

GCMSMS 法结合 SPME 进样测定葡萄酒中 2,4,6- 三氯苯甲醚

GCMSMS-205

摘要：本文参考轻工行业标准 QB/T5198-2017《葡萄酒用软木塞中 2,4,6- 三氯苯甲醚迁移量的测定方法》，使用 AOC-6000 自动进样器 SPME Arrow 自动固相萃取功能结合 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱三重四极杆质谱联用仪，采用同位素内标法，建立了一套快速、准确检测葡萄酒中 2,4,6- 三氯苯甲醚含量的检测方法，在 2-50 ng/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数在 0.995 以上。10 ng/L 空白基质加标溶液连续进样 6 针，目标峰面积 RSD 小于 5%，精密度良好，在 5 ng/L 添加浓度的回收率为 96.26%，RSD 为 4.94%；50 ng/L 添加浓度的回收率为 98.01%，RSD 为 6.63%。该方法简单方便，能够快速准确检测葡萄酒样品中 2,4,6- 三氯苯甲醚含量。

关键词：GCMS-TQ8050 NX 气相色谱三重四极杆质谱联用仪 SPME-Arrow 三氯苯甲醚

随着生活水平的提高，人们越来越关注葡萄酒的品质问题。其中 2,4,6- 三氯苯甲醚 (2,4,6-Trichloroanisole, TCA) 的污染是葡萄酒行业目前所面临的最严重问题之一，它直接影响到葡萄酒的品质。TCA 是由软木塞中的氯酚在曲霉菌、青霉菌、木霉菌等微生物的作用下甲基化产生的。TCA 呈木塞味，性质稳定，尤其是灌瓶后渗透到葡萄酒中的 TCA 比葡萄酒本身更稳定。FDA 提供的研究报告表明，由软木塞迁移到葡萄酒中的 TCA 质量浓度为 2.4~210.0 ng/L，而消费者不可接受的 TCA 异味的阈值水平一般在

3.1 ng/L 左右。据估计，全球每年有 2%~5% 的葡萄酒会受到 TCA 污染，每年因此而造成的葡萄酒损失达到 100 亿美元。GCMS 结合顶空固相萃取方法是目前最常用的检测葡萄酒及软木塞中 TCA 含量的方法。本文参考轻工行业标准 QB/T5198-2017《葡萄酒用软木塞中 2,4,6- 三氯苯甲醚迁移量的测定方法》建立了一套使用氘代同位素内标结合 AOC-6000+GCMS-TQ8050NX 中 SPME Arrow 自动固相微萃取功能检测葡萄酒中 TCA 的含量的检测方法。与传统 SPME Fiber 方式相比，该方法能够提供更好的灵敏度并获得更低的检出限。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMSMS 条件：

色谱柱：SH-Rxi 5Sil MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

柱温程序：50°C (2 min)_9°C /min_150°C (1 min) _ 20°C /min_260°C (3 min)

进样口温度：260°C

色谱质谱接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.5 kV

流速控制方式：恒流模式

柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

采集模式：MRM，离子信息见表 1

AOC-6000 SPME Arrow 条件:

萃取头类型: PDMS SPME Arrow (100 μ m)

老化温度: 260°C

进样前老化时间: 5 min

进样后老化时间: 3 min

AOC-6000 SPME Fiber 条件:

萃取头类型: PDMS SPME Fiber (30 μ m)

老化温度: 260°C

进样前老化时间: 5 min

进样后老化时间: 3 min

萃取时间: 20 min

萃取温度: 60°C

Agitator 震荡速度: 300 rpm

Stirrer 震荡速度: 1000 rpm

萃取温度: 60°C

萃取时间: 20 min

Agitator 震荡速度: 300 rpm

■ 样品前处理

用氢氧化钠溶液和甲酸将体积分数 12% 的乙醇溶液调整至 PH 约等于 3.5 模拟葡萄酒空白基质。取 10 mL 空白基质于 20 mL 顶空瓶中, 加入 2 g 氯化钠, 密封后置于 AOC-6000 自动进样器按照前文条件预处理。

■ 结果与讨论

3.1 标准溶液谱图

TCA 和 TCA-D5 (氘代同位素内标) 混合标准溶液 TIC 图如下图 1 所示, 各组分信息显示于表 1, 各组分质量色谱图显示于图 2。

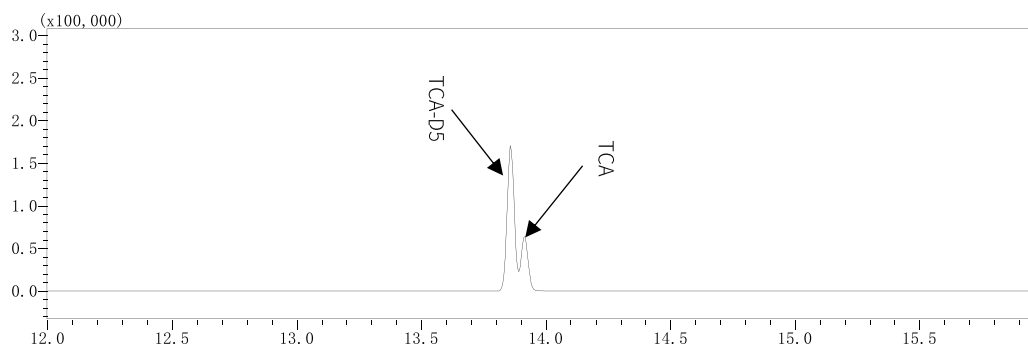


图 1 TCA 及 TCA-D5 混合溶液 TIC 图 (50.0 ng/L)

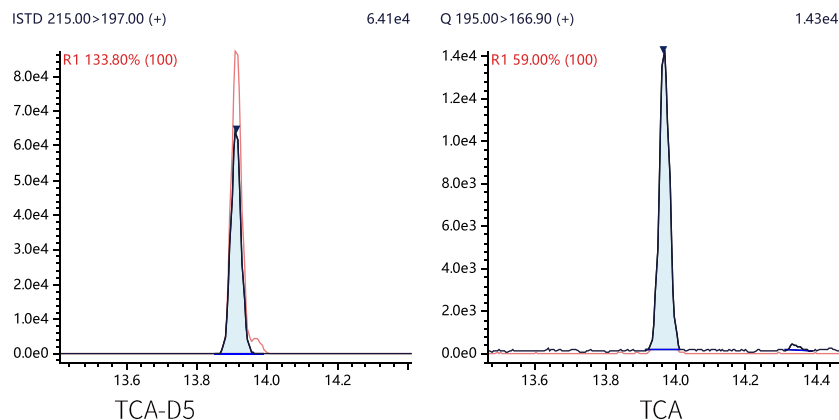


图 2 TCA 及 TCA-D5 质量色谱图 (5 ng/L)

表 1 TCA 及 TCA-D5 两组分 MRM 信息

No.	化合物名称	保留时间 (min)	定量离子	CE 电压	定性离子 1	CE 电压	定性离子 2	CE 电压
1	TCA-D5	13.905	215.00>197.00	12	199.00>171.00	15	217.00>198.80	15
2	TCA	13.965	195.00>166.90	15	212.00>197.00	15	210.00>167.00	24

3.2 标准曲线和检出限

取不同浓度的标准溶液加入 10 mL 空白基质中，配制成 TCA 浓度为 2、5、10、20 和 50 ng/L 的空白基质加标溶液（其中内标物 TCA-D5 浓度为 10 ng/L），使用 AOC-6000 自动进样器 SPME Arrow 模式按照前文所述方法进样，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标拟合校准曲线。使用 SPME Arrow 和 Fiber 两种模式分析 2 ng/L 基质加标溶液，以 3 倍信噪比分别计算两种模式下 TCA 的方法检出限。各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示，校准曲线如图 3 所示。

表 2 各组分相关系数及检出限

No.	组分名称	线性方程	相关系数 (R)	检出限 (ng/L)	
				SPME Arrow	SPME Fiber
1	TCA	$Y = 0.9169598X + 0.04173279$	0.998	0.06	0.48

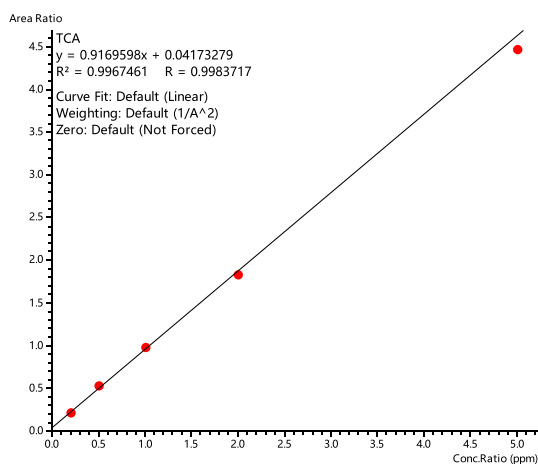


图 3 TCA 校准曲线图

3.3 重复性实验

取 10 ng/L 空白基质加标溶液，连续进样 6 次，考察仪器重复性，测定结果见表 3。目标组分和内标组分峰面积 RSD% 均小于 5%。

表 3 1 TCA 及 TCA-D5 重复性结果

No.	组分名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD (%)
1	TCA-D5	34052	32520	33323	31524	30390	30983	4.40
2	TCA	64342	63459	63235	59819	57155	60426	4.47

3.4 加标回收率

设计添加浓度为 5 ng/L 和 50 ng/L 两个添加浓度，每个添加浓度 3 个平行样品，按照上述前处理方法使用 SPME Arrow-GCMSMS 分析，回收率和 RSD 结果如表 4 所示：在 5 ng/L 添加浓度的回收率为 96.26%，RSD 为 4.94%；50 ng/L 添加浓度的回收率为 98.01%，RSD 为 6.63%。

表 4 各组分添加回收率结果

No.	组分名称	添加水平 (5 ng/L)		添加水平 (50 ng/L)	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	TCA	96.26	4.94	98.01	6.63

3.5 样品测试结果

采用上文所述的前处理方法，分析了 4 份葡萄酒样品，结果如表 5 所示：

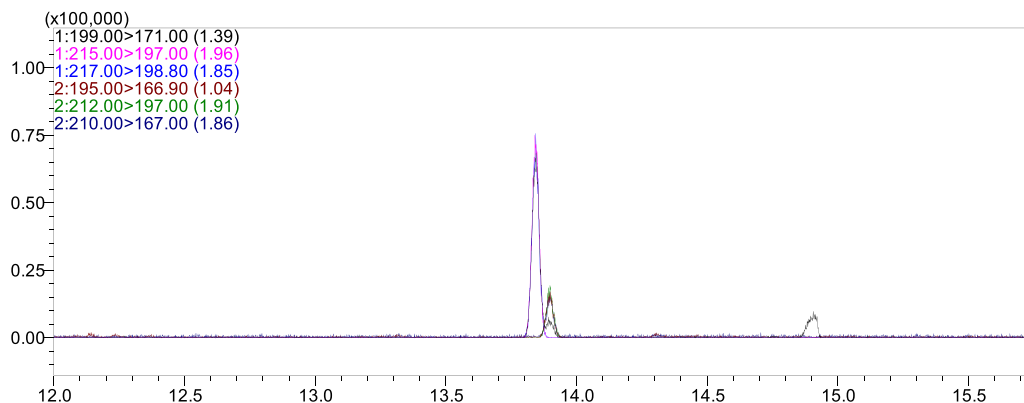


图 4 某葡萄酒样品谱图

表 5 四种市售葡萄酒中 TCA 含量 (ng/L) 汇总

No.	组分名称	1 号酒样	2 号酒样	3 号酒样	4 号酒样
1	TCA	0.08	0.34	3.67	1.97

■ 结论

本方法采用同位素内标结合岛津 AOC-6000+GCMS-TQ8050 NX 检测葡萄酒中 2,4,6- 三氯苯甲醚，在 2-50 ng/L 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上。10 ng/L 空白基质加标液连续分析 6 针，目标组分峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。在 5 ng/L 添加浓度的回收率为 96.26%，RSD 为 4.94%；50 ng/L 添加浓度的回收率为 98.01%，RSD 为 6.63%。测试的 4 份实际葡萄酒样品中 2,4,6- 三氯苯甲醚均有检出，含量分别为 0.08、0.34、3.67 和 1.97 ng/L。该方法简单方便，能够有效分析葡萄酒样品中的 2,4,6- 三氯苯甲醚，SPME Arrow 较传统 SPME Fiber 方法相比，灵敏度得到大幅提升，能够检测葡萄酒中更低浓度水平的 2,4,6- 三氯苯甲醚。

岛津应用云

