

SCIEX LC-MS/MS系统快速分析白酒中的氨基甲酸乙酯

Rapid Determination of ethyl carbamate by SCIEX LC-MS/MS system in Liquor

赵雯雯, 孙小杰, 刘冰洁, 郭立海

Zhao Wenwen, Sun Xiaojie, Liu Bingjie, Guo Lihai

SCIEX应用技术中心, 北京

Keywords: Ethyl carbamate; Liquor

前言

氨基甲酸乙酯 (Ethyl carbamate, EC) 是发酵食品和酒精饮品在发酵、蒸馏、储存过程中天然产生的副产物, 具有基因致癌作用, 可导致肺癌、淋巴瘤、肝癌、皮肤癌等疾病。2007年世界卫生组织的国际癌症研究机构正式将其归为2A类致癌物。目前, 氨基甲酸乙酯产生的食品安全风险隐患已成为各国政府和相关机构关注的热点问题。国际上对食品及酒类中氨基甲酸乙酯含量控制规定各不相同: 2002年联合国粮农组织 (FAO) 开始重点监控发酵食品中的氨基甲酸乙酯, 并制定了国际标准, 规定其含量不能超过 $20 \mu\text{g/L}$ ^[1]; 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中EC含量不能超过 $15 \mu\text{g/L}$; 日本规定清酒中含量不得超 $100 \mu\text{g/L}$; 加拿大规定佐餐葡萄酒为 $30 \mu\text{g/L}$, 强化葡萄酒为 $100 \mu\text{g/L}$, 蒸馏酒为 $150 \mu\text{g/L}$, 水果白兰地为 $400 \mu\text{g/L}$; 韩国规定葡萄酒为 $30 \mu\text{g/L}$ ^[2]。

目前我国出台的相关标准 (现行有效) 有三部, 分别为《食品安全国家标准 食品中氨基甲酸乙酯的测定》(GB 5009.223-2014)、《出口酒中氨基甲酸乙酯残留量检测方法 气相色谱-质谱法》(SN/T 0285-2012)和《黄酒中氨基甲酸乙酯预防控制技术措施指南》(GB/T 34266-2017)。以上标准主要规定了氨基甲酸乙酯的检测方法, 并没有相应的限量标准。

氨基甲酸乙酯由于分子量较低, 以往常采用GC-MS的方法进行检测, 在LC-MS系统中存在响应强度低且噪音水平高的问题, 无法获得较低的检出限。基于此, 我们开发了SCIEX LC-MS/MS系统对氨基甲酸乙酯进行定量的分析方法, 该方法具有良好的检测灵敏度和重现性, 检出限和定量限满足检测要求。

本方法具有以下特点:

1. 方法检出限和定量限均优于标准SN/T 0285-2012、GB 5009.223-2014、GB/T 34266-2017中的检出限和定量限。
2. 方法系统优化了色谱和质谱条件可获得较好的保留及优异的信噪比。

1. 实验方法

1.1 样品前处理

准确吸取白酒样品2 mL置于10 mL容量瓶中, 用超纯水稀释定容至刻度, 摇匀后过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜, 供液相色谱-串联质谱仪分析。

1.2 液相条件

液相: SCIEX ExionLC™系统

色谱柱: Phenomenex Kinetex F5 ($3.0 \times 100 \text{ mm}$, $2.6 \mu\text{m}$)

流动相: A: 水; B: 甲醇 梯度洗脱

流速: 0.30 mL/min

柱温: $40 \text{ }^\circ\text{C}$

梯度洗脱程序:

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	85	15
3	5	95
4	5	95
5	85	15
6	85	15

1.3 质谱条件

SCIEX三重四级杆质谱系统

离子源：ESI源，正离子模式

离子源参数：

IS电压：3500 V

气帘气CUR：30 psi

雾化气GS1：50 psi

辅助气GS1：50 psi

源温度TEM：550 °C

碰撞气CAD：Medium

表1. 氨基甲酸酯离子对信息

化合物名称	英文名称	Q1	Q3	去簇电压 DP (V)	碰撞能量 CE (V)
氨基甲酸酯	Ethyl carbamate	90.1	62.0	30	12
氨基甲酸酯	carbamate	90.1	44.0	30	35

2. 实验结果

2.1 氨基甲酸酯MRM典型色谱图

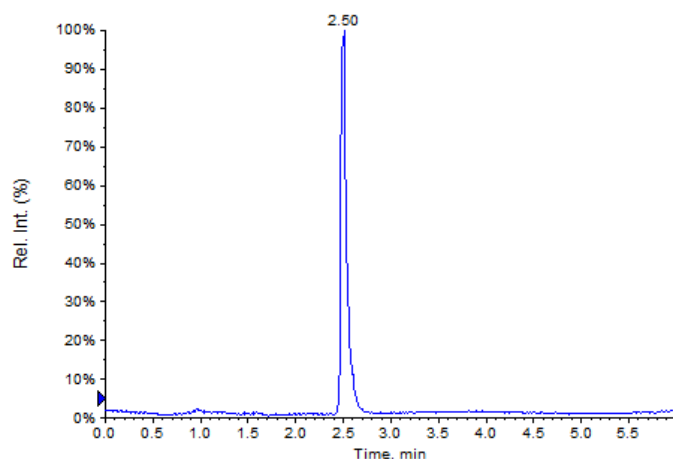


图1. 氨基甲酸酯MRM典型色谱图

2.2 线性范围及定量限

氨基甲酸酯在0.5~100 µg/L范围内均具有良好的线性，线性相关系数 r^2 大于0.999，结果见图2。

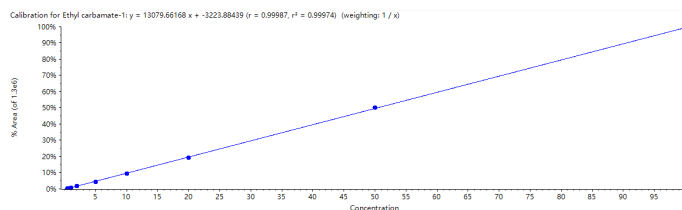


图2. 氨基甲酸酯线性关系曲线

2.3 重复性

实验考察了方法的重复性，选取低（0.50 µg/L）、中（10.0 µg/L）、高（100.0 µg/L）三个浓度点连续进样6针，相对标准偏差RSD在1.49-1.98之间，表明方法及仪器的重复性良好。结果见表2。

表2. 氨基甲酸酯检测方法重现性

Row	Component Name	Actual Concentration	Num. Values	Mean	Standard Deviation	Percent CV
1	Ethyl carbamate-1	0.50	6 of 6	4.890e-1	8.151e-3	1.67
2	Ethyl carbamate-1	10.00	6 of 6	9.832e0	1.464e-1	1.49
3	Ethyl carbamate-1	100.00	6 of 6	1.001e2	1.984e0	1.98

2.4 实际样品的测定结果

本实验采集了几种品牌市售的53%酱香型白酒进行分析检测，每个酒样重复检测6次，均未检出氨基甲酸酯。

总结

建立了一种基于SCIEX LC-MS/MS系统分析氨基甲酸酯的检测方法。该方法具有良好的检测灵敏度和重现性，检出限和定量限满足检测要求，对于发酵食品和酒精饮品中的氨基甲酸酯的分析检测有着重要的参考意义。

参考文献

- [1] 贾素中,欧杰,王婧,许禄.氘代同位素内标液相色谱-质谱联用测定黄酒中的氨基甲酸酯[J].山东农业大学学报(自然科学版),2017,48(06):832-836.
- [2] 林宏琳,倪蕾,林国斌.基于HILIC-APCI-MS/MS技术快速测定酒中氨基甲酸酯[J].国际药学研究杂志,2018,45(07):560-564. DOI:10.13220/j.cnki.jipr.2018.07.012.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2022 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. RUO-MKT2-02-15397-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话：010-5808-1388
传真：010-5808-1390
全国咨询电话：800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话：021-2419-7201
传真：021-2419-7333
官网：sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话：020-8842-4017

官方微信：[SCIEX-China](#)