

气相色谱 – 质谱联用法测定葡萄酒中防腐剂和抗氧化剂含量

GCMS-110

摘要：本文建立了气相色谱 – 质谱联用仪测定葡萄酒中防腐剂及抗氧化剂含量的检测方法。样品经乙醚提取后，通过 GCMS 进行定性定量分析。在 20~400 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内各化合物线性良好，样品加标回收率在 80~104% 之间，样品加标连续 5 次进样，RSD 值在 0.66~2.5% 之间，精密度良好。

关键词：气相色谱 – 质谱联用仪 葡萄酒 防腐剂 抗氧化剂

防腐剂是常用的食品添加剂，防腐剂起到防腐、抑菌、杀菌、延长食品保质期的作用，如山梨酸、苯甲酸以及羟基苯甲酸酯类；抗氧化剂添加到食品中主要是防止或延缓食品成分氧化变质，如叔丁基对苯二酚 (TBHQ)、叔丁基羟基茴香醚 (BHA)、2,6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 等，为使葡萄酒达到保质、长时间储存的需要，往往添加一定量的防腐剂和抗氧化剂。我国国家标准 GB15037-2006《葡萄酒》规定：葡萄酒中不得添加 TBHQ、BHA 及 BHT 等抗氧化剂，同时对防腐剂也有限量要求。

食品添加剂是现代食品工业的重要组成部分，但是食品添加剂作为食品生产加工过程中常用的化学物质违规及超限量使用的事件时有发生。食品添加剂的不合理使用对人体健康构成的潜在危害不容忽视，食品安全监管问题已被列入国务院食品安全整顿工作的重要内容，急需发展食品添加剂的高通量检测技术。

本文采用岛津气相色谱质谱联用仪测定葡萄酒中的防腐剂及抗氧化剂，该方法快速、准确、灵敏度高，为葡萄酒中防腐剂和抗氧化剂的检测提供了实用的技术手段，对监测葡萄酒中添加剂的使用情况具有重要意义。

实验部分

1.1 仪器

岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：Rtx-1701 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温：100 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 120 $^{\circ}\text{C}$ (1 min) 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 200 $^{\circ}\text{C}$ (6 min) 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 250 $^{\circ}\text{C}$ (3 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

柱流量：1.0 mL/min

流速控制方式：恒线速度方式

进样方式：分流

分流比：30:1

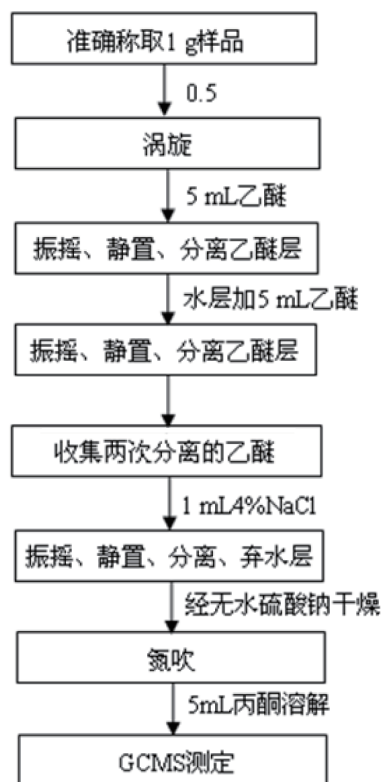
离子化方式：EI

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

采用 SCAN (全扫描模式) 及 SIM (选择离子模式) 进行定性定量分析。

样品前处理



结果与讨论

3.1 混合标准溶液色谱图

防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液色谱图如图 1 所示。

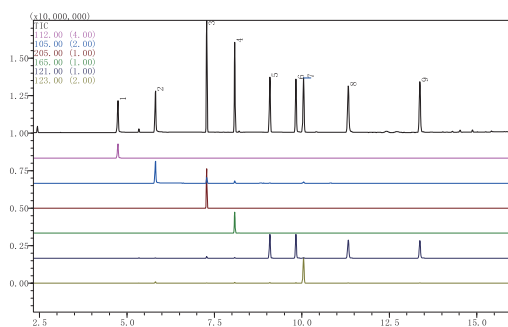


图 1 防腐剂及抗氧化剂 TIC 图

表 1 防腐剂及抗氧化剂化合物名称及保留时间

ID	化合物名称	保留时间
1	山梨酸	4.742
2	苯甲酸	5.817
3	2, 6-二叔丁基对苯甲酚	7.283
4	叔丁基羟基茴香醚	8.083
5	对羟基苯甲酸甲酯	9.083
6	对羟基苯甲酸乙酯	9.833
7	叔丁基对苯二酚	10.050
8	对羟基苯甲酸丙酯	11.325
9	对羟基苯甲酸丁酯	13.375

3.5 检测限与定量限

以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比分别计算防腐剂及抗氧化剂检出限与定量限，防腐剂及抗氧化剂各组分的检出限及定量限结果见表 4。

表 2 防腐剂及抗氧化剂选择离子

化合物名称	定量离子	参考离子
山梨酸	112	111、97
苯甲酸	105	122、106
2, 6-二叔丁基对苯甲酚	205	206、220
叔丁基羟基茴香醚	165	137、180
对羟基苯甲酸甲酯	121	152、93
对羟基苯甲酸乙酯	121	138、166
叔丁基对苯二酚	123	151、166
对羟基苯甲酸丙酯	121	138、180
对羟基苯甲酸丁酯	121	138、194

3.2 标准曲线

分别配制 20、50、100、200、400 $\mu\text{g/mL}$ 的防腐剂及抗氧化剂混合标准溶液，取 1 μL 进样，以 SCAN 和 SIM 方式同时采集，得到标准曲线及相关系数如表 3 所示。各化合物选择离子见表 2。

3.3 精密度与回收率实验

称取 2 份 1 g 葡萄酒样品，往其中一份样品中加入一定量的标液，添加量为 50 mg/L，经乙醚提取后，连续测定 5 次，考察仪器精密度及回收率，结果见表 4。

表 3 线性方程及相关系数

ID	化合物名称	线性方程	相关系数
1	山梨酸	$Y = 1996.382X - 41548.59$	0.99904
2	苯甲酸	$Y = 5404.542X - 104039.8$	0.99928
3	2,6-二叔丁基对苯甲酚	$Y = 14176.34X - 82031.69$	0.99944
4	叔丁基羟基茴香醚	$Y = 8745.415X - 72520.63$	0.99918
5	对羟基苯甲酸甲酯	$Y = 11969.72X - 99270.0$	0.99927
6	对羟基苯甲酸乙酯	$Y = 13047.81X - 107922.2$	0.99933
7	叔丁基对苯二酚	$Y = 8032.403X - 59440.03$	0.99936
8	对羟基苯甲酸丙酯	$Y = 13043.09X - 120699.6$	0.99922
9	对羟基苯甲酸丁酯	$Y = 11931.02X - 119497.8$	0.99923

表4 精密度、回收率及检出限(n=5)

化合物	空白平均值 (mg/L)	测定平均值 (mg/L)	平均回收率 (%)	RSD (%)	检出限 (mg/kg)	定量限 (mg/kg)
山梨酸	27.09	78.98	103.78	1.47	0.60	1.99
苯甲酸	20.76	63.71	85.90	1.57	0.37	1.23
2,6-二叔丁基对苯甲酚	22.91	63.02	80.22	2.50	0.01	0.05
叔丁基羟基茴香醚	-	43.76	87.52	0.66	0.04	0.13
对羟基苯甲酸甲酯	-	49.10	98.20	0.97	0.03	0.11
对羟基苯甲酸乙酯	-	48.70	97.40	1.34	0.06	0.21
叔丁基对苯二酚	-	45.26	90.52	0.95	0.04	0.13
对羟基苯甲酸丙酯	-	48.53	97.06	1.18	0.05	0.15
对羟基苯甲酸丁酯	-	48.62	97.24	1.37	0.06	0.19

结论

本方法使用GCMS-QP2010 Ultra测定葡萄酒中的防腐剂及抗氧化剂,在20~400 $\mu\text{g/mL}$ 范围内各化合物线性良好,方法回收率在80~104%之间,对葡萄酒样品加标连续5次测定,相对标准偏差在0.66~2.5%之间,精密度良好。本方法操作简单,可有效地检测葡萄酒中防腐剂及抗氧化剂的含量。