

特点描述

- ◆ 可对一个样品同时完成 3-MCPD、3-MCPDE、缩水甘油酯的分析。
- ◆ 使用 MRM 模式分析杂质干扰小，选择性强。
- ◆ GCMS-TQ8050 NX 性能稳定，采用高灵敏度 MRM 分析得到可靠的结果。

■ 引言

氯丙醇类 (MCPDs) 是一类由食品加工用油引入的潜在污染物。油脂中的氯丙醇酯主要由氯丙醇和脂肪酸结合，缩水甘油酯主要由氯丙醇转化后和脂肪酸结合而来。

出于对健康危害的担忧，各国正在努力减少 MCPD 酯类及缩水甘油酯类。自 2021 年 1 月 1 日起 2 年内，欧洲食品安全局 (EFSA) 正在研讨降低婴幼儿配方奶粉等的 3-MCPDE 类标准值。

本文参考 EFSA 所用分析方法 AOAC 的 Official Method 2018.12 进行预处理，使用 GCMS-TQ8050 NX 对奶粉中的 3-MCPD、3-MCPDE、缩水甘油酯进行 SIM、MRM 分析。



图 1 GCMS-TQ™8050 NX

■ 试剂的制备

- 氢氧化钠 / 甲醇溶液 (60 g/L)
使用甲醇 100 mL 溶解氢氧化钠 6.0 g。
- 溴化钠 / 磷酸水溶液 (600 g/L)
使用磷酸水溶液 (6.5 mL/L) 100 mL 溶解溴化钠 60 g。
- 苯基硼酸溶液 (5.0 mg/mL)
使用乙醚 10.0 mL 溶解苯基硼酸 50 mg。
- d-3-MCPD 溶液 (10 µg/mL)
使用甲醇制备 d-3-MCPD 至 10 µg/mL。
- 标准曲线用中间溶液 (10 µg/mL)
使用甲醇制备 3-MCPD 至 10 µg/mL。制备 3-MCPD-1,2-dioleoyl ester 和 glycidyl oleate 至 5 µg/mL，用以定量氯丙醇酯和缩水甘油酯。

■ 分析流程 (3-MCPD)

图 2 所示为 3-MCPD 预处理步骤。称量 2.00 g 奶粉，添加甲醇 (MeOH) 6.0 mL，在 65°C 下超声波萃取 15 分钟。然后以 3000 rpm 离心分离 5 分钟，收集上清液。然后，使用甲醇与甲基叔丁基醚 (1:1) 的混合溶剂、甲基叔丁基醚分别进行上述相同的萃取操作，合并 3 次上清液，氮气吹干。

将 4.0 mL 饱和硫酸钠水溶液添加到干燥后的样品中。使用 2.5 mL 正己烷甲基叔丁基醚 (4:1) 的混合溶剂提取 2 次，上清液备用。

奶粉中的 3-MCPD 以游离形式存在于水层中。向水层中添加乙醚 2.0 mL 进行萃取，萃取 3 次，收集有机相。向乙醚层中添加苯基硼酸溶液，在室温下衍生 5 分钟后，使用氮气进行充分干燥。最后添加异辛烷 300 µL，将 200 µL 移至样品瓶，上机分析。

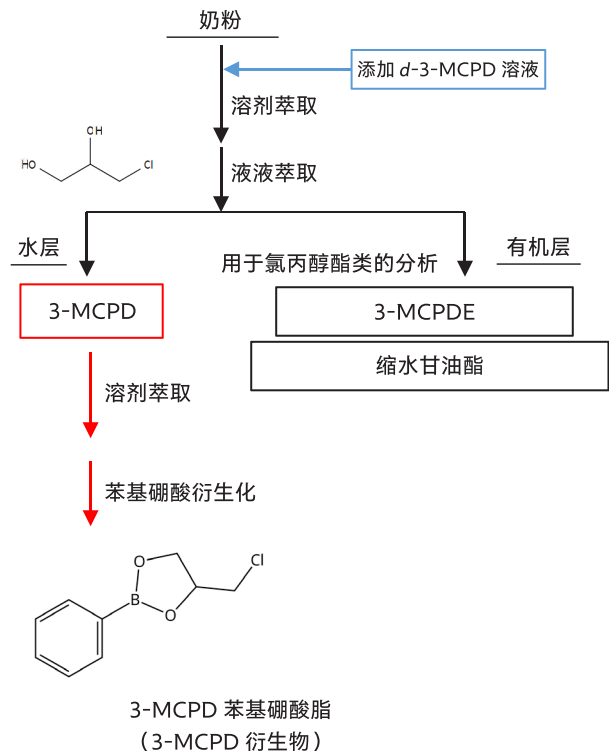


图 2 3-MCPD 分析的预处理流程

■ 分析条件

模型	: GCMS-TQ8050 NX
GC	
气化室温度	: 250°C
进样方法	: 分流
分流比	: 20
载气	: He
载气控制模式	: 线速度 (50 cm/s)
色谱柱	: SH-5MS (30 m × 0.25 mm I.D., 0.25 μm)
柱温	: 50°C (20 min) - 10 °C /min - 300 °C (3 min)
MS (EI法, MRM)	
离子源温度	: 200°C
接口温度	: 300°C
调谐模式	: 标准
测定模式	: MRM
d-3-MCPD	: 150.0 > 93.0 (CE 12V)
3-MCPD	: 147.0 > 91.1 (CE 12V)
3-MBPD	: 242.0 > 147.2 (CE 15V)
事件时间	: 0.3 秒
MS (EI法, SIM)	
测定模式	: Scan/SIM 同时测定
	: Scan (m/z 50 ~ 500)
d-3-MCPD	: 201.0, 150.0, 93.0
3-MCPD	: 147.0, 146.0, 91.0
3-MBPD	: 242.0, 147.0, 91.0
事件时间	: SIM (0.3 秒), Scan (0.1 秒)

■ 3-MCPD 的标准品分析

如下所示为3-MCPD的定量结果。按照奶粉中的重量换算后，将50、100、500、1000ppb的标准样品使用苯基硼酸衍生后进行分析。使用d-3-MCPD作为定量内标。图3所示为最低浓度50ppb的SIM色谱图。SIM分析中50ppb的S/N比为125.8，MRM分析为275.7，两种模式下均完全满足的灵敏度要求。

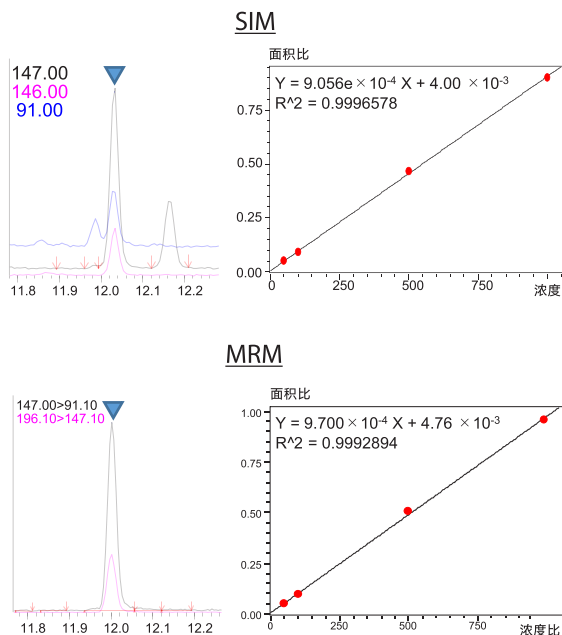


图3 标准曲线和3-MCPD (50ppb) 的SIM和MRM色谱图

■ 奶粉中3-MCPD的分析结果

如下所示为奶粉中3-MCPD的结果。检测出15ppb左右的3-MCPD。图4所示分别为SIM、MRM的结果。

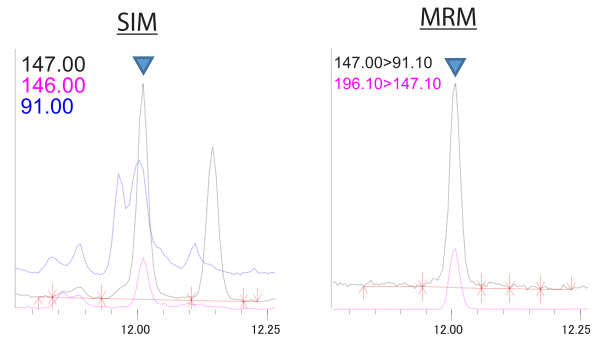


图4 奶粉中3-MCPD的SIM和MRM色谱图

■ 3-MCPDE、缩水甘油酯的预处理

奶粉中所含脂肪酸酯目标组分主要存在于有机层中。氮气干燥有机层后，添加甲基叔丁基醚3.0 mL溶解。添加氢氧化钠/甲醇溶液1.4 mL，在-25°C下静置15~18小时。添加溴化钠/磷酸水溶液2.4 mL，进行中和。充分混合后，样品分层，氮吹去除上层的有机层。在此过程中，缩水甘油和溴化钠反应，形成3-MBPD。再加入正己烷去除上层油脂，并弃去，重复操作3次。MCPD、MBPD游离出来，进入下层水相，按照与之前水层相同的条件进行衍生化，上机分析。

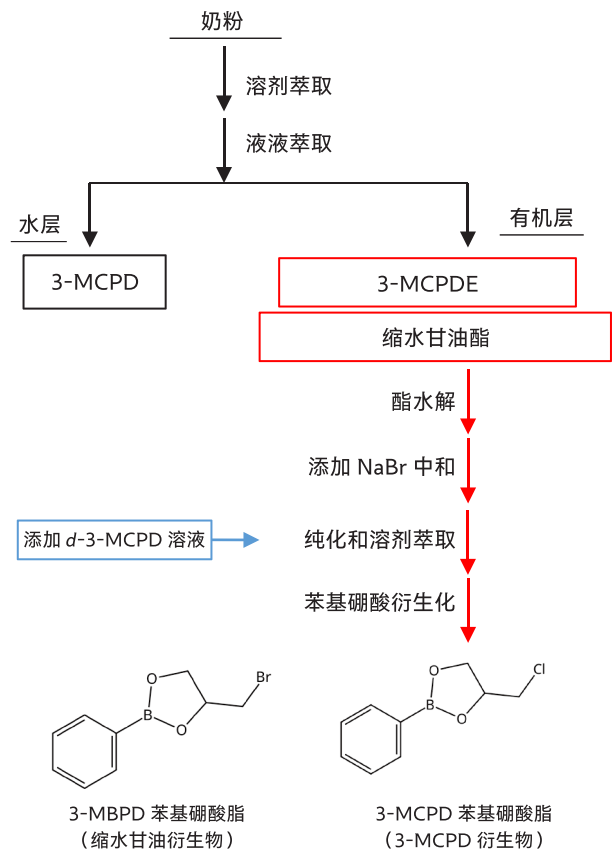


图5 3-MCPDE 分析的预处理流程

■ 3-MCPDE、缩水甘油酯的标准品分析

如下所示为 3-MCPDE、缩水甘油酯的定量结果。按照奶粉中的重量换算后，将 10、50、100、500ppb 的标准样品使用苯基硼酸衍生后分析。使用 d-3-MCPD 作为定量内标。图 6 所示为最低浓度 10ppb 的 SIM 色谱图。

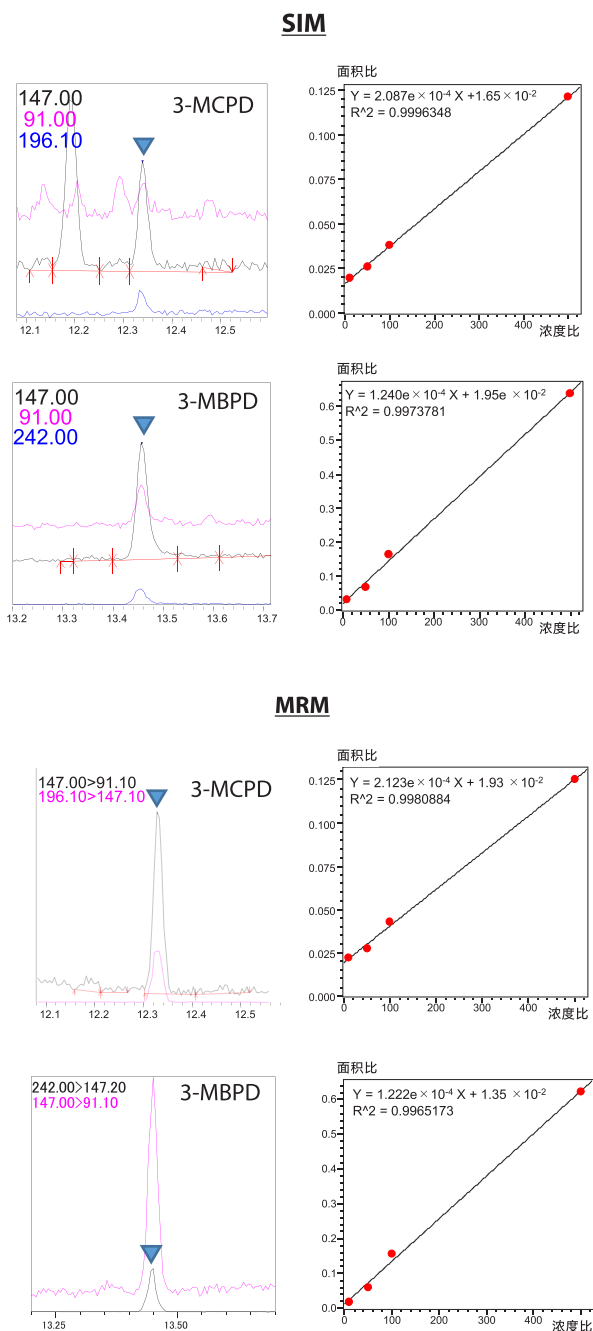


图 6 3-MCPDE 及缩水甘油酯标准曲线和 MCPDE 的 SIM 及 MRM 色谱图 (10ppb)

■ 实际样品分析

如下所示为实际样品中 MCPDE 的 SIM 及 MRM 色谱图示例。两种方法均具有高选择性，可完成分析。

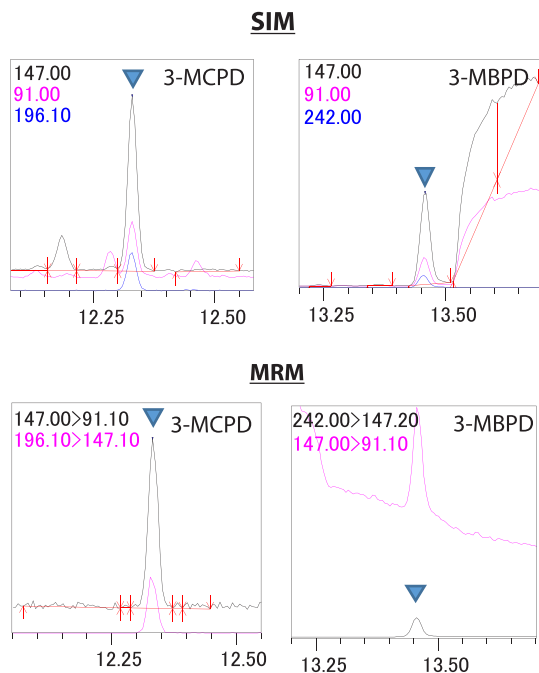


图 7 奶粉中 3-MCPDE 及缩水甘油酯 SIM 及 MRM 色谱图

■ 结论

参考 AOAC Official Method 进行样品预处理，在 SIM、MRM 模式下进行分析，均获得了高选择性及高灵敏度数据。SIM 分析可获得较佳的灵敏度，但相较而言，MRM 具有更优异的抗干扰能力。本次使用 d-3-MCPD 校正脂肪酸酯的结果，但更推荐使用 d-3-MCPD-1,2-dioleoyl ester、d-glycidyl oleate 作为定量内标。

AOAC Official Method 的 GCMS 条件详细内容请参阅以下参考文献。此外，除使用本条件的 3-MCPD 之外，还可以使用 2-MCPD 进行相同预处理，进行分析。

■ 参考文献

- 1) AOAC Official Method 2018.12 "2-Monochloropropanediol (2-MCPD), 3-Monochloropropanediol (3-MCPD), and Glycidol in Infant and Adult/Pediatric Nutritional Formula"

GCMS-TQ 是株式会社岛津制作所在日本及其他国家的商标。

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话：800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

※本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
※本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2021 年 12 月