

# 同位素稀释 - 气相色谱质谱法测定食品中 4 种氯丙醇含量

GCMS-450

**摘要：**本文参考 GB 5009.191-2024《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯、缩水甘油酯的测定》标准中第一章，建立了同位素稀释 - 气相色谱质谱测定食品中 4 种氯丙醇含量的检测方法。食品样品中加入氘代内标，以氯化钠溶液提取，采用硅藻土固相萃取柱净化，经正己烷淋洗后，乙酸乙酯洗脱，洗脱液经七氟丁酰基咪唑衍生，衍生液以 GCMS 检测，内标法进行定量。在 10~800 ng 的浓度范围内，4 种氯丙醇组分相关系数均大于 0.998；加标量在 10 µg/kg~100 µg/kg 水平下平行处理 6 次，其目标物的平均回收率在 82.4~110.4% 之间，其 6 次平行的 RSD 在 0.9~8.6% 之间，本方法简便快捷、准确可靠，可用于食品中氯丙醇含量的测定。

**关键词：**同位素稀释 气相色谱质谱仪 氯丙醇 食品

## 技术特点：

- ❖ 1、本方法适用于食品基质中游离态的氯丙醇含量测定；
- ❖ 2、同位素稀释法，前处理简单，回收率高。

氯丙醇类化合物包括 3- 氯 -1,2- 丙二醇 (3-MCPD)、2- 氯 -1,3- 丙二醇 (2-MCPD)、1,3- 二氯 - 丙醇 (1,3-DCP) 和 2,3- 二氯 - 丙醇 (2,3-DCP) 是公认的食品加工过程中产生的污染物，其中 3-MCPD 毒性最大。据报道 3-MCPD 具有会引起神经、肾脏、生殖毒性及免疫抑制，2011 年国际癌症研究机构将其归为 B 类可能致癌物。欧盟食品科学委员会 (SCF) 以及食品添加剂联合专家委员会 (JECFA) 提出暂定人体的每日最大耐受量为 2 µg/kg。我国 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定其液态调味品中 3-MCPD 的限量为 0.4 mg/kg，固态调味品中 3-MCPD 的限量为 1.0 mg/kg。

3- 氯丙醇最早发现于酸水解植物蛋白 (HVP) 中，

由残留的甘油三酯或甘油氯化时产生，此后在酱油、汤料、饼干、香肠等多种食品中均检测到 3-MCPD。因此有必要建立一种准确、可靠、稳定的检测方法来测定食物中氯丙醇类物质的含量。

目前已有几种氯丙醇类物质的检测方法，其中主要包括液相色谱法、气相色谱法及气相色谱 - 质谱联用法等。

本文使用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，参考 GB 5009.191-2024《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯、缩水甘油酯的测定》标准修订中第一章，建立了同时测定食品中 4 种氯丙醇含量的检测方法。该方法经济实用，可作为食品企业日常监控的手段。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色 谱 柱：SH-Rxi-5 ms, 30 m×0.25 mm×0.25 µm

柱 温 程 序：50°C (1 min)\_2°C /min\_90°C \_40°C /min\_270°C (5 min)

进 样 口 温 度：250°C

柱 流 量：1.0 mL/min

进 样 方 式：不分流进样

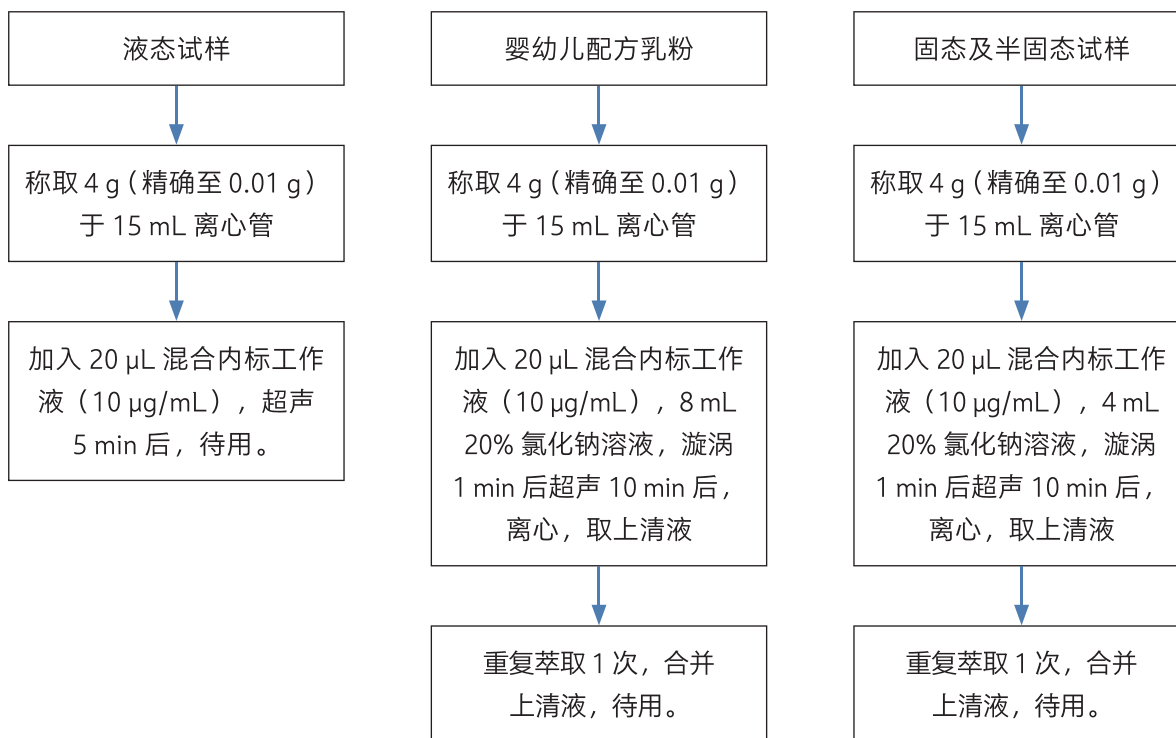
离子源温度：250°C

不分流进样时间：1 min  
进样量：1  $\mu$ L  
控制模式：恒压

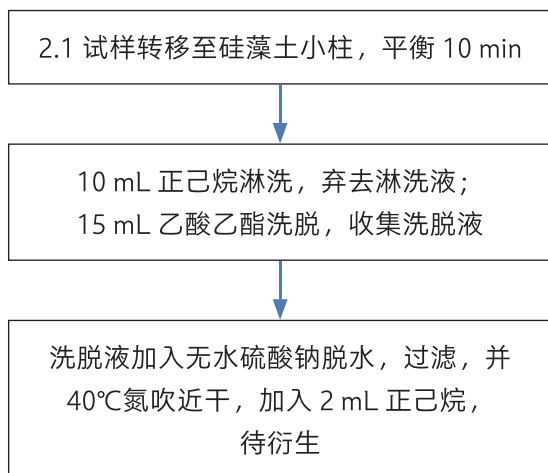
接口温度：280°C  
采集方式：SIM，化合物信息见表 1

## ■ 样品前处理

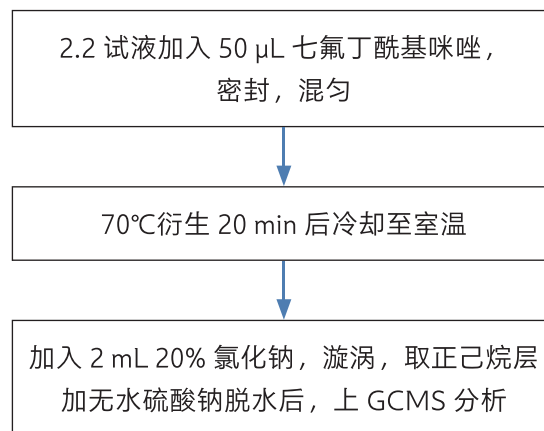
### 2.1 样品制备



### 2.2 试样净化



### 2.3 衍生反应



## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准溶液色谱图

标准溶液色谱图如图 1 所示，各化合物衍生物的质量色谱图见图 2。

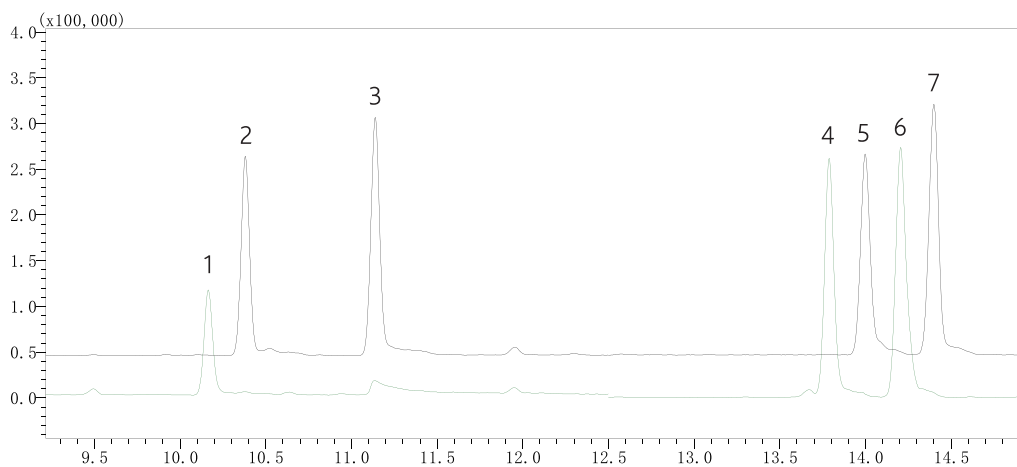
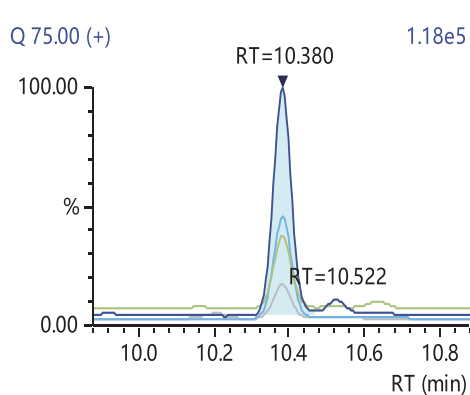


图 1 氯丙醇及内标衍生物色谱图

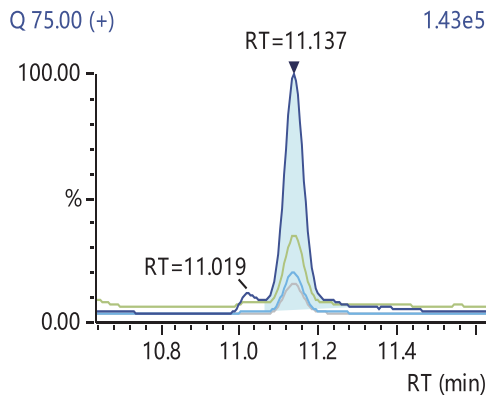
(1.D5-1,3-DCP; 2. 1,3-DCP; 3. 2,3-DCP; 4. D5-3-MCPD; 5. 3-MCPD; 6. D5-2-MCPD; 7. 2-MCPD)

表 1 化合物信息

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D5-1,3- 二氯 -2- 丙醇	D5-1,3-DCP	1173030-20-6	10.164	79	81、278、280
2	1,3- 二氯 -2- 丙醇	1,3-DCP	6326-82-6	10.380	75	77、275、277
3	2,3- 二氯 -2- 丙醇	2,3-DCP	13401-56-4	11.137	75	77、111、253
4	D5-3- 氯 -1,2- 丙二醇	D5-3-MCPD	342611-01-2	13.785	257	278、294、296
5	3- 氯 -1,2- 丙二醇	3-MCPD	96-24-2	13.997	253	275、289、291
6	D5-2- 氯 -1,3- 丙二醇	D5-2-MCPD	-	14.204	257	79、294、296
7	2- 氯 -1,3- 丙二醇	2-MCPD	497-04-1	14.392	253	75、289、291



1,3-DCP 衍生物



2,3-DCP 衍生物

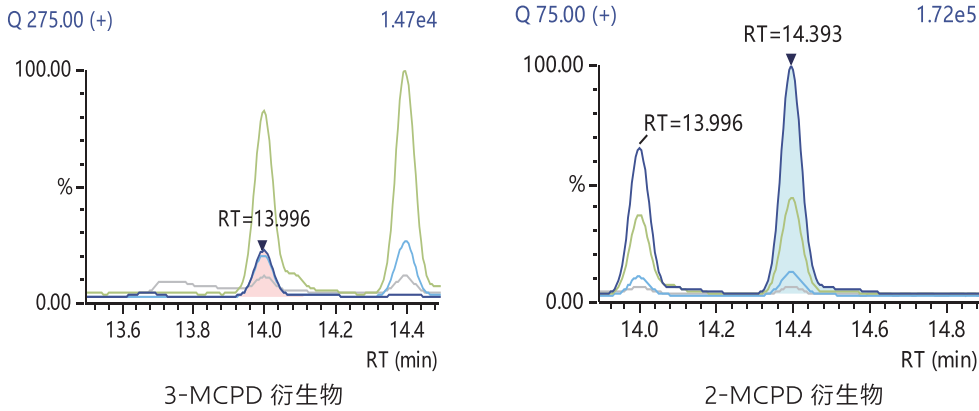


图 2 4 种氯丙醇衍生物质量色谱图 (浓度 200 ng)

### 3.2 标准曲线

分别移取氯丙醇混合标准工作溶液 (1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 20、200、400、800、1600  $\mu\text{L}$  于具塞玻璃管中, 分别加入氘代氯丙醇混合标准工作液 (10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 20  $\mu\text{L}$ , 加正己烷至 2 mL, 混匀, 配制成含各氯丙醇质量分别 10.0、50.0、100、200、400、800 ng 的系列标准工作液, 其中各氘代氯丙醇的质量均为 200 ng, 临用现配; 并按照 2.3 衍生化步骤进行衍生后, 衍生液进 GCMS 分析。以浓度比为横坐标, 面积比为纵坐标, 建立标准曲线, 各物质的定量色谱图见图 2 所示, 各物质的标准曲线见图 3 所示。

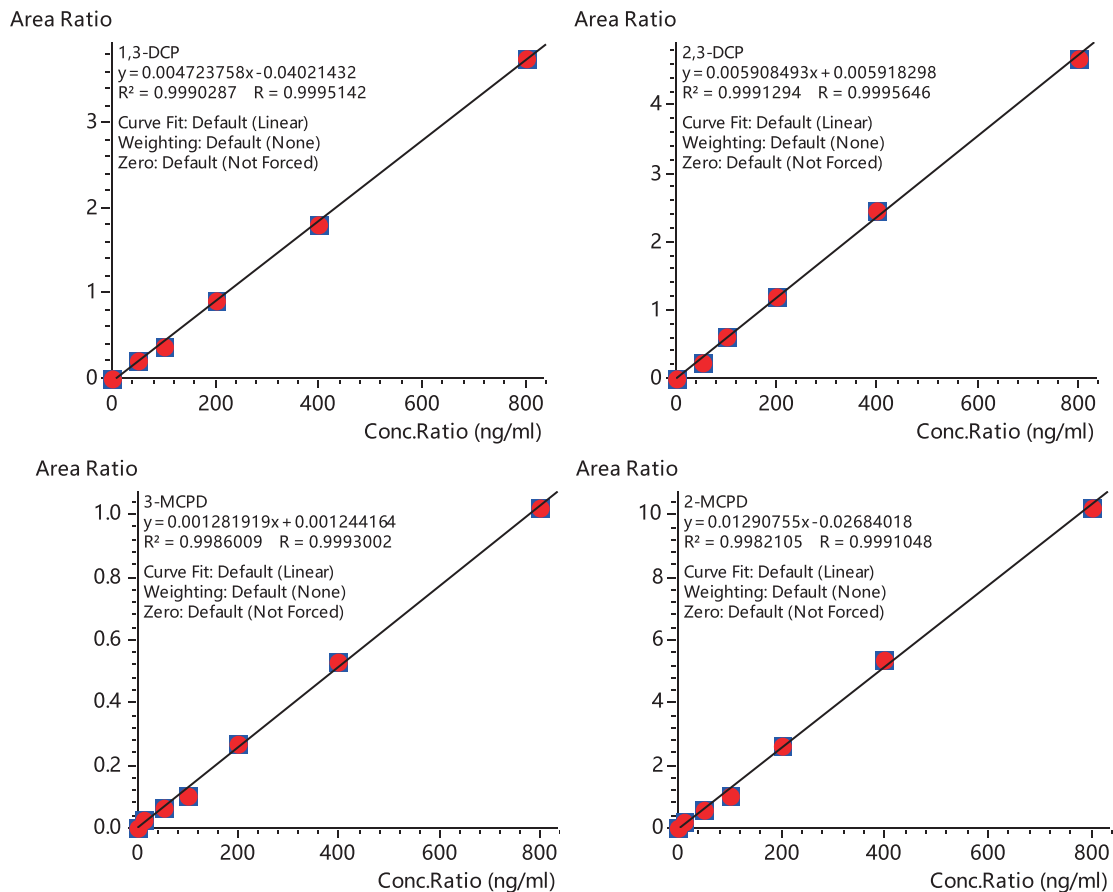


图 3 氯丙醇衍生物的标准曲线图

### 3.3 方法检出限

选择空白样品基质（酱油、酸水解蛋白液及牛奶粉）6 个平行样，分别添加预估检出限浓度水平（酱油、酸水解蛋白液中 1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD、2-MCPD 的添加浓度分别为 5.0、5.0、2.0 和 2.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ；牛奶粉中 1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD、2-MCPD 的添加浓度均为 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），进行实验，分别计算其信噪比（S/N），并按照 3 S/N 计算各物质的检出限，其检出限结果如表 2 所示。

表 2 方法检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

基质	1,3-DCP	2,3-DCP	3-MCPD	2-MCPD
酱油	3.04	2.62	0.65	0.84
酸水解蛋白液	3.94	1.41	0.74	0.62
牛奶粉	3.70	3.66	2.04	2.24

### 3.4 加标回收率及精密度实验

选择空白样品基质，酱油、酸水解蛋白液及牛奶粉分别添加不同浓度的氯丙醇标样，按照前述的前处理方式进行处理后测定，其平均回收率及平行 6 次的 RSD% 结果见表 3 所示。

从表 3 可以看出，在三种基质中各添加水平浓度下，三种物质的平均回收率在 82.4~110.4% 之间，其 6 次平行的 RSD 在 0.9~8.6% 之间。

表 3 加标回收及精密度结果

基质	项目	本地值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	添加量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回收率 (%)	RSD% (n=6)
酱油	1,3-DCP	N.D.	10	102.1	2.4
			100	101.3	1.5
	2,3-DCP	N.D.	10	85.9	8.6
			100	101.4	1.1
	3-MCPD	N.D.	10	102.0	3.1
			50	92.5	2.9
	2-MCPD	N.D.	10	105.4	2.9
			50	101.6	3.7
酸水解蛋白液	1,3-DCP	N.D.	10	101.0	1.3
			100	89.0	2.0
	2,3-DCP	N.D.	10	102.8	2.8
			100	97.4	1.8
	3-MCPD	4.76	10	93.3	3.3
			50	82.4	2.0
	2-MCPD	5.06	10	94.9	5.3
			50	102.9	2.6
牛奶粉	1,3-DCP	N.D.	25	108.2	2.0
	2,3-DCP	N.D.	25	98.2	0.9
	3-MCPD	N.D.	25	95.7	2.9
	2-MCPD	N.D.	25	110.4	3.4

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本方法采用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，参考 GB 5009.191-2024《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯、缩水甘油酯的测定》标准中第一章的前处理方式，建立了食品中 4 种氯丙醇含量同时测定的检测方法。该方法在 10~800 ng 范围内，4 种氯丙醇物质的线性关系良好，相关系数均大于 0.998，方法的检出限（LOD）在 0.62  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ~3.94  $\mu\text{g}/\text{kg}$  之间。标量在 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  水平下平行处理 6 次，其目标物的平均回收率在 82.4~110.4% 之间，其 6 次平行的 RSD 在 0.9~8.6% 之间，本方法简便快捷、准确可靠，可用于食品中氯丙醇组分含量的测定。

岛津应用云

