

葡萄酒中 26 种添加剂的 高效液相色谱-高分辨质谱筛查法

桂茜雯¹, 柳 菡¹, 许 蔚¹, 龚玉霞¹, 徐牛生²,
丁 涛¹, 费晓庆¹, 林 宏¹, 赵增运¹, 沈崇钰¹, 吴 斌¹, 张 睿¹

(1. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001; 2. 赛默飞世尔科技(中国)有限公司, 上海 201210)

摘要:建立了一种高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱同时筛查葡萄酒中 26 种添加剂(包括防腐剂、抗氧化剂、甜味剂和合成着色剂)的方法。葡萄酒经甲醇-水溶液(1:9, V/V)稀释后,采用超高效 C18 柱分离,高分辨质谱全扫描模式提取目标化合物的精确质量数,外标法定量。在 0.1~5 mg/L 范围内,26 种添加剂的线性关系良好,线性相关系数均大于 0.99。干红葡萄酒和干白葡萄酒基质中,2、4、20 mg/kg 3 个添加水平的回收率均在 78.5%~118.8%之间,相对标准偏差小于 12.7%,定量限为 2 mg/kg。该方法的前处理快速、简单,高分辨质谱定量结果的准确度和精密度高,可用于葡萄酒中添加剂的筛查。

关键词:四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱;高效液相色谱;葡萄酒;添加剂

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2015)02-0148-08

doi:10.7538/zpxb.2015.36.02.0148

Screening of 26 Kinds of Additives in Wines by High Performance Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry

GUI Qian-wen¹, LIU Han¹, XU Wei¹, GONG Yu-xia¹, XU Niu-sheng², DING Tao¹,
FEI Xiao-qing¹, LIN Hong¹, ZHAO Zeng-yun¹, SHEN Chong-yu¹, WU Bin¹, ZHANG Rui¹

(1. Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China;

2. Thermo Fisher Scientific, Shanghai 201210, China)

Abstract: The method for screening of 26 kinds of additives in wine was developed by liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry. The additives were separated by C18 high performance column after the wines were diluted by methanol-water mixtures (1:9, V/V). This method was quantitated by external standard method using full scan mode of high resolution mass spectrometer extracting accurate mass extraction of the target compound. Good linearity is obtained in the range of 0.1-5 mg/L for 26 kinds of additives with the linear correlation coefficients greater than 0.99. Satisfactory recoveries range from 78.5% to 118.8% at three levels of 2, 4

收稿日期:2014-03-17;修回日期:2014-09-01

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2013KJ41,2012KJ31,2012BAK08B01)资助

作者简介:桂茜雯(1985—),女(汉族),江苏南京人,工程师,食品科学与工程专业。E-mail:wendy_gqw@aliyun.com

and 20 mg/kg are gained in dry red and white wines with the relative standard deviation less than 12.7%. The limit of quantitation (LOQ) is 2 mg/kg. This method is suitable for screening of 26 kinds of additives in wines by its fast and simple preprocessing with high accuracy and precision of high resolution mass spectrometry.

Key words: quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry; high performance liquid chromatography; wines; additives

国家食品添加剂使用标准 GB 2760—2011 和葡萄酒国家标准 GB 15037—2006,都对葡萄酒中添加剂的使用做出了明确的规定,即葡萄酒中不得添加合成着色剂、甜味剂、香精和增稠剂,并规定苯甲酸的限量为 50 mg/kg,山梨酸的限量为 200 mg/kg。美国 FDA 和欧盟食品添加剂标准中也对山梨酸有相同的限量要求。但葡萄酒市场依然有不少违规使用添加剂或者添加剂超标的现象,例如防腐剂、甜味剂和着色剂等添加剂超标,甚至有不法商贩利用酒精、水和着色剂、甜味剂、香精等添加剂进行勾兑,假冒名牌葡萄酒或者冒充自制葡萄酒出售,扰乱了葡萄酒市场,危害消费者健康。

目前,针对葡萄酒中添加剂的检测方法有高效液相色谱法^[1-2]、气相色谱法^[3]、气相色谱-质谱联用法^[4-5]、高效液相色谱-质谱联用法^[6-8]、毛细管电泳法^[9]和离子色谱法^[10]等。针对不同种类的添加剂,以上文献报道了不同的前处理和仪器检测方法,但均存在有机溶剂用量大、耗时长和耗材较多等问题。陈晓红等^[7]对葡萄酒中9种防腐剂和甜味剂进行 LC-MS/MS 检测方法研究,并阐述了质谱裂解途径;冯峰等^[6]介绍了检测葡萄酒中14种添加剂的 LC-MS/MS 方法,并探讨了色谱分离中缓冲液的浓度对质谱检测灵敏度的影响。这2篇文献均采用低分辨质谱检测添加剂,无法对其他添加剂进行筛查分析,有一定的局限性。黎永乐等^[8]采用液相色谱-线性离子阱/静电场轨道阱高分辨质谱检测葡萄酒中15种合成色素,用二级质谱比对定性,同时进行未知物的筛查,但由于采用 WAX 小柱前处理富集净化,并用苯基柱分离,无法检出葡萄酒中其他类型的添加剂。而高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱质谱可以检测目前常见的多种防腐剂、甜味剂和着色剂等添加剂,并且可以同时完成已知添加剂的测定和未知添加剂的筛查。

本研究选用甲醇-水溶液稀释葡萄酒,高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查葡萄酒中26种添加剂,采用全扫描模式测定,通过提取一级质谱精确质量数进行定性定量分析,以期建立检测葡萄酒中添加剂的快速筛查方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和材料

四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱仪 Q-Exactive:美国 Thermo-Fisher 公司产品,配有 H-ESI II 源;液相色谱系统:Dionex 3000 高压液相色谱,带自动进样器;KH-500B 超声仪:昆山禾创超声仪器有限公司产品;ELGA-Q15 高纯水发生器:英国 Elga 公司产品。

苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、丁基羟基茴香醚、2,6-二叔丁基对甲酚、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、甜蜜素、糖精钠、安赛蜜、阿斯巴甜、三氯蔗糖、甜菊糖苷、纽甜、柠檬黄、日落黄、诱惑红、苋菜红、丽春红 4R、赤藓红、偶氮玉红、荧光桃红、亮蓝和新红等添加剂标准品(纯度均不小于 90%);美国 Sigma 和 Dr. Ehrenstorfer 公司产品;甲醇、醋酸铵和甲酸(色谱纯):德国 Merck 公司产品;实验用水为去离子水。

1.2 溶液的配制

标准储备液的配制:分别准确称取 100 mg 标准品于 10 mL 容量瓶中,用甲醇-水溶液(3:7,V/V)溶解,定容,配制成 10 g/L 标准储备液,于 4 °C 冷藏。

混合标准工作溶液的配制:准确量取适量的标准储备液,用甲醇-水溶液(3:7,V/V)逐级稀释,得到 10 mg/L 混合标准工作溶液,于 4 °C 冷藏。

1.3 样品前处理

准确称取(1±0.01) g 葡萄酒样品于 10 mL

容量瓶中,加入 5 mL 甲醇-水溶液(1 : 9, V/V),涡旋后超声 5 min,冷却至室温,定容,加盖混匀。吸取部分溶液转移至进样瓶中,供仪器测定。

1.4 仪器条件

1.4.1 色谱条件 色谱柱:Phenomenex Kinetex C18 柱(100 mm×4.6 mm×2.6 μm);流动相:甲醇(A),5 mmol/L 醋酸铵水溶液(B);流速 0.40 mL/min;柱温:室温;进样体积 10 μL;分析时间 13 min;梯度洗脱程序列于表 1。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 The gradient elution program

时间/min	甲醇/%	5 mmol/L 醋酸铵溶液/%
0.0	10	90
1.0	10	90
5.0	95	5
10.0	95	5
10.5	10	90
13.0	10	90

1.4.2 质谱条件 加热源温度 300 °C,毛细管温度 350 °C,喷雾电压 3 000 V(负离子模式),质量扫描范围 m/z 100~1 000,一级质谱全扫描分辨率 35 000,C-trap 最大容量(AGC)3×10⁶,C-trap 最长等待时间 200 ms。

2 结果和讨论

2.1 前处理方法的优化

为减少提取和净化过程中添加剂的损失,拟将葡萄酒样品用甲醇-水溶液(1 : 9, V/V)稀释,过针式滤膜,直接进样分析。实验发现,添加回收样品过尼龙滤膜后,滤膜上留有颜色,且部分着色剂的回收率显著降低,推测该滤膜对着色剂有吸附和阻挡作用。因此,本研究考察了混合纤维素(MCM)、尼龙(Nylon)、亲水型聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚醚砜(PES)等 5 种材质的滤膜对着色剂回收率的影响。通过加标回收实验发现:MCM 和 Nylon 滤膜对着色剂基本完全吸附,几乎无回收;PTFE 和 PES 的吸附作用最小,但对赤藓红和荧光桃红 B 这两种分子质量较大的物质仍损失 50% 以上。而不过滤膜

直接进样时,各添加剂的回收率均在 80%~120% 之间,无明显的基质效应。因此,确定前处理方法为样品在稀释后不过滤膜,直接进样分析。

2.2 色谱条件的优化

冯峰等^[6]同时检测多种甜味剂和着色剂,陈晓红等^[7]同时检测多种防腐剂和添加剂,两篇文献均采用 C18 色谱柱分离;而黎永乐^[8]等则选用了苯基色谱柱检测性质相似的着色剂。本研究需同时检测多种性质不同的添加剂,因此采用高效 C18 色谱柱进行方法开发。

实验比较了几种有机相和水相的组成,有机相主要考察了乙腈和甲醇,水相主要考察了纯水和 5 mmol/L 醋酸铵水溶液。由于采用负离子模式检测,流动相中加入酸会抑制负离子的形成,所以不对添加酸的流动相进行考察。

实验发现,使用乙腈作为流动相时,苯甲酸、山梨酸和脱氢乙酸等酸性化合物的峰形较差,拖尾严重,且脱氢乙酸由于峰形宽,造成信噪比低,在浓度为 100 μg/L 时已无法检出,无法满足检测灵敏度的要求。改用甲醇作流动相后,各类酸性化合物的峰形明显改善,信噪比提高,其他化合物则无明显影响。

使用纯水作为流动相时,较高浓度标准溶液的峰形不佳,在水中加入 5 mmol/L 醋酸铵后,高浓度标准溶液的峰形明显改善,且分离效果更好。苋菜红和丽春红 4R 是同分异构体,在该色谱条件下,能有效的基线分离,苋菜红在 4.77 min 出峰,丽春红 4R 在 5.10 min 出峰,其离子流图示于图 1。因此,本实验最终采用甲醇-5 mmol/L 醋酸铵水溶液作为流动相。

2.3 质谱条件的优化

本研究分析的添加剂或含有羟基(-OH),或以 K⁺、Na⁺ 盐形式存在,在极性溶剂中,易失去 H⁺、K⁺、Na⁺ 等离子,形成带负电荷的基团,适合在负离子模式下检测。

含-OH 的苯甲酸、山梨酸、丁基羟基茴香醚、2,6-二叔丁基对甲酚、阿斯巴甜、三氯蔗糖、甜菊糖苷、纽甜和对羟基苯甲酸酯类等添加剂失去 H⁺,形成[M-H]⁻ 离子。含 Na⁺ 或 K⁺ 的甜蜜素、糖精钠和安赛蜜,在失去所有 Na⁺ 或 K⁺ 后,无位点或部分位点与 H⁺ 结合,最终形成[M-mNa(K)+nH]^{(m-n)-} 离子。其中,m

指化合物含有的所有 Na^+ 或 K^+ 的个数, n 指该化合物电离后, H^+ 与失去 Na^+ 或 K^+ 的位点结合的个数; $m-n$ 为该离子携带的电荷数; 质荷比 (m/z) 为化合物电离后形成的离子质量与所带电荷的比值。

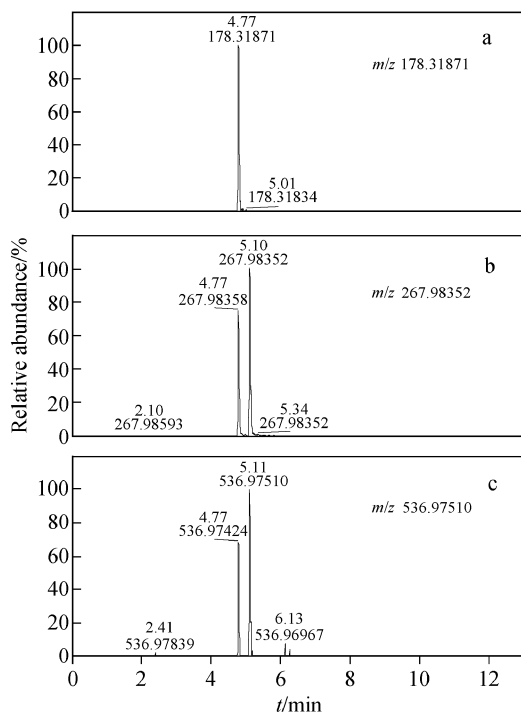


图1 标准溶液中苋菜红和丽春红4R的选择离子流图

Fig. 1 Extract ion chromatogram of Amaranth and Ponceau 4R in standard solution

以全扫描模式进样分析,对得到的总离子流图提取所有可能产生的离子质荷比,发现大

部分含多个 Na^+ 或 K^+ 的化合物都会同时产生多个离子。本研究主要选取 m/z 响应最高的作为定量离子。

苋菜红和丽春红4R是同分异构体,进单标分析时发现,二者的保留时间略有不同,但都会形成 $[\text{M}-3\text{Na}+\text{H}]^{2-}$ 离子 m/z 267.98270。另外,苋菜红还单独形成 $[\text{M}-3\text{Na}]^{3-}$ 离子 m/z 178.31871,其响应值比 m/z 267.98352 略低。考虑到定性的特异性,以 m/z 178.31871 作为苋菜红的定量离子, m/z 267.98352 作为丽春红4R的定量离子。

由于本方法利用一级质谱进行筛查,依靠提取精确质量数进行定性,因此理论质量数与实际测得的质量数相对偏差越小,筛查结果的可信程度越高。由于高分辨质谱为新开发仪器,目前暂无准确的定性偏差指标,所以,本实验规定,化合物实测质荷比与理论质荷比相差不超过 $\pm 1 \times 10^{-5}$,即可认定为相同物质,阳性样品可与标准物质比对保留时间和精确质量数来进行进一步的定性定量分析。葡萄酒中26种添加剂的理论质荷比和实测质荷比列于表2。由表2中数据可以看出,二者的相对偏差均小于 5×10^{-6} ,说明该结果有效可靠。同时,表2中也列出了分子式、分子离子峰质荷比和理论精确质量数等信息。

结合全扫描模式检测实际样品所获得的谱图,对新发现的非法添加剂可以通过提取其精确质量数进行筛查,有利于追溯工作的展开和数据收集。

表2 26种添加剂信息表

Table 2 Information table of 26 kinds of additives

化合物	CAS号	分子式	精确质量数	质荷比 m/z		定量离子	质量数偏差/ 10^{-6}	保留时间/min
				理论	实测			
苯甲酸 Benzoic acid	65-85-0	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	122.037 00	121.029 18	121.029 50	$[\text{M}-\text{H}]^-$	2.7	4.84
山梨酸 Sorbic acid	110-44-1	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$	112.052 43	111.044 60	111.045 15	$[\text{M}-\text{H}]^-$	4.9	5.40
脱氢乙酸 Dehydroacetic acid	520-45-6	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$	168.042 25	167.034 43	167.034 98	$[\text{M}-\text{H}]^-$	3.3	5.41
丁基羟基茴香醚 Butylated hydroxyanisole	25013-16-5	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$	180.115 04	179.107 21	179.107 75	$[\text{M}-\text{H}]^-$	3.0	7.88
2,6-二叔丁基对甲酚 Butylated hydroxytoluene	128-37-0	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$	220.182 71	219.174 88	219.175 44	$[\text{M}-\text{H}]^-$	2.5	9.60
对羟基苯甲酸甲酯 Methyl paraben	99-76-3	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	152.047 35	151.039 52	151.040 07	$[\text{M}-\text{H}]^-$	3.6	6.86

续表 2

化合物	CAS号	分子式	精确质量数	质荷比 m/z		定量离子	质量数偏差/ 10^{-6}	保留时间/min
				理论	实测			
对羟基苯甲酸乙酯 Ethyl paraben	120-47-8	C ₉ H ₁₀ O ₃	166.062 99	165.055 16	165.055 72	[M-H] ⁻	3.4	7.22
对羟基苯甲酸丙酯 Propyl paraben	94-13-3	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180.078 64	179.070 82	179.071 37	[M-H] ⁻	3.1	7.56
对羟基苯甲酸丁酯 Butyl paraben	94-26-8	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194.094 30	193.086 47	193.087 02	[M-H] ⁻	2.8	7.84
甜蜜素 Sodium cyclamate	68476-78-8	C ₆ H ₁₂ NNaO ₃ S	201.043 56	178.053 79	178.054 34	[M-Na] ⁻	3.1	5.68
糖精钠 Saccharin Sodiuma	128-44-9	C ₇ H ₄ NNaO ₃ S	204.980 96	181.991 19	181.991 74	[M-Na] ⁻	3.0	5.04
安赛蜜 Acesulfame	55589-62-3	C ₄ H ₄ NKO ₄ S	200.949 81	161.986 11	161.986 65	[M-K] ⁻	3.4	4.09
阿斯巴甜 Aspartame	22839-47-0	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	294.121 58	293.113 76	293.114 30	[M-H] ⁻	1.9	6.32
三氯蔗糖 Sucralose	56038-13-2	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₈	396.014 56	395.006 73	395.007 27	[M-H] ⁻	1.4	6.12
甜菊糖苷 Stevioside	57817-89-7	C ₃₈ H ₆₀ O ₁₈	804.377 99	803.370 17	803.370 69	[M-H] ⁻	0.7	7.60
纽甜 Neotame	165450-17-9	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅	378.215 00	377.207 17	377.208 20	[M-H] ⁻	2.7	7.52
柠檬黄 Tartrazine	1934-21-0	C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	533.950 38	232.994 45	232.995 01	[M-3Na+H] ²⁻	2.4	4.54
日落黄 Sunset Yellow	2783-94-0	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂	451.972 47	202.996 47	202.997 02	[M-2Na] ²⁻	2.7	5.47
诱惑红 Allura Red AC	25956-17-6	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂	495.998 69	225.009 57	225.010 13	[M-2Na] ²⁻	2.5	5.72
苋菜红 Amaranth	915-67-3	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	603.926 88	178.319 19	178.319 74	[M-3Na] ³⁻	3.1	4.79
丽春红 4R Ponceau 4R	2611-82-7	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	603.926 88	267.982 70	267.983 25	[M-3Na+H] ²⁻	2.1	5.10
赤藓红 Erythrosin B	16423-68-0	C ₂₀ H ₆ I ₄ Na ₂ O ₅	879.618 90	834.647 18	834.647 77	[M-2Na+H] ⁻	0.7	6.89
偶氮玉红 Azorubine	3567-69-9	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ Na ₂₀ S ₂	501.988 13	228.004 30	228.004 84	[M-2Na] ²⁻	2.4	6.21
荧光桃红 B Phloxine B	18472-87-2	C ₂₀ H ₂ Br ₄ Cl ₄ Na ₂ O ₅	829.511 44	784.539 73	784.540 31	[M-2Na+H] ⁻	0.7	7.21
亮蓝 Brilliant Blue	3844-45-9	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃	792.122 19	373.071 33	373.071 87	[M-2Na] ²⁻	1.5	6.09
新红 New red	220658-76-4	C ₁₈ H ₁₂ N ₃ Na ₃ O ₁₁ S ₃	610.932 68	271.485 60	271.486 16	[M-3Na+H] ²⁻	2.1	4.66

2.4 线性范围、定量限、回收率和精密度

以标准品峰面积为纵坐标,工作溶液浓度($\mu\text{g/L}$)为横坐标,绘制标准工作曲线(0.1~5 mg/L,标准曲线权重为 $1/x$),26种添加剂的线性相关系数 r 均大于0.99。以26种添加剂谱峰的信噪比 $S/N=3$ 时的进样浓度为检出限,检出限范围在0.05~50 $\mu\text{g/L}$,结果列于表3。根据其中灵敏度最低物质的信噪比进行添加回收,确定方法的定量下限($S/N=10$)为2 mg/kg。在阴性干白葡萄酒和干红葡萄酒样品中添加26种添加剂的标准溶液,添加水平为2、4和20 mg/kg,每个添加水平平行测定6个样品,平均回收率在78.5%~118.8%之间,精

密度为1.5%~12.7%,结果列于表3。其中,阴性干红葡萄酒样品中添加2 mg/kg的26种添加剂的选择离子流图示于图2。

2.5 实际样品检测

对来自法国、意大利、澳大利亚、西班牙和中国等国家不同产地的50余份葡萄酒样品进行分析,共检出山梨酸阳性样品2个,检出值分别为130.4 mg/kg和100.9 mg/kg;安赛蜜阳性样品1个,检出值为3.2 mg/kg;诱惑红阳性样品1个,检出值为16.1 mg/kg;丽春红4R阳性样品1个,检出值为17.3 mg/kg;亮蓝阳性样品1个,检出值为5.2 mg/kg;其余样品均没有检出。

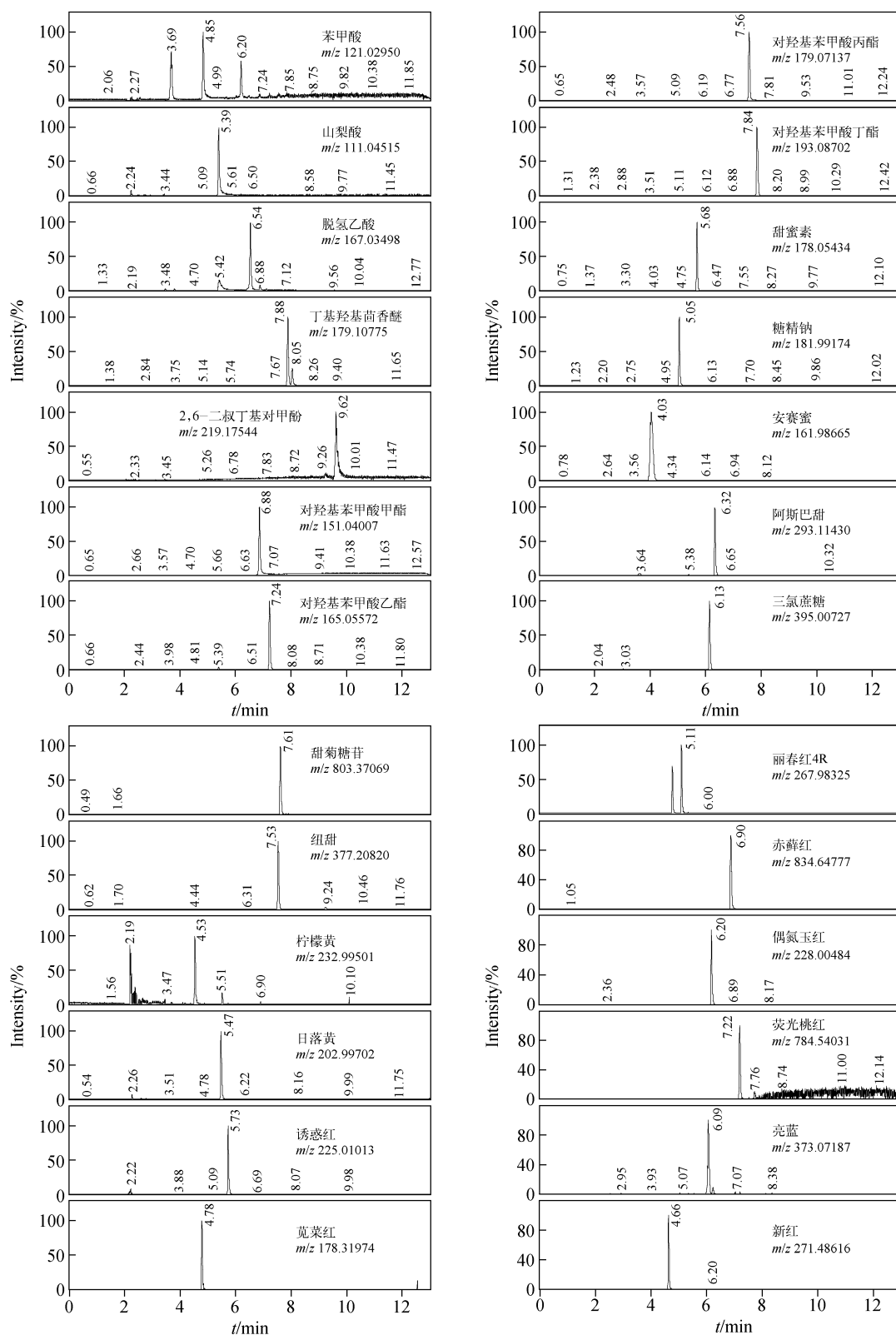


图2 阴性干红葡萄酒中添加2 mg/kg的26种添加剂的选择离子流图

Fig. 2 Extract ion chromatogram of a blank dry red wine spiked 26 kinds of additives(2 mg/kg)

表 3 干红葡萄酒中 26 种添加剂的加标回收率和精密度 ($n=6$)Table 3 Recoveries and precisions of 26 kinds of additives spiked in blank dry red wine ($n=6$)

化合物	添加水平						精密度/ ($\mu\text{g/L}$)
	2 mg/kg		4 mg/kg		20 mg/kg		
	回收率/%	相对标准 偏差/%	回收率/%	相对标准 偏差/%	回收率/%	相对标准 偏差/%	
苯甲酸	103.1	5.6	99.5	5.7	88.9	4.5	40
山梨酸	98.9	8.1	101.6	2.9	88.9	6.3	2.5
脱氢乙酸	100.6	7.1	100.0	7.1	99.8	3.0	10
丁基羟基茴香醚	103.9	12.7	107.9	8.3	101.4	6.0	40
2,6-二叔丁基对甲酚	101.3	9.4	92.8	6.1	89.4	5.6	50
对羟基苯甲酸甲酯	98.1	12.3	91.5	5.3	90.4	5.2	15
对羟基苯甲酸乙酯	94.0	11.1	98.8	6.0	96.0	4.3	0.15
对羟基苯甲酸丙酯	96.9	12.1	90.7	4.8	89.7	3.8	3.5
对羟基苯甲酸丁酯	96.9	8.0	108.1	4.1	99.0	4.1	0.07
甜蜜素	104.9	3.2	106.0	4.6	93.3	2.9	0.20
糖精钠	108.0	5.2	104.8	8.3	88.8	6.1	0.05
安赛蜜	99.3	6.3	103.3	2.5	86.6	2.6	0.25
阿斯巴甜	98.3	2.9	107.0	8.9	83.3	2.3	0.25
三氯蔗糖	107.4	4.6	107.5	6.1	90.3	6.1	0.45
甜菊糖苷	83.7	4.0	93.0	8.0	94.9	4.6	0.40
纽甜	99.4	4.0	100.1	8.2	88.0	6.3	0.7
柠檬黄	100.5	6.0	103.9	2.1	97.1	2.5	4.5
日落黄	102.2	6.8	96.1	10.0	92.4	5.4	1.2
诱惑红	103.4	3.0	94.3	5.7	92.0	6.1	0.40
苋菜红	90.5	3.9	100.0	4.7	84.7	2.5	5.4
丽春红 4R	101.4	6.2	90.3	6.5	86.0	3.8	0.50
赤藓红	85.2	7.6	101.6	6.4	84.8	4.1	0.36
偶氮玉红	104.9	9.3	96.5	1.6	94.0	2.9	1.8
荧光桃红 B	103.0	7.2	92.8	5.9	84.0	5.1	3.4
亮蓝	100.5	5.7	103.9	5.1	97.1	5.1	2.7
新红	102.2	3.6	96.1	5.6	92.4	2.4	0.47

3 结论

本研究利用高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查葡萄酒中 26 种添加剂。该方法快速、准确,高分辨质谱在样品分析中消除了基质干扰,提高了分析定性的准确性,方法的定量限可满足国内外对添加剂限量

的要求,且能够应用于未知物筛查,有利于追溯工作的展开。

参考文献:

- [1] 李东刚,李春娟,李冰,等. 等梯度-HPLC 同时检测葡萄酒中 5 种食品添加剂的研究[J]. 化学工

- 程师,2008,153(6):15-17.
- LI Donggang, LI Chunjuan, LI Bing, et al. Simultaneous determination of five kinds of food additives in wine by isocratic elution HPLC[J]. Chemical Engineer, 2008, 153(6): 15-17(in Chinese).
- [2] 王浩. 固相萃取-HPLC法同时测定葡萄酒中8种人工合成色素[J]. 中国食品添加剂, 2010, (4):281-285.
- WANG Hao. Determination of 8 synthetic colors in wine by solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography[J]. China Food Additives, 2010, (4): 281-285(in Chinese).
- [3] 张丽薇,马莹,蒋素,等. 气相色谱法测定葡萄酒中的甜蜜素[J]. 中国卫生检验杂志, 2009, 19(12):2 807-2 808.
- ZHANG Liwei, MA Ying, JIANG Su, et al. Determination of cyclamate in wine by gas chromatography[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2009, 19(12): 2 807-2 808(in Chinese).
- [4] 田玉平,王东辉,王虎. GC-MS/MS法测定葡萄酒中的苯类添加剂[J]. 化学世界, 2011, (4): 211-215.
- TIAN Yuping, WANG Donghui, WANG Hu. Simultaneous testing additives in wine by GC-MS/MS[J]. Chemical World, 2011, (4): 211-215(in Chinese).
- [5] 李春娟,鞠福龙,李东刚. GC-MS法同时检测葡萄酒中10种防腐剂和抗氧化剂[J]. 中国酿造, 2009,(6):149-152.
- LI Chunjuan, JU Fulong, LI Donggang. Simultaneous testing 10 preservatives and antioxidants in wine by GC-MS[J]. China Brewing, 2009, (6): 149-152(in Chinese).
- [6] 冯峰,杨烁,凌云,等. 超高效液相色谱-串联质谱快速筛查葡萄酒中的14种禁用食品添加剂[J]. 分析化学, 2011,39(11):1 732-1 737.
- FENG Feng, YANG Shuo, LIN Yun, et al. Simultaneous screening of 14 illegal food additives in wines using ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(11): 1 732-1 737(in Chinese).
- [7] 陈晓红,赵永纲,姚珊珊,等. 超快速液相色谱-串联质谱法测定黄酒和葡萄酒中的9种防腐剂和甜味剂[J]. 色谱, 2011,29(12):1 147-1 154.
- CHEN Xiaohong, ZHAO Yonggang, YAO Shanshan, et al. Simultaneous determination of nine preservatives and sweeteners in yellow wine and wine by ultrafast liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(12): 1 147-1 154(in Chinese).
- [8] 黎永乐,郑彦婕,熊岑,等. 液相色谱/线性离子阱-静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查葡萄酒中的合成色素[J]. 色谱, 2013,31(8):729-733.
- LI Yongle, ZHENG Yanjie, XIONG Cen, et al. Fast screening of the artificial dyes in wine by liquid chromatography/hybrid linear ion trap-orbitrap mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(8): 729-733(in Chinese).
- [9] 王咏梅,刘恺,卢玉妹,等. 毛细管区带电泳法测定食品中山梨酸、苯甲酸和糖精的含量[J]. 食品科技, 2007,(6):227-229.
- WANG Yongmei, LIU Kai, LU Yumei, et al. Determination of sorbic acid, benzoic acid, saccharin in food by capillary electrophoresis[J]. Food Science and Technology, 2007, (6): 227-229(in Chinese).
- [10] 徐咏薇,李静,刘红英. 液态食品中三种甜味剂和两种防腐剂的离子色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010,27(6):530-532.
- XU Yongwei, LI Jing, LIU Hongying. Determination of three kinds of sweeteners and two kinds of preservatives in liquid food using ion chromatography[J]. J Environ Health, 2010, 27(6): 530-532(in Chinese).