

差减法 - GCMS 测定动植物油脂中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量

GCMS-436

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、缩水甘油酯含量的测定》标准中第二章中第三法，建立了差减法 - 气相色谱质谱测定动植物油脂中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量的检测方法。动植物油脂样品分为两份，加入氘代内标后碱性碱水解，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，三种脂肪酸酯相关系数均大于 0.999；加标量在 0.01 mg/kg~2.5 mg/kg 水平下平行处理 6 次，其目标物的平均回收率在 82.3~108.4% 之间，其 6 次平行的 RSD 在 0.8~6.6% 之间，本方法经济实用，可用于动植物油脂中氯丙醇酯及缩水甘油酯含量的测定。

关键词：差减法 气相色谱质谱仪 氯丙醇酯 缩水甘油酯 动植物油脂

氯丙醇脂肪酸酯是油脂精炼过程中形式的食品污染物，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)，其中 3-MCPD 毒性最大。据报道 3-MCPD 具有肾脏毒性和生殖毒性。同时研究表明食用油中有 10%~60% 的 3-MCPD 酯是从缩水甘油酯转换而来的，因此缩水甘油酯是 3-MCPD 酯的前提物质之一，对其监测同样重要。

目前已有几种公认的 3-MCPD 的检测方法，其

中主要包括气相色谱与电子捕获检测器联用，气相色谱 - 质谱联用法以及分子印迹法。

本文使用岛津公司 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，GB 5009.191-2024《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯、缩水甘油酯含量的测定》标准中第二章第三法的前处理方法，建立了同时测定动植物油脂中 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。该方法经济实用，可作为油脂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，配 PTV 进样口

1.2 分析条件

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

P T V 程 序：80°C (0 min)_300°C /min_165°C (10 min)_300°C /min_320°C (8 min)

柱 温 程 序：70°C (2 min)_20°C /min_200°C _40°C /min_300°C (4 min)

进 样 方 式：不分流进样

柱 流 量：1.5 mL/min

不分流进样时间：1 min

离子源温度：250°C

进 样 量：1 μL

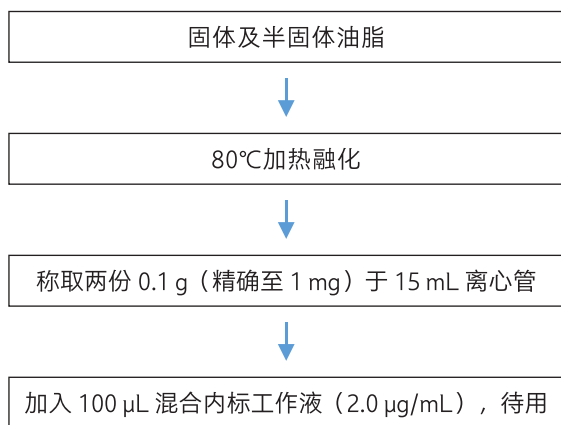
接 口 温 度：300°C

控 制 模 式：恒压

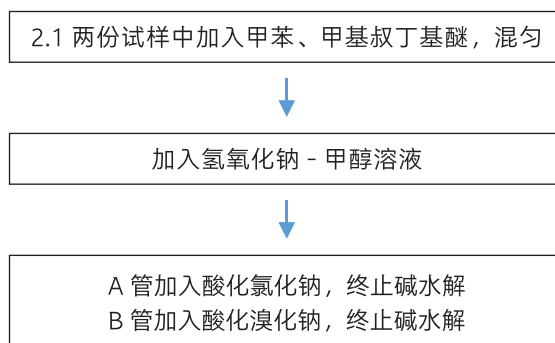
采 集 方 式：SIM，化合物信息见表 1

■ 样品前处理

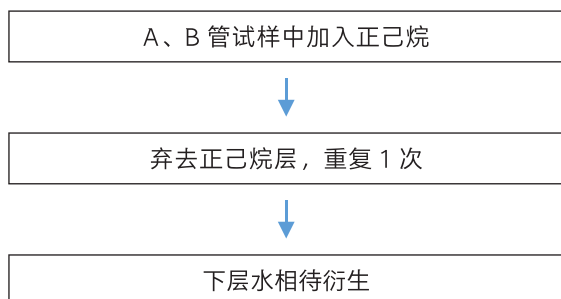
2.1 样品制备



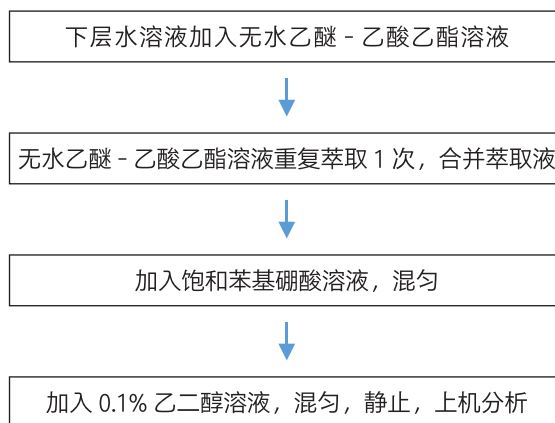
2.2 碱水解



2.3 液液萃取净化



2.4 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。

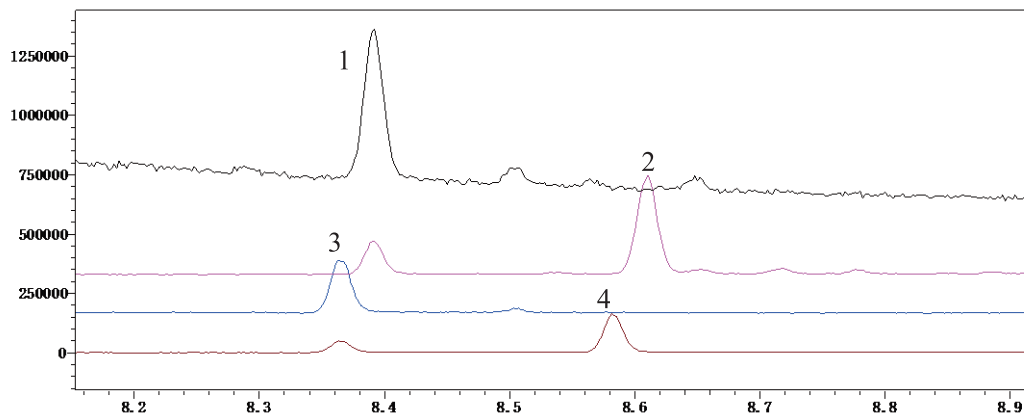


图 1 氯丙醇及内标衍生物的总离子流图

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	3-MCPD	3-MCPD 衍生物	8.396	147	146、196、198
2	2-MCPD	2-MCPD 衍生物	8.614	196	198
3	D5-3-MCPD	D5-3-MCPD 衍射物	8.370	150	149、201、203
4	D5-2-MCPD	D5-2-MCPD 衍生物	8.588	201	203

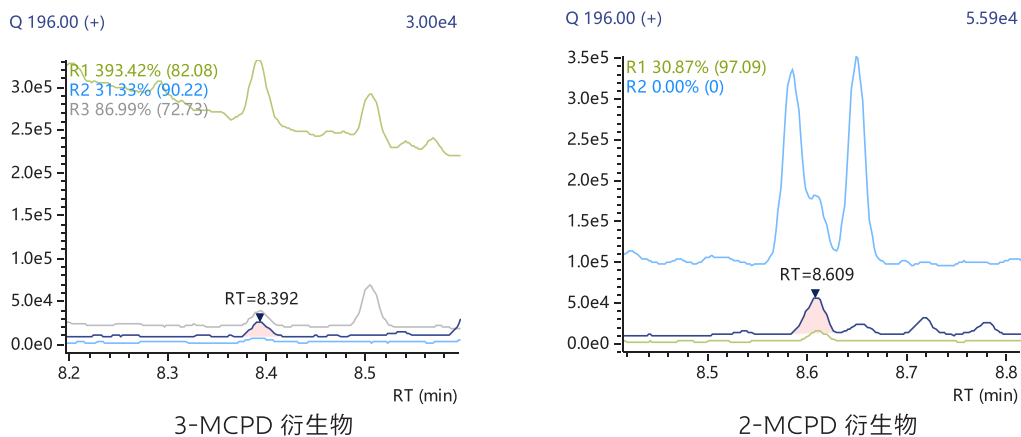


图 2 氯丙醇衍生物质量色谱图 (浓度: 50 ng)

3.2 标准曲线及样品检测结果

3.2.1 标准曲线

准确移取适量氯丙醇酯标准工作液 (2.0 $\mu\text{g/mL}$) 作为 B 管, 移取适量缩水甘油酯标准工作液 (2.0 $\mu\text{g/mL}$) 作为 A 管, 经甲苯稀释至浓度分别为 0.05、0.1、0.3、0.5、1.0、3.0、5.0 和 10.0 $\mu\text{g/mL}$; 准确移取 100 μL 标准系列溶液和 100 μL 混合内标工作液 (2.0 $\mu\text{g/mL}$), 混匀, 得到氯丙醇酯及缩水甘油酯的质量浓度分别为 5、10、30、50、100、300、500 及 1000 ng 的系列标准液, 然后按照 2.2、2.3 和 2.4 步骤进行操作。以标准衍生液中标准品的质量为横坐标, 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 及 2-MCPDE 的标准曲线, 如图 3 所示。

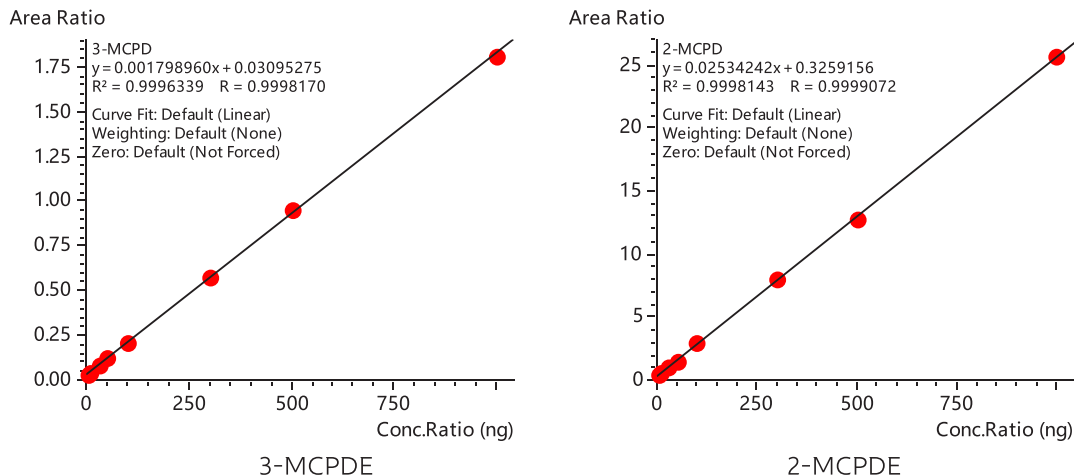


图 3 化合物标准曲线

3.2.2 GE 转换系数的计算

使用 3.2.1 标准曲线 A 管测定相应的色谱峰面积，计算 GE 的转化物 3-MCPD 与内标 D5-3-MCPD 的衍生物峰面积比值，通过 3.2.1 绘制的 3-MCPDE 标准曲线计算得到由 GE 转化成 3-MCPDE 的质量。以加入的 GE 的质量为横坐标，转化后得到的 3-MCPDE 的质量为纵坐标，绘制标准曲线，如图 4 所示。标准曲线斜率的倒数 (1/a) 即为 3-MCPDE 折算成 GE 含量的系数 t, $t=0.893$ 。

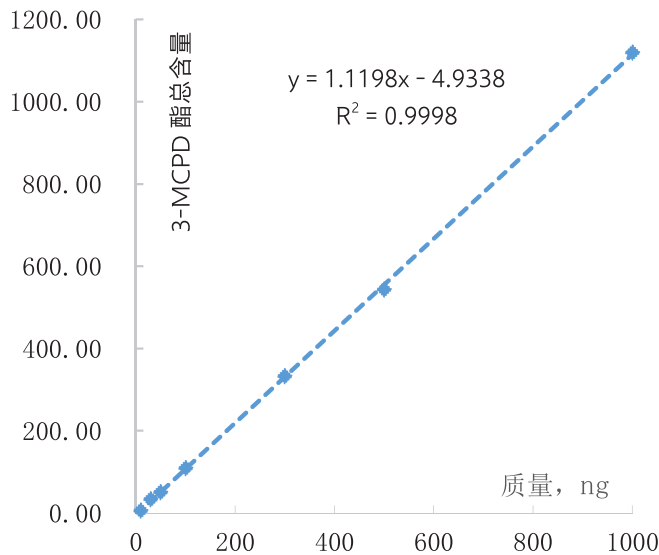


图 4 转化为 GE 的标准曲线

3.2.3 样品中各物质的含量

试样 B 管由 3.2.1 计算出来的结果为样品中的 3-MCPDE 及 2-MCPDE 的含量；

试样 A 管计算出由 B 管含有的 3-MCPDE 及 GE 转换成 3-MCPDE 的含量总和。

样品中的 GE 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。

3.3 方法检出限

选择空白样品基质（植物油、动物油脂）6 个平行样，分别添加预估检出限浓度水平（植物油、动植物油脂添加浓度为 0.06 mg/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

基质	3-MCPD 脂肪酸酯 (以游离态计)	2-MCPD 脂肪酸酯 (以游离态计)	缩水甘油酯 (以游离态计)
植物油	0.020 mg/kg	0.008 mg/kg	0.014 mg/kg
动物油脂	0.024 mg/kg	0.018 mg/kg	0.016 mg/kg

3.4 加标回收率及精密度实验

选择空白样品基质，食用油脂（植物油）、动物脂肪（猪油）分别添加 0.1、0.5、1.0、2.5 mg/kg 浓度水平，按照 2 的前处理方式进行测定，其平均回收率及平行 6 次的 RSD% 结果见表 5 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 82.3~108.4% 之间，其 6 次平行的 RSD 在 0.8~6.6% 之间。

表3 加标回收及精密度结果

基质	项目	添加量 (mg/kg)	平均回收率 (%)	RSD% (n=6)
植物油	3-MCPDE	0.1	107.9	3.3
		0.5	102.4	4.4
		1.0	101.2	0.9
		2.5	97.7	1.6
	2-MCPDE	0.1	97.0	4.8
		0.5	98.6	3.7
		1.0	96.3	1.0
		2.5	95.8	1.6
	GE	0.1	122.9	5.4
		0.5	108.4	5.5
		1.0	102.2	4.3
		2.5	99.9	3.8
猪油	3-MCPDE	0.1	82.3	5.8
		0.5	90.0	3.4
		1.0	97.3	2.8
		2.5	102.0	0.8
	2-MCPDE	0.1	101.4	5.5
		0.5	96.0	2.4
		1.0	99.1	2.0
		2.5	97.7	1.0
	GE	0.1	91.0	6.6
		0.5	98.4	5.6
		1.0	103.0	3.6
		2.5	108.0	2.8

■ 结论

本方法采用岛津公司 GCMS-QP2020 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、缩水甘油酯含量的测定》标准中第二章第三法的前处理方式, 建立了动植物油脂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, 三种脂肪酸酯线性关系良好, 相关系数均大于 0.999, 方法的检出限 (LOD) 在 0.008 mg/kg~0.024 mg/kg 之间。加标量在 0.01 mg/kg~2.5 mg/kg 水平下平行处理 6 次, 其目标物的平均回收率在 82.3~108.4% 之间, 其 6 次平行的 RSD 在 0.8~6.6% 之间, 该方法使用 GCMS 检测, 其检测灵敏度和准确度高、操作简单快捷、经济实用, 可为油脂企业监控氯丙醇酯及缩水甘油酯的含量提供借鉴。

岛津应用云

