

论著

酱油中双氯丙醇的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定

苗虹 张磊 赵云峰 吴永宁

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

摘要:目的 建立酱油中双氯丙醇(1,3-dichloro-2-propanol 即 1, 3-DCP 和 2, 3-dichloro-1-propanol 即 2, 3-DCP)的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法的测定方法。方法 采用涂层膜厚为 75 μm 的 CarboxenTM/聚二甲基硅氧烷(CAR/PDMS)的固相微萃取纤维,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中对酱油样品直接进行萃取 30 min 后移至气相色谱质谱联用仪上,经 DB-WAX 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)分离后质谱测定,以 d_5 -1,3-DCP 为内标进行内标法定量。结果 酱油样品中 1,3-DCP 及 2,3-DCP 的含量与 1,3-DCP 及 2,3-DCP 和 d_5 -1,3-DCP 内标的峰面积比呈良好的线性关系,线性范围为 5 ~ 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$,相关系数大于 0.998。以空白酱油为基质做了 3 个添加水平(5、20 和 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的加标回收实验,回收率在 82.3% ~ 113.4% 之间,相对标准偏差(RSD, $n=7$) 在 2.5% ~ 10.6% 之间,方法的精密度和准确度良好。酱油中 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的检测限分别为 2 和 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。对酱油样品进行了测定,结果满意。结论 该方法简单、快速、准确、灵敏度高、无需使用有机溶剂,适用于酱油样品中双氯丙醇的直接测定。

关键词:1,3-二氯-2-丙醇;2,3-二氯-1-丙醇;顶空固相微萃取;酱油;气相色谱-质谱法

中图分类号:TQ937;O657 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8456(2010)03-0199-07

Determination of Dichloropropanols by Head-Space Solid Phase Micro-Extraction Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry in Soy Sauce

MIAO Hong, ZHANG Lei, ZHAO Yun-feng, WU Yong-ning

(National Institute of Nutrition and Food Safety, China CDC, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To establish a GC-MS method for the detection of 1, 3-dichloro-2-propanol (1, 3-DCP) and 2, 3-dichloro-1-propanol (2, 3-DCP) in soy sauce by using a head-space solid phase micro-extraction device. **Method** Extracting 1, 3-DCP and 2, 3-DCP from soy sauce in 50 $^{\circ}\text{C}$ water bath for 30 min with a CarboxenTM/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS, 75 μm) fiber. The fiber was then transferred to the injection port of GC-MS to allow the analyte absorbed and separated by DB - WAX capillary column (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) and detected by mass spectrometry. Using d_5 -1, 3-DCP as the internal standard for quantification. **Results** The linear range for 1, 3-DCP and 2, 3-DCP was 5-160 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the detection limits were 2 and 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The recoveries of standard addition at 5, 20 and 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were in the range of 82.3% -113.4%, and the relative standard deviations (RSD, $n=7$) were in the range of 2.5% -10.6%. Satisfactory results were obtained in the detection of 1, 3-DCP and 2, 3-DCP in soy sauce samples. **Conclusion** The method is simple, fast, accurate, sensitive, and suitable for the determination of 1, 3-DCP and 2, 3-DCP in soy sauce.

Key words: 1,3-Dichloro-2-Propanol;2,3-Dichloro-1-Propanol;Head-Space Solid Phase Micro-Extraction;Soy Sauce; Gas Chromatography - Mass Spectrometry

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)^[1]。氯丙醇污染首先是由 Velisek 等^[2]在酸水解植物蛋白(hydrolyzed vegetable protein, HVP)中发现,添加或违禁添加 HVP 的调味产品如酱油、鸡精等可能含有氯丙醇。双氯取代氯丙醇 1,3-DCP 及 2,3-DCP 常与 3-MCPD 同时存在。FAO/WHO 食品添加剂和污染物联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)会议确定 1,3-DCP 具有体外遗传毒性^[3]。英国食品、消费品和环境化学致突变委员会(Committee on

收稿日期:2010-03-15

基金项目:卫生公益性行业科研专项经费(200902009);卫生部卫生监督食品标准制修订项目(20070162)

作者简介:苗虹女 副研究员 研究方向为食品中化学污染物监测与暴露评估 E-mail:miaohong0827@163.com

通信作者:赵云峰 男 研究员

Mutagenicity of Chemicals in Food, Consumer Products, and Environment, COM) 和致癌委员会 (Committee on Carcinogenicity of Chemicals in Food, Consumer Products, and Environment, COC) 很谨慎地得出 1,3-DCP 是体内遗传毒性致癌物的结论^[4,5]。尽管目前还没有酱油中 1,3-DCP 的限量,但 COC 建议应尽量降低 1,3-DCP 的污染水平,因此要求双氯丙醇的检测方法灵敏度应尽可能低。

有关双氯丙醇的检测方法, van Bergen 等^[6] 采用硅藻土柱净化, 七氟丁酰基咪唑衍生后以气相色谱电子捕获检测器进行检测, 1,3-DCP 的检测限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。傅武胜等^[7] 和我国国家标准 GB/T 5009.191—2006 第一法^[8] 以稳定性同位素稀释法测定调味品中的 3-MCPD、1,3-DCP 及 2,3-DCP, 检测限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Crews 等^[9] 研制了酱油中 1,3-DCP 的顶空进样气相色谱-质谱测定法, 检测限为 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本文通过相关参数的优化, 建立了酱油中 1,3-DCP 和 2,3-DCP 测定的手动固相微萃取进样的气相色谱-质谱法, 酱油中 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的检测限分别为 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法简单、快速、准确、灵敏度高、无需使用有机溶剂, 适用于酱油样品中双氯丙醇的直接测定。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪 (CP3800 GC, Saturn 2000 MS, 美国瓦里安公司); 超纯水器 (美国密理博公司); 磁力搅拌器 (型号 PC-420, 美国 Corning 公司)。

1.2 材料

手动固相微萃取装置 (美国 Supelco 公司), 手动固相微萃取手柄及固相微萃取纤维 (美国 Supelco 公司), 具体型号分别为: CarboxenTM/聚二甲基硅氧烷 (CarboxenTM/Polydimethylsiloxane, CAR/PDMS, 75 μm)、聚丙烯酸酯 (Polyacrylate, PA, 85 μm)、聚乙二醇/二乙烯基苯 (Carbowax/Divinylbenzene, CW/DVB, 65 μm)、聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯 (Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene, PDMS/DVB, 65 μm)、聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS, 100 μm) 和二乙烯基苯/CarboxenTM/聚二甲基硅氧烷 (Divinylbenzene/CarboxenTM/Polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm) 的固相微萃取纤维。

1.3 标准品与试剂

除另有说明, 使用的试剂均为分析纯, 水为超纯水。

1,3-DCP 和 2,3-DCP 标准品 (纯度 $\geq 97.0\%$, 美国 Fluca 公司), d_5 -1,3-DCP 标准品 (纯度 $\geq 98\%$,

德国 Isotec 公司)。

双氯丙醇混和标准溶液: 用超纯水配制 1,3-DCP 和 2,3-DCP 标准储备液 (1 000 mg/L), 再用纯水配制成 100 mg/L 的中间液和浓度为 10 mg/L 及 1 mg/L 的混合标准使用液。

d_5 -1,3-DCP 标准储备液 (1 000 mg/L), 再用纯水配制成 100 mg/L 的中间液和浓度为 5 mg/L 的内标标准使用液。

1.4 实验方法

1.4.1 试样准备 称取酱油 8 g (精确至 0.001 g) 置于 15 ml 的顶空瓶中 (对于实际样品可根据样品基质及含量水平的不同, 从 1 到 8 g 改变酱油的取样量, 加饱和 NaCl 溶液至 8 g), 加入浓度为 5 mg/L 的 d_5 -1,3-DCP 内标标准使用液 64 μl , 加入 2 g NaCl 固体, 振摇混匀, 加入磁子, 拧紧瓶盖。

1.4.2 加热萃取 将手动固相微萃取装置的磁力搅拌强度设置为最大, 调节加热旋钮使水浴温度维持在 50 $^{\circ}\text{C}$, 将处理好的样品置于水浴中, 将手动固相微萃取针插入顶空瓶并推出固相微萃取针头开始萃取, 萃取 30 min 后取出, 立即转移至气相色谱的进样口, 解析 5 min 进样分析。

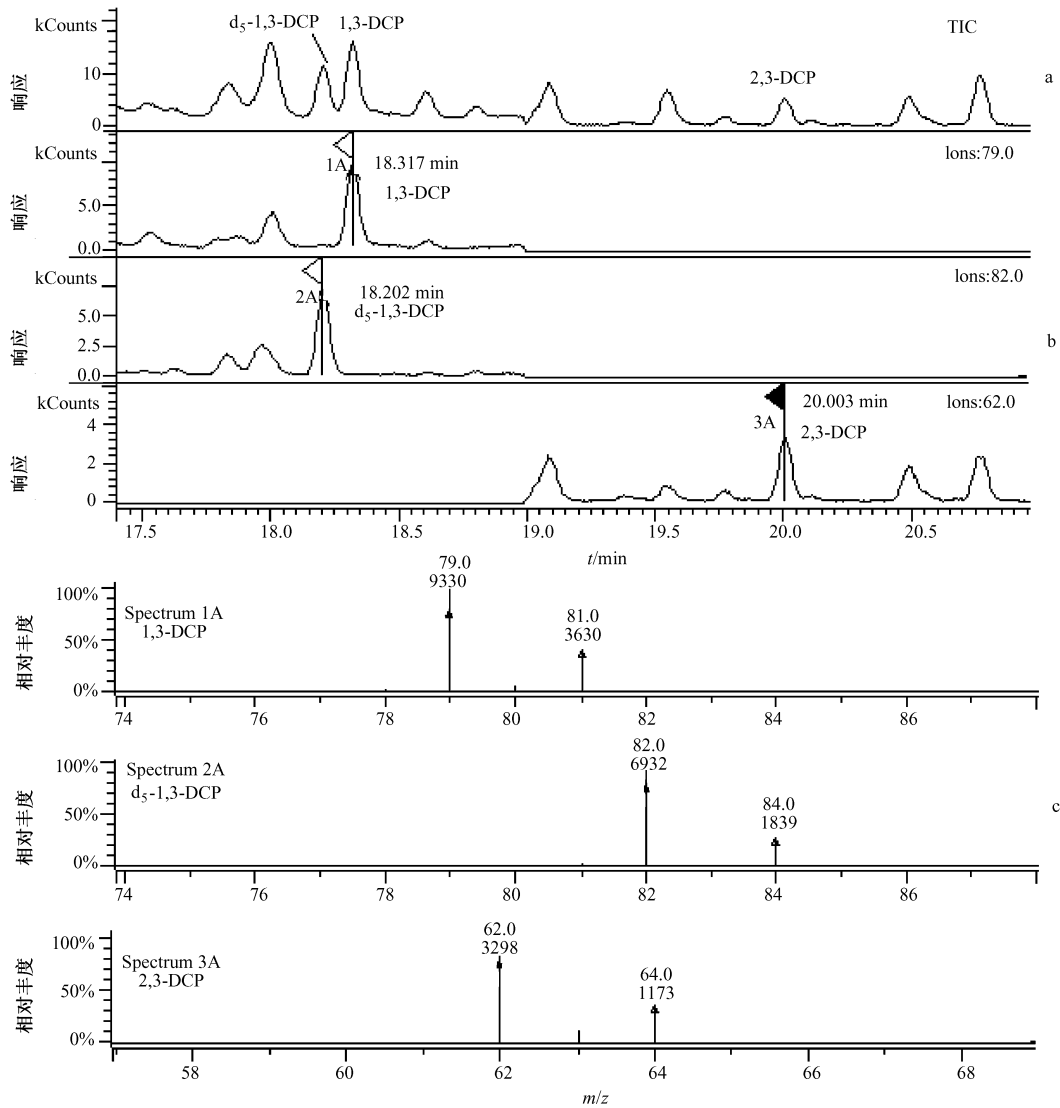
1.4.3 气相色谱条件 色谱柱: DB-WAX 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm); 进样口温度: 240 $^{\circ}\text{C}$; 程序升温条件: 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 170 $^{\circ}\text{C}$, 再以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 235 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 5 min; 载气: 氦气, 恒压模式, 8 psi; 进样 1 μl , 不分流进样。

1.4.4 质谱条件 全扫描质谱条件 离子化方式: EI, 70 eV; 电子倍增器补偿电压: 100 V; 灯丝电流: 10 μA ; 最大存储离子数: 65 000; 最大离子化时间: 65 000 μs ; 预扫描时间: 100 μs ; 离子阱温度: 220 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 歧盒温度: 45 $^{\circ}\text{C}$; 全扫描质量数范围: m/z 50 ~ 150。

选择离子存储 (SIS) 扫描质谱条件 (定量分析) 电子倍增器补偿电压: 150 V; 灯丝电流: 75 μA ; 其余参数同全扫描质谱条件。扫描方式采用选择离子存储 (SIS) 采集, 双氯丙醇及其内标的定性和定量离子见表 1。空白酱油基质匹配的标准溶液 (50 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的总离子流图 (TIC)、定量离子提取色谱图及质谱图见图 1。

表 1 双氯丙醇及其内标的定性和定量离子

化合物	保留时间 (min)	定性离子 (m/z)	定量离子 (m/z)
d_5 -1,3-DCP	18.202	82, 84	82
1,3-DCP	18.317	79, 81	79
2,3-DCP	20.003	62, 64	62



注:a 为空白酱油基质匹配的标准溶液(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的总离子流图;b 为定量离子提取色谱图;c 为质谱图。

图1 空白酱油基质匹配的标准溶液(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的总离子流图(TIC)、定量离子提取色谱图及质谱图

1.5 测定

将已经吸附好样品的萃取针插入气质联用仪进样口进行样品解析进样,采用 SIS 模式进行样品采集,5 min 后取出固相微萃取纤维。

1.6 结果计算

以系列标准溶液中 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$)与对应的 1,3-DCP 及 2,3-DCP 和内标 d_5 -1,3-DCP 的峰面积比值绘制校正曲线,按内标法计算试样中 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的含量。平行测定的相对偏差不超过算术平均值的 20%。

2 结果

2.1 线性范围及方法检测限

称取空白酱油 8 g(精确至 0.001 g)置于 15 ml 的顶空瓶中,加入 5 mg/L 的 d_5 -1,3-DCP 标准使用液 64 μl ,分别加入一定量的浓度为 10 或 1 mg/L 的 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的混合标准使用液,使顶空瓶

中 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的浓度成为 5、10、20、40、80、160 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的基质匹配系列标准溶液。按材料与方法中的 1.4 项下操作。以系列标准溶液中 1,3-DCP 及 2,3-DCP 和 d_5 -1,3-DCP 内标的峰面积比值(y)与 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$, x)绘制校正曲线,其线性回归方程、线性范围及相关系数见表 2。1,3-DCP 和 2,3-DCP 的响应与其浓度均呈良好的线性相关。

按信噪比(S/N)为 3 时的样品中 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的含量作为方法的检测限,1,3-DCP 和 2,3-DCP 的检测限分别为 2 和 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表 2 1,3-DCP 和 2,3-DCP 的线性方程及检测限

化合物	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	线性方程	相关系数
1,3-DCP	5 ~ 160	$y = 0.0479x - 0.0385$	0.9985
2,3-DCP	5 ~ 160	$y = 0.023x - 0.0759$	0.9993

2.2 加标回收实验

选取空白酱油,按5、20和50 μg/kg 3个水平进行加标回收实验,回收率结果列于表3中。3个加

标水平的回收率在82.3%~113.4%之间,相对标准偏差(RSD, n=7)在2.5%~10.6%之间,表明方法的精密度和准确度良好。

表3 回收率实验结果

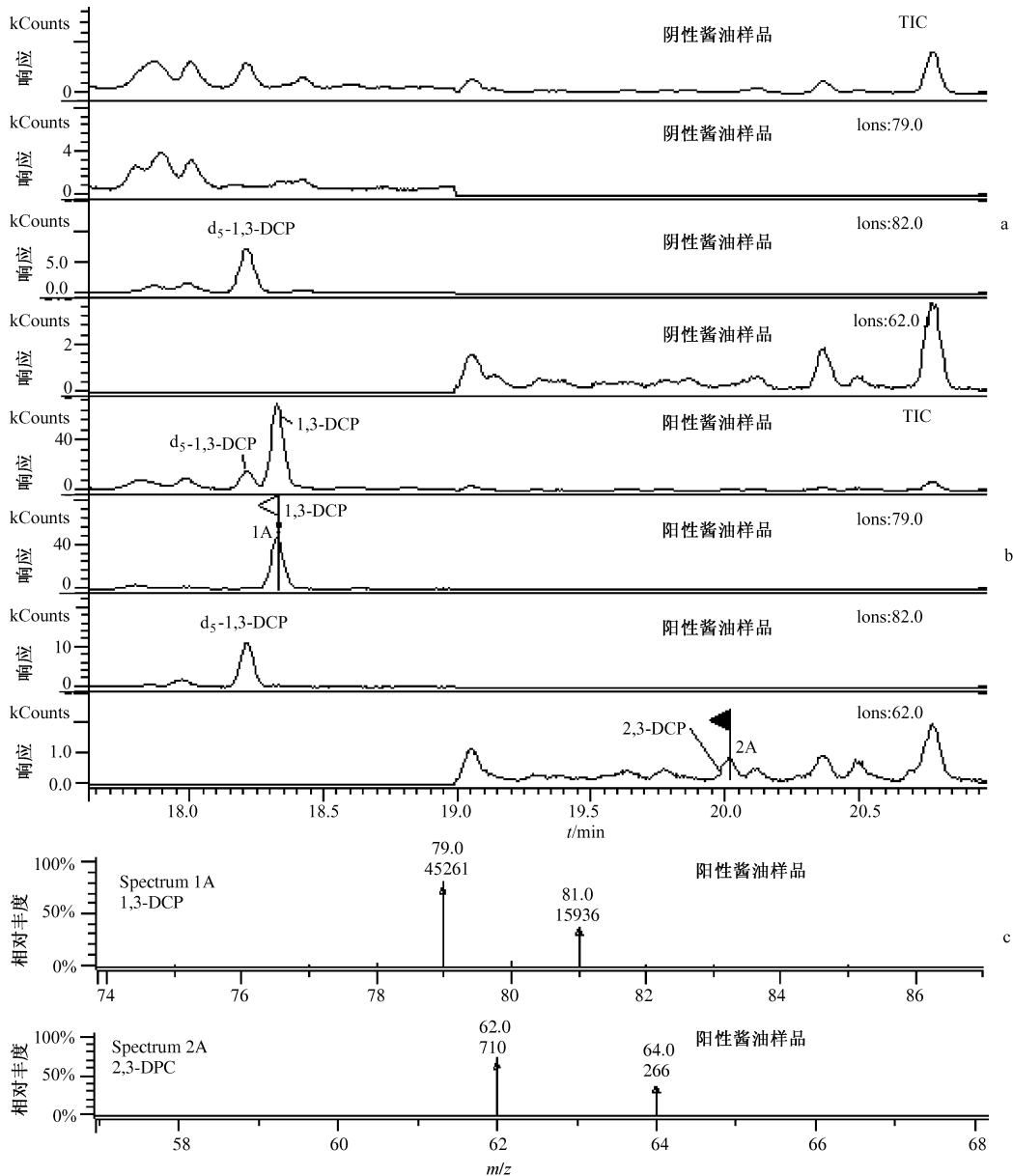
化合物	添加浓度 (μg/kg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (RSD,%)
1,3-DCP	5	88.0, 109.0, 85.3, 104.6, 102.2, 113.4, 94.6	99.6	10.6
	20	91.6, 87.5, 93.5, 97.3, 100.2, 95.1, 92.2	93.9	4.4
	50	86.9, 85.6, 89.6, 82.9, 89.6, 90.4, 87.7	87.5	3.0
2,3-DCP	5	91.7, 93.4, 110.7, 100.3, 110.2, 103.0, 94.4	100.5	7.8
	20	86.7, 82.3, 89.0, 89.6, 88.5, 87.3, 92.8	88.0	3.7
	50	87.2, 86.1, 86.0, 91.7, 89.4, 89.8, 90.0	88.6	2.5

2.3 样品测定

采用建立的方法测定污染物监测网的酱油样品,大部分样品中双氯丙醇及氘带同位素内标均能达到基线分离,无干扰峰,仅个别样品中的1,3-DCP及d₅-1,3-DCP有干扰峰,可以采用以峰高比而不是

峰面积比进行定量,对于d₅-1,3-DCP有干扰峰的样品可直接采用外标法进行定量,采用上述方法均解决了干扰带来的问题。

阴性酱油样品及阳性酱油样品的色谱图及阳性样品的质谱图见图2。该阳性酱油样品中1,3-



注:a为阴性酱油样品;b为阳性酱油样品的色谱图;c为阳性酱油样品的质谱图

图2 阴性酱油样品及阳性酱油样品的色谱图及阳性样品的质谱图

DCP 的含量为 125.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 2,3-DCP 的含量为 5.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 讨论

3.1 气相色谱条件的优化

在实际样品测定中发现,当柱温程序为50 $^{\circ}\text{C}$ 保持1min,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至170 $^{\circ}\text{C}$,再以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至235 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min时,在1,3-DCP 色谱峰后有一干扰峰,经优化后,将柱温程序中升温速率由10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 修改为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,其余不变,1,3-DCP 的色谱峰与干扰峰能达到基线分离。因此采用修改后的升温程序(即1.4.3项下的描述)进行试验。

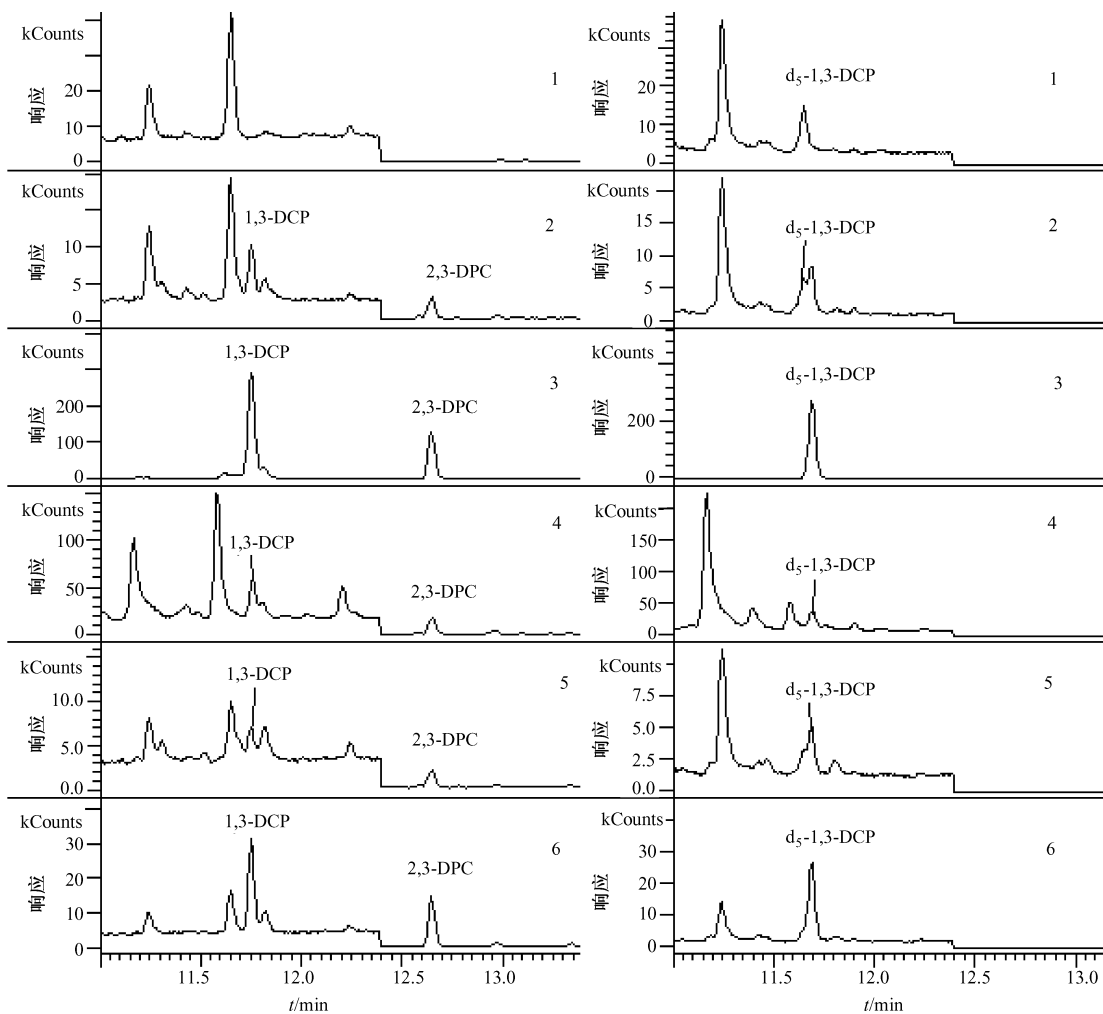
3.2 质谱定性参数

采用SIS扫描的质谱数据采集,1,3-DCP 的监测离子为79和81 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$,2,3-DCP 的监测离子为62和64 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OHCl}]^+$,监测离子的丰度比

为3:1($^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$),以保留时间及监测离子的丰度比作为定性依据。

3.3 固相微萃取纤维的选择

以CAR/PDMS(75 μm)、PA(85 μm)、CW/DVB(65 μm)、PDMS/DVB(65 μm)、PDMS(100 μm)和DVB/CAR/PDMS(50/30 μm)的固相微萃取纤维分别考察添加1,3-DCP、2,3-DCP和 d_5 -1,3-DCP的空白酱油(添加水平为20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。萃取条件为:在70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中萃取45 min,电磁搅拌速度设置为最大(第10档),在气质联用仪进样口解析5 min,采用优化前的色谱条件进行检测,结果见图3所示,除涂层膜厚为75 μm 的CAR/PDMS固相微萃取纤维有良好响应,没有干扰外,其他萃取纤维均不理想,因此选择CAR/PDMS(75 μm)的萃取纤维作为试验材料。为提高方法的灵敏度及检测的稳定性,采用 d_5 -1,3-DCP为内标的内标法定量校正。



注:1. PDMS (100 μm);2. DVB/CAR/PDMS (50/30 μm);3. CAR/PDMS (75 μm);
4. CW/DVB (65 μm);5. PDMS/DVB (65 μm);6. PA (85 μm)。

图3 不同固相微萃取纤维的影响

3.4 萃取温度和萃取时间的选择

称取空白酱油 8 g, 添加各目标化合物 40 μg/kg, 选用 CAR/PDMS (75 μm) 的固相微萃取纤维分别于 40、50、60、70、80 和 90 °C 的水浴中萃取 40 min 后测定。结果见图 4。萃取温度为 50 °C 时, 各目标化合物响应最高。固选取的萃取温度为 50 °C。

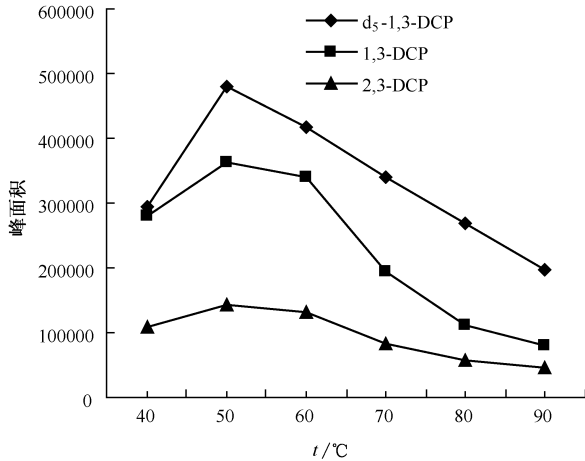


图 4 萃取温度的影响

上述加标的样品于 50 °C 水浴中选用 CAR/PDMS (75 μm) 分别萃取 15、30、40、50 和 60 min 后测定。结果见图 5 所示, 对萃取 30、40 和 50 min, 1, 3-DCP 和 2, 3-DCP 峰面积响应无明显差异, 但萃取 30 min 时的信噪比最大, 固选取萃取时间为 30 min。

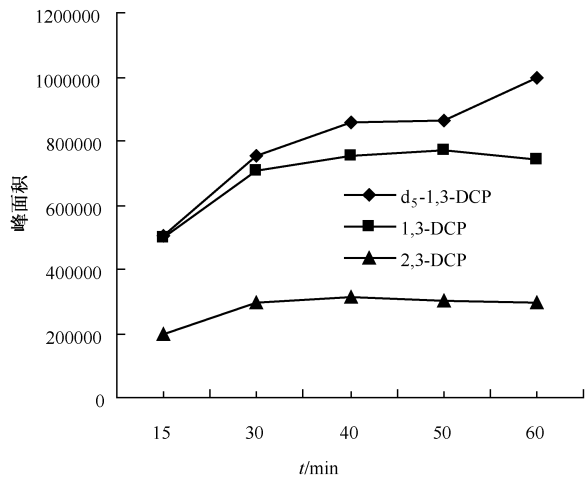


图 5 萃取时间的影响

3.5 萃取次数的影响

上述添加目标化合物的空白酱油在 50 °C 水浴中萃取 30 min 后测定, 并与相同样品按相同方式连续萃取 6 次的结果比较, 见图 6, 双氯丙醇及气代同位素内标的峰面积并没有随着萃取次数的增加而逐次降低, 而是比较稳定。

3.6 解析时间的选择

为达到解吸完全, 且降低萃取纤维对下一次萃取的干扰, 设定的解吸时间为 5 min。在试验中发现

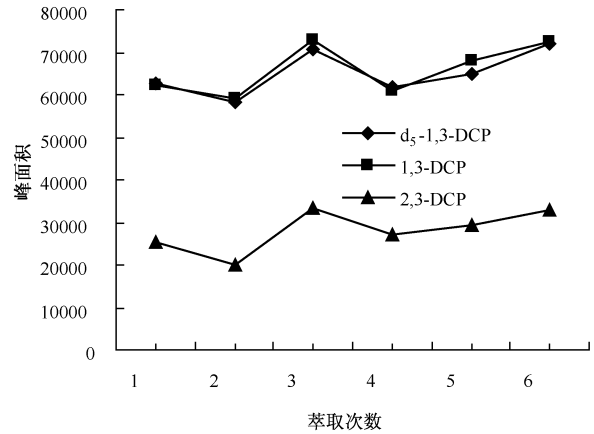


图 6 萃取次数的影响

固相微萃取针富集后应尽快进行解析, 以免被富集的待测物在空气中挥发损失, 影响测定结果的准确性。

3.7 酱油样品基质的影响

分别称取 1、2、4 及 8 g 空白酱油于顶空瓶中, 再分别加入饱和氯化钠溶液至 8 g, 添加 40 μg/kg 双氯丙醇及内标, 在 50 °C 水浴中萃取 30 min 后测定。结果见图 7, 随着样品取样量的增加, 在响应增加的同时, 基质造成的干扰增加。因此在实际样品的测定中应根据样品的具体情况选用适合的空白酱油进行基质匹配的标准系列进行定量测定。

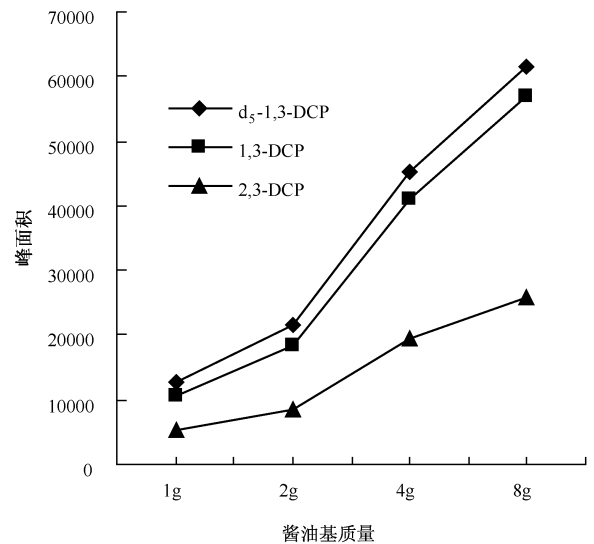


图 7 酱油样品基质的影响

3.8 加入无机盐的影响

根据文献报道^[6], 在溶液中加入无机盐增大溶液的不饱和度可提高萃取效率。称取空白酱油 8 g, 添加各目标化合物 40 μg/kg, 平行 4 份, 其中 3 份分别加入 1 g NaCl、2 g NaCl、2 g Na₂SO₄, 在 50 °C 水浴中萃取 30 min 测定。结果见图 8, 加入无机盐可提高目标化合物的响应, 其中加入 2 g NaCl 的效果较好。因此实验中选择加入 2 g NaCl。

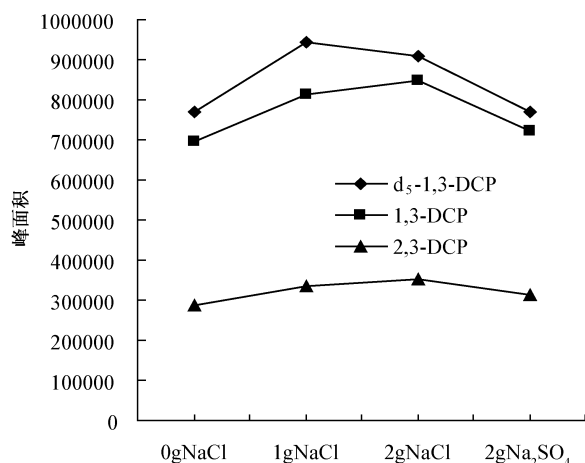


图8 加入无机盐的影响

3.9 电磁搅拌速度的选择

将电磁加热搅拌装置的搅拌速度设置为0、2、5、8和10共5个档,在50℃水浴中分别对加标的空白酱油萃取30 min后测定。结果见图9所示,随搅拌速度的增加,目标化合物的峰面积增加。因此实验中将搅拌速度设置为10档。

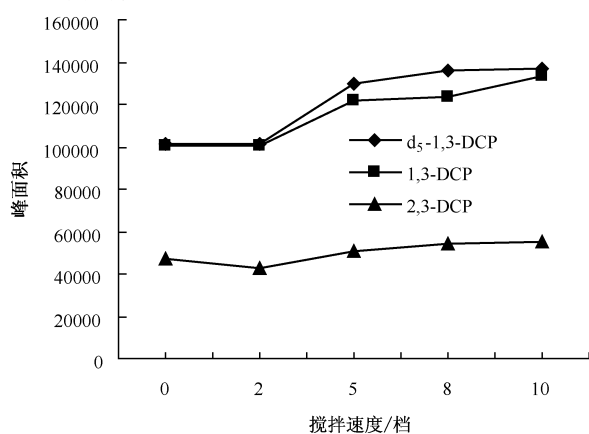


图9 电磁搅拌速度的影响

4 结论

本文通过方法参数的优化及验证性试验,建立了酱油中1,3-DCP和2,3-DCP手动固相微萃取的同位素稀释气相色谱-质谱分析方法,测定酱油中1,3-DCP和2,3-DCP的检测限分别为2和0.5 μg/kg。与GB/T 5009—2006^[7]及傅武胜等^[6,7]方法相比,本方法简便、快速、不需要复杂的前处理步骤,

无需使用有机溶剂,而且具有更低的检测限。与 Crews 等^[9]的方法相比,本方法采用固相微萃取技术既测定了具有遗传毒性的1,3-DCP,还测定了3-MCPD可能的伴生化化合物2,3-DCP,使得两个双氯丙醇得以同时检出,为酱油等调味品中氯丙醇安全性评价提供了可靠的监测手段。

固相微萃取为新颖的样品前处理与富集技术,是非溶剂化操作的环境友好方法。本方法简便快速,灵敏度高,适合于酱油样品中双氯丙醇的准确测定。

参考文献

- [1] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 271-277.
- [2] VELISEK J, DAVIDEK J, HAJŠLOVA J, et al. Chlorohydrins in protein hydrolysates [J]. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung, 1978, 167: 241-244.
- [3] Food and Agriculture Organization (FAO)/World Health Organization (WHO) Joint Expert Committee on Food Additives (JECFA) 57th Meeting[Z], Rome, Italy, June 5-14, 2001[R].
- [4] Committee on Mutagenicity of Chemicals in Food, Consumer Products, and Environment, Mutagenicity of 1,3-Dichloropropan-2-ol (1,3-DCP) and 2,3-Dichloropropan-ol (2,3-DCP), Statement-COM/01/S1-January[Z], London, UK, 2001[R].
- [5] Committee on Cofreingenicity of Chemicals in Food, Consumer Products, and Environment, Mutagenicity of 1,3-Dichloropropan-2-ol (1,3-DCP) and 2,3-Dichloropropan-ol (2,3-DCP), Statement-COC/01/S1-January[Z], London, UK, 2001[R].
- [6] van BERGEN C A, COLLIER P D, CROMIE D D O, et al. Determination of chloropropanols in protein hydrolysate [J]. J Chromatogr, 1992, 589: 109-119.
- [7] 傅武胜, 吴永宁, 赵云峰, 等. 稳定性同位素稀释技术结合GC-MS方法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: 289-294.
- [8] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所. GB/T 5009—2006 食品中3-氯-1,2-丙二醇含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [9] LEBRUN C, BRERTON PA. Determination of 1,3-Dichloropropanol in soy sauces automated headspace gas chromatography - mass spectrometry [J]. Food Add Contam, 2002, 19(4): 343-349.
- [10] ARTHUR C L, PAWLISZYN J. Solid phase micro-extraction with thermal desorption using fused silica optical fibers[J]. Anal Chem, 1990, 62: 2145-2148.