest Control, 2018, (1): 52–54

[13] 税丕容, 吕谦, 徐林强, 等. 白酒质量安全现状的调查研究[J]. 食品安全导刊, 2017, (27): 84–85.
Shui PR, Lu Q, Xu LQ, *et al*. Investigation and study on quality and safety of liquor [J]. Chin Food Saf Magaz, 2017, (27): 84–85.

[14] 郭蓉, 王彩霞, 胡佳薇, 等. 陕西省 8 类市售食品中防腐剂和甜味剂的检测结果与分析[J]. 现代预防医学, 2017, (7): 52–54, 85.
Gao R, Wang CX, Hu JW, *et al*. Detection of preservatives and sweeteners in 8 kinds of foods in Shaanxi [J]. Mod Prev Med, 2017, (7): 52–54, 85.

[15] 全国食醋抽检报告：发现违规添加甜蜜素，这几个品牌要注意！[EB/OL]. [2018-6-16]. http: //wemedia.ifeng.com/65237229/wemedia.shtml
National Vinegar Sample Inspection Report: found illegal addition of cyclamate, these brands should pay attention to! [EB/OL]. [2018-6-16]. http: //wemedia.ifeng.com/65237229/wemedia.shtml

[16] 林琳. 进口葡萄酒违禁添加甜蜜素[J]. 食品界, 2016, (9): 38–39.
Lin L. Sweetening elements illegally added to imported wines [J]. Food Ind, 2016, (9): 38–39.

[17] 陈仁远, 冯永渝, 梁桂娟, 等. 白酒中甜味剂含量的本底值及来源研究[J]. 酿酒科技, 2014, (9): 37–41.
Chen RY, Feng YY, Liang GJ, *et al*. Research on the background value and the source of sweeteners in Baijiu (liquor) [J]. Liquor-mak Sci Technol, 2014, (9): 37–41.

[18] 郑琦, 李欣, 王鹏举, 等. 在线渗析样品前处理-离子色谱法直接检测牛奶和果汁中甜蜜素含量[J]. 分析试验室, 2011, 30(4): 96–98.
Zheng Q, Li X, Wang PJ, *et al*. Direct determination of cyclamate in milk and fruit juice by on-line dialysis sample pretreatment-ion chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2011, 30(4): 96–98.

[19] 闫吉昌, 于明明, 马长海, 等. 透析法样品前处理-离子色谱法测定复杂基质食品中甜蜜素含量[J]. 中国标准化, 2018, 528(8): 178–182.
Yan JC, Yu MM, Ma CH, *et al*. Determination of cyclamate in complex matrix foods by ion chromatography after sample pretreatment by dialysis [J]. China Standard, 2018, 528(8): 178–182.

[20] 杨淼, 刘燕, 靳涵, 等. 气相色谱法测定食品中甜蜜素的研究[J]. 河南科技, 2016, (21): 137–138.
Yang M, Liu Y, Jin H, *et al*. Study on the determination of sodium cyclamate in food by gas chromatography [J]. J Henan Sci Technol, 2016, (21): 137–138.

[21] GB/T 5009.97-2003 食品中环己基氨基磺酸钠的测定[S].
GB/T 5009.97-2003 Determination of sodium cyclohexyl aminosulfonate in food [S].

[22] GB 5009.97-2016 食品安全国家标准 食品中环己基氨基磺酸钠的测定[S].
GB 5009.97-2016 National food safety standards-Determination of sodium cyclohexyl aminosulfonate in food [S].

[23] 于慧娟, 惠芸华, 顾润润, 等. 液相色谱-串联质谱法测定水产加工品中的甜蜜素[J]. 分析试验室, 2016, (7): 809–812.

Yu HJ, Hui YH, Gu RR, *et al*. Determination of cyclamate in aquatic products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Lab, 2016, (7): 809–812.

[24] 刘刚, 雷激, 钟红霞, 等. 高效液相色谱蒸发光散射法测定白酒中 8 种甜味剂的研究[J]. 食品科技, 2017, (7): 300–304.
Liu G, Lei J, Zhong HX, *et al*. Determination of eight sweeteners in distilled spirits by HPLC evaporative light scattering detector [J]. Food Sci Technol, 2017, (7): 300–304.

[25] 张暖民, 梁上文, 刘燕霞. 气相色谱法测定饮料酒中的甜蜜素[J]. 食品科学, 1992, 13(6): 139–139.
Zhang NM, Liang SW, Liu YX. Determination of cyclamate in beverage wine by gas chromatography [J]. Food Sci, 1992, 13(6): 139–139.

[26] SN/T 1948-2007 进出口食品中环己基氨基磺酸钠的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法[S].
N/T 1948-2007 Method for determination of sodium cyclohexyl aminosulfonate in import and export food liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [S].

[27] 谢继安, 刘柏林, 冯慧, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测食品中环己基氨基磺酸钠[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(9): 2697–2704.
Xia JA, Liu BL, Feng H, *et al*. Determination of sodium cyclohexyl in food by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2014, (9): 2697–2704.

[28] Gan Z, Sun H , Wang R, *et al*. A novel solid-phase extraction for the concentration of sweeteners in water and analysis by ion-pair liquid chromatography–triple quadrupole mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2013, 1274: 87–96.

[29] 刘维华, 郭银燕. 薄层层析法同时测定饮料中甜蜜素和糖精钠[J]. 中国公共卫生, 2000, 16(8): 766–766.
Liu WH, Guo YY. Simultaneous determination of cyclamate and saccharin sodium in beverages by TLC [J]. Chin J Public Health, 2000, 16(8): 766–766.

[30] 桂云, 段乐. 薄层层析法测定五种食品添加剂实验条件选择[J]. 安徽预防医学杂志, 1999, (1): 40–42.
Gui Y, Duan L. Selection of experimental conditions for determination of five food additives by TLC [J]. Anhui J Prev Med, 1999, (1): 40–42.

[31] 吕孝丽. 分光光度法测定食品中的甜蜜素含量[J]. 辽宁化工, 2007, 36(4): 281–284.
Lv XL. Spectrophotometric determination of cyclamate in food [J]. Liaoning Chem Ind, 2007, 36(4): 281–284.

[32] 桑宏庆, 于秋生. 紫外分光光度法测定甜蜜素[J]. 饮料工业, 2006, 9(11): 28–30.
Shang HQ, Yu QS. Determination of cyclamate by ultraviolet spectrophotometry [J]. Beverag Ind, 2006, 9(11): 28–30.

[33] 黄会秋. 分光光度法间接测定白酒中甜蜜素[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(9): 1073–1074.
Huang HQ. Indirect determination of cyclamate in liquor by spectrophotometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 16(9): 1073–1074.

[34] 李丽君, 张泉, 徐烨, 等. 紫外分光光度法间接测定果冻中甜蜜素[J]. 理化检验-化学分册, 2010, 46(2): 122–124.
Li LJ, Zhang Q, Xu Y, *et al*. Indirect determination of sodium cyclamate in jelly food by UV spectrophotometry [J]. Phys Test Chem Anal B, 2010, 46(2): 122–124.

[35] 申科敏, 胡晓琴. 快速判别食品中甜蜜素含量的方法探索[J]. 江苏调味副食品, 2017, (1): 33–36.
Shen KM, Hu XQ. Exploration of a rapid method for determining the content of cyclamate in food [J]. Jiangsu Condiment Subsid Food, 2017, (1): 33–36.

[36] 曾光远, 李炜. 浊度仪可测定甜蜜素含量[J]. 产品可靠性报告, 2008, (5): 61–62.
Zeng GY, Li W. Turbidimeter can determine the content of cyclamate [J]. Product Reliabil Report, 2008, (5): 61–62.

[37] 罗贤英. 目视比色法测定碳酸饮料中甜蜜素含量[J]. 产品可靠性报告, 2007, (9): 24–24.
Luo XY. Determination of cyclamate in carbonated beverage by visual colorimetry [J]. Product Reliability Report, 2007, (9): 24–24.

[38] 傅晖蓉, 谢维平, 黄盈煜, 等. 自动淋洗-电导抑制离子色谱法测定食品中甜蜜素[J]. 中国食品卫生杂志, 2007, 19(2): 126–128.
Fu HR, Xie WP, Huang YY, *et al*. Determination of cyclamate in food by automatic elution-conductivity inhibition ion chromatography [J]. Chin J Food Hyg, 2007, 19(2): 126–128.

[39] 辛若竹, 康鑫琦. 离子色谱法测定食品中甜蜜素含量的研究[J]. 中国调味品, 2015, (10): 92–98.
Xin RZ, Kang XQ. Study on determination of the content of sodium cyclamate in food by ion chromatography [J]. China Condimt, 2015, (10): 92–98.

[40] 钟志雄, 许秀敏. 离子色谱法测定食品中的甜蜜素和苯甲酸[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(9): 1062–1064.
Zhong ZX, Xu XM. Determination of sodium cyclamate benzoic acid in food by ion chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2005, 15(9): 1062–1064.

[41] 包琴, 成晓琴, 张强. 气相色谱法测定馒头中甜蜜素[J]. 食品工程, 2017, (2): 50–53.
Bao Q, Cheng XQ, Zhang Q. Determination of s odium cyclamate in steamed bread by GC [J]. Food Eng, 2017, (2): 50–53.

[42] 杨淼, 刘燕, 靳涵, 等. 气相色谱法测定食品中甜蜜素的研究[J]. 河南科技, 2016, (21): 137–138.
Yang M, Liu Y, Jin H, *et al*. Study on determination of cyclamate in food by gas chromatography [J]. Henan Sci Technol, 2016, (21): 137–138.

[43] 汪志慧, 江丰. 顶空-气相色谱法测定食品中的甜蜜素[J]. 武汉生物工程学院学报, 2012, (4): 104–108.
Wang ZH, Jiang F. Determination of sodium cyclamate in food by head space-gas chromatography [J]. J Wuhan Coll Bioeng Food Res Dev, 2012, (4): 104–108.

[44] 管克. 自动顶空气相色谱法测定饮料中的甜蜜素[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, (10): 1417–1419.
Guan K. Determination of sodium cyclamate in drinks by automatic head space gas chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016(10): 1417–1419.

[45] 谢恺, 郭萍, 陈美珠, 等. 超声提取-动态顶空气质联用法测定食品中甜蜜素[J]. 中国城乡企业卫生, 2015, (6): 54–55.
Xie K, Guo P, Chen MZ, *et al*. Ultrasonic extraction-dynamic head space gas qualitative determination of cyclamate in food [J]. Chin Urban Rural Enterp Health, 2015, (6): 54–55.

[46] 林桂凤, 齐伟, 胡小燕, 等. 柱前衍生-高效液相色谱法快速测定膨化食品中的甜蜜素[J]. 分析试验室, 2007, 26(z1): 306–308.

Lin GF, Qi W, Hu XY, *et al*. Rapid determination of cyclamate in puffed food by pre-column derivatization-high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2007, 26(z1): 306–308.

[47] 段淑娥, 张常虎, 屈颖娟, 等. 高效液相色谱法测定食品中的甜蜜素[J]. 广州化工, 2012, 40(7): 136–138.
Duan SE, Zhang CH, Qu YJ, *et al*. Determination of sodinum cyclamate in foods by HPLC [J]. Guangzhou Chem Ind, 2012, 40(7): 136–138.

[48] 邓颖, 岑建斌, 区硕俊, 等. 优化高效液相色谱法和气相色谱法测定食品中甜蜜素的对比研究[J]. 广东化工, 2016, 43(14): 235–236.
Deng Y, Cen JB, Qu SJ, *et al*. Comparative study of sodium cyclamate in food to optimize high performance liquid chromatography and gas chromatography [J]. Guangdong Chem Ind, 2016, 43(14): 235–236.

[49] 高晓娟, 史斌斌, 张艳红. 利用气质联用仪分析检测白酒中的甜蜜素[J]. 酿酒, 2014, 41(3): 73–75.
Gao XJ, Shi BB, Zhang YH. Determination of sodium cyclamate in liquor by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Liquor Mak, 2014, 41(3): 73–75.

[50] 王贵双, 高丽华, 赵俊平, 等. 气质联用技术测定食品中甜蜜素定性分析的探讨[J]. 中国酿造, 2011, 30(12): 171–172.
Wang GS, Gao LH, Zhao JP, *et al*. Study on qualitative analysis of sodium cyclamate originated from food by GC-MS [J]. China Brew, 2011, 30(12): 171–172.

[51] 江改青. GC-MS 法测定食品中甜蜜素定性定量分析的探讨[J]. 现代食品, 2017, (15): 119–122.
Jiang GQ. Study on qualitative and quantitative analysis of sodium cyclamate in food by GC-MS [J]. Mod Food, 2017, (15): 119–122.

[52] SN/T 3538-2013 出口食品中六种合成甜味剂的检测方法 液相色谱-质谱/质谱法[S].
SN/T 3538-2013 Detection of six synthetic sweeteners in export foods-Liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [S]

[53] Shah R, Farris S, Jager LSD, *et al*. A novel method for the simultaneous determination of 14 sweeteners of regulatory interest using UHPLC-MS/MS [J]. Food Addit ContamA, 2014, 32(2): 141–151.

[54] Kubica P, Namie NJ, Wasik A. Determination of eight artificial sweeteners and commonStevia rebaudianaglycosides in non-alcoholic and alcoholic beverages by reversed-phase liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Anal Bioanal Chem, 2015, 407(5): 1505–1512.

[55] 彭祺, 葛乐勇, 寿谦, 等. 液质联用法和高效液相色谱法测定黄酒中甜蜜素的对比研究[J]. 酿酒科技, 2013, (7): 23–27, 32.
Peng Q, Ge LY, Shou Q, *et al*. Study on comparing of analytical technique for sodium cyclamate in rice wine by HPLC-MS and HPLC, Liquor-Mak Sci Technol, 2013, (7): 23–27, 32.

[56] Gui JY, Sun W, Zhang CL, *et al*. An innovative approach to sensitive artificial sweeteners analysis by ion chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2016, 44(3): 361–366.

[57] 朱万燕, 郭晓艳, 陈伟. 饮料中 35 种添加剂的超高效液相色谱/四极杆-飞行时间质谱筛查法[J]. 中国食品添加剂, 2017, (11): 160–168.
Zhu WY, Guo XY, Chen W. Screening of 35 kinds of additives in beverages by ultra high performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time-of-flight [J]. China Food Addit, 2017, (11): 160–168.

[58] 许彩霞, 吴斌彬, 杨希, 等. 液相色谱法测定食品中甜蜜素结果的不确定度评定[J]. 福建分析测试, 2013, 22(1): 54–57.
Xu CX, Wu BB, Yang X, *et al*. Evaluation of uncertainty for the determination results of sodium cyclamate in food by liquid chromatography [J]. Fujian Anal Test, 2013, 22(1): 54–57.

[59] 张宏宏, 纪宏, 刘朋宇, 等. 气相色谱法测定果糕中甜蜜素含量的不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2018, (5): 173–176.
Zhang HH, Ji H, Liu PY, *et al*. The evaluation of uncertainty of sodium cyclamate content in fruit cake by gas chromatography [J]. Chin Food Addit, 2018, (5): 173–176.

[60] 陈妍, 鲍晓瑾, 朱洪亮, 等. 食品中甜蜜素检测不确定度评定[J]. 中国食品添加剂, 2017(12): 210–213.
Chen Y, Bao XJ, Zhu HL, *et al*. Evaluation of uncertainty for determination of sodium N-cyclohexylsulfamate in food [J]. Chin Food Addit, 2017, (12): 210–213.

(责任编辑：武英华)

作者简介

张子臣，硕士，中级工程师，主要研究方向为兽药残留分析、食品安全研究。
E-mail: sst_zzc@163.com