

气相色谱-质谱联用法检测 酱油中3-氯-1,2-丙二醇

No.GCMS-027

摘要：建立测定酱油中的微量3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)的方法。样品经Extrelut™-20柱预分离试样，用七氟丁酰基咪唑为衍生化试剂，气相色谱-质谱联用内标法测定。其线性回归系数为0.9991，定量限为0.0085mg/L。

3-氯-1,2-丙二醇(3-monochloro-1,2-propanediol,3-MCPD)为国际公认的食品污染物。氯丙醇的主要污染来源于酸水解植物蛋白(HVP)，水解植物蛋白质是一种食品添加剂，它是由酸解或酶解植物蛋白质而来，其目的是用蛋白质来生产氨基酸，产品在欧美被称为HVP，在日本被称为氨基酸液，在我国被称为水解蛋白调味液。水解植物蛋白作为风味剂在食品中大量使用，包括被添加在许多加工和预加工食品、汤、肉汁混合物的风味快餐和固体汤料中。传统的水解植物蛋白的生产工艺，是将植物蛋白质用浓盐酸在109℃下回流酸解，在这过程中，为了提高氨基酸的得率，需要加入过量的盐酸。此时若原料(如豆粕等)中还留存脂肪和油脂，则其中的三酰甘油就同时水解成丙三醇，并进一步与盐酸反应成氯丙醇。实际上，大量产生的是3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)，少量产生的是1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP)、2,3-二氯-1-丙醇(2,3-DCP)和2-氯-1,3-丙醇(2-MCPD)。它们不仅具有致癌作用，还有抑制精子活性的作用。2001年6月，WHO/FAO食品添加剂联合专家委员会(JECFA)第57次会议对3-MCPD的危险性进行了评估，最终根据最敏感的肾脏毒性提出3-MCPD的暂定每日最大耐受摄入量(PMTDI)为2 μ g/kg体重，并认为摄入目前污染水平的酱油可能造成健康危害。为此，许多国家制定了最大允许限量标准来控制食品中3-MCPD的污染水平。我国也制定了水解蛋白调味液的最大允许限量标准1mg/kg，其他食品(特别是酱油和食醋)的最大允许限量标准也在制定中。

关键词：GCMS 酱油 3-氯-1,2-丙二醇

■ 仪器及试剂

Shimadzu GCMS-QP2010 Plus, EI源。3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)标准品，纯度大于98%；d5-3-氯-1,2-丙二醇(d5-3-MCPD)标准品，纯度大于98%；乙醚、正己烷、2,2,4-三甲基戊烷和七氟丁酰基咪唑为色谱纯试剂；其它试剂为分析纯；Extrelut™-20填料。

■ 实验

1. 标准品配制：

- 1) 配制3-MCPD标准系列，浓度为0.05, 0.1, 0.5, 1, 2mg/L。
- 2) 配制内标d5-3-MCPD溶液，浓度为10mg/L。
- 3) 吸取标准系列溶液各0.1mL，加d5-3-MCPD内标溶液(10mg/L)10 μ L，加2,2,4-三甲基戊烷0.9mL，加入七氟丁酰基咪唑0.05mL，立即密封。以下步骤与试样的衍生化方法相同。

■ 仪器测试条件

色谱柱：RTX-5ms, 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m

进样口温度：230℃

柱温程序：50℃(1min)-2℃/min-90℃(0min)
-40℃/min-250℃(5min)

柱流量：1.05mL/min 恒线速度方式

不分流进样：1min；高压进样：250Kpa

接口温度：250℃；离子源温度：200℃

采集方式：SCAN+SIM

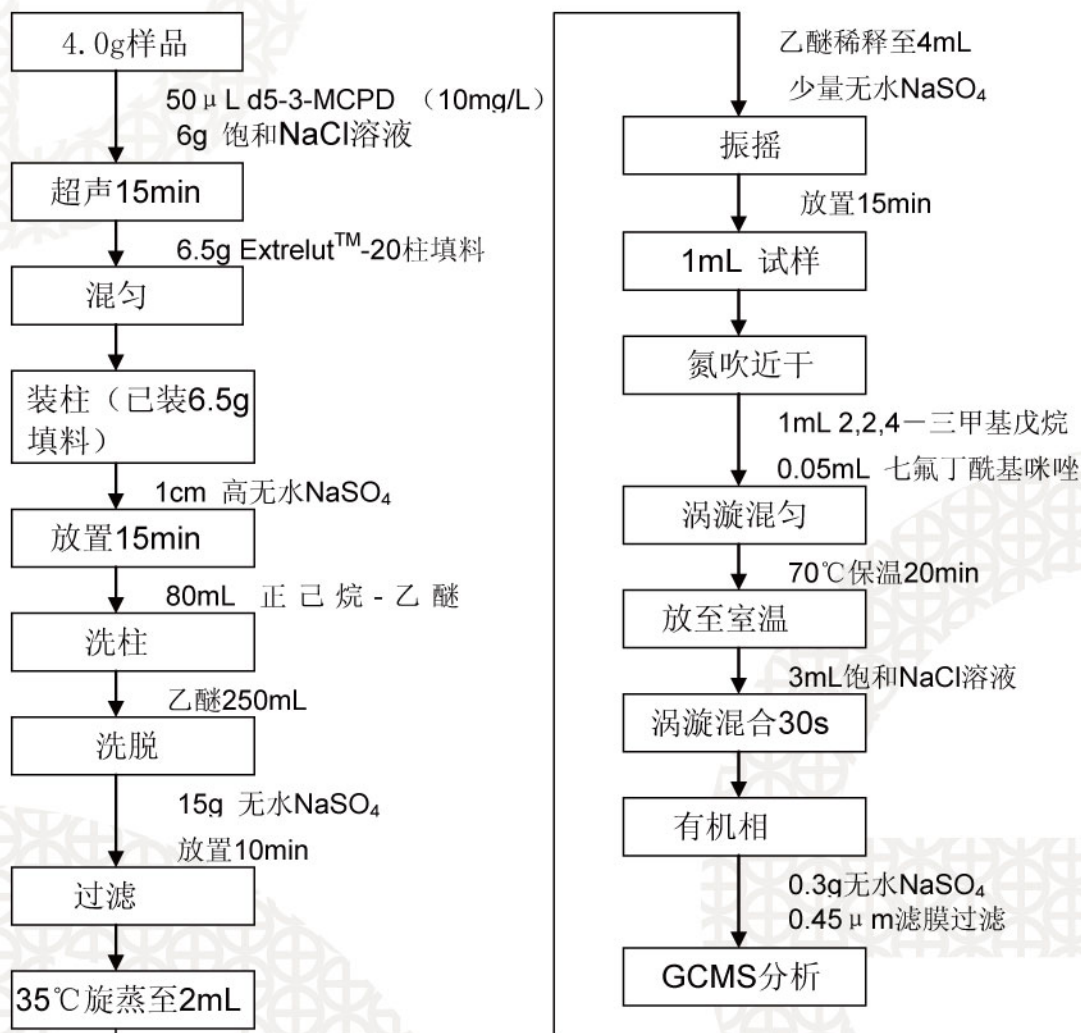
SCAN质量范围：30~550

3-MCPD定量离子169，参考离子253、197，内标d5-3-MCPD定量离子257，参考离子456、294

定量方法：内标法

2. 样品制备:

操作步骤见流程图。



3. 空白样品制备:

取饱和氯化钠溶液(5mol/L)10mL, 置于100mL烧杯中, 加d5-3-MCPD内标溶液(10mg/L)50 μL, 超声15min。以下步骤与样品提取及衍生化方法相同。

结果

按照上述条件先分析标准品, 得到谱图见图1, 质谱图见图2。制作内标曲线。3-MCPD的标准曲线方程:
 $Y = 5.027802X - 6.754336 \times 10^{-4}$, 线性回归系数为0.9991。以10倍噪声计算定量限为0.0085mg/L。

平行处理酱油样品两份, 检测样品总离子流图见图3。定量检测平均值为8.277mg/kg。

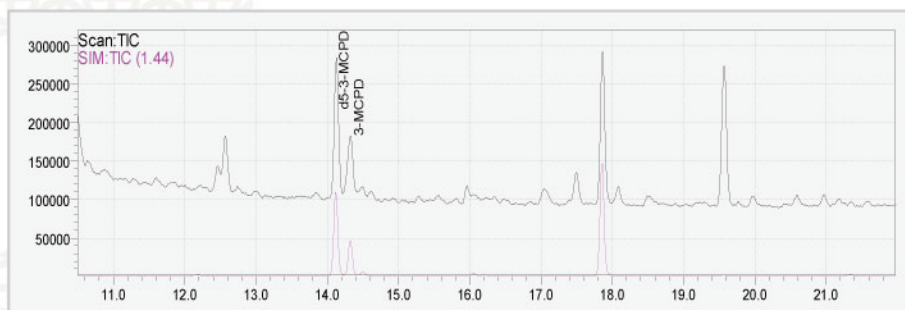


图1 浓度为6mg/L的标样的总离子流图

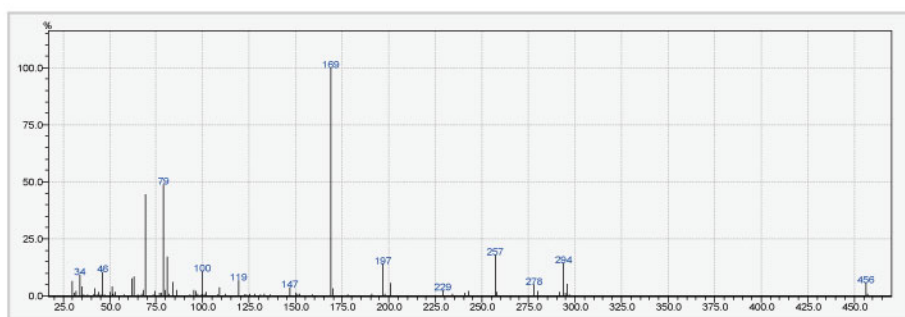


图2 (a) D5-3-MCPD衍生物的质谱图

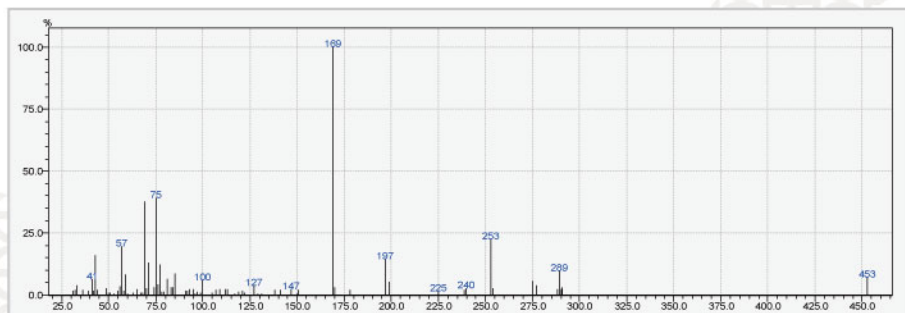


图2 (b) 3-MCPD衍生物的质谱图

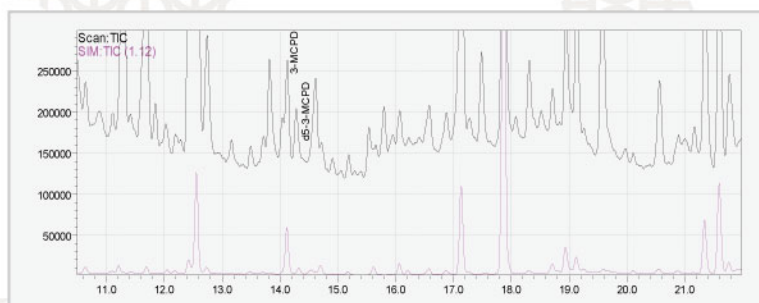


图3 酱油样品的总离子流图

结论

本方法采用ExtrelutMT柱净化，用乙醚作为洗脱液，以七氟丁酰基咪唑作为衍生试剂，用气相色谱-质谱联用法，选择离子扫描内标方法定量，实验证明，检测结果稳定准确。