

# MDGC/GCMS 法测定葡萄酒中的氨基甲酸乙酯

## GCMS-195

**摘要：**氨基甲酸乙酯 (Ethyl Carbamate, EC) 是一种基因致癌物，葡萄酒及其他酒精饮料中含有微量的 EC。本文采用固相萃取柱对葡萄酒中微量的 EC 进行富集，利用 MDGC/GCMS 对葡萄酒中干扰 EC 的基质干扰物进行分离，并采用 GCMS 对 EC 进行检测。该方法回收率在 80% 左右，重复性良好，操作简单，灵敏度高，适用性强。

**关键词：**MDGC/GCMS 葡萄酒 氨基甲酸乙酯

氨基甲酸乙酯 (ethylcarbamate, 简称为 EC) 早在 1943 年就被证实是一种致癌物质，国际癌症研究所把 EC 对人类的致癌毒性归为 2B 群。包括葡萄酒在内的发酵饮料和食品中含有微量的 EC。加拿大的卫生与预防部门规定佐餐葡萄酒中 EC 质量浓度不得超过 30 $\mu\text{g/L}$ ；美国食品和药品管理局 (US FDA) 规定 1988 年以后生产的佐餐葡萄酒 (酒精度  $\leq 14\% \text{V/V}$ ) EC 质量不能超过 15 $\mu\text{g/L}$ 。目前中国尚未制定葡萄酒中 EC 的限量标准。

目前，葡萄酒中的氨基甲酸乙酯的萃取方法由液液萃取、固液萃取、固相微萃取、固相萃取柱萃取等几种。

液液萃取法用于葡萄酒中氨基甲酸乙酯含量的定量检测，萃取效率高，但有机溶剂用量大，容易对环境造成二次污染，而且大部分萃取溶剂都有毒，对实验人员身体伤害较大。

本文采用固相萃取柱萃取的前处理方法，葡萄酒样品采用碱性硅藻土 SPE 柱净化，然后利用 MDGC/GCMS 消除基质对 EC 的干扰，最后利用 GCMS 对 EC 进行定量检测。回收率在 80% 左右，重复性良好。该方法操作简单，灵敏度高，适用性强。

## 实验部分

### 1.1 仪器

MDGC/GCMS 多维气质联用仪

### 1.2 分析条件

第一维 (GC-2010 Plus, FID 检测器) :

色谱柱: Rtx-wax, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_150 $^{\circ}\text{C}$ \_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_240 $^{\circ}\text{C}$  (5min)

恒压方式: 179 kPa

进样方式: 不分流进样, 不分流时间: 1 min

FID 检测器温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

第二维 (GCMS-QP2010 Ultra) :

色谱柱: Rxi-5 ms, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_230 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$  (5min)

离子化方式: EI

离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

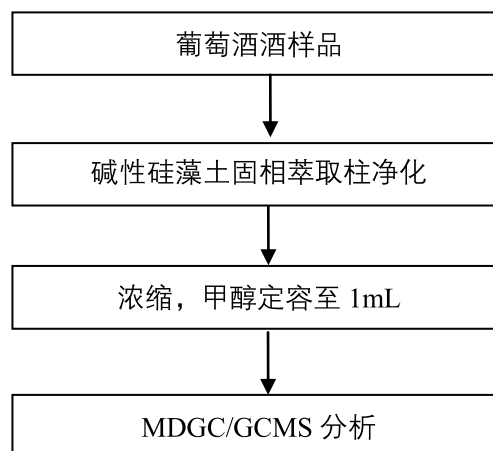
接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

采集方式: SIM, 62、74、89

切割气压力: 120 kPa

切割程序: 20.7 min-22.5 min

### 1.3 样品制备



## 结果讨论

### 2.1 氨基甲酸酯色谱图

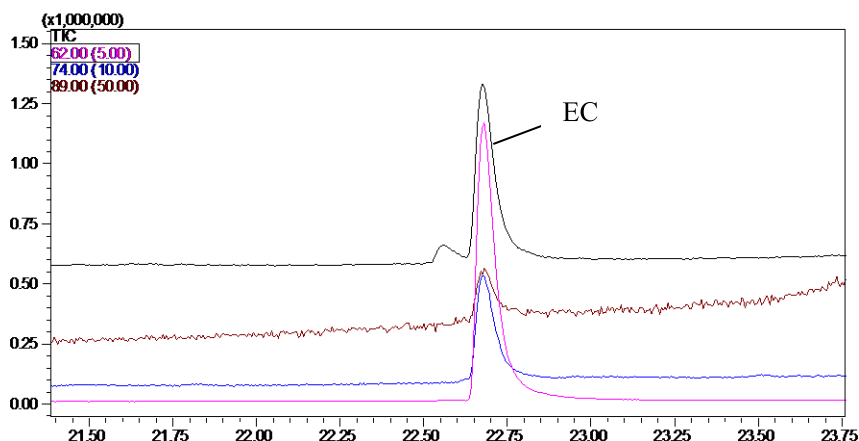


图1 氨基甲酸酯标准溶液 (1000 µg/L) 的色谱图

### 2.2 标准曲线

取氨基甲酸酯标准品溶液，配制浓度为 0、10、25、50、100、200、400、1000 µg/L 的标准系列溶液。标准曲线如图 2 所示，相关系数 R=0.9993。以三倍峰峰比计算氨基甲酸酯最低检出限为 1.0 µg/L。

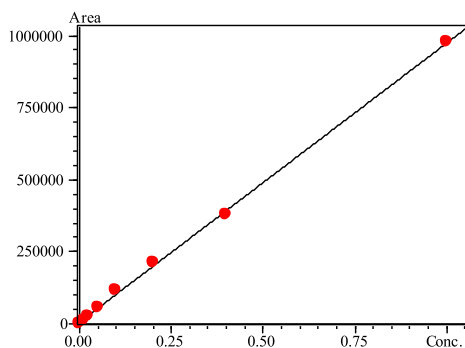


图2 氨基甲酸酯的标准曲线图

### 2.3 重复性测试

100 µg/L 氨基甲酸酯标准溶液重复进样 6 针，结果见表 1，结果表明重复性良好。

表1氨基甲酸酯重复性测试

	1	2	3	4	5	6	RSD%
面积	103011	109193	105759	104228	103973	104228	2.10
保留时间(min)	22.724	22.729	22.717	22.702	22.691	22.686	0.08

### 2.4 回收率测试

取葡萄酒样品，加入 40 µg/L 氨基甲酸酯标样，平行处理 3 份，色谱图见图 3，回收率如表 2 所示，回收率在 82-86 % 之间。

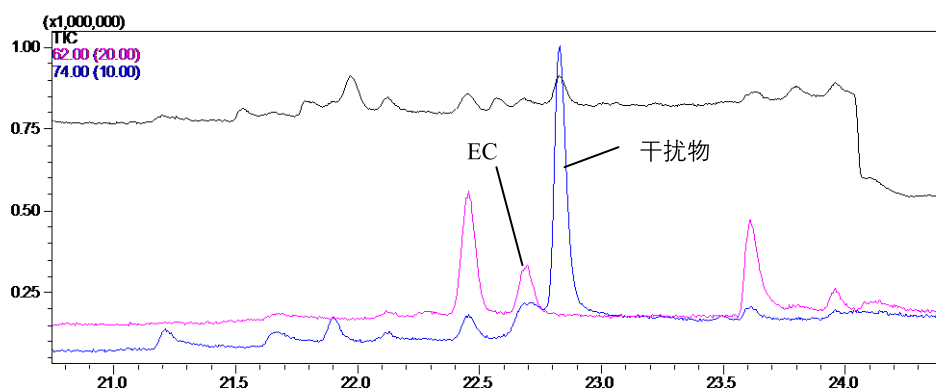


图3 葡萄酒加标样品色谱图

表2 加标回收率及重复性 (n=3)

加标量 (μg/L)	回收率 (%)			平均值 (%)	RSD (%)
	1	2	3		
40	82.97	85.45	86.82	85.08	2.29

## 结论

将葡萄酒样品以固相萃取柱净化后，利用岛津公司 MDGC/GCMS 消除葡萄酒基质对 EC 的干扰物，最后利用 GCMS 对 EC 进行定量检测，方法操作简单，重复性好，定量准确，回收率在 82~86 % 之间。