

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2016.04.016

文章编号:2095-6002(2016)04-0091-04

引用格式:宗万里. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法快速测定酱油中3-氯-1,2-丙二醇含量[J]. 食品科学技术学报,2016,34(4):91-94.



ZONG Wanli. Determination of 3-monochloro-1,2-propanediol in soy sauce by GC-MS/MS[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016,34(4):91-94.

气相色谱-三重四级杆串联质谱法快速测定 酱油中3-氯-1,2-丙二醇含量

宗万里

(威海市食品药品检验检测中心, 山东 威海 264209)

摘要:建立了酱油中3-氯-1,2-丙二醇含量的气相色谱-串联质谱测定方法。样品经甲醇净化定容后,将甲醇溶液注入气相色谱-三重四级杆串联质谱仪中进行检测。经极性色谱柱分离,电子轰击源离子化,以MRM方式对样品中的3-氯-1,2-丙二醇含量进行定性与定量分析。该方法测定结果的相对标准偏差小于4% ($n=6$),平均回收率大于80%,线性范围为0.05~1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,最低检出限为0.0012 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

关键词:气相色谱-串联质谱;多反应离子监测;酱油;3-氯-1,2-丙二醇

中图分类号:TS264.2

文献标志码:A

加拿大科学家以雄性大鼠为研究对象,对水解动植物蛋白质中的3-氯-1,2-丙二醇(3-monochloro-1,2-propanediol,3-MCPD)的健康风险进行了评估,认为其无明显作用水平是2 $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{bw}\cdot\text{d})$,最低有害作用水平时,被实验大鼠会产生肾腺瘤,最终成为癌症^[1]。英国研究人员发现用盐酸水解植物蛋白水解液生产的调味品中会产生少量氯丙醇,而且最普遍的是3-MCPD^[2]。我国现行国家标准GB 2762—2012中对添加酸水解植物蛋白的液态调味料的3-氯-1,2-丙二醇限量要求为小于等于0.4 mg/kg ^[3]。因此,对酱油中3-MCPD含量的监控与检测就显得十分重要。

目前测定食品中3-MCPD含量常用的检测方法主要有气相色谱法^[4-5]、气相色谱-质谱联用法^[6-11],这些方法中多采取衍生化的方式对样品进行前处理,在衍生化的过程中对于条件的控制要求较高,而且衍生效率不高。气相色谱-串联三重四级杆质谱,具有选择性强,仪器本底低,灵敏度高等

优点。本文尝试基于气相色谱-串联三重四级杆质谱,建立不经衍生化的氯丙醇检测的方法,由于3-MCPD较易溶于甲醇的水溶液中,而且甲醇对酱油有一定的沉淀净化作用,以甲醇对酱油净化定容,离心并且过滤后,注入EI源-气相色谱-三重四级杆串联质谱仪中进行分析测定,方法前处理简单,定性准确,灵敏度高。

1 材料与amp;方法

1.1 材料及实验装置

GC/MS-TQ8040型气相色谱-串联质谱仪,EI源,日本岛津公司;3-MCPD标准品,100 $\mu\text{g}/\text{mL}$,上海安谱科学仪器有限公司;毛细管色谱柱,Rtx-WAX(强极性,30 $\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$),Restek公司;甲醇,色谱纯,Tedia公司;MS3 Digital型漩涡振荡器,IKA公司;Neofuge 23R型台式高速冷冻离心机,上海力申科学仪器有限公司;有机相针管滤头,0.22 μm ,Agela公司。

1.2 气相色谱分析参数

载气为氦气,流速为 1.5 mL/min;SPL 进样口,不分流进样,在进样完毕后,设定进样时间为 2 min,2 min 后分流阀自动打开,此时设定分流比为 5:1,可以将过多的溶剂排出,同时又不影响分析目标物进入柱子里面;进样口温度 200 °C;柱温箱程序升温:初始温度 50 °C,保持 3 min,以 20 °C/min 升至 230 °C,保持 1 min。

1.3 质谱分析参数

EI 离子源温度 200 °C;接口温度 250 °C;溶剂延迟 4.5 min;检测器电压 使用调谐电压 +0.6 V;MRM 方式选择监测离子对 79 > 15(碰撞能量 21 eV),79 > 43(碰撞能量 9 eV);定量离子对为 79 > 43(碰撞能量 9 eV)。

1.4 标准溶液的制备

准确吸取 0.5 mL 3-MCPD 标准溶液至 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得 3-MCPD 质量浓度为 1 µg/mL 的标准溶液。从 1 µg/mL 的标准溶液中分别吸取 2.5, 5, 10, 20 mL 加入到 4 个的 50 mL 容量瓶中,用甲醇定容,得 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0 µg/mL 的标准溶液。每个质量浓度取 1 µL 注入气相色谱-串联质谱仪进行分析。

1.5 样品前处理

准确称取 3.0 g 酱油样品于 10 mL 容量瓶中,加甲醇定容至刻度。然后将样品溶液转移到 50 mL 刻度离心管中,漩涡混匀 1 min,使用高速离心机以 8 000 r/min 离心 5 min,吸取甲醇溶液 1 µL 注入气质联用仪分析。

2 结果与讨论

由于 3-MCPD 较易溶于甲醇水溶液中,而且酱油中加入甲醇后,酱油中能产生明显的絮状沉淀,甲醇能够对酱油产生一定的净化作用,本方法前处理简单。

2.1 色谱柱的选择

选用了 Rxi-5 ms、Rxi-1701、Rxi-WAX 等 3 种不同极性的色谱柱进行测试。由于 3-MCPD 具有较大的极性,在极性柱子 Rxi-WAX 上具有较好的保留,而且峰形对称尖锐,出峰时间适中,所以选用了 Rxi-WAX。

2.2 检测谱图分析

在 1.2 节及 1.3 节分析条件下,得到 3-MCPD 标准样品的 SCAN 方式下的质谱图(图 1),MRM 方式下的质谱图(图 2),未知样品的定量离子流图(图 3)。

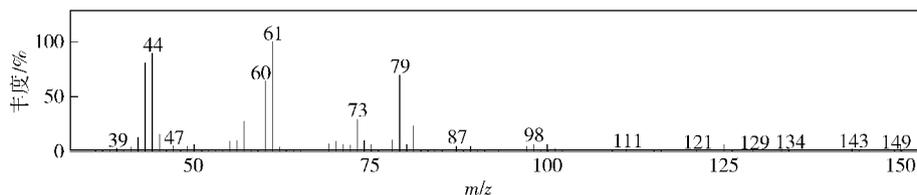


图1 标准样品的全扫描质谱图

Fig.1 Mass spectrum of standard sample in SCAN mode

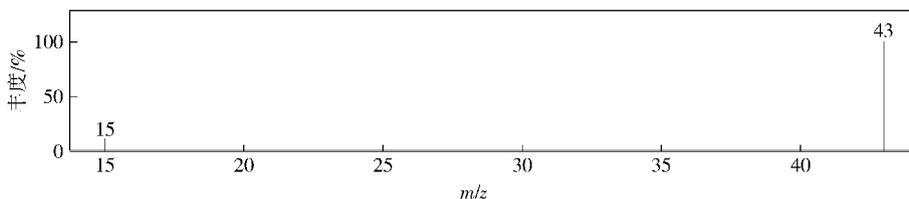


图2 标准样品在 MRM 方式下的质谱图

Fig.2 Mass spectrum of standard sample in MRM mode

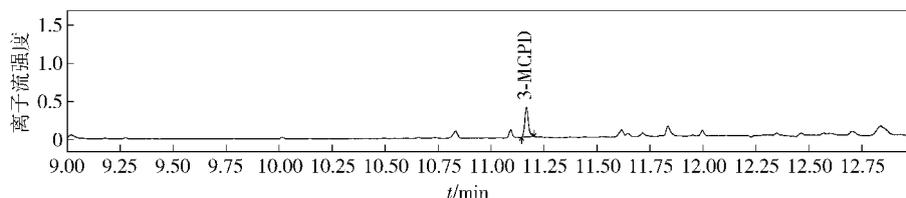


图3 未知样品在 MRM 方式下的质量色谱图

Fig.3 Mass chromatogram of unknown sample in MRM mode

从图1中可以看出,3-MCPD在EI源离子化方式下主要的离子碎片有44,61,79,本文选取质量数较大,离子强度较高的79作为母离子,经过仪器自带的子离子扫描以及碰撞能量优化功能,选取 $79 > 15$ (碰撞能量21 eV), $79 > 43$ (碰撞能量9 eV)分别作为3-MCPD在MRM方式下检测的定性及定量离子对。

2.3 标准曲线和最低检出限

在实验条件下,以峰面积 y 为纵坐标,质量浓度 x ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)为横坐标绘制标准曲线,得线性方程,以基线噪声3倍峰面积对应的质量浓度为检出限($S/N=3$)^[12],回归方程、相关系数及检出限见表1。

表1 回归方程及参数

Tab. 1 Regression equation and parameters

分析物	测定浓度		相关系数	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
	范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	线性回归方程		
3-MCPD	0.05 ~ 1	$y = 7 \times 10^6 x + 32\ 585$	0.999 5	0.001 2

2.4 精密度和加标回收实验

取不含3-MCPD的酱油样品进行加标回收实验,向3 g酱油样品中分别添加质量浓度为 $1\ \mu\text{g}/\text{mL}$ 的3-MCPD标准溶液0.6, 1.2, 3.0 mL使样品中3-MCPD含量为0.2, 0.4, 1.0 mg/kg。按1.4节步骤进行提取,每个浓度水平重复测定6次。按1.2及1.3节条件进行检测,精密度和回收率计算结果列于表2。

表2 样品添加回收和精密度

Tab. 2 Recovery and precision of spiked samples

项目	加标水平/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均值/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/ %
3-MCPD	0.2	0.171	85.5	3.784
	0.4	0.364	91.0	2.296
	1.0	0.915	91.5	1.901

2.5 不同样品中3-MCPD含量的测定

对6种市售酱油样品进行检测,检测结果见表3。所有样品均有3-MCPD检出,其中最高值为0.398 mg/kg,最低值为0.245 mg/kg。

表3 不同样品中3-MCPD的测定结果

Tab. 3 Results of 3-monochloro-1,2-propanediol in sauce samples

样品	1	2	3	4	5	6
$\rho(3\text{-MCPD})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	0.335	0.245	0.398	0.303	0.372	0.338

3 结论

本文采用极性毛细管柱、EI源-气相色谱-三重四级杆串联质谱法对酱油中3-MCPD的含量进行测定,并进行了方法学考察,方法的线性范围宽,检出灵敏度高,采用直接提取法的回收率较好,结果精密度小于4%。该方法前处理较为简单,无需衍生处理、采用二级质谱定性准确,且干扰小,准确度好。适用于酱油中3-MCPD含量的检测,在实际的检测工作中具有一定的参考价值,为今后进行氯丙醇在气相色谱-三重四级杆质谱上的检测研究提供一定的参考。

参考文献:

- [1] 江新业. 酸水解植物蛋白调味液中氯丙醇的危害与控制[J]. 中国食品添加剂, 2013(s1):164-171.
JIANG X Y. Hazard and control of chloropropanols in acid hydrolyzed vegetable protein seasoning [J]. China Food Additives, 2013(s1):164-171.
- [2] 李健爽, 王森, 杜晓燕. 食品中3-氯-1,2-丙二醇脂肪酸酯研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(6):385-388.
LI J S, WANG S, DU X Y. Research progress in the toxicity of 3-chloro-1,2-propanediol esters [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(6):385-388.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 食品中污染物限量:GB/T 2762—2012[S]. 北京:中国标准出版社, 2012.
- [4] 李吉平, 高宏伟, 刘文森, 等. 小口径毛细管色谱柱测定酱油中三种氯丙醇含量的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(9):473-477.
LI J P, GAO H W, LIU W S, et al. Determination of three chloropropanols in soy sauce by gas chromatography of microstomia caliber capillary column [J]. Food Science, 2007, 28(9):473-477.
- [5] 卢业举, 陈戈, 夏春. 利用大口径毛细管色谱柱测定调味品中氯丙醇含量[J]. 安徽化工, 2002(3):48-49.
LU Y J, CHEN G, XIA C. Determination of chloropropanol by big caliber capillary gas chromatography in condiments [J]. Anhui Chemical Industry, 2002(3):48-49.
- [6] 于杰, 李晓玉, 隋涛. GC-MS快速检测酱油中的3-氯-1,2-丙二醇[J]. 广州化工, 2011, 39(11):106-107.
- [7] 马金渡, 张琦, 栾燕, 等. MSPD-GC-MS同时测定酱油及

- 调味液中多组分 3-氯-1,2-丙二醇[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(4):583-585.
- MA J B, ZHANG Q, LUAN Y, et al. Determination of dichloropropanols and monochloropropanediols in soy sauce by MSPD - GC - MS using stable isotope dilution technique [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2007, 17(4):583-585.
- [8] 吴小琼,陈中文,管健,等. 固相萃取-同位素内标 GC-MS 法测定酱油中的 4 种氯丙醇[J]. 中国卫生检验杂志,2014,24(10):1422-1424.
- WU X Q, CHEN Z W, GUAN J, et al. Determination of 4 chloropropanols in soy by SPE - GC/MS using isotope internal standard[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 24(10):1422-1424.
- [9] 徐小民,沈向红,宋国良,等. 气相色谱质谱联用负化学源法检测方便面调料包中的氯丙醇[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(6):661-662, 726.
- XU X M, SHEN X H, SONG G L, et al. Determination of chloropropanols in flavoring of instant noodles by gas chromatography-mass spectrometry with negative chemical ionization [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2006, 16(6):661-662, 726.
- [10] 傅武胜,吴永宁,赵云峰,等. 稳定性同位素稀释技术结合 GC-MS 测定酱油中多组分氯丙醇的研究[J]. 中国食品卫生杂志,2004,16(4):289-294.
- FU W S, WU Y N, ZHAO Y F, et al. Determination of dichloropropanols and monochloropropanediols in soy sauce by capillary gas chromatography/ion trap mass spectrometry using stable isotope dilution technique[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2004, 16(4):289-294.
- [11] 王顺民,董文宾,于琴,等. 用气相色谱及质谱分析技术测定调味品中的氯丙醇[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(2):123-126.
- WANG S M, DONG W B, YU Q, et al. The application of modern gas chromatography and mass sepectrometry in the analysis of chloropropanol in condiment[J]. Food Research and Development, 2005, 26(2):123-126.
- [12] 中华人民共和国卫生部. 食品卫生检验方法 理化部分 总则:GB/T 5009.1—2003[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.

Determination of 3-Monochloro-1,2-propanediol in Soy Sauce by GC-MS/MS

ZONG Wanli

(Weihai Supervision and Inspection Institute of Product Quality, Weihai 264209, China)

Abstract: A method for determination of 3-monochloro-1,2-propanediol in soy sauce by gas chromatography-tandem mass spectrometry(GC-MS/MS) was established. The sample was injected into GC-MS/MS after cleaned and extracted by methanol. The qualitative and quantitative analysis was achieved by EI source, polarity capillary column, and MRM method. The RSD of the method was less than 4% ($n = 6$), and average recovery was more than 80%. The liner range was in 0.05 - 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and the limit of detection (LOD) was 0.0012 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

Key words: GC-MS/MS; MRM; soy sauce; 3-monochloro-1,2-propanediol

(责任编辑:李 宁)