

气相色谱-串联质谱法同时测定食品中的 氯丙醇酯和缩水甘油酯

刘青^{1,2}, 阮君^{1,3}, 曾广丰^{1,2}, 张洋子^{1,2}, 魏文心^{1,2}, 王志元^{1,2}, 陈文锐^{1,2}, 康文昱⁴

(1. 广东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东广州 510623) (2. 广东省动植物与食品进出口技术措施重点实验室, 广东广州 510623) (3. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (4. 岛津企业管理(中国)有限公司广州分公司, 广东广州 510010)

摘要: 建立了一种气相色谱-串联质谱仪 (GC-MS/MS) 同时测定多种油脂类食品中 3-氯丙醇酯 (3-MCPDE), 2-氯丙醇酯 (2-MCPDE) 和缩水甘油酯 (GE) 的检测方法。通过试验对样品提取、酯交换、衍生化, 以及 GC-MS/MS 检测条件进行了优化, 采用建立的 GC-MS/MS 方法对植物油、焙烤类食品、油炸膨化类食品以及奶粉四类食品中 3-MCPDE, 2-MCPDE 和 GE 进行检测, 方法的定量限在四类食品中分别为 10、20、50 和 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。方法的总体平均回收率范围为 68.9%~116.5%, 相对标准偏差 ($\text{RSD}_{n=6}$) 为 2.11%~13.90%, 结果表明样品在较宽的线性范围内, 呈良好线性相关, 相关系数 (R) 大于 0.99。本方法提取效率高, 净化效果好, 检测灵敏度和准确度高, 能够满足日常工作中植物油类、奶粉类、油炸膨化食品类和焙烤食品类等基质中 3-MCPDE、GE 和 2-MCPDE 的定性定量检测。

关键词: 气相色谱-串联质谱法; 3-氯丙醇酯; 缩水甘油酯; 2-氯丙醇酯

文章编号: 1673-9078(2018)04-242-248

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.04.036

Simultaneous Determination of Chloropropanolate and Glyceridyl Ester in Food by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LIU Qing^{1,2}, RUAN Jun^{1,3}, ZENG Guang-feng^{1,2}, ZHANG Yang-zi^{1,2}, WEI Wen-xin^{1,2}, WANG Zhi-yuan^{1,2}, CHEN Wen-rui^{1,2}, KANG Wen-yu⁴

(1. Inspection and Quarantine Technology Center of Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou 510623, China) (2. Guangdong Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Guangzhou 510623, China) (3. College of Food Sciences, South China Agriculture University, Guangzhou 510642, China) (4. Shimadzu (China) Co. LTD., Guangzhou Branch, Guangzhou 510010, China)

Abstract: A gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method was established for the simultaneous determination of 3-chloropropanol ester (3-MCPDE), 2-chloropropanol ester (2-MCPDE) and glycidyl ester (GE) in various fatty foods in this study. The 3-MCPDE, 2-MCPDE and GE in vegetable oils, bakery foods, fried- puffed foods and milk powder were determined by GC-MS/MS after the optimization of extraction, transesterification and derivatization of samples and conditions of GC-MS/MS. The limits of quantitation (LOQs) of the four types of food products were 10, 20, 50 and 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively, and the total mean recoveries were in the range of 68.9%~116.5% with the relative standard deviation ($\text{RSD } n=6$) of 2.11%~13.90%. The results showed that the samples had good linear correlation within a wide linear range, and the correlation coefficients (R) were higher than 0.99. The proposed method had the advantages of high extraction efficiency, good purification effect, high detection sensitivity and accuracy, which could be used for qualitative and quantitative determination of 3-MCPDE, 2-MCPDE and GE in vegetable oils, milk powder, fried- puffed foods and bakery foods.

Key words: GC-MS/MS; 3-chloropropanol ester; glycidyl ester; 2-chloropropanol ester

氯丙醇酯类化合物 (MCPDE) 是氯丙醇与脂肪酸的酯化产物, 主要形成于食品加工尤其是油脂精炼过

收稿日期: 2017-10-20

基金项目: 国家质检总局科技计划项目 (2015IK061)

作者简介: 刘青 (1971-), 女, 高级工程师, 研究方向: 食品安全与检测

程中, 因此在油脂类食品中污染水平较高, 在精炼植物油、婴幼儿奶粉、焙烤食品和膨化食品中均有报道检出^[1-5]。油脂中的缩水甘油酯 (GE) 与氯离子共存, 在受热情况下也可形成氯丙醇酯, 研究表明 MCPDE 和 GE 能在人体小肠被分解转化为氯丙醇 (MCPD),

具有肾脏及生殖毒性和可能致癌等作用,因此近年来广受人们的关注^[6-11]。氯丙醇酯类化合物包括 3-氯-1,2-丙二醇酯(3-MCPDE)、2-氯-1,3-丙二醇酯(2-MCPDE)以及双氯取代的 1,3-二氯-丙醇酯(1,3-DCPE)和 2,3-二氯-丙醇酯(2,3-DCPE),其中以 3-氯丙醇酯(3-MCPDE)的毒性最强,因此研究的人也最多。如何准确测定 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的含量对保障食品安全和人体健康具有重要意义。1995 年,欧共体委员会食品科学分会对氯丙醇类物质的毒理做出评价,证实它具有致癌性,致突变性,肾脏毒性和生殖毒性作用。美国 FDA 建议食物所含 3-MPCD 的水平不应超过 1 mg/kg 干物质;2001 年,FAO/WHO 建议 3-MPCD 的最高日允许摄入量(PMTDI)为 2 μg/kg 体重。由于 2-MCPD 与 3-MCPD 的结构相似,所以这类氯丙醇酯引起的健康风险也不容忽视。

食品中的 MCPDE 的检测多采用气相色谱法(GC)、气相色谱质谱法(GC-MS)和液相色谱质谱法(LC-MS)^[12-22]。LC-MS 法为直接法,前处理过程相对简单,但由于标准品种类繁多、会导致检测成本增加;GC-MS 法是国际公认的检测方法,采用间接法,通过酯交换,衍生化后检测氯丙醇酯的总量。目前尚未有同时测定复杂食品基质中 MCPDE 和 GE 的标准方法,国际标准组织 ISO 和德国油脂协会 DGF 仅公布了油脂中 3-MCPDE 和 GE 测定的标准方法^[23-25],我国《食品安全国家标准食品中氯丙醇及其脂肪酸酯含量的测定》(GB 5009.191-2016)仅限于食品中 MCPDE 的检测,均采用间接法^[26]。由于采用 GC-MS 方法有时会出现成分复杂样品杂质干扰大的缺点,从而影响结果的准确性,而采用 GC-MS/MS 法多反应监测模式(MRM)检测,能够使目标物的检测更加准确,是目前复杂基质中痕量化合物分析最好的检测手段。

本文采用 GC-MS/MS 多反应监测模式(MRM),克服了 GC-MS 方法对成分复杂的样品杂质干扰大的缺点,实现复杂样品基质食用植物油,奶粉,油炸膨化类食品及烘烤类食品等中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 含量的测定。前处理过程包括了提取、酯交换和衍生化等步骤,使用不同的酯交换反应终止液,分别测定 3-MCPDE 和 GE 的总量(终止液:氯化钠-冰乙酸溶液)以及 3-MCPDE 的含量(终止液:硫酸钠-冰乙酸溶液),最后利用差减法得到 GE 的含量。本方法极大地降低了本底的干扰,提高了检测的选择性和灵敏度,满足了日常油脂和油脂类食品中 MCPDE 及 GE 含量的定性和定量检测需要。

1 材料与amp;方法

1.1 原料及试剂

棕榈酸-3-氯丙二醇酯、硬脂酸-2-氯丙二醇酯、棕榈酸-缩水甘油酯、棕榈酸-d₅-3-氯丙二醇酯(纯度大于 98%,均购自加拿大 TRC 公司)。甲醇、乙酸、丙酮、叔丁基甲醚、乙酸乙酯、正己烷、异辛烷(HPLC 级,美国 Thermo Fisher 公司);甲醇钠、无水硫酸钠、氯化钠、苯基硼酸(PBA),均为分析纯;实验用水为 Milli-Q 超纯水;食用植物油、奶粉、油炸膨化类食品以及烘烤类食品基质的样品,均为通过超市购买、日常法定委托等收集到的样品。

1.1.1 标准溶液的配制

混合标准储备溶液:分别准确称取适量的棕榈酸-3-氯丙二醇酯、棕榈酸-2-氯丙二醇酯和棕榈酸-缩水甘油酯标准品,用叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液溶解,分别配制成浓度为 500 mg/L 的单一标准储备溶液。移取经纯度折算后的适量单一标准储备液混合配制成浓度为 20 mg/L 的混合标准储备溶液。

内标溶液:准确称取适量的内标物质,用叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液溶解,配制成浓度为 20 mg/L 的内标溶液。

1.1.2 所用试剂的配制

叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液:量取 80 mL 叔丁基甲醚和 20 mL 乙酸乙酯,混匀。

甲醇钠/甲醇溶液:称取固体甲醇钠 2.70 g 于 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至 100 mL。

氯化钠/冰乙酸溶液:称取氯化钠固体 20 g,溶于 100 mL 水中,加入 4 mL 冰乙酸,混匀。

硫酸钠/冰乙酸溶液:称取硫酸钠固体 10 g,溶于 100 mL 水中,加入 4 mL 冰乙酸,混匀。

丙酮-水溶液:量取 19 mL 丙酮和 1 mL 水,混匀。

PBA 溶液:称取 PBA 固体 2.5 g 溶于 20 mL 丙酮-水。

1.2 仪器与设备

TQ8040 气相色谱-串联质谱仪(配有电子轰击电离源),日本岛津公司;VORTEX 4 涡旋混合器,德国 IKA 公司;4k-15 冷冻离心机,美国 Sigma 公司;Turbo Vap@ LV 氮气浓缩仪,瑞典 Biotage 公司;memmert D-91126 水浴恒温振荡器,北京五洲东方科技发展有限公司;超声波清洗器,瑞士 SONOSWISS 公司;Milli-Q 纯水机,美国 Millipour 公司。

1.3 样品处理

1.3.1 提取

1.3.1.1 奶粉样品、油炸膨化类食品样品及焙烤类食品

称取粉碎均匀的颗粒或粉末状试样 2 g (精确至 0.001 g) 于 50 mL 离心管中 (每个样品做两份), 准确加入 50 μ L 20 mg/L 内标溶液、2.0 mL 去离子水和 5 mL 正己烷, 混匀, 超声提取 15 min, 以不低于 10000 r/min 转速离心 10 min。取出后移取上清液于新的 15 mL 离心管中, 重复提取 2~3 次, 合并提取液。于 45 $^{\circ}$ C 环境下用氮气浓缩提取液至 5 mL, 加入 1 mL 叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液稳定体系, 此溶液作为待反应液。

1.3.1.2 食用植物油样品

称取 0.5 g (精确至 0.001 g) 样品于 15 mL 离心管中 (每个样品做两份), 准确加入 50 μ L 的 20 mg/L 内标物溶液, 再加入 2 mL 叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液, 超声混合提取 15 min, 作为待反应液。

1.3.2 酯交换反应

加入 0.5 mL 0.5 mol/L 甲醇钠-甲醇溶液进行酯交换反应, 严格控制反应时间为 7 min, 然后向两份样品中分别加入 3 mL 硫酸钠-乙酸溶液 (测定 3-MCPDE) 和 3 mL 氯化钠-乙酸溶液 (测定 3-MCPDE 和 GE 的总量), 充分振荡, 使酯交换反应及时终止。分别向两份样品中加入 3 mL 正己烷进行脱脂, 充分混匀后静置, 待水相有机相分层明显后, 吸取上层弃去, 脱脂操作进行 2 遍。

1.3.3 衍生化反应

脱脂后, 向各离心管中加入 0.2 mL PBA 溶液, 振荡混匀后, 置于水浴恒温振荡器中, 于 70 $^{\circ}$ C 水浴衍生反应 20 min。衍生后冷却至室温, 加入 5 mL 乙酸乙酯涡旋提取 2 min, 移取上层液体至吹氮管, 重复提取 2 次, 提取液于 40 $^{\circ}$ C 下用氮气吹干, 残留物用 1 mL 异辛烷定容, 充分涡旋混合后过有机滤膜, 滤液作为待测样液供 GC-MS/MS 分析。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: 5% 苯基-甲基聚硅氧烷毛细管柱 (DB-5ms, 30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 进样口温度: 280 $^{\circ}$ C; 程序升温: 50 $^{\circ}$ C 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 210 $^{\circ}$ C, 再以 30 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 280 $^{\circ}$ C, 保持 5 min; 进样量: 1 μ L; 不分流进样。

1.4.2 质谱条件

离子源: EI 源; 离子源温度: 250 $^{\circ}$ C; 四极杆温度: 150 $^{\circ}$ C; 色谱-质谱接口温度: 280 $^{\circ}$ C; 电子能量: 70 eV; 电子倍增器电压: 1500 V; 溶剂延迟时间: 3 min; 扫描方式: 多反应监测模式 (MRM); 优化后

选择母离子、子离子及碰撞能量见表 1。

表 1 子母离子碰撞能量表

Table 1 Selection of mass spectrometer collision energy for identification of 3-MCPD-PBA, d5-3-MCPD-PBA and

化合物	2-MCPD-PBA		
	母离子 m/z	子离子 m/z	碰撞能量 /V
3-MCPD-PBA	147*	91*	12
	196	147	9
	91	65	15
d5-3-MCPD-PBA	150*	93*	15
	201	150	9
	201	93	24
2-MCPD-PBA	196*	104*	15
	104	77	15
	196	91	9

注: *为定量离子对。

2 结果与讨论

2.1 GE 转化率的试验

在空白溶剂和蛋糕中分别进行了 GE 转化为 3-MCPDE 衍生物的转化率试验。分别配制 3-MCPDE 和 GE 标准工作液浓度为 20 μ g/L、50 μ g/L、200 μ g/L、500 μ g/L 和 1000 μ g/L, 添加到空白乙酸乙酯溶剂和蛋糕中, 经过提取、酯交换反应 (氯化钠溶液终止反应)、衍生化反应后测定。结果表明: GE 无论在空白溶剂还是蛋糕基质中, 在上述前处理条件下都能 100% 转化为 3-MCPDE 的衍生物。因此, 在进行实际样品检测时, 每个样品需要做两份对照, 一份用于测定 3-MCPDE 的总量 (包括 3-MCPDE 和 GE), 一份单独测定 3-MCPDE 和 2-MCPDE 含量, 最后利用差减法即可得到 GE 的含量。

2.2 样品前处理优化

2.2.1 提取条件的优化

对食用植物油、奶粉、油炸膨化食品和焙烤食品四类基质进行了实验, 参照 GB 5009.191-2016^[26] 的前处理方法采用超声提取的方法, 向油脂样品中加入叔丁基甲醚-乙酸乙酯 (8:2), 奶粉、油炸膨化食品和焙烤食品加入正己烷, 置于超声波清洗仪中进行超声提取。利用控制变量法, 以超声混合时间为变量, 分别设置为 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min 和 30 min, 其他实验条件不变, 结果发现: 超声提取时间为 15 min 时, 3-MCPDE 总量测定的峰面积最大。

2.2.2 酯交换条件的优化

2.2.2.1 内标物的影响

研究发现：对同一个样品使用 d5-3-MCPDE 为内标时，比使用的 d5-3-MCPD 为内标时的测定的含量高 7~15%，因此本研究中使用棕榈酸-d5-3-MCPDE 作为内标物从而得到更为准确的结果。

2.2.2.2 酯交换试剂用量与酯交换时间条件优化

表 2 酯交换试剂用量和时间优化结果

Table 2 Optimization of transesterification reagents dosage and hydrolysis time

甲醇钠体积/mL	峰强度	酯交换时间/min	峰强度
0.1	1712	0.5	994
0.2	2261	1	1841
0.3	3312	3	3312
0.4	4121	5	4121
0.5	5510	7	4954
0.6	5419	8	4871
-	-	9	3152
-	-	10	2215

甲醇钠-甲醇溶液加入后，3-MCPDE 脱去两个酰

表 3 衍生条件优化结果

Table 3 Optimization of derivative conditions

PBA 体积/mL	峰强度	衍生时间/min	峰强度	衍生温度/°C	峰强度
0.1	3351	5	2213	30	3314
0.15	4152	10	3314	40	3815
0.2	5542	15	4152	50	4215
0.25	5541	20	5641	60	5019
0.3	5538	25	5640	70	5991
-	-	30	5638	80	5990

2.3 气相色谱及质谱测定条件的优化

2.3.1 气相色谱条件优化

鉴于本方法需要分离的目标物为 d5-3-MCPD-PBA、3-MCPD-PBA 和 2-MCPD-PBA，所以在三种衍生物出峰时段选择保持较慢的升温梯度 5 °C/min，可将它们分开。比较了选择不分流、分流比分别为 2:1、5:1、10:1、20:1 以及 50:1 时 GC-MS 联用仪分析的灵敏度。实验结果显示：分流比越大，氯丙醇酯的响应越低，

灵敏度越低；不分流进样时的色谱峰可以达到充分分离，且峰型对称、尖锐，故本实验的进样方式选择不分流进样。

2.3.2 质谱检测条件优化

使用 1 mg/L 标准溶液，采集全扫描谱图，3-MCPD-PBA 以 m/z 147 和 m/z 91 作为母离子，

基，GE 则打开 C-O 键，加入氯化钠-冰乙酸溶液后，均生成 3-MCPD。甲醇钠是一种强亲核试剂，水解时间过长会导致水解产物 3/2-MCPD 的降解，从而影响最终的检测结果^[20]，因此需要严格控制酯交换反应的时间。以 3-MCPDE 为研究对象，设置酯交换试剂甲醇钠/甲醇溶液用量分别为 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、0.5 mL 和 0.6 mL，设置水解时间分别为 30 s、1 min、3 min、5 min、7 min、8 min、9 min 和 10 min，酯交换反应试剂用量和时间优化结果见表 2，选择酯交换试剂甲醇钠-甲醇溶液用量为 0.5 mL，水解时间为 7 min 为最优条件，以提高实验灵敏度。

2.2.3 衍生化条件的优化

在衍生反应中，加入衍生试剂 PBA 溶液，目标物转变为在 GC-MS/MS 中响应更高的 4-氯甲基-2-苯基-1,3,2-二噁唑环戊硼烷。采用控制变量法，研究 PBA 用量、衍生时间和衍生温度三个变量的最优条件。优化结果见表 3，综合时间和经济成本考虑，当衍生试剂 PBA 用量 0.2 mL，衍生时间 20 min，衍生温度为 70 °C 时，检测响应最高，灵敏度最好。

d5-3-MCPD-PBA 以 m/z 150 和 m/z 93 作为母离子，2-MCPD-PBA 以 m/z 196 和 m/z 104 作为母离子，进行子离子扫描，通过对不同碰撞能量进行优化。

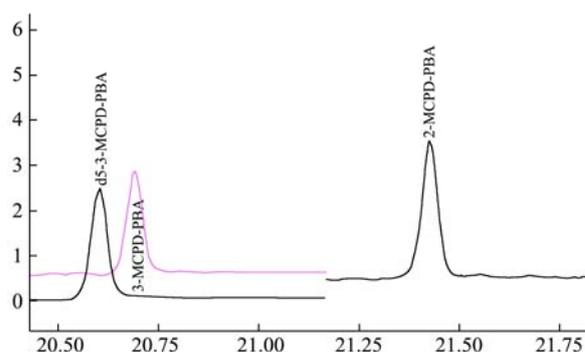


图 1 3-氯丙醇酯内标、3-氯丙醇酯和 2-氯丙醇酯衍生物总离子流图

Fig.1 TIC of d₅-3-MCPD-PBA, 3-MCPD-PBA and 2-MCPD-PBA

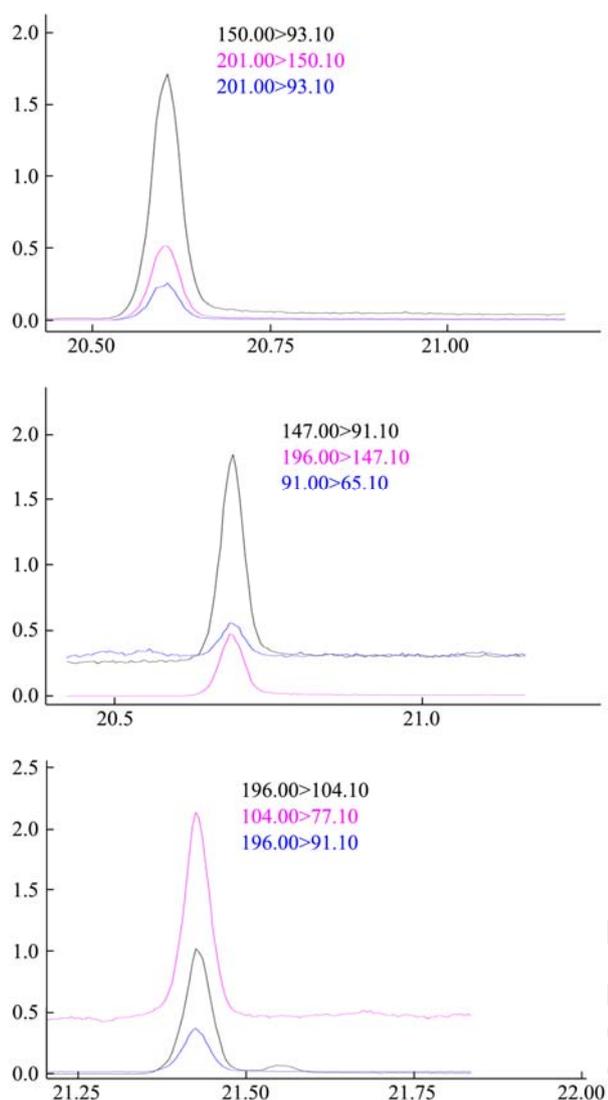


图2 3-氯丙醇酯内标、3-氯丙醇酯和2-氯丙醇酯衍生物质量色谱图

Fig.2 Mass chromatogram of d₅-3-MCPD-PBA, 3-MCPD-PBA and 2-MCPD-PBA (200ppb)

结果显示: 3-MCPD-PBA 中, 定量离子对 m/z 147

表4 四种样品基质的线性方程, 线性范围, 相关系数及定量限

Table 4 Regression equations, linear range, correlation coefficients(R), and limits of quantitation (LOQs) of 4 samples

样品	化合物	线性方程	线性范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	相关系数 R	定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Vegetable oil	3-MCPDE Total	$y=5.242376x + 8.935409e-003$	20~2000	0.9998	20.0
	3-MCPDE	$y = 3.782797x + 3.03219e-002$	10~1000	0.9993	10.0
	2-MCPDE	$y = 2.672557x - 1.283747e-002$	10~1000	0.9993	10.0
Baked foods	3-MCPDE Total	$y = 5.255671x + 6.685904e-002$	20~4000	0.9991	20.0
	MCPDE	$y = 3.989894x + 0.1290965$	10~1000	0.9999	10.0
	2-MCPDE	$y = 3.387924x - 2.873646e-002$	10~2000	0.9980	10.0
Milk Powder(Fried and puffing foods)	3-MCPDE Total	$y = 5.641838x + 2.967054e-002$	20~2000	0.9995	20 (100)
	3-MCPDE	$y = 4.106423x + 8.242594e-002$	10~1000	0.9973	10 (50)
	2-MCPDE	$y = 3.63914x - 2.365444e-002$	10~1000	0.9996	10 (50)

和 m/z 91 的最佳碰撞能量为 12 V, m/z 196 和 m/z 147、 m/z 91 和 m/z 65 选为定性离子对, 其最佳碰撞能量分别为 9 V 和 12 V; d₅-3-MCPD-PBA 中, 定量离子对 m/z 150 和 m/z 93 的最佳碰撞能量为 15 V, m/z 201 和 m/z 150、 m/z 201 和 m/z 93 选为定性离子对, 其最佳碰撞能量分别为 9 V 和 24 V; 2-MCPD-PBA 中, 定量离子对 m/z 196 和 m/z 104 的最佳碰撞能量为 15 V, m/z 104 和 m/z 77、 m/z 196 和 m/z 91 选为定性离子对, 其最有碰撞能量分别为 15 V 和 9 V。采用多反应监测模式, 消除了复杂基质的干扰, 提高监测的灵敏度和准确度。

2.4 线性范围、线性方程和定量限

根据优化后的实验条件, 取适量体积的叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液将混合标准储备溶液稀释(每个标准品做两份对照), 配制成相应浓度的混合标准工作溶液, 经过酯交换反应和衍生化反应的处理步骤, 得到单独的 3-MCPDE 测定曲线和 3-MCPDE 总量测定曲线。经 GC-MS/MS 测定后, 以峰面积比(目标物定量离子峰面积/内标物定量离子峰面积)为 Y 轴, 浓度比(目标物浓度/内标物浓度)为 X 轴作图, 分别得到标准曲线及线性方程, 以 10 倍的信噪比对应的浓度作为本方法的定量限, 详细结果见表 4。

2.5 方法的回收率和精密度

分别从食用植物油、奶粉、油炸膨化食品和焙烤食品 4 种基质中, 选择橄榄油、婴幼儿奶粉基粉、油含量较低的膨化食品和自制蛋糕, 进行了回收率和精密度实验。针对不同样品添加 2~3 个不同浓度水平标准溶液, 按实验方法进行测定, 每个浓度水平做 6 份平行样品, 回收率和相对标准偏差 (RSD%) 结果见表 5。

表 5 四类食品样品中 3-MCPDE 和 GE 不同添加水平回收率数据

Table 5 Recoveries and relative standard deviation of 3-MCPDE and GE in 4 food samples(n=6)

样品类型	代表样品	添加水平 (μg/kg)	3-MCPDE			GE		
			本底/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%	本底/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%
Vegetable oil	Olive oil	10.0		107.0	9.25		112.0	1.90
		50.0	0	96.2	3.09	0	111.6	0.89
		200		109.0	2.76		91.9	5.39
Baked Foods	Cake	20.0		98.0	8.71		116.5	1.82
		100	0	114.1	2.11	0	113.4	7.35
		200		105.8	9.38		103.5	6.13
Fried and puffing foods	Crackers	50.0	35.9	99.2	8.1	21.8	72.8	1.46
		100		96.2	6.53		68.9	6.11
Milk powder	Infant formula	100	36.7	105.9	10.66		76.5	13.90
		200		91.1	8.76	11.0	76.5	5.32

样品类型	代表样品	添加水平 (μg/kg)	2-MCPDE		
			本底/(μg/kg)	回收率/%	RSD/%
Vegetable oil	Olive oil	10.0		88.0	11.40
		50.0	0	99.0	5.39
		200		106.4	10.01
Baked Foods	Cake	20.0		100.0	12.21
		100	0	111.0	1.82
		200		94.8	7.63
Fried and puffing foods	Crackers	50.0	0	93.6	7.52
		100		87.3	6.95
Milk powder	Infant formula	100		96.5	5.01
		200	0	88.1	11.91

由表 5 可知，四种不同基质样品的平均回收率范围在 68.9~116.5%，RSD 范围在 2.11%~13.90%，方法精密度及准确度良好。

3 结论

本文对多种食品复杂基质的前处理方进行了优化，采用 GC-MS/MS 检测技术达到了同时检测不同食品样品中 3-MCPDE、GE 和 2-MCPDE 含量的目的。方法具有可操作性强，方法灵敏，精密度高，准确度高等特点，能够满足日常工作中植物油类、奶粉类、油炸膨化食品类和焙烤食品类等基质中 3-MCPDE、GE 和 2-MCPDE 的定性定量检测，为食品中的 3-MCPDE、GE 和 2-MCPDE 含量的检测标准制定和本底调查提供重要依据。

参考文献

[1] Franke K, Strijowski U, Fleck G, et al. Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(10): 1751-1754

[2] Zelinková Z, Svejková B, Velíšek J, et al. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils [J]. Food Additives & Contaminants, 2006, 23(12): 1290-1298

[3] S Macmahon, TH Begley, GW Diachenko. Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in the United States [J]. Food Additives & Contaminants Part A, 2013, 30(12): 2081-2092

[4] J Leigh, S Macmahon. Occurrence of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in commercial infant formulas in the United States [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2017, 34(3): 356-370

[5] AP Ariseto, WC Silva, GR Scaranelo, et al. 3-MCPD and glycidyl esters in infant formulas from the Brazilian market: occurrence and risk assessment [J]. Food Control, 2017, 77: 76-81

[6] Hamlet C G, Said P A, Gray D A. Generation of Monochloropropanediols (MCPDs) in Model Dough Systems. 1. Leavened Doughs [J]. Journal of Agricultural &

- Food Chemistry, 2004, 52(7): 2059-2066
- [7] Lynch B S, Bryant D W, Hook G J, et al. Carcinogenicity of Monochloro-1,2-Propanediol (α -Chlorohydrin, 3-MCPD) [J]. International Journal of Toxicology, 1998, 17(1): 47-76
- [8] 金青哲,王兴国.氯丙醇酯-油脂食品中新的潜在危害因子[J].中国粮油学报,2011,26(11):119-123
JIN Qing-zhe, WANG Xing-guo. Chloropropanol esters in edible fats and oils - new potential risk factors [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2011, 26(11): 119-123
- [9] 吴少明,傅武胜,杨贵芝.食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯形成机制的研究进展[J].食品科学,2014,35(1):266-270
WU Shao-ming, FU Wu-sheng, YANG Gui-zhi. Formation mechanism of 3-Chloropropane-1,2-diol esters in edible vegetable oil [J]. Food Science, 2014, 35(1): 266-270
- [10] 周红茹,金俊,杨娇,等.油脂中 3-氯丙二醇酯形成的化学反应机制[J].中国粮油学报,2012,27(10):118-122
ZHOU Hong-Ru, JIN Jun, YANG Jiao, et al. The chemical reaction mechanism of 3 - MCPD esters formed in the oil [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2012, 27(10): 118-122
- [11] 刘京,王瑛瑶,段章群,等.食用植物油中氯丙醇酯的形成途径与检测方法[J].食品科学,2013,34(21):375-378
LIU Jing, WANG Ying-yao, DUAN Zhang-qun, et al. Formation pathways and detection methods of chlorine propanol esters in edible vegetable oil [J]. Food Science, 2013, 34(21): 375-378
- [12] A Ermacora, K Hrnčířik. Development of an analytical method for the simultaneous analysis of MCPD esters and glycidyl esters in oil-based foodstuffs [J]. Food Additives & Contaminants Part A, 2014, 31(6): 985-994
- [13] M Küsters, U Bimber, S Reeser, et al. Simultaneous determination and differentiation of glycidyl esters and 3-monochloropropane -1,2-diol (MCPD) esters in different foodstuffs by GC-MS [J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2011, 59(11): 6263-6270
- [14] A Ermacora, K Hrnčířik. A novel method for simultaneous monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidyl esters in oils and fats [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2013, 90(1): 1-8
- [15] K Miyazaki, K Koyama, H Sasako, et al. Indirect method for simultaneous determinations of 3-Chloro-1,2-propanediol fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2012, 89(8): 1403-1407
- [16] J K Leigh, S Macmahon. Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Detection of 3-Monochloropropanediol Esters and Glycidyl Esters in Infant Formula [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2016, 64(49): 9442-9451
- [17] Zuzana Zelinkova, Anupam Giri, Thomas Wenzl. Assessment of critical steps of a GC/MS based indirect analytical method for the determination of fatty acid esters of monochloropropanediols (MCPDEs) and of glycidol (GEs) [J]. Food Control, 2017, 77: 65-75
- [18] 苗雨田,杨悠悠,王浩,等.气相色谱-质谱法测定食用油中 3-氯丙醇酯[J].中国粮油学报,2016,31(11):135-139
MIAO Yu-tian, YANG You-you, WANG Hao, et al. Determination of 3-chloropropanol-1,2-diol(3-MCPD) Esters in edible oil by gas chromatography and mass spectrometry [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(11): 135-139
- [19] 李秋红,江秀明,彭雅婵,等.气相色谱法检测植物油中 3-氯丙醇酯[J].食品安全质量检测学报,2016,7(4):1715-1719
LI Qiu-hong, JIANG Xiu-ming, RONG Ya-chan, et al. Determination of 3-chloropropane-1,2,-diol ester in oils by gas chromatography [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(4): 1715-1719
- [20] Alice Thürer, Michael Granvogl. Direct Detection Techniques for Glycidyl Esters [M]. Elsevier Inc.: 2014
- [21] A Garballo-Rubio, J Soto-Chinchilla, A Moreno, et al. A novel method for the determination of glycidyl and 3-monochloro -propanediol esters in fish oil by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2017, 165: 267
- [22] AP Ariseto, PFC Marcolino, AC Augusti, et al. Contamination of Fried Foods by 3-Monochloropropane-1,2-diol Fatty Acid Esters During Frying [J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2017, 94(3): 449-455
- [23] C-III 18 (09), Ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-mcpd esters) and glycidol (glycidyl esters) determination of fats and oils by GC-MS [S] DGF Standard Method
- [24] C-VI 18 (10), Fatty-acid bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and 2,3-expoipropane-1-ol (glycidol) determination in oils and fats by GC-MS (Differential measurement) [S] DGF Standard method
- [25] Animal and vegetable fats and oils-Fatty-acid bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) and 2,3-expoipropane-1-ol (glycidol)-Determination in oils and fats by GC/MS (Differential measurement) [S] ISO committee standard method

[26] GB 5009.191-2016,食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯含量的测定[S]
GB 5009.191-2016, National food safety standards

Determination of Chloropropanols and Chloropropanol Esters in food [S]

