



酱油中 3-氯-1,2-丙二醇的分析方法

AF10158

应用及技术服务部

摘要：本实验重现了 GB5009.191-2016 食品中氯丙醇的国家标准，采用 Cleanert MCPD 氯丙醇专用固相萃取柱结合气相色谱串联质谱的方法(GC-MS)对酱油中的 3-氯-1,2-丙二醇（3-MCPD）进行了测定。样品经氯丙醇专用小柱净化，GC-MS 进行检测，内标法定量。结果表明，当加标量为 0.02 mg/kg 时，回收率在 90%以上，能够满足检测要求。

关键词：氯丙醇；3-氯-1,2-丙二醇；Cleanert MCPD；GC-MS

前言

氯丙醇是丙三醇上的羟基被氯取代所产生的一类化合物，包括单氯丙二醇：3-氯-1,2-丙二醇(简称 3-氯丙醇，3-MCPD)，2-氯-1,3-丙二醇(2-MCPD)和双氯丙醇：1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP)，2,3-二氯-1-丙醇（2,3-DCP）。在氯丙醇系列化合物中，污染食品的主要成分是 3-MCPD。如果再生产酱油中用了添加盐酸的方法来加速生产，这会导致产品中氯丙醇含量偏高，对人体有害，会影响人的健康。

本文通过重现国标，建立了酱油中 3-MCPD 的前处理方法，该方法简便且稳定性较好。

实验部分

仪器、试剂与材料

主要仪器设备

Agilent 7890-5975C 气相色谱串联质谱仪

试剂材料

正己烷、乙酸乙酯为色谱纯；氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯；

七氟丁酰基咪唑衍生剂；

3-MCPD 标准品（纯度 99%）：乙酸乙酯溶解；

D₅-3-MCPD 内标溶液：乙酸乙酯溶解；



Cleanert MCPD: 最大上样量 5 mL。

样品制备

样品提取

称取酱油样品 4 g 于 50 mL 离心管中, 加入 0.8 $\mu\text{g/mL}$ 的 D₅-3-MCPD 内标 40 μL , 超声 5 min 混匀, 待净化。

样品净化

将上述待净化液上样于 Cleanert MCPD 氯丙醇专用柱上, 平衡 10 min。用 10 mL 正己烷淋洗, 弃去流出液, 抽干小柱。再用 15 mL 乙酸乙酯洗脱, 收集洗脱液于 30 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至约 0.5 mL, 用正己烷定容至 2 mL, 待衍生化。

衍生化

向上述的待衍生化溶液中加入 0.04 mL 的七氟丁酰基咪唑, 立即密塞, 涡旋混合 30 s, 于 70 $^{\circ}\text{C}$ 保温 20 min。取出冷却至室温, 加入 2 mL 20% 氯化钠溶液, 涡旋混合 1 min, 静置分层, 且水相澄清。转移上层正己烷层, 加入约 0.3 g 的无水硫酸钠进行除水, 转移上清液至样品瓶中, 待检测。

实验条件

色谱柱: DA-5MS 色谱柱, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm ;

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 柱温: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 90 $^{\circ}\text{C}$, 再以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 270 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min;

载气: 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$;

流速: 1 mL/min;

电离方式: EI源;

离子源温度: 250 $^{\circ}\text{C}$;

溶剂延迟: 5 min;

进样方式: 不分流进样;

样量: 1 μL ;

监测方式: 选择离子扫描 (SIM)。

表1. 16种邻苯二甲酸酯监测离子参数

物质名称	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
------	------------	------------



结果与讨论

实验结果

由表 2 可知，采用固相萃取结合 GC-MS 的方法检测酱油中的 3-MCPD，加标回收率在 90% 以上，能够满足标准要求。由图 1、图 2、图 3 可知，用 DA-5MS 色谱柱检测 3-MCPD，峰型和保留时间与国标差距不大。

表 2. 酱油中 3-MCPD 加标回收实验结果(添加水平 0.02 mg/kg, n=3)

物质名称	保留时间/min	平均回收率/%	变异系数/%
3-MCPD衍生物	14.990	91.0	3.9

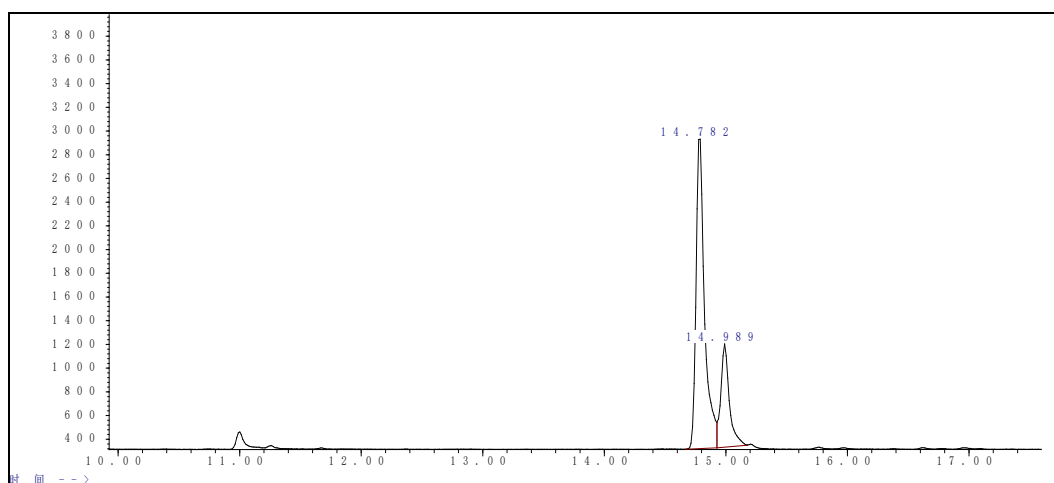


图 1. 0.04 $\mu\text{g/mL}$ 3-MCPD 衍生物与内标衍生物标准溶液色谱图

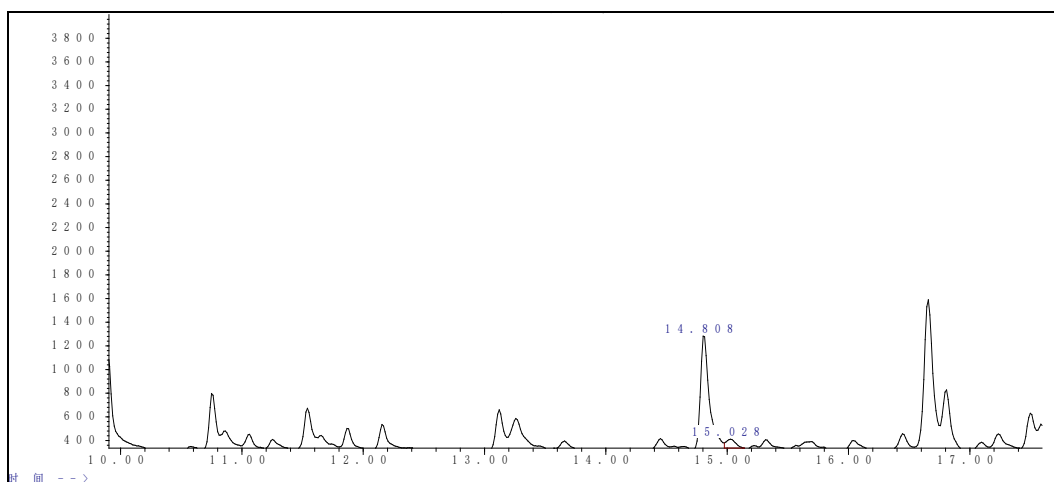


图 2. 酱油基质空白色谱图

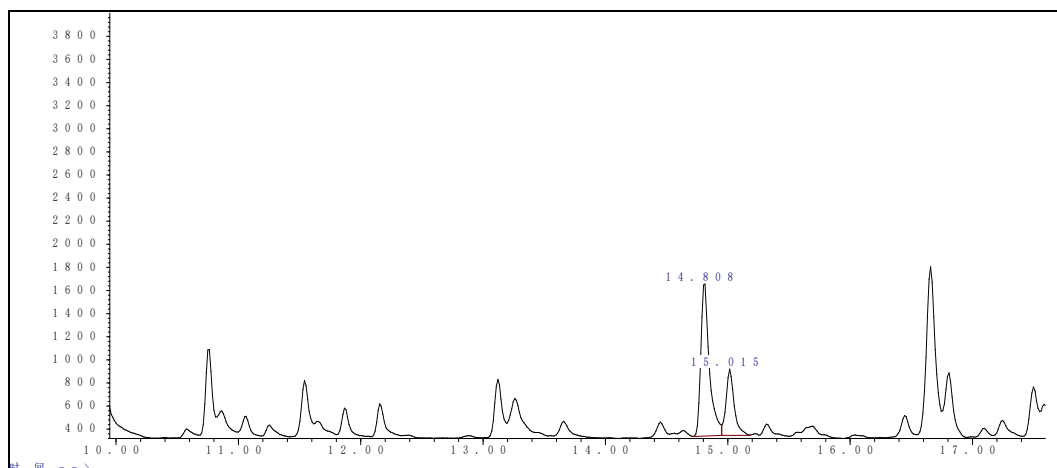


图 3. 酱油基质 0.02 mg/kg 加标色谱图

结论

本实验重现 GB5009.191-2016 食品中氯丙醇测定的国家标准，用 Cleanert MCPD 小柱结合气相色谱串联质谱的方法对酱油中的 3-MCPD 进行了测定。对于加标量为 0.02 mg/kg 的样品，加标回收率在 91.0%，符合检测要求，且变异系数小于 10%，稳定性良好。说明 Cleanert MCPD 小柱能够用于酱油中 3-MCPD 的检测。

附：相关产品

产品名称	规格描述	包装数量	订货号
Cleanert MCPD	最大上样量 5 mL	15 支/包	LBC500030
DA-5MS	30 m × 0.25 mm × 0.25 μm	1 支	1525-3002
1.5 mL 样品瓶	短螺纹透明带书写处 32 × 11.6 mm	100/pk	1109-0519
1.5 mL 样品瓶盖	9 mm 中心孔蓝盖，红色 橡胶/米色 PTFE 隔垫 45° Shore A; 1.0 mm	100/pk	0915-1819
氮吹仪	15 位	1 台	NV15-G

