同位素稀释 GC-MS/MS 法测定火锅添加剂中 3 种氯丙醇

湛社霞[1,2]，郭新东[3]，卢佑演[1]，王安娜[4]，臧李纳[1]，冼燕萍[3]
（1. 广州市天河区疾病预防控制中心，广东广州，510655）（2. 中国科学院广州地球化学研究所，广东广州 510640）
（3. 广州市质量监督检测研究院，广东广州 510110）（4. 中山大学，广东广州，510006）

摘要：采用同位素内标法，建立气相色谱-三重串联四极杆质谱测定火锅添加剂产品中 3 种氯丙醇的分析方法。样品加入氯丙醇的同位素内标，采用改良层析柱法（玻璃注射器-真空抽气系统）进行净化，正己烷-乙醚（1:1，*V/V*）进行提取，固相萃取法浓缩和富集，三氟乙酸酐衍生，以 HP-5 ms 毛细管柱分离，串联四级杆质谱多反应监测模式检测，内标法定量。结果表明：采用本文的优化条件，用 2 种同位素内标（1, 3-二氯-2-丙醇-d_5 和 3-氯-1, 2-丙二醇-d_5）校正，可准确测定火锅添加剂产品中 3 种氯丙醇含量。在 50~1000 μg/L 的范围内，方法线性良好，相关系数均可达 0.999 以上，方法回收率在 82.5~104.0%之间，RSD 小于 5%。本方法灵敏、定量准确、衍生化试剂价廉易得，适用于火锅添加剂中 3 种氯丙醇的测定。

关键词：氯丙醇；同位素稀释技术；气相色谱-三重串联四极杆质谱；火锅添加剂
文章篇号：1673-9078(2014)3-227-232

Determination of Three Chloropropanols in Chafing Dish Additives by GC-MS/MS and Isotope Dilution Technique

ZHAN She-xia[1,2], GUO Xin-dong[3], LU You-yan[1], WANG An-na[4], ZANG Li-na[1], XIAN Yan-ping[3]
(1.Tianhe Center for Disease Control and Prevention, Guangzhou 510655, China)
(2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)
(3.Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)
(4.College of public Health, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: A new method was developed to determine three kinds of chloropropanols in chafing dish additives by gas chromatography with tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) using isotope dilution technique. After spiked with isotope internal standards, the samples were eluted by chromatographic column, extracted with hexane and ether (1:1, *V/V*), and then purified by solid phase column (SPE). Trifluoroacetic anhydride (TFAA) was used as derivating agent. The targeted compounds were determined by GC-MS/MS and quantified by internal standard method. Under the optimized condition, the method could be accurately to simultaneously determine three kinds of chloropropanols in chafing dish additives products with two kinds of internal standards (1,3-dichloro-2-propanol-d_5 and 3-chloropropane-1, 2-diol-d_5) for calibration . Within the linear range of 50 to 1000 μg /L, the correlation coefficients were up to 0.999. The recoveries rates were between 82.5% and 104.0% with RSD less than 5% (n=6). This method is sensitive, accuracy, and the derivative agent is inexpensive, which is suitable for determining three kinds of chloropropanols in chafing dish additives.

Key words: chloropropanols; isotopic internal standard technique; gas chromatography tandem mass

近年来，使用“一滴香/火锅增香膏”等火锅添就其食品安全性及健康危害也引起诸多的讨论和研加剂勾兑“化学火锅”引起了公众的广泛关注，究，但火锅添加剂产品中的化学危害因素及其检测技术，鲜有研究报导。火锅添加剂的主要成分是肉类提取物、香辛料、增味剂等，有报导“一滴香/火锅增香膏”火锅添加剂类产品的制作原理是“美拉德”反应[1]，在反应过程中易产生氯丙醇。氯丙醇为酸水解植物蛋白（HVP）中形成的化学物质，包括单氯取代的 3-氯-1, 2-丙二醇(3-MCPD)以及双氯取代的 1,3-二氯-2-丙醇(1, 3-DCP)和 2, 3-二氯-1-丙醇(2, 3-DCP)。氯丙醇类物质具有生殖毒性、神经毒性、遗传毒性、致癌性[2, 3]，许多国家已对 HVP、酱油等食品制定了氯丙醇的限量标准，如，2012 年开始，我国规定固态、液态调味品(含配制酱油等)3-MCPD 须分别低于 1.0 和 0.4 mg/kg[4]，欧盟甚至要求低于 0.02 mg/kg[5]。

收稿日期：2013-10-28
基金项目：广东省科技计划项目（2011B031500028）
作者简介：湛社霞（1975-），女，博士研究生，主任技师，研究方向：食品分析及卫生理化检验

氯丙醇类物质的检测多采用气相色谱-质谱法，如，Racamonde[6]等采用 GC-MS 测定食品中的氯丙醇，Xu [7]等采用双柱 GC-MS 法测定食品中的氯丙醇，美国分析化学家协会[8]AOAC 的方法只测定 3-MCPD，我国也发布了食品中氯丙醇含量的测定方法[9]；近年来，同位素稀释气相色谱-质谱联用法[9-13]得到广泛应用，但主要检测氯丙醇中的 3-MCPD 和(或)1, 3-DCP 含量。以上标准和方法多数针对成分较为简单的酱油、鸡精等调味品进行测定，而火锅添加剂产品中油脂含量高，提取难度大；成分复杂，干扰物质多，采用文献和国标方法提取效率低，无法准确定量测定氯丙醇。

气相色谱串联三重四极杆质谱（GC-MS/MS），拥有 EI 源离子化，以质谱多反应监测模式（MRM）检测，定性定量更准确[13~15]，可以实现复杂食品基质中痕量氯丙醇的检测和确证分析。本文采用改良层析柱对火锅添加剂类产品中的 3 种氯丙醇进行提取，固相萃取法（SPE）浓缩富集，研究火锅添加剂的前处理方法并优化色谱、质谱测定条件，以 3-氯-1,2-丙二醇-d_5 和 1,3-二氯-2-丙醇-d_5 同位素为内标定量，建立同位素稀释 GC-MS/MS 法测定火锅添加剂中 3 种氯丙醇的检测方法。

1 材料与方法

1.1 仪器设备及条件

1.1.1 主要仪器设备

TSQ Quantum GC 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪，配置 EI 源，美国 Thermo 公司；超声波提取，西班牙 Fungilab 公司；超纯水系统，美国 Thermo 公司；固相萃取装置，美国 Waters 公司；涡旋仪，德国 Heidolph 公司；氮吹仪，美国 Organomation 公司；恒温水浴箱，德国 Julabo 公司；固相萃取柱，Bond Elut-FL/ Elut- C18/ Elut- Al，美国 varian 公司。

1.1.2 试剂和标准品

氯丙醇标准品：1, 3-二氯-2-丙醇（1, 3-DCP，CAS 号：96-23-1），购自德国 Fluka 公司；2, 3-二氯-1-丙醇（2, 3-DCP，CAS 号：616-23-9），3-氯-1, 2-丙二醇（3-MCPD，CAS 号：96-24-2）、1, 3-二氯-2-丙醇-d_5（1, 3-DCP- d_5，同位素纯度 98%），3-氯-1, 2-丙二醇-d_5（3-MCPD- d_5，同位素纯度 97%），均购自美国 Aldrich 公司；正己烷、乙醚和乙酸乙酯（色谱纯），美国 TEDIA 公司；三氟乙酸酐（98%, 100 mL），上海晶纯实业有限公司；氯化钠、无水硫酸钠（分析纯），广州化学试剂厂；硅藻土 Extrelut^{TM} 20，德国 Merck 公司。

1.1.3 色谱条件

色谱柱，HP-5ms 毛细管柱(30 m×320 μm×0.25 μm)；进样口温度：250 ℃；不分流进样；流速 1 mL/min；进样量 1 μL。色谱柱升温程序：初始柱温 50 ℃，以 3 ℃/min 速度升至 80 ℃保持 1 min，再以 30 ℃/min 的速度升至 285 ℃并保持 3 min。

1.1.4 质谱条件

传输线温度为280 ℃；碰撞气为氩气，压力为1 Torr；离子源为Close EI源，正离子模式；离子源温度为250 ℃；发射电流为25 μA；溶剂延迟时间为4.0 min；扫描方式：多反应离子监测模式（MRM）。特征离子对及其碰撞能等参数见表2。

1.1.5 标准系列的配制和测定

氯丙醇标准储备液的配制：分别准确称取 10 mg 氯丙醇及内标标准品于 5 支 10 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯溶解、定容，充分混匀，配制成 1.0 mg/mL 的标准和内标储备液，于 24 ℃冰箱中放置。

标准中间液：取 1 mL 上述标准储备液于同一支 10 mL 容量瓶中，用正己烷稀释至刻度，得到质量浓度为 100 μg/mL 的混合标准中间液；按照同样方法，配制混合内标中间液（100 μg/mL）。

标准工作液：取 0.5 mL 上述标准中间液于 10 mL 容量瓶中，用正己烷定容，配制 5.0 μg/mL 的混合标准工作液；按照同样方法，配制混合内标工作液（5.0 μg/mL）。

标准系列：分别取上述标准工作液 0.05、0.1、0.3、0.5、1.0 mL 于 5 mL 容量瓶中，并加入 80 μL 混合内标工作液(5.0 μg/mL)，用正己烷定容，制得氯丙醇质量浓度为 50、100、300、500、1000 μg/L 的标准系列。此系列溶液经三氟乙酸酐衍生后，以 GC-MS/MS 进样分析。

1.2 试验方法

1.2.1 样品提取、净化、浓缩和衍生

提取：取 2.00 g 样品，加入 80 μL 混合内标溶液(5.0 μg/mL)，10 mL 饱和氯化钠溶液，搅拌均匀，超声提取 20 min。

净化：称取 5 g 硅藻土填料两份，取其中一份加到试样溶液中，搅拌均匀，使样品与硅藻土均匀混合。取 100 mL 玻璃注射器，垫少许玻璃棉和脱脂棉，依次在注射器中装入 20 g 的无水硫酸钠和 5 g 硅藻土填料，然后小心地将样品转移至柱内，再加入 5~10 g 无水硫酸钠。

洗脱：将玻璃注射器置于固相抽取装置（真空抽气系统）上，用 60 mL 正己烷-乙醚（1:1, *V/V*）洗脱

样品，控制流速约为 5 mL/min，收集洗脱液，用氮吹仪吹至近干，用正己烷分多次溶解残渣，并定容至 5 mL，离心 2 min，吸取上层清液。此为样品提取液。

试样浓缩：将固相萃取柱置于装置上；加入 2 mL 正己烷活化，吸取提取液置于 SPE 柱上，控制流速为 0.5 mL/min，弃去流出液，用 2 mL 正己烷-乙醚（1:1, *v/v*）洗脱试样，流速控制在 0.5 mL/min，收集洗脱液。

衍生：取上述洗脱液，加入 100 μL 三氟乙酸酐，混匀后涡旋振荡 30 s，室温下衍生 30 min，然后加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液，涡旋振荡 30 s，静置分层，取上层有机相 1 ml 加无水硫酸钠 0.3 g 脱水，上机检测。

1.2.2 标准系列的衍生

取氯丙醇标准溶液（50、100、300、500、1000 μg/L）各 2 mL，按上述衍生方法进行处理。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法选择

2.1.1 样品量和提取液的选择

分别称取 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 g 样品进行试验，结果表明：样品量太少，待测物质浓度低，不易提取；样品量太大，在提取液中难以溶解，提取不完全，样品量为 2.0 g 时，提取效果最好，试验选择取样 2.0 g。

根据国标及文献报道[8~10]，采用饱和氯化钠溶液为提取液，可降低乳化现象，有利于有机相与水相的分离。试验分别采用加入 5、10、15、20 mL 饱和氯化钠溶液对样品进行提取，由于火锅添加剂粘度较大，氯化钠溶液用量少，样品溶解性不好，量太多，则需要大量的硅藻土，装填层析柱较为麻烦，试验结果表明：10 mL 饱和氯化钠溶解提取效果较佳。

2.1.2 层析柱的改进

用普通玻璃柱层析（直径 15、20、25 mm）对样品进行净化试验，柱口径小，填装较为困难；由于火锅添加剂和硅藻土混匀后，粘度很大，进行洗脱时，常压下洗脱液不能渗出。实验亦采用 SPE 小柱直接装柱萃取[13]，但挥干提取液后，有大量油脂沉积，净化效果不佳，对火锅添加剂中的氯丙醇的提取效率很低。

本文对层析柱进行改良，尝试采用 100 mL 玻璃注射器代替玻璃层析管，其直径大，装柱方便；玻璃注射器可直接置于固相萃取系统的真空抽气装置上，进行抽真空负压洗脱，实验结果表明：用真空负压抽滤，可控制洗脱液的流速，洗脱液澄清，蒸干后几乎没有油脂沉积，洗脱效果较好。

2.1.3 洗脱液的选择

本次实验选用乙醚、正己烷、乙醚-正己烷、乙酸乙酯进行洗脱，乙酸乙酯易溶出油脂类物质，乙醚-正己烷混合洗脱效果好于乙醚、正己烷。试验比较了不同配比（体积比）的乙醚-正己烷（1: 9、1: 5、1: 2、1: 1、2: 1、5: 1 及 9: 1）的洗脱效果，图 1 为不同配比时 3 种氯丙醇的提取效果，结果显示使用体积比为 1: 1 的乙醚－正己烷时，3 种氯丙醇的洗脱效果最好。

试验研究了洗脱液用量的影响，分别采用 10、20、40、60、80、100、120 mL 的乙醚－正己烷洗脱氯丙醇，洗脱效果如图 1 所示，洗脱效率随着洗脱液用量的增加而上升，用量超过 60 mL 后，洗脱效率变化不明显，考虑洗脱液的蒸干时间和洗脱效率，试验采用 60 mL 的乙醚－正己烷洗脱液进行洗脱。

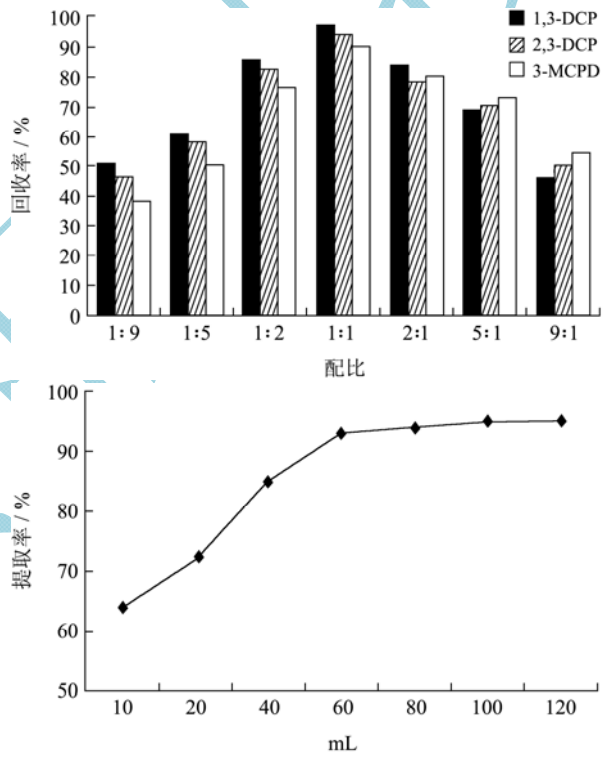


图 1 乙醚-正己烷配比及用量对氯丙醇提取效率的影响

Fig.1 The effect of ether & n-hexane proportion and use-level to the extraction efficiency of Chloropropanols

2.1.4 固相萃取柱的选择

实验比较了 Bond Elut FL、Bond Elut C18 和 Bond Elut Al 三种固相萃取柱对氯丙醇的萃取效率。取火锅增香膏样品，分别加入一定量的标准溶液，样品经过提取浓缩后，测定不同 SPE 柱的萃取效率。Elute FL 是含有氧化镁的硅胶柱，具有强极性，适用于从非极性基质中分离极性化合物，对基质粘度较大的样品，可使大体积洗脱液流出，实验结果如表 1 所示，Elute FL 的对三种氯丙醇萃取效果最好；Elut C18 是非极性的键合硅胶吸附柱，适用于基质中非极性化合物的萃取，适用于保留水相基质中的有机物，对 1,3-DCP 的

萃取效率较低；Elut Al 是氧化铝吸附柱，用于极性物质的净化，对氯丙醇的萃取效率高于 C18 柱，但低于 FL 固相萃取柱的效率。实验选用 Bond Elut FL 柱作为固相萃取柱。

表 1 三种固相萃取柱的萃取效率(n=3)

Table 1 Extraction efficiency of three types of SPE column

萃取柱类型	回收率/%		
	1,3-DCP	2,3-DCP	3-MCPD
Elut Al	65.30	86.20	78.20
Elut FL	95.70	97.50	93.60
Elut C18	46.20	66.20	83.40

2.2 衍生条件的选择

2.2.1 衍生化试剂的选择

氯丙醇直接由 GC-MS/MS 测定，其重现性较差，而衍生产物的重现性、稳定性及响应值比衍生前更好。国内外文献多采用七氟丁酰咪唑作为衍生化试剂[7~9]，但其价格昂贵，衍生条件较高。实验采用衍生剂七氟丁酰咪唑和三氟乙酸酐进行比对，结果显示，三氟乙酸酐不仅价格便宜易得，而且在室温下即可完成衍生，条件简单，衍生物带有强电负性，有较好稳定性和分离度，可满足测量方法要求。本方法选用三氟乙酸酐作为衍生化试剂。

2.2.2 衍生试剂用量及温度的选择

试验讨论了衍生试剂用量的影响，取氯丙醇的标准溶液，分别加入 30、50、100、150、200 μL 的三氟乙酸酐，进行衍生，衍生试剂用量少，衍生化不完全，氯丙醇含量偏低；当衍生试剂超过 100 μL，对氯丙醇衍生物的含量影响不明显。比较在室温（约 25 ℃）、30、40、50、60 ℃进行衍生，衍生物的含量无明显变化，则表明温度对衍生反应影响不大。试验选择 100 μL 的三氟乙酸酐在室温下进行衍生化反应。

2.3 色谱-质谱条件的优化

2.3.1 定量离子的选择

将质量为 5 μg 的氯丙醇及其同位素内标物标准液单独衍生，对酯化衍生物进行全扫描。酯化的 3-MCPD（*m/z* 302.5）在一级扫描质谱图看到脱去 -CH_2Cl 的 *m/z* 253，脱去-$CF_3CO_2CH_2$ 的 *m/z* 175.5，脱去-CF_3CO_2 和-HCl 的 *m/z*153，以及由-CF_3 产生的 *m/z* 69，选择其中响应最高的 *m/z* 69 和次高的 *m/z* 153 作为母离子进行二级质谱扫描，发现 *m/z* 69 脱去 1 个 F 后产生响应较高的 *m/z* 50，*m/z* 153 裂解产生了响应较高的-CF_3 碎片（*m/z* 69），因此选用特征离子对 *m/z* 69/50 和 *m/z* 153/69 进行定性定量，对于其同位素内标 3-MCPD- d_5 采用 *m/z* 157/69 进行定量；同样地，从酯化的 1, 3-DCP（*m/z* 225）的一级质谱图中选择响应较高的 *m/z*175.5（M-CH_2Cl）和 *m/z* 110（M-CF_3CO_2-2H）进行二级质谱扫描，相应得到响应较高的碎片-C_2F_3（*m/z* 81）和-C_3H_3Cl（*m/z* 75），对于其同位素内标 1, 3-DCP-d_5 采用 *m/z* 178.5/81 进行定量；从酯化的 2, 3-DCP （*m/z* 225）的一级质谱图中选择响应较高的 *m/z* 153（M-HCl-Cl）和 *m/z* 110（M-CF_3CO_2-2H）作为母离子，经二级质谱扫描，分别得到响应较高的碎片-CF_3（*m/z* 69）和-C_3H_3Cl（*m/z* 75）。氯丙醇及其内标物的母离子、子离子、碰撞能量及保留时间见表 2。

表2 氯丙醇及其内标内标物的质谱分析条件

Table 2 The relative coefficient, recovery and precision of chloropropanols

Analysts	Retention time /min	monitor ions /(*m/z*)	Collision energy /(E/*V*)
1,3-DCP	5.41	175.5/81*, 110/75	7, 11
1,3-DCP-d_5	5.30	178.5/81	7
2,3-DCP	5.63	153/69*, 110/75	22, 10
3-MCPD	5.92	153/69*, 69/50	25, 37
3-MCPD-d_5	5.81	157/69	25

2.3.2 色谱条件选择

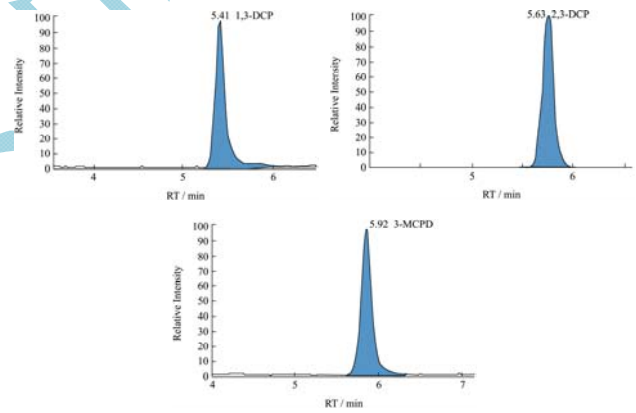


图 2 氯丙醇衍生物提取离子色谱图（c=500μg/L）

Fig.2 The extracted ion chromatograms of the derivatives of chloropropanols standards

实验采用了以下的升温程序：50 ℃保持 1 min，以 3 ℃/min 速度升至 80 ℃保持 1 min，再以 30 ℃/min 的速度升至 285 ℃并保持 3 min。实验中发现，氯丙醇的三氟乙酸酐衍生物在 6 min 内已全部分离出，其温度均低于 80 ℃，升温至 80 ℃即可实现完全分离。由于样品成分复杂，残留成分较多，为了将柱中残杂质吹扫出，采用快速率升温至 285 ℃以除杂质，避免实验出现干扰峰。采用 MS/MS 检测器测定氯丙醇，具有很高的灵敏度，可进行有效测定。实验选择的色谱条件为：HP-5 ms 色谱柱(30 m×320 μm× 0.25 μm)；

进样口温度 250 ℃；不分流进样，流速 1.0 mL/min，进样量 1 μL。采用上述色谱条件，3 种氯丙醇及其内标物可获得很好的分离效果，图 2 为提取离子色谱图。

2.3.3 同位素内标的选择和适用

氯丙醇单氯与双氯取代物，由于羟基数目不同，其极性和理化特性也不同，需要使用各自稳定的同位素内标。1, 3-DCP -d_5 和 3-MCPD- d_5 与要测定的目标化合物 1, 3-DCP 和 3-MCPD 的理化特性和色谱行为一样；而 1, 3-DCP - d_5 和 2, 3-DCP 属于异构体，理化特性和色谱行为极为相似，用 1, 3-DCP - d_5 代替 2, 3-DCP - d_5，也可以获得满意的实验结果[13]。在称取试样后，立即加入同位素内标，内标存在于分析的全过程，从而校正了实验过程中的各种影响因素，其结果较外标法更为准确。实验采用 2 种内标物校正 3 种氯丙醇，获得满意的结果。

2.4 标准系列、加标回收样品及精密度

取加入内标液的氯丙醇标准系列（50、100、300、500、1000 μg/L），衍生后进行上机测定，绘制标准系列的线性方程，计算相关系数。称取火锅添加剂(火锅增香膏)样品，分别添加 3 个水平的标准溶液和内标物，每个样品做平行样，按本方法处理样品后同时测定 1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD 的含量，计算样品的加标回收率；样品分别测定 6 次，计算回收率和精密度，结果见表 3。

表 3 氯丙醇的相关系数、回收率和精密度

Table 3 The relative coefficient, recovery and precision of Chloropropanols

名称	本底值 /mg	加标量 /mg	测定值/mg		加标回收率 /%	相对标准偏差 RSD/%	相关系数
			1	2			
1, 3-DCP	0.0090	0.020	0.027	0.026	87.50	4.60	0.998 7
		0.040	0.051	0.048	101.20	4.60	
		0.080	0.080	0.088	93.60	3.10	
2, 3-DCP	0.0090	0.020	0.025	0.026	82.50	4.90	0.999 1
		0.040	0.052	0.049	104.0	3.90	
		0.080	0.085	0.082	93.10	3.10	
3-MCPD	0.029	0.020	0.047	0.045	85.00	3.10	0.998 9
		0.040	0.068	0.065	93.70	3.70	
		0.080	0.102	0.099	89.40	2.50	

2.5 样品的测定

在市场随机抽取火锅添加剂产品，共有 8 个类型，包含一滴香、猪骨高汤粉、浓缩鸡精、火锅飘香精、芝麻油香精、火锅增香膏、印度辣霸、鱼精粉 64 份样品，采用本文建立的方法测定火锅添加剂产品中的氯丙醇。固体膏状、粉状的样品均含有 3 种氯丙醇，3-MCPD 的含量较高；液体状的增香剂亦含有氯丙醇；只有芝麻油香精类产品不含有氯丙醇。

3 结论

本文研究了采用同位素内标 GC-MS/MS 法测定火锅添加剂产品中 3 种氯丙醇的分析方法，方法采用改良层析柱-玻璃注射器，使用负压真空抽气系统，有效克服普通层析柱的缺点，采用乙醚-正己烷洗脱氯丙醇，Elute FL 固相柱浓缩和富集，有效去除样品中的脂肪和其它干扰物质，建立高效率的前处理方法；实验优化升温程序、选择离子等色谱/质谱条件，获得了最佳的色谱分离效果和质谱定性定量结果。本方法精密度高、灵敏度好、回收率高、线性好，可用于定性定量测定火锅添加剂产品中的 3 种氯丙醇。

参考文献

[1] 李亚丽,刘晓徐,郑培华,等.美拉德反应研究进展[J].食品科技,2012,37(9):82-88
Li Y L, Liu X X, Zheng P H, et al. Progeress on Applications of the Maillard Reaction [J]. Food Science and Technology, 2012, 37(9): 82-88

[2] FAO/WHO, Discussion paper on acid HVP containing products and other products containing chloropropanols, in: Proc Session 38 of Codex Committee on Food Additives and Contaminants, The Hague, The Netherlands, April 24-28, 2006

[3] Andres S, Appel K E, Lampen A. Toxicology, occurrence and risk characterisation of the chloropropanols in food: 2-Monochloro -1,3-propanediol, 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol [J]. Food and Chemical Toxicology, 2013, 58: 467-478

[4] GB 2762-2012 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S]
GB 2762-2012 National food safety standard Maximum levels of contaminants in foods[S]

[5] Commission E. Commission Regulation (EC) No 1881/2006 of 19 December 2006 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs [J]. Off. J. Eur. Union. L., 2006, 364(5): 1324-1328

[6] Racamonde I, Gonalez P, Lorenzo R, et al. Determination of chloropropanols in foods by one-step extraction and derivatization using pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(39): 6878-6883

[7] Xu X M, He H L, Zhu Y, et al. Simultaneous determination of 3-monochloropropane-1,2-diol and acrylamide in food by gas chromatography -triple quadrupole mass spectrometry with coupled column separation [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 760: 93-99

[8] Determination of 3-Chlor-1,2-Propanediol in Foods and Food Ingredients,Gas Chromatography/Mass Detection [S]. First Action 2000, AOAC Official Method 2000

[9] GB/T 5009.191-2006 食品中氯丙醇含量的测定[S]
GB/T 5009.191-2006 Determination of chloropropanols in foods[S]

[10] Abueihaj S, Bogusz J, Ibrahim Z, et al. Rapid and simple determination of chloropropanols (3-MCPD and 1,3-DCP) in food products using isotope dilu tion GC-MS [J]. Food Control, 2007, 18(1): 81-90

[11] Hasnip S, Crews C, Potter N, et al. Determination of 1, 3-dichloropropanol in soy sauce and related products by headspace gas chromate -graphy with mass spectrometric detection: interlaboratory study [J]. Journal of AOAC International, 2010, 88(5): 1404-1412

[12] Liu Q, Han F, Xie K, et al. Simultaneous determination of total fatty acid esters of chloropropanols in edible oils by gas chromatography–mass spectrometry with solid-supported liquid–liquid extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1314(1): 208-215

[13] 申中兰,郗丹,盛建伟等.固相萃取-气相色谱-串联质谱法(GC-QqQ-MS/MS)测定酱油中三种氯丙醇方法研究[J].齐鲁师范学院学报, 2012, 27(5):73-76
Shen Z L, Xi D, Sheng J W, et al. Determination of 3 -MCPD in Soy Sauces by Modified SeE- GC- QqQ- MS/MS [J]. Journal of Shandong Education Institute, 2012, 27(5):73-76

[14] 郭新东,冼燕萍,罗海英,等. 气相色谱-三重串联四极杆质谱法测定粮谷中169种农药的残留量[J].现代食品科技, 2012, 28(6):695-702
Guo X D, Xian Y, P, Luo H Y, et al. Determination of 169 Pesticide Residues in Grains by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(6): 695-702

[15] 李晨悦,周金林,黄金凤,等.GC-MS/MS法检测山茶油中的苯并芘[J].现代食品科技,2013,29(7):1702-1705,1695
Li C Y, Zhou J L, Huang J F, et al. Determination of Benzo [α] pyrene in Camellia Oil by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(7): 1702-1705, 1695

现代食品科技