

# 顶空毛细管气相色谱法测定葡萄酒中甲醇残留量

叶建晨, 杨佳佩

(浙江省温州市药品检验所, 浙江温州 325028)

**[摘要]** 目的: 建立以异丙醇为内标物, 测定葡萄酒中甲醇残留量的毛细管顶空气相色谱法。方法: 以美国 Agilent公司 DB-624弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.53 mm × 3 μm) 作为分析用色谱柱, 程序升温, 高纯氮作载气, 柱流速 2.0 mL·min<sup>-1</sup>, 分流比为 20:1; Agilent 7694E顶空进样器, 顶空瓶加热温度为 85℃, 平衡时间 30 min; 检测器为 FID; 温度为 250℃。结果: 甲醇在 8.0 μg·mL<sup>-1</sup> ~ 1600.0 μg·mL<sup>-1</sup>浓度范围内与甲醇峰面积和异丙醇峰面积之比呈良好的线性关系 (r = 1); 最低检出浓度为 1 μg·mL<sup>-1</sup>; 平均回收率为 99.6%, RSD = 1.9% (n = 6)。结论: 该法快速、简便和准确, 适用于葡萄酒中甲醇残留量测定。

**[关键词]** 毛细管气相色谱法; 顶空进样; 葡萄酒; 甲醇量; 测定

**[中图分类号]** O657.7<sup>+</sup>1

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1004-8685(2011)06-1359-02

## Determination of the residual methanol in wine by capillary gas chromatography with headspace sampling

YE Jian-chen, YANG Jia-pei

(Wenzhou Institute for Drug Control, Wenzhou 325028, China)

**[Abstract]** **Objective** To establish a headspace sampling capillary GC method with isopropanol as internal standard for the determination of methanol in wine. **Methods** The chromatographic column was Agilent DB-624 capillary column (30 m × 0.53 mm × 3 μm). Temperature programming N<sub>2</sub> was carrier gas at a column flow rate of 2.0 mL·min<sup>-1</sup>, split rate was 20:1. The Agilent 7694E headspace sampling was used at heated temperature 85°C. Vial equilibration times was 30 min; Detector was FID. **Results** The linear range of this method in methanol was 8.0 μg·mL<sup>-1</sup> ~ 1600.0 μg·mL<sup>-1</sup> (r = 1). The lowest detectable concentration was 1 μg·mL<sup>-1</sup>. The average recovery rate was 99.6%, RSD = 1.9% (n = 6). **Conclusion:** This method is a rapid, simple, accurate and suitable for determination of the residual methanol in wine.

**[Key words]** Capillary Gas Chromatography; Headspace sampling; Wine; Methanol; Determination

鉴于葡萄酒具有公认的保健特性, 饮用葡萄酒已经成为一种新的风尚热潮。但是当前市面上葡萄酒品种五花八门, 价格也是天差地别, 产品质量参差不齐, 当前我国葡萄酒行业标准又缺乏统一体系。本文仅以葡萄酒中的甲醇作为研究对象。由于甲醇在人体内氧化为甲醛、甲酸具有很强的毒性, 尤其是对视神经毒性作用最大, 误饮过量的甲醇会引起失明和中毒死亡。因此对葡萄酒中的甲醇量进行控制十分有必要。本文用毛细管顶空气相色谱法测定葡萄酒的甲醇量, 分离效果好, 分析结果准确。

### 1 仪器和试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪, 7694E 顶空进样器, Agilent GC ChemStation; 甲醇为色谱纯; 乙醇和异丙醇均为分析纯; 水为高纯水; 葡萄酒样品均为市场上销售的不同品种。

### 2 方法与结果

#### 2.1 色谱条件

Agilent 6890N GC 系统: 6890N 主机, DB-624 毛细管柱 (30 m × 0.53 mm × 3 μm), 程序升温; 7694E 顶空进样器, 瓶温 85℃, 平衡时间 30 min, 进样时间 1 min, 分流比为 20:1; FID 检测器, 检测器温度 250℃; 载气 N<sub>2</sub>, 柱流速 2.0 mL·min<sup>-1</sup>。内标、对照及供试溶液的色谱图 (见图 1)。

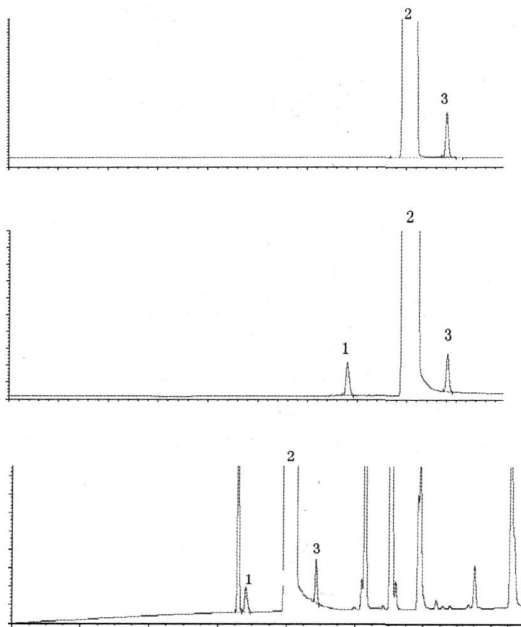
#### 2.2 溶液的制备

2.2.1 内标溶液的制备 量取异丙醇 1.00 mL 加 12% 乙醇溶液定容至 100 mL 量瓶中, 取 1.00 mL 加 12% 乙醇溶液定容至 100 mL 量瓶中, 摇匀, 备用。

2.2.2 对照溶液的制备 精密称取甲醇 1000 mg 置 250 mL 量瓶中, 加 12% 乙醇溶液到刻度, 摇匀 (作为甲醇储备液)。取甲醇储备液 2.00 mL 6 份, 分别加 12% 乙醇溶液定容至 1000 mL、250 mL、100 mL、20 mL、10 mL、5 mL 量瓶中, 制得对照品溶液 A、B、C、D、E。

2.2.3 供试溶液的制备 精密量取供试品 2 mL 置顶空瓶中, 精密加内标溶液 1 mL 加盖, 轧封, 摇匀。

**[作者简介]** 叶建晨 (1979-), 男, 大学, 主管中药师, 主要从事药品检验工作。



A. 内标溶液 B. 对照溶液 C. 供试溶液  
1. 甲醇; 2. 乙醇; 3. 异丙醇  
图 1 气相色谱图

### 2.3 系统适用性试验

取对照品溶液 B 按“2.1”色谱条件进行测定,测得甲醇、异丙醇峰的理论塔板数分别为 37757 和 127882, 甲醇-乙醇、乙醇-异丙醇峰间的分离度分别为 11.06 和 6.95。

### 2.4 线性范围

精密量取对照品溶液 A、B、C、D、E、F 各 2 mL, 置顶空瓶中, 精密加内标溶液 1 mL, 加盖, 轧封, 摇匀。按“2.1”项下色谱条件进行测定, 每个浓度各测 2 次, 以甲醇浓度 (Y) ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) 对甲醇峰面积与异丙醇峰面积之比的平均值 (X) 进行线性回归, 得回归方程  $Y = 76.402X + 4.1424$ ,  $r = 1$ 。因此, 甲醇在  $8.0 \mu\text{g}/\text{mL} \sim 1600.0 \mu\text{g}/\text{mL}$  浓度范围内与甲醇峰面积和异丙醇峰面积之比呈良好的线性关系。

### 2.5 重复性及稳定性试验

精密量取对照品溶液 B 2 mL 15 份, 置顶空瓶中, 各精密加内标溶液 1 mL 加盖, 轧封, 摇匀, 进样测定。测得甲醇峰面积与异丙醇峰面积之比的 RSD 为 1.4%。取对照品溶液 B 2 mL 15 份, 分别在配制后 0 h、2 h、4 h、8 h、24 h 进行测定, 测得甲醇峰面积与异丙醇峰面积之比的 RSD 为 1.8%, 说明该溶液在 24 h 内基本稳定。

### 2.6 最低检出浓度

取对照溶液逐步稀释, 当 S/N 约等于 3 时, 甲醇的浓度为  $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

### 2.7 回收率试验

精密量取已测得甲醇量的葡萄酒样品 1 mL 6 份, 置顶空瓶中, 1、2、3 号分别精密加入对照品溶液 B 1 mL (加入量 =  $0.032 \text{ mg}/\text{mL}$ ,  $1 \text{ mL} = 32.00 \mu\text{g}$ ), 4、5、6 号分别精密加入对照品溶液 C 1 mL (加入量 =  $0.080 \text{ mg}/\text{mL}$ ,  $1 \text{ mL} = 80.00 \mu\text{g}$ ), 1 至 6 号分别精密加内标溶液 1 mL 加盖, 轧封, 摇匀。依法测定, 测得平均回收率为 99.6%, RSD 为 1.9% ( $n = 6$ )。

表 1 加样回收率试验结果 ( $n = 6$ )

样品量 (ml)	样品含量 ( $\mu\text{g}$ )	加入量 ( $\mu\text{g}$ )	测得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1.00	59.31	32.00	91.14	99.47		
1.00	59.31	32.00	91.71	101.25		
1.00	59.31	32.00	91.64	101.03	99.6	1.9
1.00	59.31	80.00	140.01	100.88		
1.00	59.31	80.00	136.32	96.26		
1.00	59.31	80.00	138.12	98.51		

### 2.8 样品测定

按“2.2.2”和“2.2.3”项下制备对照溶液和供试溶液, 测定结果 (见表 2)。

表 2 葡萄酒中甲醇的含量测定结果 ( $n = 8$ )

厂家	批号	样品的甲醇的含量 ( $\text{mg} \cdot 100 \text{ mL}^{-1}$ )
1	0090304	2.245
2	008364	2.251
3	20080204	3.241
4	2010050903	1.254
5	08120402	5.625
6	20090508	6.358
7	20100201	2.547
8	20100409	8.247

### 3 讨论

样品中甲醇虽然都未超出国家规定的限度, 但是我国的酒文化及饮酒习惯与国外存在明显差异, 酒桌上大量饮酒的情况普遍存在, 那么甲醇的摄入量就相当可观, 再则市场上的葡萄酒质量参差不齐, 更令人担心的是还存在一些假冒伪劣产品。因此十分有必要对甲醇量进行控制。

本文选用异丙醇作为内标, 因为酒中本身含有正丙醇、异戊醇、正戊醇等杂油醇, 实验证实以异丙醇为内标干扰最小, 以本文的梯度洗脱条件, 能取得良好的分离效果。因为市场上葡萄酒的乙醇含量基本上都在 10% ~ 15% 范围之内, 因此本文所用的溶剂为 1% 乙醇水溶液, 以减少大量乙醇的存在对测定所产生的系统误差。由于葡萄酒中甲醇含量很小, 不宜直接进样测定其含量, 采用顶空进样可以取得量好的效果。

本文选择加热平衡温度、平衡时间、取样量 3 水平 3 个因素进行正交试验, 以对照品溶液 C 进样, 平衡温度 3 水平分别为 75°C、85°C、95°C, 平衡时间 3 水平分别为 20 min、30 min、40 min, 取样量 3 水平分别为 1 mL、2 mL、5 mL。结果表明, 加热平衡温度 85°C, 平衡时间 30 min, 取样量 2 mL 为最佳条件。

### [参考文献]

- [1] 杨惠芬. 食品卫生理化检验标准手册 [M]. 北京: 中国标准出版社, 1997: 577-578
- [2] 袁国平, 陈赛贞, 金乃宝. 毛细管顶空气相色谱法测定藿香正气水中甲醇残留量 [J]. 海峡药学, 2004, 16(3): 56-58
- [3] 王斌, 冯锡凯, 马立明. 气相色谱内标 (环己烷) 法测定蒸馏酒中甲醇、杂油含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(7): 802-803
- [4] 任艳玲, 赵亚红, 仲齐庆, 等. 丝素生物制品甲醇残留量顶空气相色谱法测定 [J]. 中国公共卫生, 2008, 24(1): 125
- [5] 邹志辉, 张艳林, 苑丽红. 气相色谱法测定白酒中甲醇及杂油醇含量的测定 [J]. 贵州农业科学, 2008, 36(2): 158-159.

(收稿日期: 2011-02-14)