

# GC-MS/MS 法测定红葡萄酒中氨基甲酸乙酯含量

GCMSMS-052

**摘要：**本文建立了岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 测定红葡萄酒中氨基甲酸乙酯含量。采用二氯甲烷对红葡萄酒进行萃取，萃取液离心取上清液后直接进 GC-MS/MS 分析，通过串联质谱的 MRM 方式，有效降低基质干扰。在 1~100  $\mu\text{g/L}$  的浓度范围内，氨基甲酸乙酯的相关系数达到 0.999，对 5  $\mu\text{g/L}$  的标准溶液连续进样 10 针，峰面积的相对标准偏差为 4.00 %。在 10  $\mu\text{g/kg}$  的加标浓度下，加标回收率大于 85 %，最低检出限在 0.6  $\mu\text{g/L}$  以下，完全满足日常监测对红葡萄酒中氨基甲酸乙酯的测定要求，建立了一种快速、简便、准确的测定方法。

**关键词：**GC-MS/MS 氨基甲酸乙酯 红葡萄酒

氨基甲酸乙酯 (ethyl carbamate; 缩写 EC)，是一种水溶性致癌物质。氨基甲酸乙酯存在于发酵的含酒精饮料、酱油中，在 2002 年即已被列入 FAO 重点监控物质。上世纪中叶，实验已证明氨基甲酸乙酯及其代谢产物具有致癌作用，可以引起肺肿瘤、淋巴瘤、肝癌、皮肤癌等。国际标准规定氨基甲酸乙酯的含量不得超过 20  $\mu\text{g/L}$ 。

氨基甲酸乙酯因其在酒精饮料中含量低、糖、氨基酸、色素等杂质干扰多，给准确分析带来一定难度。目

前文献报道检测 EC 的方法有气相色谱法 (GC)、气相色谱-质谱法 (GCMS)、液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) 亦有报道，但离子化困难。本文利用 GC-MS/MS 抗干扰能力强、选择性好和灵敏度高等特点，采用加氯化钠盐析，二氯甲烷萃取样品，结合 GC-MS/MS 的多反应监测 (MRM) 技术，测定红葡萄酒中氨基甲酸乙酯的含量，前处理快，准确性高。

## 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 (GCMS-TQ8040)

### 1.2 分析条件

GC-MS/MS 条件：

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

进样口温度：240 $^{\circ}\text{C}$

进样方式：不分流进样 (1min)

柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_25 $^{\circ}\text{C}$  /min\_225 $^{\circ}\text{C}$  (2 min)

恒线速度：40 cm/sec

总流量：30.0 mL

进样量：1  $\mu\text{L}$

离子化方式：EI

离子源温度：230 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

溶剂延迟时间：3.4 min

采集方式：MRM 模式，特征离子见表 1

### 1.3 标准谱图

取 10 g 样品 (精确到 0.01 g) 于 50mL 离心管中，加入适量氯化钠振摇 2 min~3 min，使其过饱和。加入 5 mL 的二氯甲烷，涡旋混匀 1 min，以 4000 r/min 离心 3 min，将下层有机相取出。水相再加入 5 mL 的二氯甲烷，重复提取 1 次，合并下层有机相。取 1 mL 至样品瓶，进行 GC-MS/MS 定量分析。

表 1 组分名称、保留时间及特征离子

化合物名称	保留时间(min)	CAS号	定量离子	定性离子1	定性离子2
氨基甲酸乙酯	6.360	51-79-6	62>44(15)	74>44(15)	74>31(15)

## 结果讨论

### 2.1 色谱图

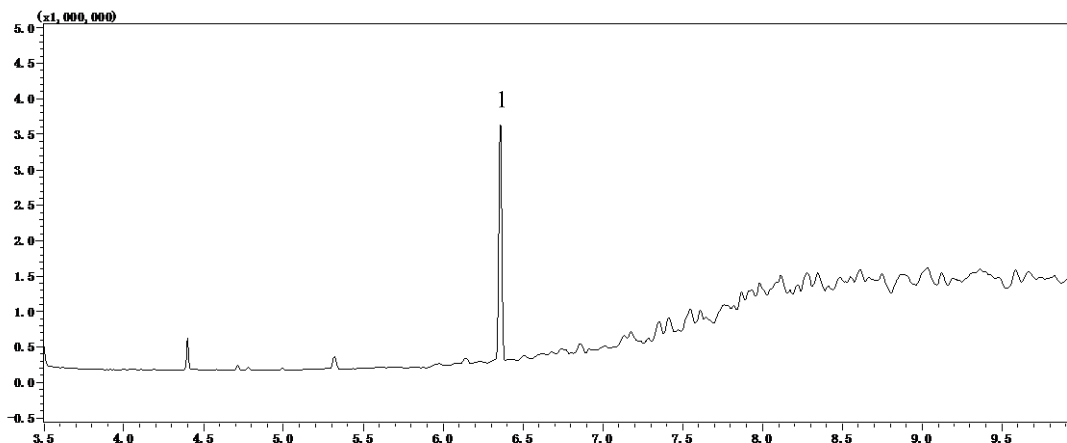


图1 氨基甲酸酯准品溶液 (10 µg/mL) 的 TIC 谱图

### 2.2 标准曲线、重复性和检出限

利用乙腈溶剂配制成浓度为 1、5、10、20、50 和 100 µg/L 的氨基甲酸酯标准溶液。以 MRM 方式进行采集。以浓度作为横坐标，峰面积作为纵坐标，绘制标准曲线及 MRM 图，见下图 2 所示，检出限按照 3 倍的峰峰比计算，峰面积的重复性以 5 µg/L 的标准样品连续进样 10 次，计算其峰面积的相对标准偏差 (RSD %)。化合物标准曲线的相关系数 (R)、最低检出限 (LOD) 及峰面积的 RSD 见表 2。

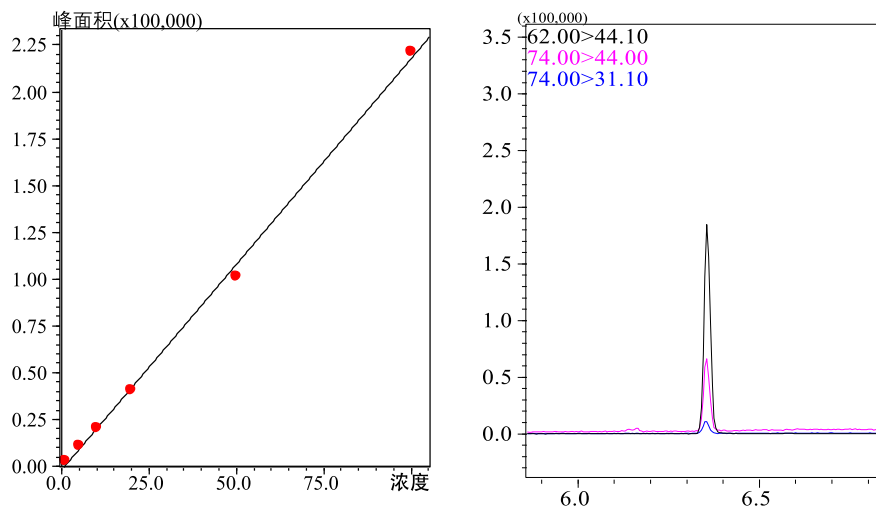


图2 氨基甲酸酯的标准曲线及 MRM 图 (10µg/L)

表 2 氨基甲酸酯标准曲线相关系数、最低检出限 (LOD, µg/L) 及峰面积的 RSD (% , n=10)

化合物名称	英文名称	相关系数	检出限	RSD%
氨基甲酸酯	ethyl carbamate	0.9990	0.596	4.00

### 2.3 回收率

将一定量的氨基甲酸乙酯标样，加入到红葡萄酒样品中，加标浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，平行处理 4 次，4 次平均回收率及相对标准偏差 RSD (%) 如表 3 所示。由表 3 可知，方法相对标准偏差为 7.09%，回收率在 85% 以上，方法的重复性和准确性良好。

表 3 样品加标回收

化合物中文名称	化合物英文名称	加标量 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
		平均回收率(%)	RSD (%)
氨基甲酸乙酯	ethyl carbamate	85.8	7.09

## ■ 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8040 对红葡萄酒中的氨基甲酸乙酯进行分析，该方法操作简单，重复性好，在 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标浓度下，加标回收率为 85.8%，最低检出限小于 0.6  $\mu\text{g}/\text{L}$ 。前处理方法采用二氯甲烷直接萃取，无需浓缩和净化，有效缩短了分析时间；通过串联质谱 MRM 模式进行分析，能够有效降低基质干扰，提高方法灵敏度和检测结果可靠性。该方法快速、简便，可测定红葡萄酒中的氨基甲酸乙酯的含量。