

# GCMS 法测定粮油中 3- 氯丙醇酯和缩水甘油酯含量

## GCMS-560

**摘要：**本文参考《粮油检验 GC/MS 法测定 3- 氯丙醇脂肪酸酯和缩水甘油脂肪酸酯》征求意见稿中第一法，建立了 GCMS 测定粮油中 3- 氯丙醇脂肪酸酯和缩水甘油脂肪酸酯含量的检测方法。样品分为两份，加入氘代内标后碱性水解，并加入试剂终止水解反应，试液经液-液萃取脱脂后，用苯基硼酸衍生，衍生液以 GCMS 检测，内标法进行定量。在 5~1000 ng 的浓度范围内，线下良好，相关系数大于 0.9999；加标量在 0.1 mg/kg 水平下平行处理 3 次，其目标物的平均回收率在 78.8~84.1% 之间，本方法经济实用，可用于粮油中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量的测定。

**关键词：**气相色谱质谱联用仪 差分法 粮油 氯丙醇酯 缩水甘油酯

### 技术特点：

- ❖ 采用室温下碱水解，异己烷净化，苯基硼酸衍生的前处理方式，缩短样品处理时间。
- ❖ 采用 PTV 进样口结合 SIM 的采集方式，有效降低高沸点物质对仪器的污染，提高检测灵敏度。

3- 氯丙醇脂肪酸酯 (3-MCPDE) 和缩水甘油脂肪酸酯 (Gly) 是近年来广泛受关注的新型食品污染物，主要形成于油脂精炼过程中的高温脱臭阶段，因此在各种精炼油脂制品以及添加食用油脂的食品中更容易造成 3-MCPDE 和 Gly 的污染。

3-MCPDE 和 Gly 的水解产物 3- 氯丙醇和缩水甘油具有遗传毒性、生殖毒性和致癌性。国际癌症研究机构 (IARC) 已分别将两者列入 2B 和 2A 类致癌物。

本文参考《粮油检验 GC/MS 法测定 3- 氯丙醇脂肪酸酯和缩水甘油脂肪酸酯》征求意见稿中第一法，利用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了粮油中 3- 氯丙醇脂肪酸酯和缩水甘油脂肪酸酯的检测方法。样品在室温下经甲醇钠碱性水解，异己烷净化，饱和苯基硼酸衍生后，异辛烷定容上机测试。该方法操作方便，灵敏度高，重复性好，定量准确，适用于粮油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气相色谱质谱联用仪 GCMS-QP2020 NX，配 PTV 进样口

### 1.2 分析条件

色谱柱：	SH-I-17Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
柱温程序：	85°C (0.5 min)_6°C /min_150°C_12°C /min_180°C_25°C /min_300°C (5 min)
PTV 程序：	85°C_300°C /min_165°C (10 min)_300°C /min_320°C (8 min)
进样方式：	不分流进样
载气控制模式：	恒线速度
线速度：	36.9 cm/s
进样量：	1 μL
离子源温度：	250°C
接口温度：	300°C
检测器电压：	调谐电压 +0.3 kV
采集方式：	SIM，化合物信息见表 1

### 1.3 样品前处理

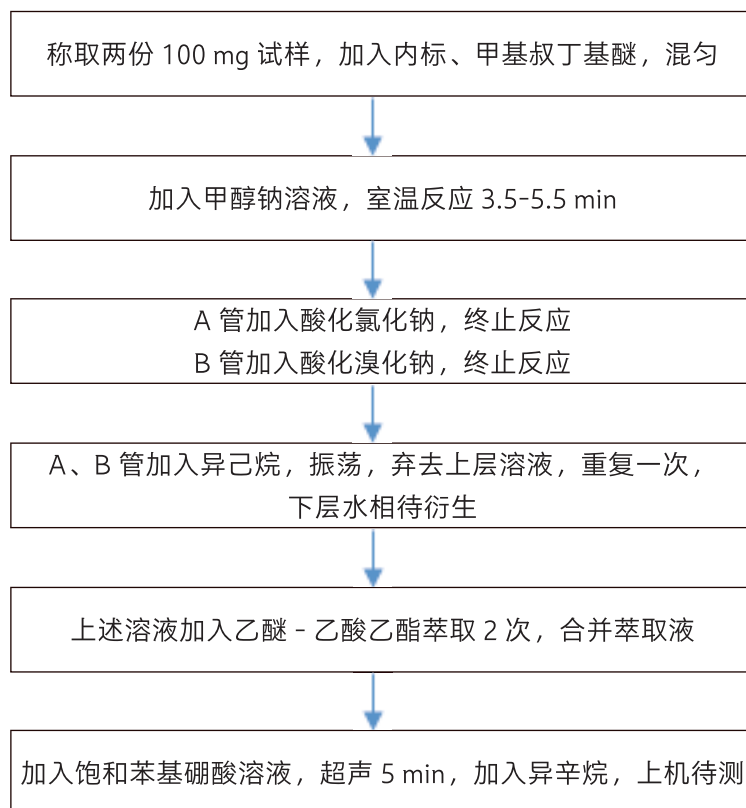


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品溶液色谱图

标准溶液衍生后的色谱图如图 2 所示，衍生物的质量色谱图见图 3。

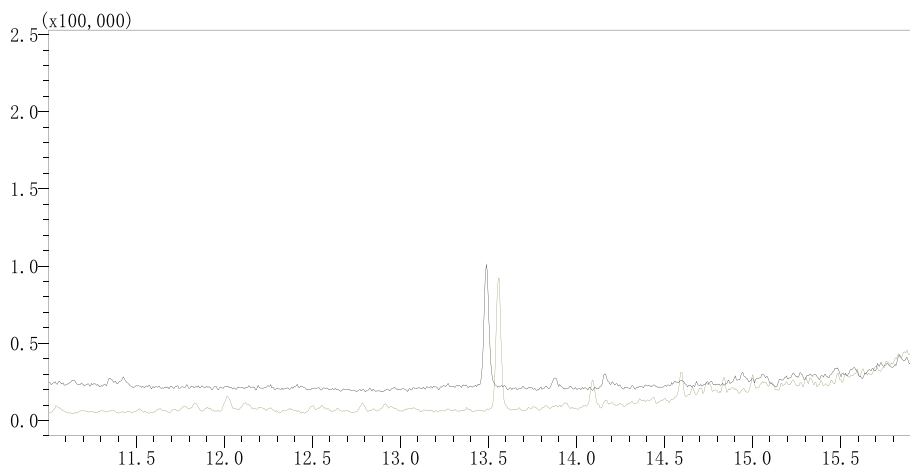


图 2 氯丙醇及内标衍生溶液色谱图 (100 ng)

表 1 化合物信息

No.	化合物名称	化合物衍生物	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	D <sub>5</sub> -3-MCPD	D <sub>5</sub> -3-MCPD 衍生物	13.489	150	149、201、203
2	3-MCP	3-MCPD 衍生物	13.559	147	146、196、198

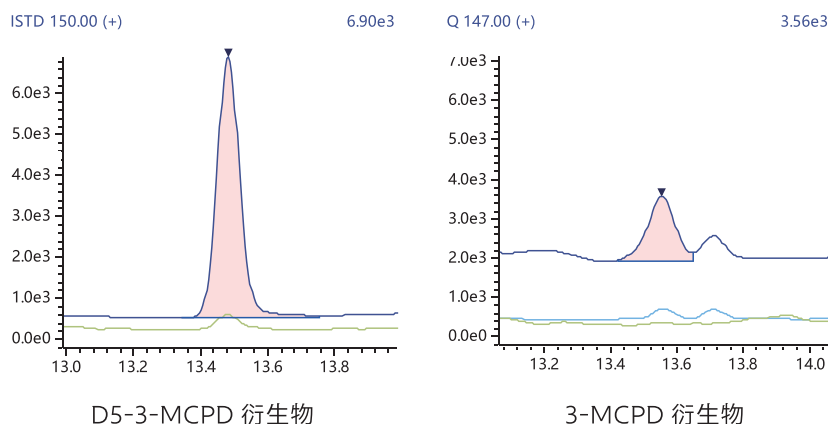


图 3 氯丙醇及内标衍生溶液质量色谱图 (5 ng)

## 2.2 标准曲线及计算公式

### 2.2.1 标准曲线

以甲苯为溶剂，配制 3- 氯丙醇脂肪酸酯及缩水甘油脂肪酸酯浓度为 0.05、0.1、0.5、1.0、5.0 和 10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准系列，准确移取 100  $\mu\text{L}$  标准系列溶液和 100  $\mu\text{L}$  混合内标工作液 (2.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )，混匀，得到 3- 氯丙醇酯及缩水甘油酯的质量浓度分别为 5、10、50、100、500 及 1000 ng 的系列标准溶液，然后 3- 氯丙醇酯按照 1.3 步骤中 B 管进行操作，缩水甘油酯按照 1.3 步骤中 A 管进行操作。以标准衍生液中标准品和内标的质量比为横坐标，以标准品与对应内标的峰面积比为纵坐标，其中 B 管测定的结果绘制 3-MCPDE 的标准曲线，A 管测定的结果用以计算缩水甘油到 3-MCPD 的转化因子，标准曲线如图 4 所示。

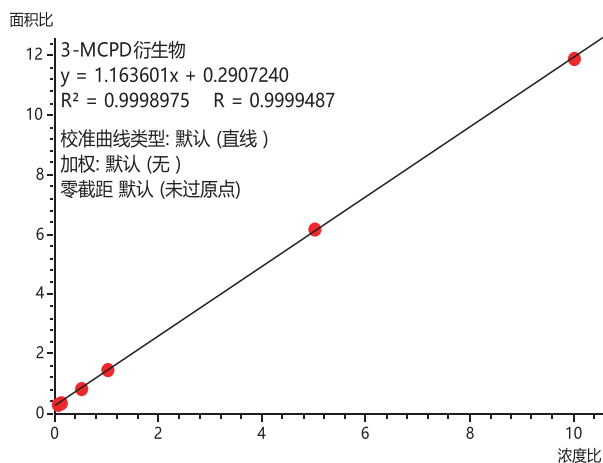


图 4 3-MCPDE 标准曲线 (5-1000 ng)

## 2.2.2 计算公式

### 2.2.2.1 缩水甘油到 3-MCPD 的转化因子

缩水甘油脂肪酸酯按 A 管处理后，经上述校准曲线定量，计算出缩水甘油的转化物 3-MCPD 的含量，以加入的缩水甘油的质量为横坐标，转化后得到的 3-MCPD 的质量为纵坐标，绘制标准曲线，如图 5 所示。标准曲线斜率的倒数 ( $1/a$ ) 即为缩水甘油到 3-MCPD 的转化因子  $t$ 。

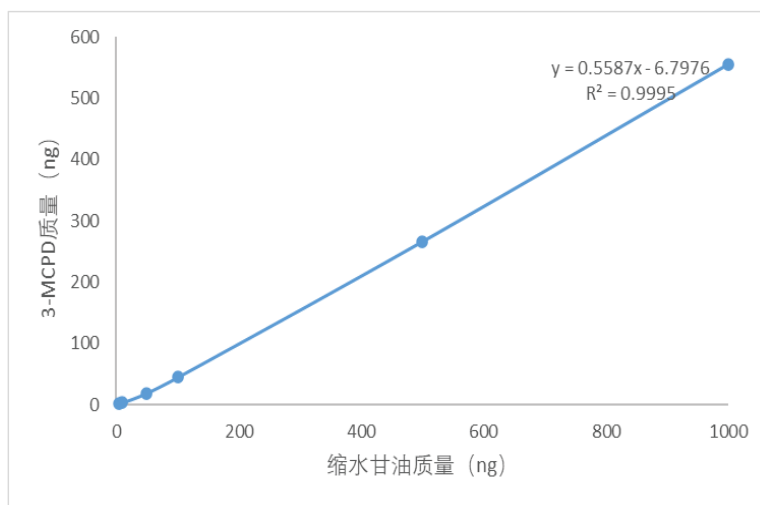


图 5 缩水甘油到 3-MCPD 的转化曲线

### 2.2.2.2 样品中各物质的含量

试样 B 管由 2.2.1 计算出来的结果为样品中的 3-MCPDE 的含量；

试样 A 管计算出由 3-MCPDE 及缩水甘油脂肪酸酯生成 3-MCPD 的总量。

样品中的缩水甘油脂肪酸酯的含量为 A 管计算出的 3-MCPDE 减去 B 管计算出的 3-MCPDE 的值，再乘以转换系数  $t$ 。

### 2.2.3 检出限

根据 5 ng 标样数据，以 3 倍信噪比计算各化合物检出限，如下表 2 所示。

表 2 检出限结果

No.	化合物名称	仪器检出限 (mg/kg)
1	3- 氯丙醇脂肪酸酯	0.010
2	缩水甘油脂肪酸酯	0.019

## 2.3 重复性测试

取 5 ng 的标准衍生溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，3-MCPD 衍生物的峰面积重复性结果见表 3。

表 3 重复性结果

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	3-MCPD 衍生物	7590	7087	7261	7661	7560	7141	3.39

## 2.4 实际样品测试与加标回收率测试

取某超市购买的特级初榨橄榄油样品，以此样品为基质，添加目标化合物标准溶液，添加浓度为 0.1 mg/kg，按 1.3 前处理方法进行测定，平行处理 3 份，实际样品色谱图见图 4，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

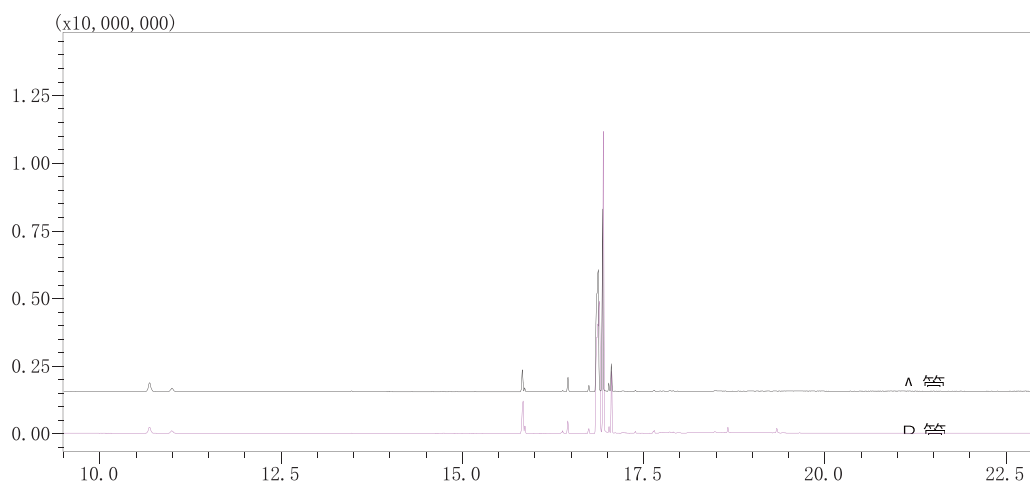


图 6 实际样品色谱图

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	样品浓度 (mg/kg)	加标样测定浓度 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	3- 氯丙醇脂肪酸酯	N.D.	0.084	0.088	0.080	84.1
2	缩水甘油脂肪酸酯	N.D.	0.082	0.081	0.074	78.8

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本文采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，参考《粮油检验 GC/MS 法测定 3- 氯丙醇脂肪酸酯和缩水甘油脂肪酸酯》征求意见稿中第一法，建立了粮油中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量同时测定的检测方法。该方法在 5~1000 ng 范围内，线性关系良好，相关系数均大于 0.9999，方法的检出限在 0.010 ~0.019 mg/kg 之间。加标量在 0.1 mg/kg 水平下平行处理 3 次，其目标物的平均回收率在 78.8~84.1 % 之间，该方法前处理简单，灵敏度高，可为植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的检测提供参考。

岛津应用云

