

GC-MS/MS 法同时测定食品中的氯丙醇酯及缩水甘油酯含量

GCMSMS-192

摘要： 本文使用岛津公司 GCMS-TQ8040 气相色谱串联质谱仪建立了同时测定食品中 3- 氯丙醇酯、2- 氯丙醇酯和缩水甘油酯的检测方法。样品经过提取、溴代反应、酸水解、净化及衍生化后，使用 GC-MS/MS 仪器进行分析。在 10~300 ng/mL 浓度范围内线性关系良好，相关系数 R^2 均大于 0.997，方法的最低检出限 (LOD) 在 1~10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间。在 1mg/kg 加标量下平行处理 3 次，其平均回收率在 76.6%~98.5% 之间，3 次平行的相对标准偏差在 2.67%~5.50% 之间。该方法检测灵敏度和准确度高，能满足食品类复杂基质中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量的测定要求。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱仪 食品 氯丙醇酯 缩水甘油酯

氯丙醇 (MCPD) 酯和缩水甘油 (Gly) 酯是近年来发现的新型食品污染物，广泛存在于精炼油脂及油脂食品中，在植物油、婴幼儿奶粉、油炸膨化和焙烤食品中均有检出。研究表明，MCPD 酯和 Gly 酯能在人体小肠被分解转化为具有肾脏及生殖毒性的氯丙醇 (MCPD)，因此受到人们的关注。

氯丙醇酯类化合物包含 3- 氯 -1,2- 丙二醇 (3-MCPD) 酯、2- 氯 -1,3- 丙二醇 (2-MCPD) 酯以及双氯取代的 1,3- 二氯 - 丙醇 (1,3-DCP) 酯和 2,3- 二氯 - 丙醇 (2,3-DCP) 酯，其中 3-MCPD 酯的毒性最强。如何准确测定 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和 Gly 酯的含量对保障食品安全和人体健康具有重要意义。

美国 FDA 建议食品所含 3-MCPD 的水平不应超过 1 mg/kg 干物质；2001 年，FAO/WHO 建议 3-MCPD 的最高日允许摄取量为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重。由于 2-MCPD 与 3-MCPD 的结构相似，所以这类氯丙醇酯引起的健

康风险也不容忽视。

食品中的 MCPD 酯检测多采用气相色谱法、气相色谱质谱法等。尚未有同时测定食品中 MCPD 酯和 Gly 酯的标准方法，我国 GB 5009.191-2016 也仅限于食品中 MCPD 酯的检测，但采用 GCMS 方法会出现复杂样品杂质干扰大的缺点，从而影响结果的准确定量，而采用 GC-MS/MS 的多反应监测模式 (MRM) 检测，能够使目标物检测更加准确，是目前复杂基质中微量化合物检测最有效的检测手段。

本文采用到本文使用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱串联质谱仪，参考 2019 年《食品风险评估手册》中的前处理方法，建立了同时测定食品中 3- 氯丙醇 (3-MCPD) 酯、2- 氯丙醇 (2-MCPD) 酯和缩水甘油 (Gly) 酯的检测方法。该方法提取效率高，净化效果好，检测灵敏度和准确度高，能满足日常工作中食品类基质中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量的测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 三重四极杆气相色谱串联质谱仪

1.2 分析条件

进样口温度：280°C

色谱柱：VF-1701 MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：50°C (1 min)_5°C /min_ 100°C

10°C /min 290°C (2 min)

流速控制方式：恒线速度模式

线速度：32.4 cm/sec

进样方式：不分流 (1 min)

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.7 kV

采集模式：MRM (见表 1)

表 1 氯丙醇酯及缩水甘油酯保留时间及 MRM 采集条件

化合物名称	保留时间 (min)	定量离子对 (CE)	定性离子对 1 (CE)	定性离子对 2 (CE)
D5-3-MCPD	13.070	294>79 (9)	456>168.9 (15)	
3-MCPD	13.105	453>169 (12)	289>75 (6)	289>169.3 (15)
D5-2-MCPD	13.150	257>169 (15)	294>79.1 (9)	
2-MCPD	13.200	289>75 (6)	289>169.1 (10)	253>169.1 (12)
D5-Gly	14.280	257>169 (15)	257>69 (27)	
Gly	14.320	253>169 (12)	253>69 (12)	253>225 (8)

■ 样品前处理

2.1 试样的预处理

对于动植物油脂，可直接称样测定。对于婴幼儿配方奶粉或者其油脂性食品参考 GB 50096-2016《食品安全国家标准食品中脂肪的测定（罗兹 - 哥特里（RG）法）》先提取脂肪后在按照 2.2 样品前处理流程进行操作。

2.2 样品前处理流程

样品前处理见图 1。

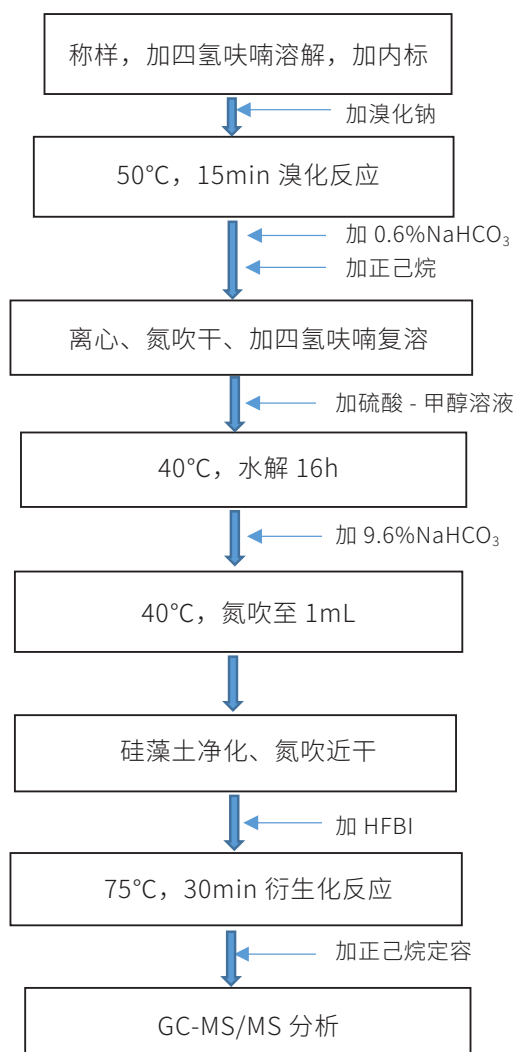
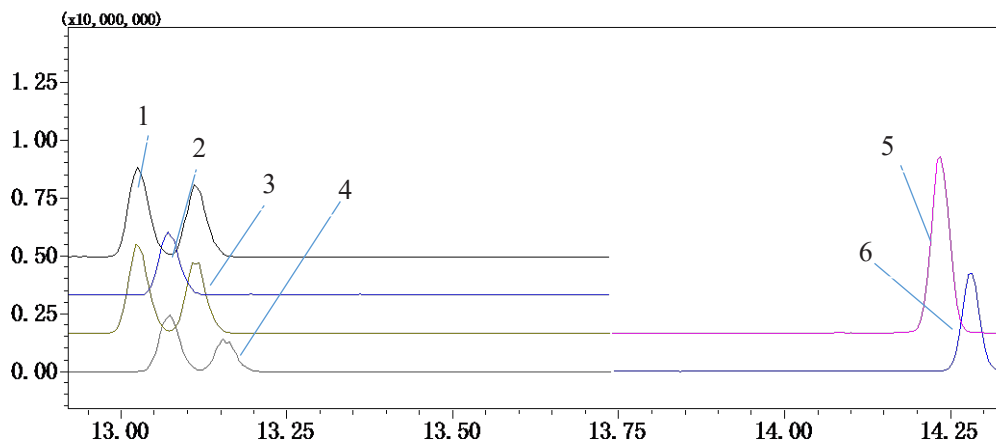


图 1 氯丙醇酯及缩水甘油酯测定样品前处理流程

■ 结果与讨论

3.1 标准色谱图



1. D5-3-MCPD, 2. 3-MCPD, 3. D5-2-MCPD, 4. 2-MCPD, 5. D5-Gly, 6. Gly

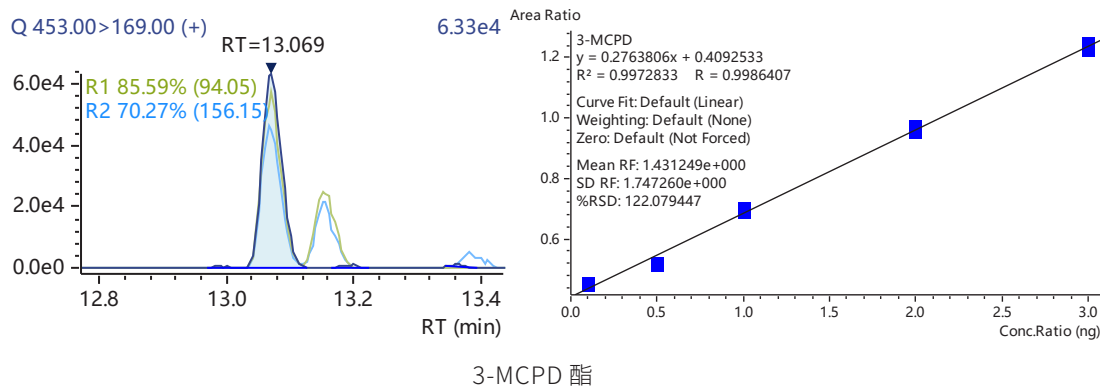
图 2 氯丙醇酯及缩水甘油酯标准色谱图 (100 ng/mL)

3.2 标准曲线及检出限

于 5 支离心管中, 分别加入 2mL 四氢呋喃; 每管准确加入一定量混合内标后, 旋涡混匀。分别准确加入体积为 10、50、100、200、300 μ L 的 1 μ g/mL 混合标准工作液, 以试样为 0.1g 计算, 则分别相当于食用油或脂肪中氯丙醇酯 / 缩水甘油酯含量 (mg/kg) 为 0.1、0.5、1、2、3 (均以醇计)。其余步骤按样品前处理流程操作。经衍生后, 按浓度从低到高的顺序进样, 内标标准曲线定量, 其相关系数见表 2 所示。检出限及定量限按照 3 倍及 10 倍的信噪比 (峰到峰计算方式) 进行计算, 结果见表 2 所示。

表 2 氯丙醇酯及缩水甘油酯相关系数、检出限、定量限

No.	组分名称	相关系数 (R^2)	检出限 (μ g/kg)	定量限 (μ g/kg)
1	3-MCPD 酯	0.997	1	3
2	2-MCPD 酯	0.9994	3	10
3	Gly 酯	0.9997	10	30



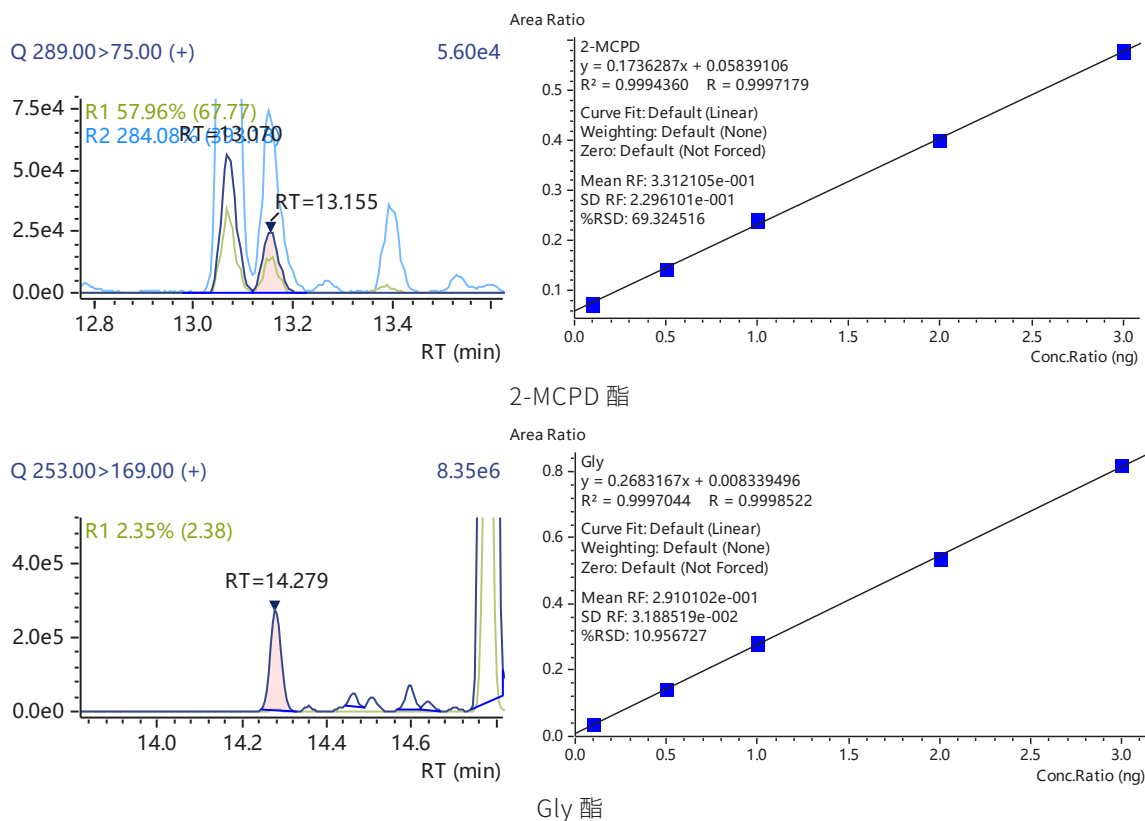


图3 氯丙醇酯及缩水甘油酯 MC 图 (浓度 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 及标准曲线

3.3 准确度及精密度实验

在内控植物油中进行加标试验，加标浓度为 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，加标样品平行处理 3 次，三类物质的平均回收率为 76.6%~98.5%，相对标准偏差 (RSD) 为 2.67%~5.50%，见表 3。

表 3 样品加标回收率

No.	组分名称	内控样品 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	加标量 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
			平均回收率 (%)	RSD%
1	3-MCPD 酯	995	98.5	2.67
2	2-MCPD 酯	137	91.9	5.50
3	Gly 酯	66	76.6	3.74

3.4 实际样品测试

应用本方法对阳性的植物油和乳粉样品进行测定，植物油样品直接按照 2.2 的样品处理流程进行，乳粉样品先在按照 2.1 提取脂肪后，在按照 2.2 的样品处理流程进行，其样品色谱图见图 4 所示，样品测定结果见表 5 所示。

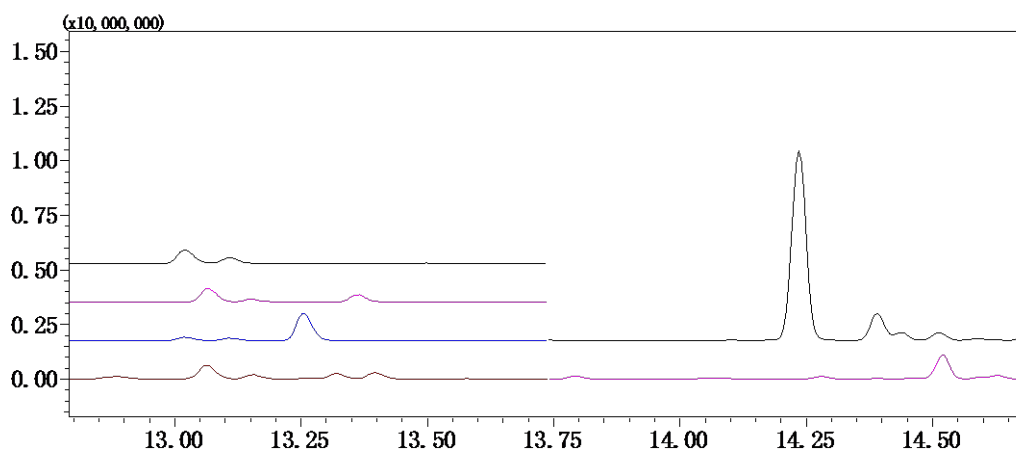


图4 乳粉样品的 TIC 图

表5 实际样品测试结果 (µg/kg)

样品	3-MCPD 酯	2-MCPD 酯	Gly 酯
乳粉	948	305	1058
植物油	868	248	922

■ 结论

本方法采用岛津公司 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪建立了食品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 10~300 ng/mL 线性关系良好, 相关系数 R2 为 0.997 以上, 方法的检出限 (LOD) 在 1~10 µg/kg 之间。加标量在 1mg/kg 水平下平行处理 3 次, 其平均回收率在 76.6%~98.5% 之间, 3 次的标准偏差 (RSD) 在 2.67%~5.50% 之间, 表明方法的准确度很好。该方法检测灵敏度和准确度高, 能满足日常工作中对于食品类复杂基质中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量的测定要求。

岛津应用云

