

酸性酯交换-气相色谱-质谱法同时测定 植物油中氯丙二醇酯和缩水甘油酯

王雪婷^{1*}, 李静静¹, 姜珊¹, 沈伟健¹, 王毅谦¹, 顾强²

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 江苏 南京 210001; 2. 张家港海关综合技术中心, 江苏 张家港 215600)

摘要:建立了一种气相色谱-质谱同时测定植物油中3-氯丙二醇酯、2-氯丙二醇酯和缩水甘油酯的方法。称取0.25 g样品,依次加入内标工作液、四氢呋喃和酸性溴化钠溶液,50℃水浴反应15 min,加入6 g/L碳酸氢钠溶液终止反应,使用正己烷提取,上层液经氮气吹干后用四氢呋喃溶解。随后加入1.8% (v/v) 硫酸-甲醇溶液于40℃恒温水浴中反应16 h,加入饱和碳酸氢钠溶液终止反应。样液再经过净化、衍生、提取、氮吹后,以1 mL正己烷定容,过膜,进样测定。采用毛细管气相色谱柱DB-5MS(30 m×0.25 mm×1 μm)分离,程序升温,电子轰击电离(EI)源检测,在选择离子扫描模式下,以保留时间和特征离子信息进行定性分析,内标法定量。结果表明,3-氯丙二醇酯、2-氯丙二醇酯和缩水甘油酯在0.01~0.80 mg/L范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均在0.999以上,方法的检出限($S/N=3$)和定量限($S/N=10$)分别为25、25、20 μg/kg和75、75、60 μg/kg。选取4种不同基质类型的样品,在低、中、高3个不同添加水平下的平均回收率为89.0%~98.7%,相对标准偏差(RSD)在2.05%~7.81%之间。采用该方法测定了市售112份植物油样本,其中有84份样本检出3-氯丙二醇酯、2-氯丙二醇酯和缩水甘油酯。与已建立的国家标准方法(GB 5009.191-2016)和行业标准方法(SN/T 5220-2019)相比,该方法所采用的酸性酯交换法可避免副反应(碱性条件下3-氯丙二醇、2-氯丙二醇及3-溴丙二醇向游离态缩水甘油转化)的发生,同时该方法也弥补了国家标准和行业标准无法对3-氯丙二醇酯、2-氯丙二醇酯和缩水甘油酯同时进行测定的缺失。该方法实验操作更高效,结果更准确、重复性更好,对我国植物油中3-氯丙二醇酯、2-氯丙二醇酯和缩水甘油酯污染水平的控制、检测标准的制定和生产工艺的优化具有一定的理论和现实意义。

关键词:酸性酯交换;气相色谱-质谱法;氯丙二醇酯;缩水甘油酯;植物油

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2022)02-0198-08

Simultaneous determination of monochloropropanediol esters and glycidyl esters in vegetable oils by acidic transesterification-gas chromatography-mass spectrometry

WANG Xueting^{1*}, LI Jingjing¹, JIANG Shan¹, SHEN Weijian¹, WANG Yiqian¹, GU Qiang²

(1. Animal, Plant and Food Inspection Center, Nanjing Customs, Nanjing 210001, China;

2. Comprehensive Technology Center of Zhangjiagang Customs, Zhangjiagang 215600, China)

Abstract: A comprehensive analytical method based on gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was developed for the determination of 3-monochloropropanediol esters, 2-monochloropropanediol esters, and glycidyl esters in vegetable oils. Different parameters, such as bromination reaction temperature, bromination reaction time, derivatization reagent dosage, and derivative reaction time, were studied. The optimal conditions were as follows: 0.25 g of oil was weighed in a 10-mL glass tube, followed by the addition of 2 mL tetrahydrofuran, 25 μL of internal working standard solutions, and 30 μL of acid aqueous solution of NaBr,

收稿日期:2021-05-14

* 通讯联系人.Tel:(025)52345193,E-mail:wangxueting@163.com.

基金项目:国家重点研发项目(2018YFC1603501);南京海关科研项目(2021KJ19);长三角科技合作项目(19395810100).

Foundation item: National Key Research and Development Plan (No. 2018YFC1603501); Nanjing Customs Scientific Research Project (No. 2021KJ19); Yangtze River Delta Science and Technology Cooperation Project (No. 19395810100).

homogenized, and the mixture was incubated at 50 °C for 15 min. The reaction was stopped by the addition of 3 mL of an aqueous solution of sodium hydrogen carbonate. To separate the oil from the water phase, *n*-heptane was added, and the upper layer was transferred to an empty test tube and evaporated to dryness under a nitrogen stream. The residue was dissolved in 1 mL of tetrahydrofuran. 1.8 mL of sulfuric acid solution in methanol was added to the sample, and the resulting mixture was incubated at 40 °C for 16 h. The reaction was stopped by the addition of 0.5 mL of an aqueous solution of sodium hydrogen carbonate. After purification by *n*-hexane and derivatization of phenylboric acid, the derivatives were extracted with *n*-hexane. After nitrogen blowing, the residue was dissolved in 1 mL of *n*-hexane, and then filtered through a 0.45- μm membrane filter unit prior to GC-MS analysis. Temperature programming was applied at an initial temperature of 80 °C. After 0.5 min, the temperature was raised to 180 °C at a rate of 20 °C/min, held for 0.5 min, raised to 200 °C at a rate of 5 °C/min for 4 min, and finally raised to 300 °C at a rate of 40 °C/min for 4 min. The target compounds were separated on a DB-5MS column (30 m \times 0.25 mm \times 1 μm). Identification and quantification were achieved using an electron impact (EI) ion source in the positive ion mode with the selected ion monitoring mode. The internal standard method was used to quantify the 3-chloropropanediol esters, 2-chloropropanediol esters, and glycidyl esters. Under the optimal conditions, the correlation coefficients of the standard calibration curves were greater than 0.999 in the mass concentration range of 0.01–0.80 mg/L. The limits of detection were 25, 25, and 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N=3$), and the limits of quantification were 75, 75, 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ($S/N=10$). Four samples of different matrix types were selected for scaling experiments. At spiked levels of 250, 500, and 750 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the recoveries of 3-chloropropanediol esters, 2-chloropropanediol esters, and glycidyl esters in spiked samples ranged from 89.0% to 98.7%, with relative standard deviations between 2.05% and 7.81% ($n=6$). This method was used to determine 112 commercially available vegetable oil samples, among which 84 samples were detected with 3-chloropropanediol esters, 2-chloropropanediol esters, or glycidyl esters.

The method developed in this study was remarkably different from the standard method, which are mentioned in the national standard method (GB 5009.191-2016) and industry standard method (SN/T 5220-2019), especially in the pretreatment step that involved acidic transesterification. Use of the acidic transesterification method can avoid side reactions, such as the conversion of 3-chloropropanediol, 2-chloropropanediol, and 3-bromopropanediol to free glycidol under alkaline conditions. The method developed in this study was more efficient, and the results were more accurate and reproducible. It has theoretical and practical significance for the control of 3-chloropropanediol esters, 2-chloropropanediol esters, and glycidyl esters residues in vegetable oils, establishment of detection standards, and optimization of the production process.

Key words: acidic transesterification; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); monochloropropanediol esters; glycidyl esters; vegetable oils

引用本文:王雪婷,李静静,姜珊,沈伟健,王毅谦,顾强. 酸性酯交换-气相色谱-质谱法同时测定植物油中氯丙二醇酯和缩水甘油酯. 色谱,2022,40(2):198-205.

WANG Xueting, LI Jingjing, JIANG Shan, SHEN Weijian, WANG Yiqian, GU Qiang. Simultaneous determination of monochloropropanediol esters and glycidyl esters in vegetable oils by acidic transesterification-gas chromatography-mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(2): 198-205.

氯丙二醇酯 (monochloropropanediol esters, MCPDEs) 是氯丙二醇与脂肪酸的酯化产物, 其中 3-氯丙二醇酯 (3-monochloropropanediol esters, 3-MCPDEs) 在胰酯酶作用下会释放出具有潜在致癌性的 3-氯丙二醇 (3-MCPD)^[1]。有文献报道, 在未精炼的原油中几乎不含有 3-MCPDEs (< 0.05 mg/kg), 然而在精炼油中 3-MCPDEs 的含量却会显著增加 (0.2~20 mg/kg)^[2]。缩水甘油酯 (glycidyl esters, GEs) 是缩水甘油与脂肪酸的酯化产物, 是制备 3-MCPDEs 的前体物, 本身并不具有致癌性。研究表明, 精炼油中 10%~60% 的 3-MCPDEs 是由 GEs 转化而来的^[3]。现如今 3-MCPDEs 和 GEs 已成为继反式脂肪酸之后油脂精炼加工过程中产生的新型潜在危害因子^[4]。到目前为止, 我国尚未设立油脂中 MCPDEs 和 GEs 的限量值, 但 2018 年欧盟发布的 (EU) 2018/290 号法规已对油脂中 GEs 总量给出了界限值。为严格控制加工油脂中 MCPDEs 和 GEs 的含量水平, 确保食用植物油的安全, 建立可靠的分析方法是首要工作。

现阶段国内外已建立了多种分析方法测定 3-MCPDEs^[5-10], 但 2-氯丙二醇酯 (2-monochloropropanediol esters, 2-MCPDEs) 和 GEs 的定量分析方法发展相对滞后。已报道的 GEs 检测方法有液相色谱-质谱联用法^[11,12] (直接法) 和气相色谱-质谱联用法^[13-19] (间接法), 其中间接法只需一个单一的酯类标准品就可测得 GEs 总量因而更适合于常规分析。在使用间接法测定 MCPDEs 和 GEs 的研究中, 根据酯交换反应使用的催化剂类型不同, 间接法又分为碱催化间接法和酸催化间接法。碱催化间接法由于酯交换反应时间快, 检验周期短, 已有很多文献报道, 国家标准和海关总署发布的行业标准也都采用了此法, 但是在碱性介质中 3-MCPD、2-氯丙二醇 (2-MCPD) 和 3-溴丙二醇 (3-MBPD) 很容易发生副反应生成游离态的缩水甘油, 进而会造成过低评估样品中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 总量, 影响检测结果的准确性^[20-22]。此外, 国家标准和行业标准无法实现 3 类物质的同时测定; 行业标准检测最终结果将 GEs 的总量以 3-MCPD 计也与欧盟限量要求不符。基于上述原因, 本方法以美国油脂化学协会 AOCS Cd 29a-13 方法^[23] 为基础, 增加了 2-MCPDEs 的同位素内标, 选取了响应高且无干扰的监测离子, 并通过优化前处理条件建立了一种酸性酯交换间接分析法, 它可以同时对植物油中

3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的总量进行准确定量分析, 且定量方式完全符合欧盟要求。在试样制备过程中, 我们使用酸性酯交换反应有效避免 3-MCPD、2-MCPD 和 3-MBPD 副反应的发生; 通过对溴化反应温度、溴化反应时间、衍生化试剂用量等前处理条件的优化, 取得较好的效果。该方法重现性好, 准确度高, 适用于实验室对植物油中这 3 类加工污染物的常规检测。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 科技有限公司); SQP Quintix224-1CN 电子分析天平 (赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司); KH-500SP 超声波振荡器 (昆山禾创超声仪器有限公司); BS-06 恒温水浴摇床 (韩国 jeiotech 公司); WH-3 涡旋混合器 (上海沪西分析仪器厂); Auto Vap S60 氮吹仪 (美国 ATR 公司)。

正己烷、丙酮、甲醇、四氢呋喃、甲苯均为色谱纯 (美国 Fisher 公司); 溴化钠、碳酸氢钠、硫酸钠、硫酸均为优级纯 (国药集团); 苯基硼酸 (phenyl boronic acid, PBA, 纯度 97%, 美国 Sigma 公司); 实验用水为 GB/T 6682 规定的一级水。

3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯 (纯度 99.6%, 英国 LGC 公司), D₅-3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯 (纯度 98%, 加拿大 TRC 公司), 2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸双酯 (纯度 98%, 加拿大 TRC 公司), D₅-2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸双酯 (纯度 98.2%, BePure 公司), 棕榈酸缩水甘油酯 (纯度 98.0%, BePure 公司), D₅-棕榈酸缩水甘油酯 (纯度 96%, 加拿大 TRC 公司)。

112 批油脂样品来源于本地超市及电商销售平台。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

分别准确称取 3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯标准品 53.14 mg、D₅-3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯标准品 51.27 mg、2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸双酯标准品 58.21 mg、D₅-2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸双酯标准品 56.13 mg、棕榈酸缩水甘油酯标准品 42.18 mg、D₅-棕榈酸缩水甘油酯标准品 40.15 mg 至 6 个 10 mL 棕色容量瓶中, 以甲苯为溶剂配制质量浓度均为 1 000 mg/L 的单标准储备液 (以对应的氯丙二醇、氘代氯丙二醇、缩水甘油和氘代缩水甘油计), -20

℃避光保存,有效期2年。

将氯丙二醇酯和缩水甘油酯单标准储备液(1 000 mg/L)用甲苯稀释配制成10 mg/L(以对应的氯丙二醇和缩水甘油计)的混合标准工作液,-20℃避光保存,有效期1年。

将内标储备液(1 000 mg/L)用甲苯稀释配制成10 mg/L(以对应的氘代氯丙二醇和氘代缩水甘油计)的混合内标工作液,-20℃避光保存,有效期1年。

1.2.2 样品前处理

准确称取0.25 g(精确至0.000 1 g)植物油样品于10 mL螺口玻璃试管中,准确加入25 μL混合内标工作液,再加入2 mL四氢呋喃,涡旋溶解,作为待反应液。

向待反应液中加入30 μL酸性溴化钠溶液(溴化钠3 mg/mL,含5%(v/v)硫酸),旋紧盖子,涡旋混合,在50℃水浴反应15 min;加入3 mL碳酸氢钠溶液(6 g/L)终止反应。随后加入2 mL正己烷,涡旋振荡15 s,静置,取上清液于另一10 mL螺口玻璃试管中,再用正己烷重复提取1次,合并提取液,40℃氮吹至近干,加入1 mL四氢呋喃溶解残渣,作为待净化液。

向待净化液中加入1.8 mL硫酸-甲醇溶液(1.8%, v/v),涡旋混合10 s,旋紧瓶盖,置于40℃恒温水浴中反应16 h。加入0.5 mL饱和碳酸氢钠溶液终止反应,涡旋10 s,氮吹除去有机溶剂。再向剩余液中依次加入2 mL硫酸钠溶液(200 g/L),2 mL正己烷,涡旋混合10 s,静置分层后,弃去上层正己烷,再用正己烷重复萃取1次,弃去上层正己烷,得到下层净化液备用。

向净化液中加入300 μL饱和苯基硼酸溶液,涡旋10 s后,于室温下超声5 min。取出后,加入2 mL正己烷,涡旋10 s,静置分层后,取上层正己烷至另一洁净的玻璃试管中。再用正己烷重复提取1次,合并提取液,40℃氮吹至近干。用1 mL正己烷溶解残渣,涡旋10 s,经0.45 μm尼龙微孔滤膜过滤后进行测定。

1.2.3 分析条件

GC条件 DB-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×1 μm);进样口温度280℃;升温程序为80℃保持0.5 min,以20℃/min速率升温至180℃,保持0.5 min,再以5℃/min速率升温至200℃,保持4 min,最后以40℃/min速率升温至300℃,并保持

4 min;进样方式为脉冲不分流;进样量1 μL。

MS条件 电子轰击离子源(EI);电离能量70 eV;离子源温度280℃;四极杆温度150℃,传输线温度280℃;扫描方式为选择离子扫描(SIM);溶剂延迟6 min;定时事件14 min MS关闭;3种目标化合物及其内标的保留时间和定量、定性离子见表1。

表1 3种目标化合物及其内标的保留时间和定量、定性离子
Table 1 Retention times, quantitative and qualitative ions of the three target compounds and their internal standards (IS)

Target compound	Retention time/min	Quantitative ion (<i>m/z</i>)	Qualitative ions (<i>m/z</i>)
3-MCPD-PBA	10.960	147	91, 196
D ₅ -3-MCPD-PBA	10.898	203	93, 150
2-MCPD-PBA	11.561	198	104, 196
D ₅ -2-MCPD-PBA	11.488	201	93, 104
3-MBPD-PBA	12.885	240	91, 146
D ₅ -3-MBPD-PBA	12.795	245	149, 150

3-MCPD-PBA: 3-monochloropropane-1,2-diol-phenylboronic derivative; D₅-3-MCPD-PBA: d₅-3-monochloropropane-1,2-diol-phenylboronic derivative; 2-MCPD-PBA: 2-monochloropropane-1,3-diol-phenylboronic derivative; D₅-2-MCPD-PBA: d₅-2-monochloropropane-1,3-diol-phenylboronic derivative; 3-MBPD-PBA: 3-monobromopropane-1,2-diol-phenylboronic derivative; D₅-3-MBPD-PBA: d₅-3-monobromopropane-1,2-diol-phenylboronic derivative.

2 结果与讨论

2.1 3种目标化合物仪器条件的建立

本方法的建立是基于在酸性条件下,GEs的环氧环易受亲核试剂的攻击而被打开,生成单酯基甘油样分子。由于溴化物与氯化物的相似性较高,在质子溶剂中反应活性较大,当亲核试剂是含溴离子的卤化物时,GEs会转化为2-MBPD单酯或3-MBPD单酯。已有研究表明,GEs上脂肪酸链引起的空间位阻效应使其以形成3-MBPD单酯为主(3-MBPD与2-MBPD的信号响应比在13~15之间)^[23]。因2-MCPD、3-MCPD和3-MBPD具有相似的分子结构,我们可以使用同一种衍生试剂——苯基硼酸,实现对样品中2-MCPDEs、3-MCPDEs和GEs的同步定量分析。

将3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯、2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸双酯及棕榈酸缩水甘油酯用甲苯配制成10 mg/L的单标准溶液,D₅-3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯,D₅-2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸双酯及D₅-棕榈酸缩水甘油酯用甲苯配制成5 mg/L的单标准溶液,经卤化、水解、衍生后,用全扫描方式进行测定,以此获得各目标化合物的特征离子。3种目标化合物及

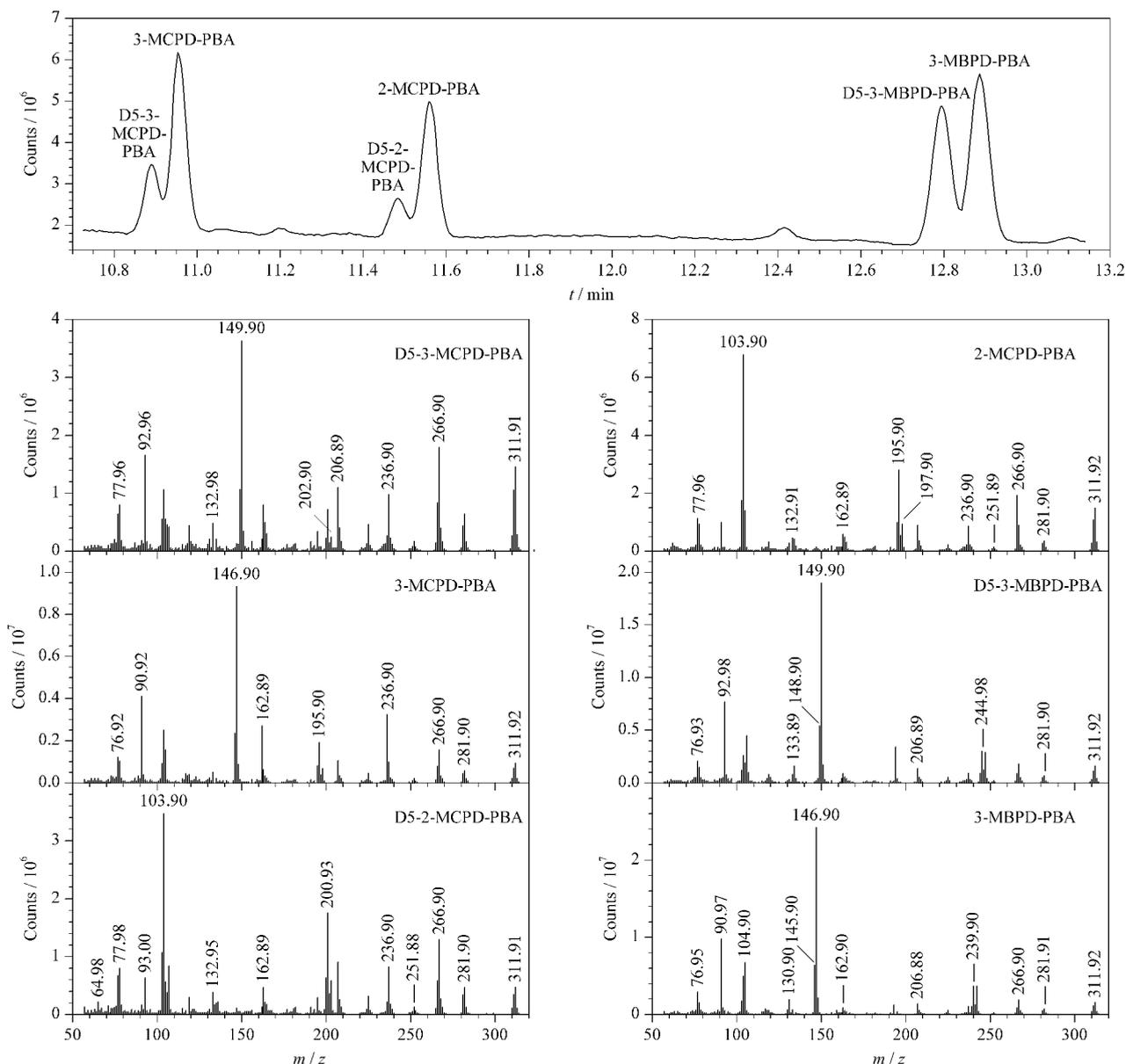


图 1 3 种目标化合物及其内标的总离子流图和质谱图

Fig. 1 Total ion current chromatograms and mass spectra of the three target compounds and their IS

The concentrations of the three target substances were 10 mg/L, and the concentrations of their IS were 5 mg/L.

其内标在 GC-MS 分析条件下,经全扫描模式分析得到相应的总离子流图和质谱图见图 1。

从图 1 中可以看出,3 种目标化合物在该 GC-MS 分析条件下响应及分离度良好;选取响应高且无干扰的监测离子,可以降低噪声和其他干扰效应,提高检测灵敏度,在选择离子监测模式下,3 种目标化合物及其内标的定量和定性离子见表 1。

2.2 前处理条件的优化

2.2.1 溴化反应条件的优化

Hrcirik 等^[24]已详细研究了硫酸和亲核试剂

溴化钠浓度对缩水甘油酯转化成 3-MBPD 单酯效率的影响,本方法直接引用其结果,仅考察了溴化反应温度(30、40、50、60 和 70 °C)和溴化反应时间(5、10、15、20 和 25 min)对缩水甘油酯转化成 3-MBPD 单酯效率的影响。准备待测样品 10 份,在样品中加入 100 μ L 混合内标工作液,在不同的溴化反应温度和溴化反应时间下,按照 1.2.2 节进行处理,内标 D₅-3-MBPD-PBA 的峰面积结果见图 2。

从图 2 中可以发现,较高的温度和较长的反应时间都会对缩水甘油酯的转化效率造成影响。为获

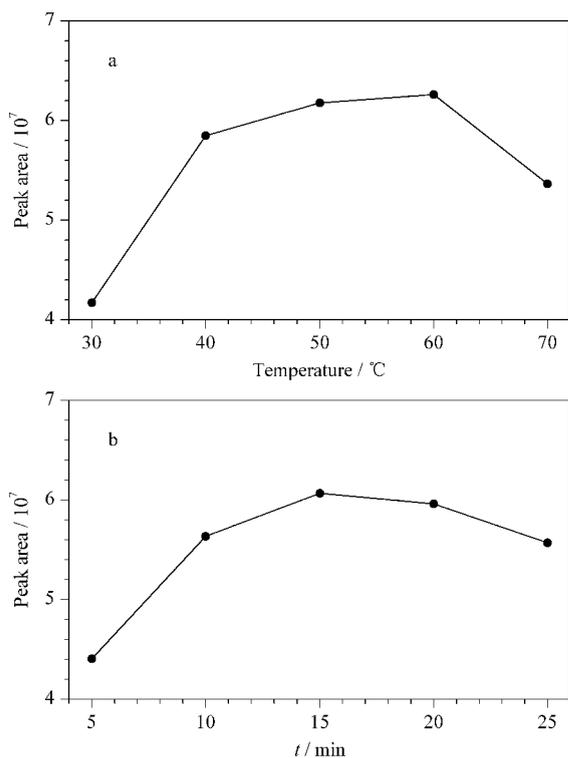


图 2 (a) 溴化反应温度和 (b) 溴化反应时间对植物油样品中内标 D₅-棕榈酸缩水甘油酯转化效率的影响

Fig. 2 Effect of (a) bromination reaction temperature and bromination reaction time (b) on the conversion efficiency of IS D₅-glycidyl palmitate in vegetable oil samples

得缩水甘油酯的最佳转化效率,最终我们选取 50 °C 下反应 15 min 作为溴化反应的最佳条件。

2.2.2 衍生化反应条件的优化

3-MBPDEs、3-MCPDEs、2-MCPDEs 及其同位素内标物经硫酸-甲醇水解后分别生成了 3-MBPD、D₅-3-MBPD、3-MCPD、D₅-3-MCPD、2-MCPD 和 D₅-2-MCPD,再经 PBA 衍生后得到 3 种目标化合物及 3 种内标化合物,即 3-MBPD-PBA、D₅-3-MBPD-PBA、3-MCPD-PBA、D₅-3-MCPD-PBA、2-MCPD-PBA 和 D₅-2-MCPD-PBA。考察了衍生化试剂的使用体积(100、200、300、400 和 500 μL)和衍生化反应时间(5、10、15、20 和 25 min)对测定结果的影响。

准备待测样品 10 份,将样品中加入 500 μL 混合内标工作液,在衍生化试剂不同使用量和反应时间下,按照 1.2.2 节进行处理,3 种内标化合物的峰面积结果见图 3。如图 3a 所示,衍生化试剂的用量对内标 D₅-棕榈酸缩水甘油酯的影响最为明显,综合考虑 3 种内标的信号响应情况,最终我们选取衍生化试剂用量为 300 μL;图 3b 显示,衍生化反应时

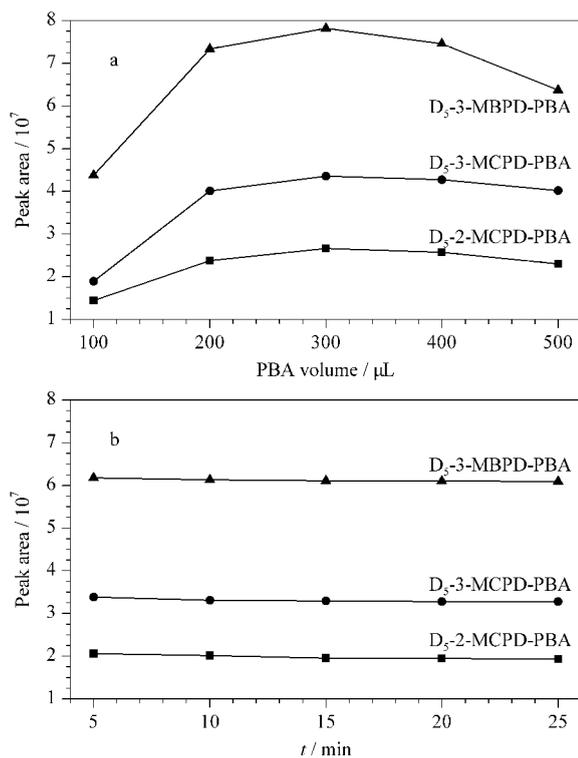


图 3 (a) 衍生化试剂的使用体积和 (b) 衍生化反应时间对植物油样品中 3 种内标测定结果的影响

Fig. 3 Effect of (a) volume of derivatization reagent and (b) derivatization reaction time on the determination results of three IS in vegetable oil samples

间对 3 种内标的信号响应值影响较小,在 5 min 时衍生化反应已基本完成,出于节约时间方面考虑,最终选择衍生化时间 5 min。

2.3 方法学指标考察结果

2.3.1 标准曲线、检出限和定量限

准确移取混合标准工作液和内标工作溶液适量于 6 个 10 mL 螺口玻璃试管中,按 1.2.2 节步骤与试样同时处理。得到质量浓度为 0.01、0.05、0.10、0.20、0.40 和 0.80 mg/L 的系列混合标准溶液,其中内标的质量浓度均为 0.25 mg/L,按浓度由低到高的顺序进样分析。

以目标化合物及其对应氘代同位素内标的浓度比值为横坐标,以目标化合物及其对应氘代同位素内标的峰面积比值为纵坐标,绘制标准曲线,从而获得线性方程和相关系数(r^2),见表 2。结果表明,线性相关系数均大于 0.999,说明目标化合物在 0.01 ~ 0.80 mg/L 范围内具有良好的线性关系。

以定量离子信噪比(S/N)为 3 和 10 时的响应定义方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),

3-MCPDEs、2-MCPDEs 及 GEs 的检出限和定量限分别为 25、25、20 μg/kg 和 75、75、60 μg/kg。

表 2 目标化合物的线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 2 Linear equations, correlation coefficients (r^2), limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of target compounds

Compound	Linear equation	r^2	LOD/ (μg/kg)	LOQ/ (μg/kg)
3-MCPD-PBA	$y = 17.770068x - 0.196156$	0.9998	25	75
2-MCPD-PBA	$y = 0.391145x + 0.001431$	0.9998	25	75
3-MBPD-PBA	$y = 0.722427x - 0.007760$	0.9999	20	60

y : peak area ratio of the analyte to the internal standard;
 x : mass concentration ratio of the analyte to the internal standard.

2.3.2 准确度和精密度

按照前述方法,对大豆油、菜籽油、葵花籽油和亚麻籽油 4 种样品进行添加回收试验,设定添加水

表 3 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 在植物油样品中的添加回收率和相对标准偏差 ($n=6$)
Table 3 Spiked recoveries and RSDs of 3-MCPDEs, 2-MCPDEs and GEs in vegetable oils ($n=6$)

Oil type	Spiked/ (μg/kg)	3-MCPDEs			2-MCPDEs			GEs		
		Measured/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD/%	Measured/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD/%	Measured/ (mg/kg)	Recovery/ %	RSD/%
Soybean oil	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	250	0.244±0.015	89.3	5.98	0.258±0.012	89.0	4.60	0.274±0.014	90.3	4.94
	500	0.478±0.019	91.8	3.98	0.505±0.017	94.3	3.33	0.523±0.019	95.2	3.72
Rapeseed oil	0	0.216±0.014	-	6.37	0.117±0.009	-	7.81	0.409±0.017	-	4.21
	250	0.439±0.018	90.0	4.02	0.351±0.015	94.4	4.16	0.644±0.020	94.6	3.15
	500	0.677±0.025	92.8	3.71	0.578±0.019	92.9	3.31	0.869±0.025	92.6	2.92
Sunflower oil	0	0.931±0.027	96.1	2.91	0.840±0.020	97.2	2.39	1.144±0.028	98.7	2.43
	250	0.240±0.010	91.7	4.21	0.258±0.010	90.9	3.91	0.335±0.013	91.9	3.79
	500	0.476±0.019	93.5	4.08	0.487±0.019	91.5	3.86	0.573±0.019	93.9	3.23
Linseed oil	0	0.725±0.016	96.1	2.26	0.764±0.017	98.7	2.17	0.809±0.025	94.8	3.15
	250	0.243±0.013	91.3	5.49	0.247±0.010	91.0	4.22	0.256±0.013	91.3	5.22
	500	0.483±0.021	94.0	4.27	0.488±0.018	94.0	3.76	0.493±0.019	93.5	3.93
	750	0.744±0.019	97.6	2.53	0.736±0.015	95.9	2.05	0.740±0.017	95.4	2.35

ND: not detected.

表 4 不同方法测得的植物油中 3 种目标物的含量 ($n=6$)
Table 4 Contents of three target substances in vegetable oil by different methods ($n=6$)

Analyte	Assigned value/ (mg/kg)	Contents/(mg/kg)		
		This method	GB 5009.191-2016	SN/T 5220-2019
3-MCPDEs	0.569	0.558±0.016	0.498±0.033	0.516±0.031
2-MCPDEs	0.275	0.265±0.012	0.211±0.024	-
GEs	0.459	0.456±0.015	-	-

2.5 市售样品分析评价

采用本文建立的方法对市售的 112 批植物油,包括大豆油、菜籽油、葵花籽油、玉米油、芝麻油样品进行分析,在 84 批样品中检出 3-MCPDEs、

平为 250、500、750 μg/kg,考察方法的准确度和精密度,结果见表 3。不同基质中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的加标回收率为 89.0%~98.7%,相对标准偏差(RSD)为 2.05%~7.81%,实验结果表明该方法具有良好的准确性和精密度。

2.4 本方法与标准方法测定值的比较

采用本文所建立的方法、国家标准方法(GB 5009.191-2016)和行业方法(SN/T 5220-2019)测定了植物油(样品编号:FAPAS 2662)中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的值,结果见表 4。从表 4 可知,由于标准方法中使用了甲醇钠-甲醇溶液进行酯键断裂反应,易造成 3-MCPD、2-MCPD 和 3-MBPD 副反应的发生,实验结果的重复性不好且测定值会偏低一些。

2-MCPDEs 和 GEs(测定值范围见表 5),检出率高达 75%;部分大豆油、菜籽油和芝麻油中 GEs 含量高出欧盟(EU)2018/290 号法规中的限量值(GEs

表 5 实际样品中 3-MCPDEs、2-MCPDEs 和 GEs 的检测结果
Table 5 Detected results of 3-MCPDEs, 2-MCPDEs and GEs in real samples

Oil type	Sample number	Contents/(mg/kg)		
		3-MCPDEs	2-MCPDEs	GEs
Soybean oil	22	ND-0.970	ND-0.456	ND-1.600
Rapeseed oil	40	ND-1.292	ND-0.549	ND-2.177
Sunflower oil	16	ND-0.398	ND-0.219	ND-0.505
Corn oil	12	0.068-0.509	0.089-0.498	0.108-0.639
Sesame oil	22	0.223-3.670	0.109-1.550	0.059-1.720

≤1 mg/kg),超标率分别为9.1%、7.5%和45.5%。

3 结论

本文所建立的酸性酯交换法既可避免副反应的发生,又可弥补现有标准中无法对3-MCPDEs、2-MCPDEs和GEs同时进行测定的缺失。方法分析效率高、准确度好、重复性佳,对我国植物油中3-MCPDEs、2-MCPDEs和GEs污染水平的控制、检测标准的制定和生产工艺的优化具有一定的理论和现实意义。

参考文献:

- [1] Seefelder W, Varga N, Studer A, et al. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2008, 25(4): 391
- [2] Zhang R, Xie G, Zhang Y, et al. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2012, 27(12): 122
张蕊, 谢刚, 张艳, 等. *中国粮油学报*, 2012, 27(12): 122
- [3] Cui H P, Wu W L, Wang L Q, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2014, 41(14): 129
崔海萍, 吴炜亮, 王力清, 等. *广东化工*, 2014, 41(14): 129
- [4] Oey S B, Van der Fels-Klerx H J, Fogliano V, et al. *Compr Rev Food Sci F*, 2019, 18: 349
- [5] Li Q H, Jiang X M, Rong Y C, et al. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(4): 1715
李秋红, 江秀明, 彤雅婵, 等. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(4): 1715
- [6] Shen W J, Wei X Y, Cai L S, et al. *Journal of Food Safety & Quality*, 2016, 7(11): 4484
沈伟健, 魏雪缘, 蔡理胜, 等. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4484
- [7] Miao Y T, Yang Y Y, Wang H, et al. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2016, 31(11): 135
苗雨田, 杨悠悠, 王浩, 等. *中国粮油学报*, 2016, 31(11): 135
- [8] GB 5009.191-2016
- [9] Yin F, Yang B J, Li J, et al. *Journal of Instrumental Analysis*, 2019, 38(12): 1464
尹峰, 杨冰洁, 李靖, 等. *分析测试学报*, 2019, 38(12): 1464
- [10] Yang G Y, Guo C T, Xue G, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(12): 1388
杨光勇, 郭苍亭, 薛光, 等. *色谱*, 2020, 38(12): 1388
- [11] Masukawa Y, Shiro H, Nakamura S, et al. *J Oleo Sci*, 2010, 59: 81
- [12] Haines T D, Adlaf K J, Pierceall R M, et al. *J Am Oil Chem Soc*, 2011, 88: 1
- [13] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF): DGF Standard Method C-VI 18 (2011). Fatty-Acid-Bound 3-Chloropropane-1,2-Diol (3-MCPD) and 2,3-Epoxypropane-1-ol (Glycidol). Determination in Oils and Fats by GC/MS (Differential measurement). (2011-06-01). http://www.dgfett.de/methods/c_vi_18_%2810%29-english.pdf
- [14] Wang Y, Gao H B, Sui H X, et al. *Food Science*, 2020, 41(4): 262
王亚, 高红波, 隋海霞, 等. *食品科学*, 2020, 41(4): 262
- [15] Hu S J, Zhou J, Zhang N, et al. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*, 2018, 54(7): 745
胡守江, 周静, 张妮, 等. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(7): 745
- [16] Liu G Q, Yin S Q, Wang X D. *Modern Food Science & Technology*, 2016, 32(5): 289
刘国琴, 尹诗琴, 汪学德. *现代食品科技*, 2016, 32(5): 289
- [17] Liu W J. *Fujian Analysis & Testing*, 2019, 28(4): 5
刘文菁. *福建分析测试*, 2019, 28(4): 5
- [18] Zhang N, Zhou J, Hu S J, et al. *Food Science*, 2019, 40(10): 311
张妮, 周静, 胡守江, 等. *食品科学*, 2019, 40(10): 311
- [19] SN/T 5220-2019
- [20] Ariseto A P, Marcolino P F C, Vicente E. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2014, 31(8): 1385
- [21] Jedrkiewicz R, Glowacz A, Gromadzka J, et al. *Food Control*, 2016, 59: 487
- [22] Hrnčirik K, Zelinkova Z, Ermacor A. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2015, 113(3): 361
- [23] AOCS Official Method Cd 29a-13 (Revised 2017). 2- and 3-MCPD Fatty Acid Esters and Glycidol Fatty Acid Esters in Edible Oils and Fats by Acid Transesterification and GC/MS. (2017-03-01). <https://myaccount.aocs.org/PersonifyEbusiness/Store/Product-Details/productId/118272>
- [24] Hrnčirik K, Ermacor A. *J Am Oil Chem Soc*, 2013, 90: 1