

GCMS 法检测软木材质中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚

GCMS-315

摘要：本文参考 SN/T3940-2014《食品接触材料 木质材料 软木中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚的测定 气相色谱-质谱法》，使用超声波提取软木中的三氯苯甲醚和三溴苯甲醚，采用 N-丙基乙二胺（PSA）净化，建立了一套快速、准确检测软木中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚含量的 GCMS 检测方法。目标组分在 Rxi-5Sil MS 色谱柱上分离度良好，相关系数均在 0.9999 以上。20 µg/L 标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 3%。0.01 mg/kg 加标浓度的回收率在 86.96% 至 88.05% 之间，RSD 在 7.22% 以内；0.1 mg/kg 加标浓度的回收率在 76.35%~81.25% 之间，RSD 在 6.09% 以内。该方法能够满足 SN/T3940-2014 标准要求，快速准确检测食品接触软木中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚的含量。

关键词：气相色谱质谱联用仪 三氯苯甲醚 三溴苯甲醚 软木塞

软木具有防腐性、防水性、轻微的吸湿性和良好的弹性，是目前葡萄酒业应用最普遍、历史最悠久、效果最好的密封材料，在葡萄酒生成、贮存、灌装、销售等环境应用广泛。软木塞中的 2,4,6-三氯苯甲醚（TCA）是葡萄酒产生发霉、腐朽或者类似“湿报纸”气味的罪魁祸首。

软木本身并不含有 TCA 这类物质，其形成过程很复杂。大致机理是软木在前处理过程中常加入 2,4,6-三氯苯酚作为阻燃剂和杀菌剂。这种物质在后续的漂白过程或葡萄酒贮存过程中被毛霉、青霉、脉孢菌等消化产生甲基化的代谢物——2,4,6-三氯苯甲醚。

TCA 结构简单，但是对感官影响十分巨大，超过 10ng/L 的 TCA 就会对葡萄酒的风味和品质产生影响。最近研究表明，造成“软木塞污染”并非只有 TCA。另一类与之性质相近的化合物 2,4,6-三溴苯甲醚（TBA）亦对葡萄酒品质产生影响。

本文参考行业标准 SN/T 3940-2017 食品接触材料 木质材料 软木中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚的测定 气相色谱-质谱法，建立了一种使用 GCMS 快速准确检测软木中 TCA 和 TBA 含量的方法，该方法简便、准确，可行性强，可满足软木中 TCA 和 TBA 实际检测需要。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, (30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)
柱温程序：70°C (0.5 min)_10°C /min_200°C (2 min)_30°C /min_320°C (5 min)
进样口温度：280°C
载气控制方式：恒定流量
柱流量：1.2 mL/min

进样方式：不分流进样 (1 min)
进样量：1 µL
离子化方式：EI
离子源温度：230°C
接口温度：280°C
检测器电压：调谐电压 +0.3 kV
采集方式：SIM，离子信息见表 1

■ 样品前处理

称取 2 g 烘干后的空白木料于三角瓶中，加入 20 mL 甲醇，超声萃取 10 min，滤出提取液，重复以上过程，合并提取液。提取液于 35°C 下旋蒸至约 5 mL。5 mL 甲醇活化 PSA 固相萃取柱，上样，5 mL 甲醇洗脱 PSA 柱，收集洗脱液。洗脱液于 35°C 下氮吹至小于 2 mL，甲醇定容至 2 mL，待 GCMS 分析。

■ 结果讨论

3.1 TCA 和 TBA 标准溶液谱图

TCA 和 TBA 标准溶液 TIC 图如图 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。使用 Rxi-5Sil MS 色谱柱，可以实现 TCA 和 TBA 的有效分析。

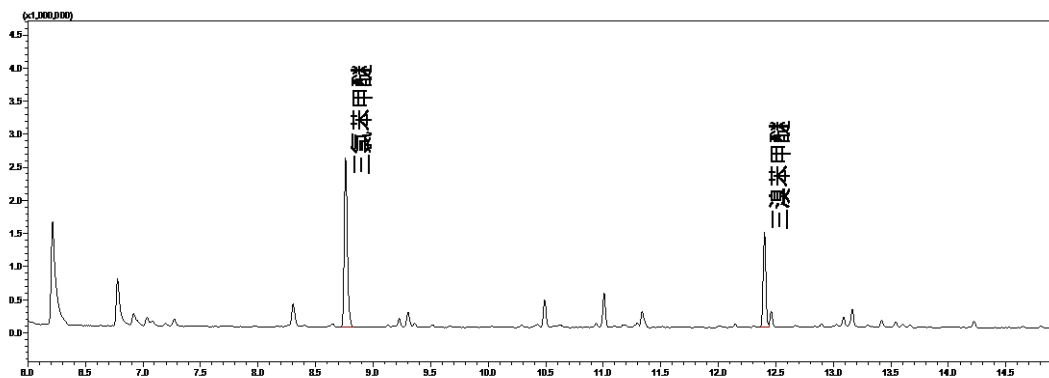
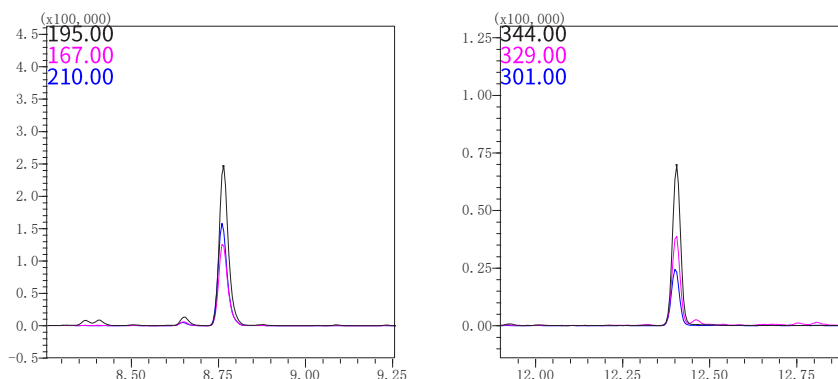


图 1 TCA 和 TBA 总离子流图 (1.0 µg/mL)



三氯苯甲醚 (TCA)

三溴苯甲醚 (TBA)

图 2 TCA 和 TBA 质量色谱图 (50 µg/L)

表 1 三氯苯甲醚和三溴苯甲醚 SIM 参数

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 1 (m/z)	定性离子 2 (m/z)
1	三氯苯甲醚 (TCA)	87-40-1	8.759	195	167	210
2	三溴苯甲醚 (TBA)	607-99-8	12.401	344	329	301

3.2 标准曲线和检出限

分别配置 5、10、20、50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的 TCA 和 TBA 混合标准溶液，取 1 μL 进样，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标做标准曲线。TCA 和 TBA 标准曲线如图 3 所示，根据 5 $\mu\text{g/L}$ 标样数据，以 3 倍信噪比计算 TCA 和 TBA 检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

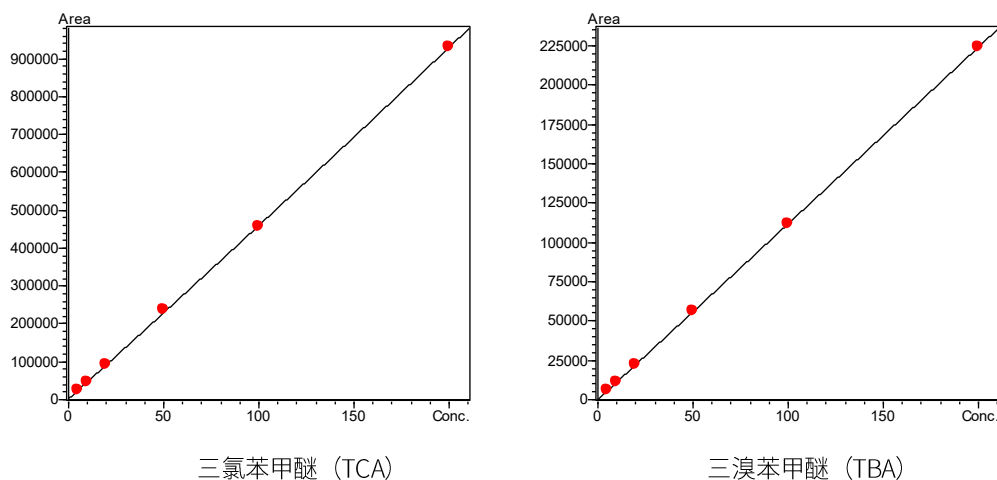


图 3 TCA 和 TBA 标准曲线

表 2 TCA 和 TBA 相关系数及检出限

ID	组分名称	校正曲线回归方程	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	三氯苯甲醚	$Y = 4643.764X - 395.9959$	0.99991	1.63
2	三溴苯甲醚	$Y = 1120.822X - 42.25129$	0.99999	0.49

3.3 重复性实验

取 20 $\mu\text{g/L}$ 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 3。各组分峰面积 RSD% 在 3% 以内。

表 3 TCA 和 TBA 重复性结果

ID	组分名称	平行样 1	平行样 2	平行样 3	平行样 4	平行样 5	平行样 6	RSD (%)
1	三氯苯甲醚	80228	80121	78300	78413	76713	78063	1.70
2	三溴苯甲醚	18385	19237	18590	19353	18159	18640	2.52

3.4 加标回收率

以 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后的木屑为空白基质，添加 TCA 和 TBA 标样，加标浓度为 0.01 mg/kg 和 0.1 mg/kg ，每个浓度 3 个平行样品，回收率和相对标准偏差 (RSD) 结果如表 4 所示：0.01 mg/kg 加标浓度的回收率在 86.96% 至 88.05% 之间，RSD 均在 7.22% 以内；0.1 mg/kg 加标浓度的回收率在 76.35% 至 81.25% 之间，RSD 均在 6.09% 以内。

表 4 各组分添加回收率结果

ID	组分名称	添加水平 (0.01 mg/kg)		添加水平 (0.1 mg/kg)	
		平均回收率 (%)	RSD (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	三氯苯甲醚	88.05	7.22	81.25	6.09
2	三溴苯甲醚	86.96	5.63	76.35	5.06

3.5 样品检测结果

采用上文所述的前处理方法，分析了 4 种市售葡萄酒软木塞样品，分别包括红葡萄酒和白葡萄酒各两种，均未检出 TCA 和 TBA 成分。

■ 结论

本方法采用外标法结合岛津 GCMS-QP2020NX 气质联用仪检测软木材质中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚的含量。在 5~200 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.9999 以上。0.01 mg/kg 加标浓度的回收率在 86.96% 至 88.05% 之间，RSD 在 7.22% 以内；0.1 mg/kg 加标浓度的回收率在 76.35%~81.25% 之间，RSD 在 6.09% 以内。该方法简单方便，抗干扰能力强，可以准确分析软木材质中三氯苯甲醚和三溴苯甲醚的含量。