

## 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

傅武胜<sup>1</sup> 吴永宁<sup>1</sup> 赵云峰<sup>1</sup> 马金波<sup>2</sup> 张 琦<sup>2</sup>

(1. 中国疾控中心营养与食品安全所,北京 100050; 2. 沈阳市疾病预防控制中心,辽宁 沈阳 110005)

**摘要:**目的 以两种同位素内标建立同时测定酱油中 4 种氯丙醇的 GC - MS 方法。方法 试样中加入稳定性氘代同位素内标,采用硅藻土 Extrelut NT 进行基质固相分散萃取结合固相萃取净化酱油试样,经七氟丁酰衍生化后,在 DB - 5 毛细管柱中经程序升温得到良好的分离,用选择离子储存(SIS)定量。结果 各个氯丙醇在进样量为 20 ~ 500 pg 范围内线性良好( $r > 0.999$ ),3 - 氯 - 1,2 - 丙二醇(3 - MCPD)、1,3 - 二氯丙醇(1,3 - DCP)和 2,3 - 二氯丙醇(2,3 - DCP)的定量限分别为 0.003、0.005 和 0.005 mg/kg;3 种浓度水平下加标重复测定 6 次,回收率分别为 98.8% ~ 115%、75.0% ~ 119% 和 93.6% ~ 132%,精密度分别为 6.99% ~ 16.2%、3.80% ~ 9.25% 和 7.07% ~ 10.4%。结论 该方法具有较高的灵敏度、准确度、精密度和特异性,满足了酱油样品中痕量氯丙醇的分析要求。

**关键词:**气相色谱 - 质谱法(GC/MS);氯丙醇;调味品

### Determination of dichloropropanols and monochloropropanediols in soy sauce by capillary gas chromatography/ion trap mass spectrometry using stable isotope dilution technique

Fu Wusheng Wu Yongning Zhao Yunfeng Ma Jinbo Zhang Qi

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100050)

**Abstract: Objective** A method was developed to determine 3 chloropropanols in soy sauce by capillary gas chromatography coupling with ion trap mass spectrometry using stable isotope dilution technique. **Method** Sample was spiked with deuterium-labeled isotope internal standards (IS), extracted by matrix solid-phase dispersion (MSPD) combined with solid-phase extraction with Extrelut NT and derivatised with HFBI reagent. The 3 chloropropanols could be well separated at programmed temperature in DB - 5MS capillary column and determined by selective ion storage (SIS) mode. **Result** A good linear relationship between the amount and area ratio of chloropropanols with IS was obtained over the concentration range of 20 ~ 500 pg with correlation coefficient of 0.999. Limits of quantitation (LOQ) of 3-chloro-1, 2 - propanediol (3 - MCPD) and dichloropropanols (1, 3 - DCP, 2, 3 - DCP) were 0.003, 0.005 mg/kg, respectively. The recoveries of 3 - MCPD, 1, 3 - DCP and 2, 3 - DCP were 98.8% ~ 115%, 75.0% ~ 119%, 93.6% ~ 132% ( $n = 6$ ) for the soy sauces spiked at three different levels, respectively; the relative standard derivation were 6.99% ~ 16.2%, 3.80% ~ 9.25%, 7.07% ~ 10.4% ( $n = 6$ ) for 3 - MCPD, 1, 3 - DCP and 2, 3 - DCP, respectively. **Conclusion** The simultaneous separation and determination of 3 chloropropanols in soy sauce with two kinds of stable isotopes as internal standard were developed with satisfactory sensitivity, accurate, precision and specificity.

**Key Words:** Gas Chromatography - Mass Spectrometer; Chloropropanols; Condiments

基金项目:国家科技部“十五”攻关项目(2001BA804A13 与 2002BA804A19),国家高新技术计划国际合作重点项目(2002AA217031)。

作者简介:傅武胜 男 副主任技师 博士生

通讯作者:吴永宁 男 研究员

This work was supported by the Grant from National Science and Technology Program Funds (2001BA804A13 and 2002BA804A19) and the International Coordinated Key Project of the New/High Technologies Programmer. (2002AA217031)

食品污染物氯丙醇是甘油(丙三醇)结构上的羟基被氯原子取代的一类化合物,包括单氯取代的3-氯-1,2-丙二醇(3-chloro-1,2-propanediol,3-MCPD)与2-氯-1,3-丙二醇(2-chloro-1,3-propanediol,2-MCPD)和双氯取代的1,3-二氯-2-丙醇(1,3-dichloro-2-propanol,1,3-DCP)与2,3-二氯-1-丙醇(2,3-dichloro-1-propanol,2,3-DCP)。<sup>[1]</sup>其中3-MCPD和1,3-DCP已经WHO/FAO食品添加剂和污染物联合专家委员会(JECFA)评价,<sup>[2]</sup>并制定了3-MCPD暂定每日最大耐受量(TDI)为2 μg/kg BW,1,3-DCP因为是动物遗传毒性致癌物所以暂时不能制定TDI。3-MCPD或1,3-DCP污染主要发生在酸水解植物蛋白(HVP)及含HVP产品中,许多国家已经制定了限量标准或临时性措施,一般要求3-MCPD低于1.0 mg/kg,欧盟要求低于20 μg/kg,这样对检测方法就提出了很高的要求。<sup>[3]</sup>有关3-MCPD的检测方法已经比较成熟,国际公认的方法为稳定性同位素稀释质谱方法,<sup>[4]</sup>我国国家标准GB 5009.191—2003也采用此方法。<sup>[5]</sup>由于双氯取代氯丙醇(1,3-DCP和2,3-DCP)常常与3-MCPD同时存在,许多实验室研究能够测定双氯取代氯丙醇的方法,包括顶空色谱法或顶空固相微萃取方法,<sup>[6]</sup>Chung等<sup>[7]</sup>以单一同位素内标d<sub>5</sub>-3-MCPD,同时测定调味品中的3种氯丙醇,但双氯取代氯丙醇的特性与d<sub>5</sub>-3-MCPD差异较大,国内外尚无采用两种同位素内标同时测定酱油中4种氯丙醇的报道。本文以d<sub>5</sub>-3-MCPD和d<sub>5</sub>-1,3-DCP分别作为单氯和双氯取代氯丙醇的内标同时测定酱油中4种氯丙醇。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 试剂

除非另有说明,分析中使用的均为分析纯的试剂。

正己烷(农残级 Fisher公司),乙醚、正己烷、氯化钠、无水硫酸钠(105℃烘烤3 h后使用),Extrelut™ 20 硅藻土填料(德国Merck公司),七氟丁酰基咪唑(HFBI Pierce),3-MCPD(Aldrich),1,3-DCP和2,3-DCP(97.0% Fluka),d<sub>5</sub>-3-MCPD(98% Isotec),d<sub>5</sub>-1,3-DCP(98% CIL),超纯水,氮气,高纯氮气(>99.9995%)。

氯丙醇混标溶液 用乙酸乙酯分别配制3-MCPD、1,3-DCP和2,3-DCP标准储备液(1000 mg/L),用正己烷(农残级)配制中间溶液(100 mg/L),最后用正己烷(农残级)配成浓度为2.00 mg/L的混合标准使用液。

氯丙醇内标混合液 用乙酸乙酯分别配制d<sub>5</sub>-3-MCPD、d<sub>5</sub>-1,3-DCP的储备液(1000 mg/L),最后用正己烷(农残级)配成浓度为10 mg/L的混合内标使用液。

### 1.2 仪器与设备

色-质联机(Varian公司),包括CP-3800气相色谱仪、Saturn 2000质谱仪、CP-8200自动进样器。

玻璃层析柱(40 cm × 2 cm),旋转蒸发仪,111型N<sub>2</sub>-浓缩器,Pwsio-002型数显保温培养箱,G-560E型漩涡振荡器,AE 160型分析天平(准确至0.1 mg,瑞士Mettler公司,用于配制标准溶液),AR2130/c型Advanturer电子精密天平(准确至1 mg,上海奥豪斯公司,用于称取样品),1.0 mL气密注射器,50 μL微量注射器,100 μL微量进样器,超纯水器,B-2200E1型超声波清洗器。所有玻璃器皿首次使用前用重铬酸钾洗液浸泡8 h,用重蒸馏水冲洗干净后晾干。

### 1.3 试样处理

#### 1.3.1 内标加入

液状试样 称取试样4.00~8.00 g,置100 mL烧杯中,加入20 μL各含10 mg/L的d<sub>5</sub>-3-MCPD和d<sub>5</sub>-1,3-DCP内标混合溶液,加饱和氯化钠溶液2 mL,超声10 min。

汤料或固体与半固体植物水解蛋白 称取试样2.00~4.00 g,置100 mL烧杯中,加100 μL各含10 mg/L的d<sub>5</sub>-3-MCPD和d<sub>5</sub>-1,3-DCP内标混合溶液,再加饱和氯化钠溶液4 mL,超声15 min,减压抽滤,用饱和氯化钠溶液多次洗涤抽滤残余物至滤液为10.0 mL。

试剂空白用10 mL饱和氯化钠溶液(5 mol/L),其余同试样操作。

#### 1.3.2 试样提取

按GB/T 5009.191—2003<sup>[5]</sup>进行基质固相分散结合固相萃取(MSPD-SPE),5 g Extrelut™ 20 填充于底部加无水硫酸钠的玻璃柱,另5 g Extrelut™ 20 与样品混合均匀后填充于上部,再加无水硫酸钠。比较预洗脱净化用正己烷+乙醚(9+1)与纯正己烷及其用量对于净化效果以及3-MCPD、1,3-DCP和2,3-DCP回收状况,确定预洗脱净化和洗脱有机溶剂及其用量。

#### 1.3.3 衍生化 同GB/T 5009.191—2003。<sup>[5]</sup>

### 1.4 测定方法

#### 1.4.1 气相色谱(GC)条件

色谱柱 DB-5MS毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.30 μm);进样 1 μL,不分流进样;进样口温度 280 ;程序升温条件 50 ,1 min  $\frac{2}{\text{min}}$  90

40 /min 250 ,5 min;载气流量 氦气,恒压模式, 10 psi;或程序流量,2 psi,8 min  $\frac{4 \text{ psi/min}}{4 \text{ psi/min}}$  15 psi 5.0 psi,8.25 min。

#### 1.4.2 质谱(MS)条件

全扫描 MS 条件 电子倍增器偏离 +100 V;灯丝电流 25  $\mu\text{A}$ ;离子化方式 EI,70 eV;溶剂延迟 10 min;目标 TIC 650 000;最大离子化时间 65 000  $\mu\text{s}$ ;预扫描离子化时间 100  $\mu\text{s}$ ;背景质谱 70 m/z;RF Dump Value 650 m/z;阱温度 220 ;传输线 250 ;歧盒 48 ;全扫描质量数范围 m/z 70~300(对于 1,3 - DCP、2,3 - DCP 和  $\text{d}_5$  - 1,3 - DCP),m/z 70~460(对于  $\text{d}_5$  - 3 - MCPD 和 3 - MCPD);每个扫描时间 0.63 s,采集时间为 12~18 min。

定量分析 MS 条件 电子倍增器偏离 +150 V;灯丝电流 50  $\mu\text{A}$ ;其余参数同定性分析,离子制备如下。

扫描时间段	质量数范围	每个扫描时间
片断 1 ( $\text{d}_5$ - 1,3 - DCP, 1,3 - DCP):	10~12 min m/z 70~285	0.53 s
片断 2 (2,3 - DCP):	12~13 min m/z 70~260	0.51 s
片断 3 ( $\text{d}_5$ - 3 - MCPD, 3 - MCPD, 2 - MCPD):	13~15 min m/z 250~460	0.53 s

扫描方式 采用选择离子存储(SIS)采集,氯丙醇及其内标的定量离子见表 1。氯丙醇的定性鉴定要求是 3 - MCPD 的 5 个离子(m/z 253、275、289、291、

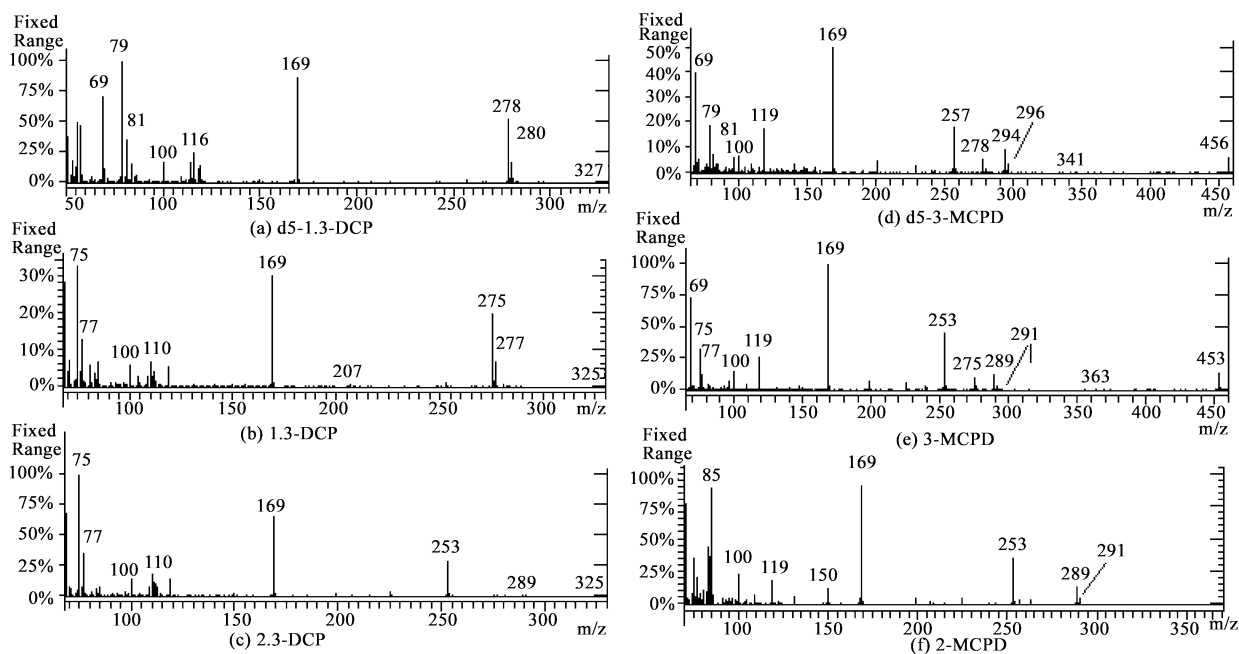
453)中至少两个离子的强度比不得超过标准溶液的同离子强度比的  $\pm 20\%$ ;对于 2 - MCPD,要求特征离子 m/z 289、291 丰度比在 2.5~3.5 之间,对于 1,3 - DCP,要求 m/z 275、277 的丰度比在 2.5~3.5 之间,2,3 - DCP 的 m/z 75、77 不作特别要求。

#### 1.4.3 结果计算

以各系列标准溶液的进样量(ng)与对应的氯丙醇和内标的峰面积比绘制校正曲线,按内标法计算试样中氯丙醇含量,3 - MCPD、2 - MCPD 用  $\text{d}_5$  - 3 - MCPD 内标,1,3 - DCP、2,3 - DCP 用  $\text{d}_5$  - 1,3 - DCP 内标。计算结果表示到三位有效数字,平行测定的相对偏差不得超过算术平均值的 20%。

## 2 结果

2.1 定量离子的确定 氯丙醇及同位素内标衍生物的全扫描图见图 1,有关衍生物的离子化裂解产物的关系如表 1 所示,对比以往文献<sup>[7,8]</sup>以标准和后述最优净化条件下试样基质全扫描图提取的特征离子碎片确定本方法的定量离子和质谱确证离子。3 - MCPD 和 2 - MCPD 的 m/z 253 离子峰较其它特征离子灵敏度高 5~10 倍,且在本系统下没有干扰,可作为定量离子;1,3 - DCP 以 m/z 275 + 277 定量,其灵敏度、选择性、峰形明显优于采用 m/z 75 + 77,其同位素内标  $\text{d}_5$  - 1,3 - DCP 采用 m/z 278 + 280 定量;对于 2,3 - DCP,尽管用 m/z 253 定量信噪比较高,校正曲线线性亦较好,但试样在该峰处存在极明显的干扰,因此采用 m/z 75 + 77 定量。



(a) : $\text{d}_5$  - 1,3 - DCP;(b) :1,3 - DCP;(c) :2,3 - DCP;(d) : $\text{d}_5$  - 3 - MCPD;(e) :3 - MCPD;(f) :2 - MCPD

图 1 氯丙醇及其同位素内标七氟丁酰衍生物的全扫描质谱图

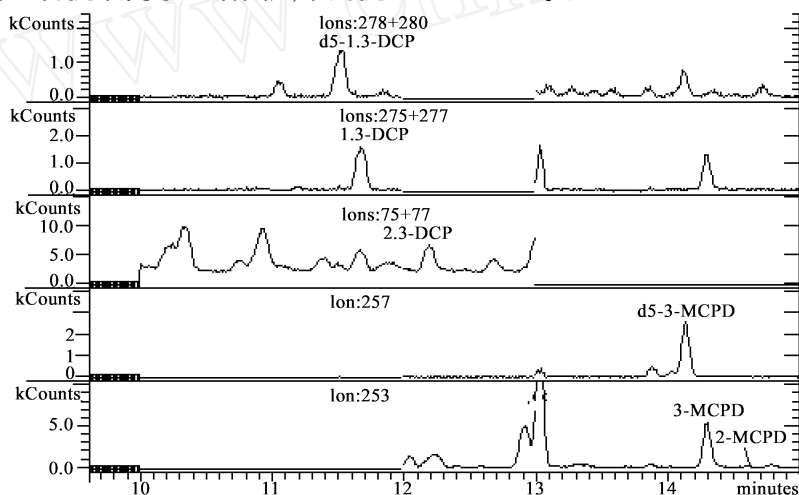
表 1 氯丙醇及其同位素内标衍生物的 EI 离子化产物分析

名称	分子量 (衍生后)	[M - CH <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup>	[M - Cl - HCl] <sup>+</sup>	[M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[M - C <sub>3</sub> F <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> - HCl] <sup>+</sup>	[M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup>	[M - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>
		3 - MCPD	502	453	-	289/291	275/277	253 <sup>(1)</sup>
2 - MCPD	502	-	-	289/291	-	253 <sup>(1)</sup>	-	75/77
d <sub>5</sub> - 3 - MCPD	507	456	-	294/296	278/280	257 <sup>(1)</sup>	243	79/81
1,3 - DCP	324	275/277 <sup>(1)</sup>	-	111	-	75/77	-	-
d <sub>5</sub> - 1,3 - DCP	330	278/280 <sup>(1)</sup>	-	116	-	79/81	-	-
2,3 - DCP	324	-	253	111	-	75/77 <sup>(1)</sup>	-	-

注:带(1)者为定量离子。“-”为无该物质。

2.2 色谱条件的确定 在选定的色谱分离条件下,所有 4 种氯丙醇以及 2 种内标均能得到较好的分离(见图 2 酱油样品衍生物提取离子色谱图),采用提

取离子定量后目标化合物周围基本没有干扰物,在 11.5 min 开始出峰,2 - MCPD 最后出峰,保留时间为 14.4 min。



加标水平为 0.05 mg/kg,由于加标用的酱油 3 - MCPD 低于 0.04 mg/kg,故 2 - MCPD 峰不明显

图 2 酱油样品氯丙醇及内标 HFBI 衍生物的提取离子色谱图

2.3 固体吸附剂的确定 在比较了中性氧化铝、硅胶、硅藻土 Celite545 和 Extrelut NT 等吸附剂后,确定采用 GB 5009.191—2003 方法所用硅藻土 Extrelut NT 为吸附剂,结果比较理想,其吸水能力较强,且粒度均匀。以 8 g 酱油试样或氯化钠饱和溶液用吸附剂单独进行 SPE 和 MSPD - SPE 结合技术比较,结果显示在 MSPD 中 Extrelut NT 可充分吸附液体,且不粘附烧杯壁,装柱较为容易。

2.4 净化预洗脱溶剂的选择 采用 GB 5009.191—2003 方法所用正己烷 + 乙醚(9 + 1)预洗净化,双氯取代氯丙醇 1,3 - DCP 和 2,3 - DCP 几乎全部被洗脱下来。改用 80 mL 正己烷预洗净化时,双氯取代氯丙醇 1,3 - DCP 和 2,3 - DCP 也基本被洗脱下来。调整正己烷减低至 40 mL 时,其中 1,3 - DCP 和 2,3 - DCP 仅洗脱 23% ~ 27%,但定量限仍然可达到 0.005 mg/kg;在添加 d<sub>5</sub> - 3 - MCPD 和 d<sub>5</sub> - 1,3 - DCP 作为稳定性同位素内标校正回收率后可以满足目前的分析需要,预洗脱后再用 150 mL 乙醚可将 4 种氯

丙醇洗脱下来。用该条件检测 250 份的酱油试样,仪器、色谱柱的背景值未改变,说明可以达到良好的净化目的。

用含氯丙醇及同位素内标的饱和食盐水同时进行 MSPD - SPD 和液 - 液萃取试验,液 - 液萃取使用相同体积的溶剂进行两次萃取,比较 MSPD 与液 - 液萃取效率,两种提取方法的氯丙醇萃取效率差异不大。用外标法计算 MSPD - SPD 和液 - 液萃取的回收率分别为 31.8% ~ 53.9% 和 39.9% ~ 50.3%,而以内标法计算的回收率分别为 83.7% ~ 126% 和 103% ~ 119%;说明添加 d<sub>5</sub> - 3 - MCPD 和 d<sub>5</sub> - 1,3 - DCP 作为稳定性同位素内标对于数据校正有重要作用。但液液萃取操作较为麻烦,对于实际试样净化效果选择性不如 MSPD - SPD,因此选择 MSPD - SPD。

2.5 线性范围 以各氯丙醇与内标峰面积的比值 x 与氯丙醇进样量 y (ng) 计算线性回归方程。3 - MCPD 的线性回归方程以 d<sub>5</sub> - 3 - MCPD 为内标计算

为  $y = 139.28x + 10.87$  ( $r = 0.9993$ ) ; 1,3 - DCP 的线性回归方程以  $d_5 - 1,3 - DCP$  为内标计算为  $y = 109.x + 6.229$  ( $r = 0.9999$ ) ; 2,3 - DCP 的线性回归方程以  $d_5 - 1,3 - DCP$  为内标计算为  $y = 48.003x + 5.93$  ( $r = 0.9997$ ) 。由此,考察了内标方法线性范围,表明 3 种氯丙醇的进样量在 20 ~ 500 pg 范围内均呈现较好的线性关系。

**2.6 定量限** 以 10 倍信噪比按取样 8.0 g 计算得到的对应量为定量限,3 - MCPD 为 0.003 mg/kg; 对于 1,3 - DCP 和 2,3 - DCP,由于用正己烷净化时,损失了近 25%,因此检测限略高,在 0.005 mg/kg 左右;以空白酱油在 0.005 mg/kg 加标,结果信噪比均大于 10,由此确定所得定量限可靠。

**2.7 回收率** 采用市售某品牌酱油作为加标试样,经测定 3 - MCPD 含量为 0.004 mg/kg,不含 1,3 - DCP,2,3 - DCP,2 - MCPD。以此酱油在 3 个加标水平同时添加各氯丙醇标准并各进行 6 次回收实验,加标水平分别为 0.005、0.010 和 0.05 mg/kg,3 - MCPD 平均回收率为 98.8% ~ 115%,1,3 - DCP 为 75.0% ~ 119%,2,3 - DCP 为 93.6% ~ 132%。其中,1,3 - DCP 在 0.05 mg/kg 水平回收率略低(75.0%),而 2,3 - DCP 在 0.010 mg/kg 水平回收率偏高(132%),但总体上满足分析要求(表 2)。

表 2 酱油中氯丙醇加标回收率和相对标准偏差<sup>(1)</sup>

添加化合物	添加水平 <sup>(2)</sup> mg/kg	回收率 %	RSD %
3 - MCPD	0.005	115.0	16.20
	0.010	98.8	6.99
	0.050	106.0	12.30
1,3 - DCP	0.005	119.0	9.25
	0.010	95.1	5.46
	0.050	75.0	3.80
2,3 - DCP	0.005	102.0	10.40
	0.010	132.0	9.63
	0.050	93.6	7.07

注:(1) 每个加标水平测定 6 次。(2) 3 种加标水平对于 8.0 g 试样的实际加标量分别为 40、80 和 400 ng。

**2.8 精密度** 在酱油回收试验中,对 3 个加标水平的各氯丙醇在每个水平 6 次测定数据计算相对标准偏差(RSD),3 - MCPD 为 6.99% ~ 16.2%,1,3 - DCP 为 3.80% ~ 9.25%,2,3 - DCP 为 7.07% ~ 0.4%;所有 RSD 均低于 20%,说明测定的重现性较好,符合痕量分析的要求(见表 2)。

### 3 讨论

通过直接往饱和食盐水中加入氯丙醇及同位素内标,发现采用外标法(峰面积)计算时,5 种氯丙醇(含内标)的回收率仅为 31.8% ~ 53.9%,若采用内

标法(峰面积比值)来计算,回收率为 83.7% ~ 126%,说明内标法明显优于外标法。对于实际待测样品,内标法与外标法结果的差异将会更大。我们测定了 250 份酱油样品,发现二者相差在 0 ~ 10 倍之间,总体上是外标法结果明显低于内标法,但也有个别样品外标法结果高于内标法。这种差异的原因目前尚不清楚,样品分析要在 MSPD - SPE 中进行样品预淋洗净化和洗脱、衍生化、色谱分离和质谱离子化的全过程,每次分析中前处理的损失、衍生化效率和离子化效率的不同,特别在前处理中预淋洗净化双氯取代氯丙醇损失、样品提取液中的极微量水分或样品提取液中其它组分对衍生化的干扰尤为重要。稳定性同位素内标  $d_5 - 3 - MCPD$  和  $d_5 - 1,3 - DCP$  与要测定的目标化合物 3 - MCPD 和 1,3 - DCP 的理化特性和色谱行为一样,与要测定的目标化合物 2 - MCPD 和 2,3 - DCP 属于异构体,理化特性和色谱行为极其相似。同位素内标在试样前处理的一开始加入,存在于分析的全过程,从而校正了所有造成变异的因素,因此结果更为准确。单氯与双氯化合物由于羟基数目不同而极性和理化特性不同,所造成的变异也不相同,比较内标仅仅使用  $d_5 - 3 - MCPD$  与组合使用  $d_5 - 3 - MCPD$  和  $d_5 - 1,3 - DCP$  的结果,后者明显优于前者(数据略)。由此说明单独使用各自的稳定性同位素内标的必要性。 $d_5 - 2,3 - DCP$  由于化学上的不稳定性难以合成,由  $d_5 - 1,3 - DCP$  代替  $d_5 - 2,3 - DCP$  取得了满意结果,说明可以通过组合使用  $d_5 - 3 - MCPD$  和  $d_5 - 1,3 - DCP$  达到要求。

由于 2 - MCPD 标准品尚没有商品供应,2 - MCPD 与 3 - MCPD 互为同分异构体,二者的响应可能比较接近,2 - MCPD 的定量测定可以依照 3 - MCPD 的内标校正曲线估计,如能获得 2 - MCPD 标准品,结果会更加准确。

乙醚、正己烷对于各个氯丙醇的测定有一定背景响应,正己烷(分析纯)不含 3 - MCPD,但含有少量 1,3 - DCP,2,3 - DCP,即使经过重蒸,背景仍然存在,可以通过选择背景值为 0 的农残级正己烷解决;乙醚(分析纯)含有少量的 3 - MCPD,重蒸后可以完全消除溶剂中的 3 - MCPD。因此,建议使用农残级正己烷、重蒸馏乙醚。即使如此,本方法的本底背景造成的定量限在 0.005 mg/kg,加标回收率在 0.005 mg/kg 和 0.010 mg/kg 时的回收率也难以扣除背景干扰,使 1,3 - DCP 在 0.05 mg/kg 水平下回收率略低(75.0%),2,3 - DCP 在 0.010 mg/kg 水平下回收率偏高(136%),但都在痕量分析的可以接受范围。

#### 4 结论

采用  $d_5 - 3 - \text{MCPD}$  和  $d_5 - 1, 3 - \text{DCP}$  作为稳定性同位素内标,建立了色-质联用同时检测酱油中4种氯丙醇的方法,具有较高的灵敏度、准确度、精密度和特异性,满足痕量分析要求。

#### 参考文献:

- [1] 吴永宁. 食品安全科学[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [2] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JEC-FA). Summary of the Fifty-seventh Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives [M], Rome, 2001, June. 20—24.
- [3] 傅武胜, 吴永宁, 赵云峰. 调味品氯丙醇污染状况以及各国危险管理措施[J]. 中国调味品, 2002, 8: 14—18, 28.
- [4] Brereton P A, Kelly J, Crews C, et al. Determination of 3-chloro-1,2-propanediol in foods and food ingredients by gas chromatography with mass spectrometric detection [J]. J AOAC Intl, 2001, 84(2): 455—465.
- [5] GB/T 5009.191-2003. 食品中3-氯-1,2-丙二醇的测定-稳定性同位素稀释气相色谱-质谱法[S].
- [6] Crews C, LeBrun, Brereton P A. Determination of 1,3-Dichloropropanol in soy sauces by automated headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Addit Contam, 2002, 19: 343—349.
- [7] Chung W C, Hui K, Cheng S Z, et al. Sensitive method for the determination of 1,3-dichloropropan-2-ol and 3-chloropropane-1,2-diol in soy sauce by capillary gas chromatography with mass spectrometric detection[J]. J Chromatogr A, 2002, 952: 185—192.
- [8] van Bergen C A, Collier P D, Cromie D D O, et al. Determination of chloropropanols in protein hydrolysates [J]. J Chromatogr, 1992, 589: 109—119.

[收稿日期:2004-05-15]

中图分类号:R155.51;O657.63;TS264.21;O623.413 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2004)04-0289-06

## 《中国食品卫生杂志》2004年征订启事

《中国食品卫生杂志》(ISSN 1004-8456/CN 11-3156/R)系中华预防医学系列杂志,公开发行,双月刊,96页。所设栏目论文部分有:论著、实验技术与方法、监督管理、调查研究、综述、食物中毒、CAC专栏、网络信息等;法规文件部分刊登有关食品卫生的国家法律、法规、标准、行政答复、通告等。读者可以通过本刊及时掌握国家新颁布的食品卫生法律、法规,了解最新食品卫生科研成果,解决工作中遇到的问题,提高论文水平。

本刊可通过邮局订阅,邮发代号:82-450;亦自办发行并常年办理订阅。

自办发行办法如下,2004年《中国食品卫生杂志》全年售价78元(含邮费)。从邮局汇款时请注明订阅册数、详细的收件人地址、单位、邮编、姓名;通过银行汇款的单位,请在汇款的同时寄函或电传我所以下内容:订阅册数、详细收件人地址、邮编、单位、姓名,以便准确邮寄。

希望挂号投寄期刊的用户,每期杂志需加挂号费2元,全年合计挂号费12元,并请寄款时同时说明要求挂号。

汇款地址:北京市宣武区南纬路29号 《中国食品卫生杂志》编辑部

邮 编:100050

联系人:娄人怡

电 话:(010)83132658

电 传:(010)83132658

银行汇款:工商银行华威路分理处

账 号:0200022709008904285

户 名:中国疾控中心营养与食品安全所 请注明“《中国食品卫生杂志》订阅款”

《中国食品卫生杂志》编辑部

2003年9月