

HVP 液和焦糖色中 3-氯-1, 2-丙二醇的 GC-MS

检测报告

北京东西分析仪器有限公司 北京 100049

摘要: 本文采用同位素稀释技术,以 d5-3-氯-1,2-丙二醇(d5-3-MCPD)为内标定量。试样中加入内标溶液,以硅藻土(Extrelut[®] 2)为吸附剂,采用柱层析分离得 3-MCPD,用七氟丁酰基咪唑(HFBI) 溶液为衍生化试剂。采用选择离子监测(SIM)的质谱扫描模式进行定量分析,内标法定量。

关键词: 3-氯-1, 2-丙二醇, 衍生, GC-MS, 内标法定量

酱油是日常生活常用的调味料之一,通常以植物蛋白为原料。HVP 液即植物蛋白水解液,植物蛋白在水解过程中会产生 3-氯-1, 2-丙二醇 (3-MCPD)。欧洲环保局已将它列为潜在的致癌物质,长期大量食用 3-MCPD 可能引起肾脏及生育等方面的疾病。3-MCPD 检测的早期研究多采用气相色谱法,本文参照 GB/T 5009.191-2006《食品中氯丙醇含量的测定》标准,采用国产的气质联用仪 GC-MS 3100 对 HVP 液和焦糖色中的 3-MCPD 进行分析测定。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

GC-MS 3100 (北京东西分析仪器有限公司); 玻璃层析柱: 柱长40 cm, 柱内径2 cm; 旋转蒸发器; 氮气蒸发器; 恒温箱或其他恒温加热器; 涡旋混合器。

分析纯试剂和蒸馏水。2,2,4-三甲基戊烷; 乙醚; 正己烷; 氯化钠; 无水硫酸钠; Extrelut[™]20, 或相当的硅藻土; 七氟丁酰基咪唑; 3-氯-1,2-丙二醇标准品(3-MCPD, 纯度>98%); d5-3-氯-1,2-丙二醇标准品(d5-3-MCPD, 纯度>98%)。

1.2 分析条件

色谱条件: 色谱柱: DB-5MS(30m×0.25mm×1.0μm) (或等效毛细管色谱柱); 载气: 氮气; 柱流量: 1ml/min; 进样方式: 不分流; 进样量: 1μL; 进样口温度: 250℃; 柱箱升温程序: 50℃保持 2min, 然后以 2℃/min 的速率升至 90℃, 再以 40℃/min 的速度升至 250℃, 保持 5min。

质谱条件: EI 源; 电子能量: 70eV; 离子源温度: 200℃; 接口温度: 250℃; 扫描方式: SIM; 3-MCPD 的特征离子为 m/z 253、275、289、291、453, m/z 253 为定量离子; d5-3-MCPD 的特征离子为 m/z 257、294、296、456, m/z 257 为定量离子; 溶剂延迟时间: 12 min。

1.3 样品处理

1.3.1 相关溶液的配制

饱和氯化钠溶液(5 mol/L): 称取氯化钠290 g, 加水溶解并稀释至1000 mL。

正己烷-乙醚(9+1): 量取乙醚100 mL, 加正己烷900 mL, 混匀。

3-MCPD标准储备液(1000mg/L): 称取3-MCPD 25mg(精确至0.01mg), 置25 mL容量瓶中, 加正己烷溶解, 并稀释至刻度。

3-MCPD中间溶液(100 mg/L): 准确移取3-MCPD储备液10mL, 置100mL量瓶, 加正己烷稀释至刻度。

3-MCPD系列溶液: 准确移取3-MCPD中间溶液适量, 置25 mL量瓶中, 加正己烷稀释至刻度(浓度为0.00 mg/L, 0.05 mg/L, 0.10 mg/L, 0.50 mg/L, 1.00 mg/L, 2.00 mg/L, 6.00 mg/L)。

d5-3-MCPD储备液(1000 mg/L): 称取d5-3-MCPD 25 mg(精确至0.01mg), 置25mL量瓶中, 加乙酸乙酯溶解, 并稀释至刻度。

d5-3-MCPD内标溶液(10 mg/L): 准确移取d5-3-MCPD储备液1mL, 置100 mL容量瓶中, 加乙酸乙酯稀释至刻度。

1.3.2 试样制备

称取试样4.00g, 置100mL烧杯中, 加d5-3-MCPD内标溶液(10mg/L) 50 μ L, 加饱和氯化钠溶液6g, 超声15 min。

1.3.3 试样提取

将一袋Extrelut-20柱填料分为两份, 取其中一份加到试样溶液中, 混匀; 将另一份柱填料装入层析柱中(层析柱下端填以玻璃棉)。将试样与吸附剂的混合物装入层析柱中, 上层加1 cm高度的无水硫酸钠。放置15 min后, 用正己烷-乙醚(9+1)80 mL洗脱非极性成分, 并弃取。用乙醚250mL洗脱3-MCPD(流速约为8 mL/min)。在收集的乙醚中加无水硫酸钠15 g, 放置10 min后过滤。滤液于35℃温度下旋转蒸发至约2 mL, 定量转移至5 mL具塞试管中, 用乙醚稀释至4 mL。在乙醚中加少量无水硫酸钠, 振摇, 放置15 min以上。

1.3.4 衍生化

移取试样溶液1mL, 置5 mL具塞试管中, 并在室温下用氮气蒸发器吹至近干, 立即加入2, 2, 4-三甲基戊烷1mL。用气密针加入七氟丁酰基咪唑0.05 mL, 立即密封。涡旋混合后, 于70℃保温20min。取出后, 放至室温, 加饱和氯化钠溶液3mL; 涡旋混合30s, 使两相分离。取有机相加无水硫酸钠约为0.3g干燥。将溶液转移至自动进样的样品瓶中, 供GC-MS测定。

1.3.5 标准系列溶液的制备

吸取标准系列溶液各0.1 mL, 加d5-3-MCPD内标溶液(10 mg/L) 10 μ L, 加2, 2, 4-三甲基戊烷0.9 mL, 用气密针加入七氟丁酰基咪唑0.05 mL, 立即密封。以下步骤与试样的衍生化方法相同。

2 结果与讨论

2.1 绘制标准曲线

将 3-MCPD、d5-3-MCPD 标准系列溶液经衍生后进样，全扫描质谱图分别如图 1 和图 2 所示。

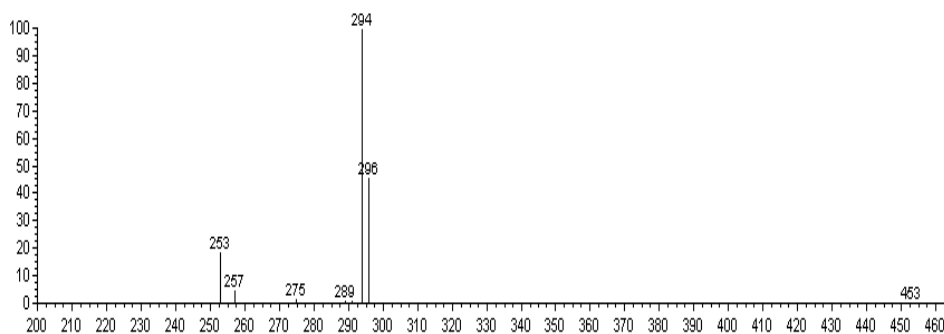


图 1 3-MCPD 衍生物质谱图

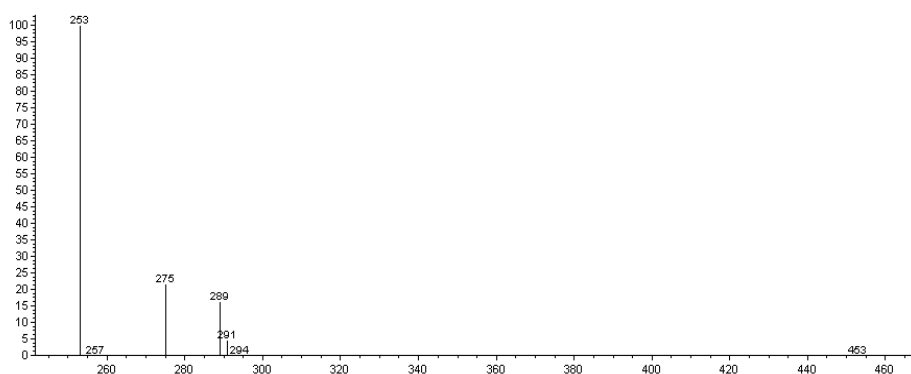


图 2 d5-3-MCPD 衍生物质谱图

计算 3-MCPD (m/z 253) 和 d5-3-MCPD (m/z 257) 的峰面积比，以各系列标准溶液的进样浓度之比为横坐标，3-MCPD (m/z 253) 和 d5-3-MCPD (m/z 257) 的峰面积比为纵坐标绘制标准曲线。

2.2 样品测试结果

HVP 液和焦糖色两个样品进行前处理，质谱采取 SIM 离子扫描的方式进行检测。焦糖色样品的 SIM 离子扫描方式下的 TIC 色谱图如图 3 所示。

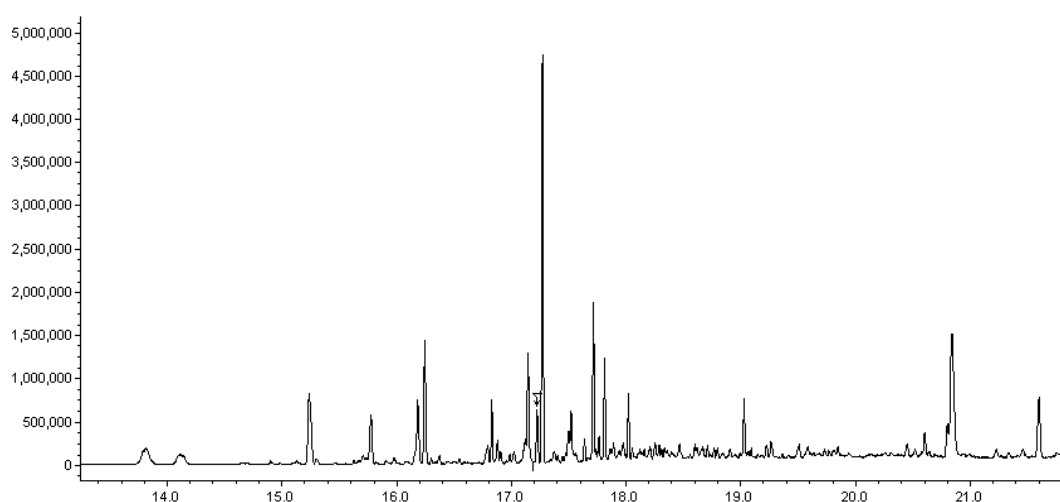


图 3 焦糖色 SIM 选择离子 TIC 图

由标准曲线计算得两个实际样品 HVP 液和焦糖色的 3-MCPD 含量分别为 0.07mg/L 和 0.28mg/L。

3 结论

经此方法检测，两个实际样品 HVP 液和焦糖色的 3-MCPD 含量分别为 0.07mg/l 和 0.28mg/l。尚未对方法的检出限和精密度做详细研究。

参考文献:

- [1] 罗香, 刘波平, 张小林, 等. GC-MS 法测定焦糖色中的 3-氯-1, 2-丙二醇的含量[J]. 现代测量与实验室管理, 2007 (3): 25-26.
- [2] 赵雅松, 赵赵俊平, 路勇, 等. 气相色谱质谱联用法测定酱油中的 3-氯-1, 2-丙二醇 [J]. 食品科技, 2010 (10): 283-286.