

- [4] Hamlet C G, Ascunacion L, Velišek J, et al. Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1,2-diol (3-CPD) in foods: what we know and what we assume [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3):279-303.
- [5] Zelinkova Z, Doleqal M, Velisek J. Occurrence of 3-chloro-propane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods [J]. *European Food Research and Technology*, 2009, 228(4):571-578.
- [6] Weisshaar R. Fatty acid esters of 3-MCPD: overview of occurrence and exposure estimates [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2011, 113(3):304-308.
- [7] WeiBhaar R, Perz R. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2010, 112(2):158-165.
- [8] Weisshaar R. Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils by GC-MS after ester cleavage with sodium methoxide [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2008, 110(2):183-186.
- [9] Karasek L, Wenzl T, Ulberth F. Determination of 3-MCPD esters in edible oil-methods of analysis and comparability of results [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2011, 113(12):1433-1442.
- [10] 王力清, 陈洪涛, 廖继承, 等. 同位素稀释 GC-MS/MS 方法测定油脂中 3-MCPD 脂肪酸酯和缩水甘油脂肪酸酯的总量 [J]. *农业机械*, 2011, 53(8):61-63.
- [11] Razak R A A, Kuntoma A, Siew W L, et al. Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils [J]. *Food Control*, 2012, 25(2):355-360.
- [12] LIU Q, HAN F, XIE K, et al. Simultaneous determination of total fatty acid esters of chloropropanols in edible oils by gas chromatography-mass spectrometry with solid-supported liquid-liquid extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1314(9):208-215.
- [13] 傅武胜, 吴少明, 华娟, 等. 油脂类食品中脂肪酸单氯丙醇单酯和双酯的分离测定 [J]. *分析化学*, 2014, 42(4):469-474.
- [14] Haines T D, Adlaf K J, Rabert M, et al. Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2011, 88(1):1-14.
- [15] Moravcova E, Vaclavik L, Lacina O, et al. Novel approaches to analysis of 3-chloropropane-1,2-diol esters in vegetable oils [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(9):2871-2883.
- [16] Yamazaki K, Ogiso M, Isagawa S. A new, direct analytical method using LC-MS/MS for fatty acid esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD esters) in edible oils [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, 30(1):52-68.
- [17] Dubois M, Tarres A, Uchikata T, et al. Comparison of indirect and direct quantification of esters of monochloropropanediol in vegetable oil [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1236(3):189-201.
- [18] LI H L, CHEN D W, MIAO H, et al. Direct determination of fatty acid esters of 3-chloro-1,2-propanediol in edible vegetable oils by isotope dilution-ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1410(7):99-109.

## 实验技术与方法

# 气相色谱-质谱法测定食用植物油中氯丙醇酯的含量方法验证研究

龚蕊<sup>1</sup>, 苗虹<sup>2</sup>, 金绍明<sup>3</sup>, 江小明<sup>1</sup>, 侯靖<sup>1</sup>, 杨永<sup>1</sup>, 卢跃鹏<sup>1</sup>

(1. 武汉食品化妆品检验所, 湖北 武汉 430012; 2. 国家食品安全风险评估中心 卫生部食品安全风险评估重点实验室, 北京 100021; 3. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

**摘要:**目的 建立一种同时测定食用植物油中 3-氯-1,2-丙二醇脂肪酸酯(3-MCPD 酯)、2-氯-1,3-丙二醇脂肪酸酯(2-MCPD 酯)、1,3-二氯-2-丙醇脂肪酸酯(1,3-DCP 酯)和 2,3-二氯-1-丙醇脂肪酸酯(2,3-DCP 酯)含量的气相色谱-质谱(GC-MS)方法。方法 植物油样品经叔丁基甲基醚-乙酸乙酯溶液(8:2, V/V)溶解,在甲醇钠-甲醇溶液中发生酯键断裂反应,用冰乙酸中和正己烷去脂,经硅藻土小柱净化,七氟丁酰基咪唑(HFBI)衍生,以 GC-MS 法测定,采用同位素内标进行定量。结果 经 5 家检验机构验证,4 种氯丙醇酯(以对应的氯丙醇计)在 0.02~0.4 mg/L 范围内线性良好,相关系数  $r^2$  均大于 0.999,在 0.2~2.0 mg/kg 水平的加标回收率在 78.5%~109.8% 之间, RSD 为 2.2%~18.8%,检出限均为 0.1 mg/kg。结论 2014 年英国 FAPAS 分析实验室能力验证和 5 家机构协同验证的结果证实,该方法线性良好,准确度、精密度高,检测成本较低,适用于食用植物油中氯丙醇酯的检测。

**关键词:**氯丙醇酯; 气相色谱-质谱法; 食用植物油; 测定; 方法; 验证

中图分类号:R155.5; TQ645.1; O623.42<sup>+</sup>6.2 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)03-0333-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.03.012

## Development and validation of a method for the determination of total fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry

GONG Rui, MIAO Hong, JIN Shao-ming, JIANG Xiao-ming, HOU Jing, YANG Yong, LU Yue-peng  
(Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Hubei Wuhan 430012, China)

**Abstract: Objective** To establish a method for the simultaneous determination of total fatty acid esters of 4 chloropropanols including 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD esters), 2-monochloropropane-1,3-diol (2-MCPD esters), 1,3-dichloropropane-2-ol (1,3-DCP esters) and 2,3-dichloropropane-1-ol (2,3-DCP esters) in edible vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** The edible vegetable oil samples were dissolved in tert-butyl methyl ether/acetic ether, followed by ester cleavage reaction using sodium methylate/methanol as the reagent. The solution was neutralized with acetic acid and cleaned up with hexane, then purified by matrix solid-supported liquid-liquid extraction using diatomaceous earth as the sorbent. After being derivatized with heptafluoro butyrylimidazole (HFBI), the analytes were detected by GC-MS and quantified by the multi-isotopic internal standards. **Results** Validated by five inspection and research institutes, a good linear relationship between peak area and concentrations was obtained within the range of 0.02-0.4 mg/L with correlation coefficients ( $r^2$ ) above 0.999 for 4 kinds of chloropropanols esters (calculated as dissociated chloropropanols). Recoveries ranged from 78.5% to 109.8% at spiked levels ranging from 0.2 to 2 mg/kg, and the relative standard deviations (RSDs) were in the range of 2.2%-18.8%. The limits of detection were 0.1 mg/kg for all the chloropropanols esters. **Conclusion** The collaborative validate test results validated by five inspection and research institutes and proficiency test results of the official Food Analysis Performance Assessment Scheme (FAPAS) indicated that the method presented a good linear relationship, and is low-cost, accurate and sensitive, suitable for the determination of total fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oils.

**Key words:** Chloropropanols esters; gas chromatography-mass spectrometry; edible vegetable oils; determination; method; validation

氯丙醇酯是氯丙醇与脂肪酸的酯化产物,是油脂工业中存在的潜在风险因子之一。研究表明<sup>[1]</sup>,食品中的氯丙醇很少以游离态存在,多数是以酯的形式存在的。氯丙醇单、双酯的体外水解试验已证明,氯丙醇酯在加热、酸性、微生物或酶作用下会释放出游离态的氯丙醇<sup>[2-3]</sup>,而氯丙醇是公认食品污染物,其中3-氯-1,2-丙二醇脂肪酸酯(3-MCPD酯)具有遗传毒性、肾脏毒性、生殖毒性、免疫抑制作用和潜在的致癌性<sup>[4-7]</sup>,从而对人体健康构成较高风险。

国内外有关文献显示<sup>[8-9]</sup>在绝大部分食用植物油中均存在氯丙醇酯,其中尤以棕榈油、芝麻油、茶籽油、菜籽油等植物油中氯丙醇酯的污染问题较突出。斯图加特德国化学与兽医调查研究所(CVUA)在2007和2008年对126份油样中的3-MCPD酯含量进行了调查,结果表明,未精炼的天然植物油中没有或只有微量3-MCPD酯(含量低于0.1 mg/kg),而几乎所有精炼植物油中都含有3-MCPD酯,氢化油、棕榈油含量最高<sup>[10]</sup>。

因此,建立准确可靠的氯丙醇酯的检测方法对于食用植物油中氯丙醇酯污染的调查和防治至关重要。目前,氯丙醇酯的检测方法主要为采用液相色谱-飞行时间质谱联用(LC-TOF-MS)技术的直接测定法和采用气相色谱-质谱(GC-MS)技术的间接

测定法<sup>[11]</sup>。直接测定法因所用标准品难以购买而报道较少,间接测定法测定的是氯丙醇酯的水解产物氯丙醇的总量,可操作性强、灵敏度高、标准品易购买,因此使用得更为普遍。

为了进一步调查食用植物油中氯丙醇酯的污染状况,国家食品安全风险评估中心联合武汉食品化妆品检验所从定量离子、色谱条件和萃取溶剂的选择对检测方法<sup>[12]</sup>进行了优化,形成了测定食用植物油中氯丙醇酯的气相色谱-质谱方法,并由5家检验机构进行了验证。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

##### 1.1.1 样品来源

本次调查的87批次的食用植物油样品均从武汉市各大超市采集,包含大豆油、花生油、菜籽油、芝麻油、茶籽油、棕榈油、玉米油、米糠油、橄榄油共9个植物油品种。

##### 1.1.2 主要仪器与试剂

7890B-5977A气相色谱-质谱联用仪、色谱柱DB-5MS(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)、ChemElut™ 硅藻土固相萃取小柱(5 g)均购自美国Agilent, N-EVAP111氮气浓缩仪(美国Organomation Associates Inc),涡旋混匀器,台式冷冻离心机,超纯水机,1 ml

气密针,2 ml 螺口具盖样品瓶。

3-二硬脂酰-2-氯丙二醇(CAS:72468-92-9,纯度95%)、3-氯-1,2-丙二醇双棕榈酸酯(CAS:51930-97-3,纯度98%)、3-二硬脂酰-2-氯丙二醇- $d_5$ (CAS:1246818-85-8,纯度98%)、3-氯-1,2-丙二醇双棕榈酸酯- $d_5$ (CAS:1185057-55-9,纯度97%)、2-氯-1,3-丙二醇(CAS:497-04-1,纯度97%,2-MCPD)、2-氯-1,3-丙二醇- $d_5$ (纯度98%,2-MCPD- $d_5$ )均购自加拿大 TRC,3-氯-1,2-丙二醇- $d_5$ (CAS:342611-01-2,纯度98%,3-MCPD- $d_5$ ,加拿大 CDN),3-氯-1,2-丙二醇(CAS:96-24-2,纯度98%,3-MCPD)和1,3-二氯-2-丙醇(CAS:96-23-1,纯度97%,1,3-DCP)均购自美国 Fluka,2,3-二氯-1-丙醇(CAS:616-23-9,纯度98%,2,3-DCP)、1,3-二氯-2-丙醇- $d_5$ (CAS:1173020-20-6,纯度98%, $d_5$ -1,3-DCP)、2,3-二氯-1-丙醇- $d_5$ (纯度98%, $d_5$ -2,3-DCP)均购自美国 Aldrich(目前尚无二氯取代脂肪酸氯丙醇酯标准品出售,故以1,3-DCP、2,3-DCP和 $d_5$ -1,3-DCP和 $d_5$ -2,3-DCP替代其脂肪酸酯类物质)。甲醇钠-甲醇溶液(0.5 mol/L):用2.7 g 甲醇钠溶解于100 ml 甲醇溶液中,配制成浓度为0.5 mol/L的溶液,4℃保存。正己烷、甲醇、乙酸乙酯、叔丁基甲基醚均为色谱纯,七氟丁酰基咪唑(HFBI,美国 Thermo),冰乙酸为 ACS 级,氯化钠、十水硫酸钠均为优级纯,无水硫酸钠为分析纯,去离子水。

## 1.2 方法

### 1.2.1 标准溶液的配制

标准储备溶液:分别准确称取3-氯-1,2-丙二醇双棕榈酸酯、3-二硬脂酰-2-氯丙二醇、3-MCPD、2-MCPD、1,3-DCP、2,3-DCP、3-二硬脂酰-2-氯丙二醇- $d_5$ 、3-氯-1,2-丙二醇双棕榈酸酯- $d_5$ 、 $d_5$ -3-MCPD、 $d_5$ -2-MCPD、 $d_5$ -1,3-DCP和 $d_5$ -2,3-DCP标准品各10.0 mg(精确至0.01 mg)于10 ml的棕色容量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻线,配制成单标储备溶液(1 000 mg/L),密封置于-20℃避光保存。

标准中间溶液及使用液:分别准确移取1 ml单标储备溶液于10 ml的容量瓶中,用乙酸乙酯定容至刻线,配制成对应的单标中间溶液(100 mg/L)。用正己烷分别将单标中间溶液准确逐级稀释成浓度为1和10 mg/L的混合标准使用溶液(2-MCPD、3-MCPD、1,3-DCP和2,3-DCP)和10 mg/L的混合内标使用溶液( $d_5$ -3-MCPD、 $d_5$ -2-MCPD、 $d_5$ -1,3-DCP和 $d_5$ -2,3-DCP),供配制标准系列溶液。用相同的方法分别配制1和10 mg/L的混合标准使用溶液(2-MCPD酯、3-MCPD酯、1,3-DCP和2,3-DCP)和10 mg/L的混合内标使用溶液( $d_5$ -3-MCPD酯、

$d_5$ -2-MCPD酯、 $d_5$ -1,3-DCP和 $d_5$ -2,3-DCP),用于方法精密度和准确度的考察。以上溶液配好后,均密封置于-20℃避光保存。

标准系列溶液:分别吸取2-MCPD、3-MCPD、1,3-DCP和2,3-DCP混合标准使用溶液(1 mg/L)10、20、50、100、200  $\mu$ l和混合标准使用溶液(10 mg/L)50、100  $\mu$ l,加 $d_5$ -3-MCPD、 $d_5$ -2-MCPD、 $d_5$ -1,3-DCP和 $d_5$ -2,3-DCP混合内标使用溶液(10 mg/L)各20  $\mu$ l,用正己烷定容至1 ml。配置完之后立即按1.2.2步骤进行衍生。

### 1.2.2 样品前处理

水解:称取0.1 g(精确到0.01 g)样品于10 ml离心管中,加入浓度为10 mg/L的 $d_5$ -2-MCPD酯、 $d_5$ -3-MCPD酯、 $d_5$ -1,3-DCP和 $d_5$ -2,3-DCP混合内标使用溶液各20  $\mu$ l,涡旋混匀。用500  $\mu$ l叔丁基甲基醚-乙酸乙酯溶液(8:2,V/V)溶解油样后,加入1 ml 0.5 mol/L的甲醇钠-甲醇溶液,涡旋混匀,室温静置4 min,加入3 ml冰乙酸-100 g/L硫酸钠混合溶液(1:29,V/V)和3 ml正己烷,涡旋振荡萃取5 min。静置分层后弃去上层正己烷溶液,水相待净化。

净化:将水相提取液直接转移至5 g硅藻土小柱上,并静置10 min。加入15 ml乙酸乙酯,重力作用下流,用装有4 g无水硫酸钠的试管收集洗脱的乙酸乙酯,振摇使无水硫酸钠吸附流出液中的水分,放置10 min完全吸除水分后(观察无水硫酸钠的吸水效果,若全部结块,需再加入适量无水硫酸钠继续吸水)转移至12 ml的具塞密闭的玻璃样品瓶中,以氮气浓缩至近干(加热温度低于40℃),用1 ml正己烷复溶,涡旋混匀。

衍生:用气密针加入60  $\mu$ l七氟丁酰基咪唑,立即密塞。涡旋混合后,于70℃保温20 min。取出后,放至室温,加入2 ml饱和氯化钠溶液,旋涡混合30 s,静置使两相分离。用玻璃滴管移取上层正己烷于装有0.3 g无水硫酸钠的2 ml离心管中,振摇使无水硫酸钠充分吸收正己烷相中的水分后,将正己烷相转移至新的进样小瓶中待进行GC-MS测定。

### 1.2.3 仪器条件

色谱:色谱柱为DB-5MS(30 m  $\times$  0.25 mm,0.25  $\mu$ m),进样口温度250℃;载气为高纯氦气,纯度 $\geq$ 99.999%,流速1.0 ml/min;升温程序:初始温度40℃,保持1 min,以2℃/min升至90℃,再以40℃/min升至250℃,保持5 min;进样方式为脉冲不分流进样,进样量1  $\mu$ l。

质谱:电离方式为电子轰击源(EI),电离能量70 eV,电子倍增器电压1 600 V,溶剂延迟时间8 min,传输线温度280℃,离子源温度250℃;监测

方式:选择离子扫描(SIM);监测离子见表1。

表1 氯丙醇及其内标衍生物的定性和定量离子

Table 1 Quantitation and monitoring ions for the derivatives of chloropropanols and internal standards

化合物名称	保留时间 /min	定性离子 /( <i>m/z</i> )	定量离子 /( <i>m/z</i> )
1,3-DCP 衍生物	10.505	77, 75, 277	275
<i>d</i> <sub>5</sub> -1,3-DCP 衍生物	10.292	81, 278, 280	79
2,3-DCP 衍生物	11.229	77, 111, 253	75
<i>d</i> <sub>5</sub> -2,3-DCP 衍生物	11.033	81, 116, 257	79
3-MCPD 衍生物	14.217	289, 291, 275	253
<i>d</i> <sub>5</sub> -3-MCPD 衍生物	14.030	278, 294, 296	257
2-MCPD 衍生物	14.583	111, 277, 275	253
<i>d</i> <sub>5</sub> -2-MCPD 衍生物	14.404	116, 280, 278	257

## 2 结果与分析

### 2.1 定量和定性离子的选择

将1.2.1中的4种氯丙醇及其同位素的单标储备溶液(1 000 mg/L)分别用正己烷稀释至质量浓度为2 mg/L的单标使用溶液,取1 ml,按照1.2.2的步骤进行衍生,对衍生物进行全扫描。对3-MCPD、2-MCPD衍生物,*m/z* 253的灵敏度最高,*m/z* 289、*m/z* 275次之,故选择*m/z* 253作为3-MCPD、2-MCPD衍生物的定量离子;其同位素内标*d*<sub>5</sub>-3-MCPD和*d*<sub>5</sub>-2-MCPD衍生物均采用*m/z* 257;1,3-DCP衍生物采用*m/z* 275的灵敏度明显优于文献[11]的*m/z* 75定量,且在本体系中,在待测目标物处没有明显的干扰峰,因此选择*m/z* 275作为1,3-DCP衍生物的定量离子;对于其同位素内标物*d*<sub>5</sub>-1,3-DCP、2,3-DCP以及*d*<sub>5</sub>-2,3-DCP衍生物则分别采用*m/z* 79、*m/z* 75和*m/z* 79。表1列举了氯丙醇及其内标衍生物的定性和定量离子。

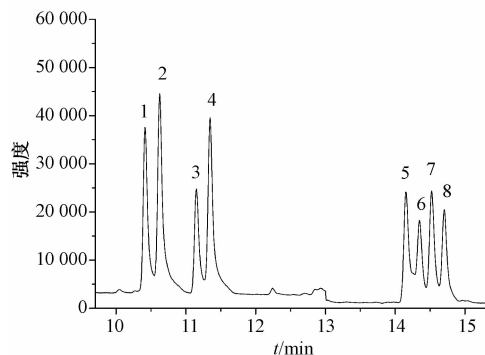
### 2.2 样品萃取溶剂的优化

试验中比较了200、100 g/L硫酸钠和200 g/L氯化钠3种萃取溶剂对氯丙醇酯的水解产物氯丙醇的提取效果,发现用氯化钠做萃取溶剂时,对氯丙醇的提取效率最高,但由于氯离子可能会与前体物质发生缩水甘油反应导致测定结果偏高<sup>[13]</sup>;用200 g/L硫酸钠做萃取溶剂时,会产生明显的盐析现象,影响后续的试验。因此最终采用冰乙酸和100 g/L硫酸钠的混合溶液(1:29, V/V)作为萃取溶剂,将氯丙醇酯碱水解产生的氯丙醇提取出来。

### 2.3 色谱条件的选择

氯丙醇经七氟丁酰基咪唑衍生后极性弱,试验中考察了两种常用非极性色谱柱DB-5MS、HP-5MS对4种氯丙醇及其内标衍生物的分离效果,通过对比谱图发现DB-5MS的分离效果更好,在1.2.3的色谱条件下4种氯丙醇及其内标衍生物均能达到基

线分离,且峰形尖锐,对称性好,故选择DB-5MS柱作为色谱柱。其总离子流色谱图(TIC)见图1。



注:1为*d*<sub>5</sub>-1,3-DCP衍生物;2为1,3-DCP衍生物;3为*d*<sub>5</sub>-2,3-DCP衍生物;4为2,3-DCP衍生物;5为*d*<sub>5</sub>-3-MCPD衍生物;

6为3-MCPD衍生物;7为*d*<sub>5</sub>-2-MCPD衍生物;8为2-MCPD衍生物

图1 4种氯丙醇及其内标衍生物的TIC总离子流色谱图  
Figure 1 Total ion chromatogram (TIC) of the derivatives of chloropropanols and internal standards

### 2.4 线性范围及检出限

将4种氯丙醇及其内标标准系列溶液进行直接衍生,氯丙醇酯含量分别以对应的氯丙醇计算。以4种氯丙醇与各自内标峰面积比值*y*和各自的浓度*x*(mg/L)计算线性回归方程,线性范围及相关系数见表2。结果显示在0.01~1.0 mg/L范围内线性关系良好( $r^2 > 0.999$ )。以空白样品基质(特级初榨橄榄油)加标0.4 mg/kg水平的添加回收的响应为基础,以信噪比*S/N* = 3计算方法的检出限(LOD),结果见表2。

表2 线性范围及检出限结果

Table 2 Regression equation and detection limits

化合物	线性范围 /(mg/L)	线性方程	相关系数 <i>r</i> <sup>2</sup>	LOD /(mg/kg)
3-MCPD	0.01~1.0	$y = 3.705x - 0.1969$	0.999 4	0.1
2-MCPD	0.01~1.0	$y = 2.499x - 0.0802$	0.999 7	0.1
1,3-DCP	0.01~1.0	$y = 2.021x - 0.1005$	0.999 7	0.1
2,3-DCP	0.01~1.0	$y = 2.789x - 0.0287$	0.999 4	0.1

### 2.5 方法的精密度和准确度

以空白特级初榨橄榄油为基质,在样品水解前分别加入0.2和1 ml 1 mg/L的3-硬脂酰-2-氯丙二醇、3-氯-1,2-丙二醇双棕榈酸酯、1,3-DCP和2,3-DCP混合标准使用溶液(其中1,3-DCP酯和2,3-DCP酯标准品因无法购买,故以1,3-DCP和2,3-DCP进行加标回收考察),在0.4和2.0 mg/kg两个不同的浓度水平进行加标回收率试验,平行制备6份样品,以基质加标的回收率表示方法的准确度,以加标回收率的相对标准偏差(*RSD*)表示方法的精密密度,结果见表3。从加标回收试验结果可以看出,氯丙醇酯的各水平空白加标的回收率在94.0%~

109.0%之间,回收率的相对标准偏差在2.2%~6.2%之间,说明方法的精密度和准确度良好。

表3 精密度及回收率试验结果( $n=6$ )

Table 3 Results of relative standard deviations and recoveries

化合物	空白加标水平 /(mg/kg)	测定值 /(mg/kg)	回收率 /%	RSD /%
3-MCPD 酯	0.4	0.377	94.2	5.8
	2.0	1.879	94.0	6.2
2-MCPD 酯	0.4	0.431	107.7	2.3
	2.0	1.955	97.7	2.5
1,3-DCP	0.4	0.436	109.0	2.6
	2.0	2.121	106.0	2.2
2,3-DCP	0.4	0.406	101.5	3.3
	2.0	1.983	99.1	5.6

## 2.6 方法验证

5家参与机构对该方法进行了验证,结果见表4。结果表明经验证4种氯丙醇酯在0.02~0.4 mg/L范围内线性良好,检出限均能达到0.1 mg/kg,在空白基质中的加标回收试验结果良好,在0.2~2.0 mg/kg水平的加标回收率在78.5%~109.8%之间,回收率的相对标准偏差在2.2%~18.8%之间,证明该方法的准确性和精密度良好。

同时,由国家食品安全风险评估中心向5家参与机构统一发放了测试样品(棕榈油),其中3-MCPD的参考值为4.68 mg/kg。5家机构对该测试

表4 5家检验机构方法验证结果

Table 4 Results of verification by five inspection and research institutes

机构 编号	目标物	线性范围 /(mg/L)	检出限 /(mg/kg)	加标水平 /(mg/kg)	平均回收率 /%	RSD /%
1	3-MCPD 酯	0.01~1.0	0.1	0.4、2.0	94.0~94.2	5.8~6.2
	2-MCPD 酯	0.01~1.0	0.1	0.4、2.0	97.7~107.7	2.3~2.5
	1,3-DCP 酯	0.01~1.0	0.1	0.4、2.0	106.0~109.0	2.2~2.6
	2,3-DCP 酯	0.01~1.0	0.1	0.4、2.0	99.1~101.5	3.3~5.6
2	3-MCPD 酯	0.01~0.4	0.1	0.4、2.0	92.7~100.6	7.8~13.6
	2-MCPD 酯	0.01~0.4	0.1	0.4、2.0	85.0~91.8	8.2~16.4
	1,3-DCP 酯	0.01~0.4	0.1	0.4、2.0	78.5~87.5	9.4~18.8
	2,3-DCP 酯	0.01~0.4	0.1	0.4、2.0	99.0~109.8	6.2~11.2
3	3-MCPD 酯	0.02~0.5	0.1	0.2、0.4	94.8~95.4	4.9~5.6
	2-MCPD 酯	0.02~0.5	0.1	0.2、0.4	87.3~88.4	6.3~7.8
	1,3-DCP 酯	0.02~0.5	0.1	0.2、0.4	91.7~96.0	11.9~12.5
	2,3-DCP 酯	0.02~0.5	0.1	0.2、0.4	86.0~86.7	8.8~9.4
4	3-MCPD 酯	0.005~0.5	0.1	0.4、1.0	97.2~98.5	4.3~6.5
	2-MCPD 酯	0.005~0.5	0.1	0.4、1.0	102~105	3.9~5.2
	1,3-DCP 酯	0.005~0.5	0.1	0.4、1.0	98.5~99.3	3.4~6.9
	2,3-DCP 酯	0.005~0.5	0.1	0.4、1.0	103~106	4.4~7.1
5	3-MCPD 酯	0.005~0.4	0.1	0.2、0.5、1.0	94.7~102.8	8.2~12.5
	2-MCPD 酯	0.005~0.4	0.1	0.2、0.5、1.0	84.0~102.3	9.3~13.9
	1,3-DCP 酯	0.005~0.4	0.1	0.2、0.5、1.0	94.1~105.1	7.7~15.2
	2,3-DCP 酯	0.005~0.4	0.1	0.2、0.5、1.0	88.9~95.0	9.3~14.3

样品中的3-MCPD酯含量进行了测定(平行测定5次),测定平均值、相对误差和相对标准偏差结果见表5。结果显示5家机构的测定结果与参考值的相对误差均小于20%,证明该法在不同实验室间的再现性良好。

表5 5家检验机构测试样品的测定结果( $n=5$ )

Table 5 Determination results of 3-MCPD in the test sample by five inspection and research institutes

机构 编号	参考值 /(mg/kg)	测定平均值 /(mg/kg)	RSD /%	相对误差 /%
1	4.68	5.41	2.7	15.6
2	4.68	5.00	9.3	6.8
3	4.68	4.59	4.3	1.9
4	4.68	5.31	1.5	13.5
5	4.68	4.92	6.3	5.1

## 2.7 英国 FAPAS 分析实验室能力验证考核样品测定

2014年,国家食品安全风险评估中心、武汉食品化妆品检验所利用该法测定了英国 FAPAS 能力验证样品植物油中的3-MCPD酯含量。此次能力验证全球共有40个实验室参加,3-MCPD酯含量的全球统计值为0.579 mg/kg<sup>[14]</sup>。国家食品安全风险评估中心、武汉食品化妆品检验所采用该法测得3-MCPD酯的值分别为0.705和0.723 mg/kg(以3-MCPD计), $|Z| < 2$ ,验证了本方法的可靠性。

## 2.8 实际样品检测

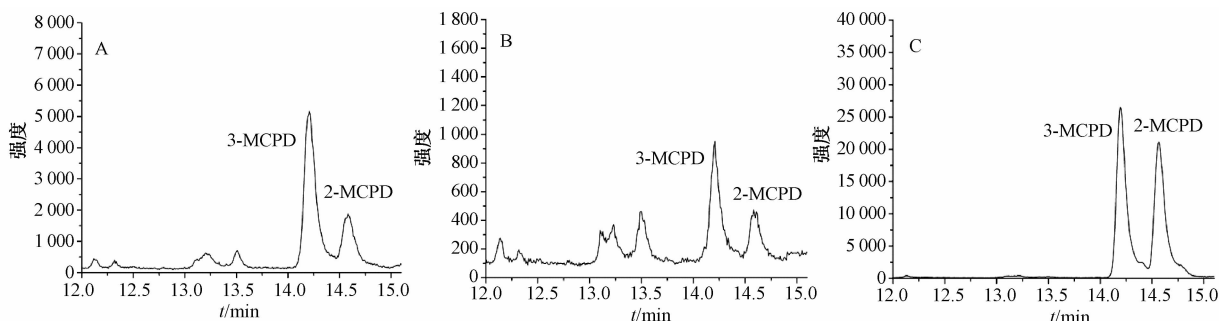
利用本方法调查了9个常见品种的87份市售食用植物油样品中4种氯丙醇酯的含量,结果见表6和图2。3-MCPD酯含量在0.104~6.75 mg/kg之间,2-MCPD酯含量在0.106~2.34 mg/kg之间,

1,3-DCP 酯和 2,3-DCP 酯均未检出 ( $<0.1 \text{ mg/kg}$ )。

表 6 常见食用油中 3-MCPD 酯和 2-MCPD 酯的含量

Table 6 Content of 3-MCPD and 2-MCPD in edible

种类	数量/份	vegetable oils			
		3-MCPD 酯		2-MCPD 酯	
		平均值 /(mg/kg)	范围 /(mg/kg)	平均值 /(mg/kg)	范围 /(mg/kg)
大豆油	12	0.838	0.185~4.01	0.136	0.110~0.908
花生油	8	3.04	0.127~5.26	1.07	0.593~2.34
菜籽油	15	0.581	0.156~1.20	0.032	0.106~0.103
芝麻油	13	1.28	0.215~4.14	0.410	0.126~1.43
茶籽油	11	3.53	0.466~6.16	0.930	0.517~1.90
棕榈油	7	4.27	0.789~6.75	1.15	0.194~1.92
玉米油	7	1.94	1.06~2.82	0.342	0.106~0.548
米糠油	4	2.84	2.15~4.15	1.22	0.966~1.72
橄榄油	10	0.154	0.104~0.984	0.0321	0.141~0.790
合计	87	1.93	0.104~6.75	0.490	0.106~2.34



注:A为花生油样品;B为橄榄油样品;C为棕榈油样品

图 2 实际植物油样品的提取离子色谱图 ( $m/z$  253)

Figure 2 Extracted ion chromatogram (EIC,  $m/z$  253) of the practical vegetable oil samples

(志谢 北京市海淀区产品质量监督检验所、深圳市计量质量检测研究院、成都市产品质量监督检验所和沈阳产品质量监督检验所积极参与了本方法的验证工作,特此一并致谢)

## 参考文献

- [1] Seefelder W, Scholz G, Schilter B. Structural diversity of dietary fatty esters of chloropropanols and related substances [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 113 (3): 319-322.
- [2] Hamlet C G, Sadd P A, Gray D A. Generation of monochloropropanediol (MCPDs) in model dough systems. 1. leavened doughs [J]. Agric Food Chem, 2004, 52 (7): 2059-2066.
- [3] Stadler R H, Theurillat V, Studer A, et al. The formation of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food and potential measures of control [M]//Thermal processing of food: potential health benefits and risks. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmb H and Co. KGaA, 2007: 141-154.
- [4] Lynch B S, Bryant D W, Hook G J, et al. Carcinogenicity of monochloro-1, 2-propanediol (alpha-chlorohydrin, 3-MCPD) [J]. International Journal of Toxicology, 1998, 17 (1): 47-76.
- [5] Myungsil H, Eunkyung Y, Jayoung K, et al. Toxicity value for 3-monochloropropane-1,2-diol using a benchmark dose methodology [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2009, 53 (2): 102-106.
- [6] WHO. Safety evaluation of certain food additives and contaminants [J]. WHO Food Additives, 2007, 58: 209-238.
- [7] Küsters M, Bimber U, Reeser S, et al. Simultaneous determination and differentiation of glycidyl esters and 3-monochloropropane-1, 2-diol (MCPD) esters in different foodstuffs by GC-MS [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59 (11): 6263-6270.
- [8] Pudel F, Benecke P, Fehling P, et al. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 13 (3): 368-373.
- [9] 里南. 食品中脂肪酸氯丙醇酯的污染调查与暴露评估 [D]. 福建: 福建农林大学, 2012.
- [10] WeiBhaar R. Fatty acid esters of 3-MCPD: overview of occurrence in different types of foods [EB/OL]. (2008-11-11) [2015-03-24]. <http://www.cvuva-stuttgart.de>.
- [11] 刘京, 王瑛瑶, 段章群, 等. 食用植物油中氯丙醇酯的形成途径与检测方法 [J]. 食品科学, 2013, 34 (21): 375-378.
- [12] LIU Q, HAN F, XIE K, et al. Simultaneous determination of total fatty acid esters of chloropropanols in edible oils by gas chromatography-mass spectrometry with solid-supported liquid-liquid extraction [J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1314 (11): 208-215.
- [13] WeiBhaar R. Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol (3-

MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide [ J ]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008, 110(2):183-186.

[ 14 ] Food Analysis Performance Assessment Scheme ( FAPAS ) [ EB/OL ]. ( 2014-11-20 ) [ 2015-03-24 ]. http://fapas.com/.

## 实验技术与方法

# 电喷雾-离子迁移谱法快速筛查保健酒饮料中3种壮阳类药物

骆和东<sup>1</sup>, 张璨雯<sup>2</sup>, 李平<sup>3</sup>, 蔡伟鹏<sup>1</sup>, 林志杰<sup>3</sup>

(1. 厦门市疾病预防控制中心, 福建 厦门 361021; 2. 集美大学生物与工程学院, 福建 厦门 361021; 3. 厦门鉴科检测技术有限公司, 福建 厦门 361006)

**摘要:**目的 建立电喷雾-离子迁移谱(ESI-IMS)快速筛查保健酒饮料中违法添加西地那非、硫代艾地那非和伐地那非3种壮阳类违禁药物的方法。方法 样品经乙腈超声提取,稀释放定容后直接测定。以ESI作为电离源,空气作为迁移气体,在正离子模式进行检测,基质外标法定量。结果 西地那非、伐地那非、硫代艾地那非分别在1.25~12.50、2.00~20.00、1.00~10.00 mg/L范围内线性关系良好,相关系数( $r$ )均大于0.99,3种违禁药物的检测限分别为0.50、0.80、0.40 mg/L。平均回收率为93.33%~121.17%,相对标准偏差(RSD)为2.65%~10.00%,实际样品检测与气相色谱-质谱联用法确证结果一致。结论 该方法快速简便,结果准确可靠,适用于保健酒饮料中非法添加西地那非、硫代艾地那非和伐地那非3种壮阳类违禁药物的快速筛查。

**关键词:**离子迁移谱; 壮阳类药物; 保健酒; 违禁药物; 快速检测

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2016)03-0339-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2016.03.013

## Ion mobility spectrometry for rapid screening of three anti-impotence illegal drugs in health care liquor

LUO He-dong, ZHANG Can-wen, LI Ping, CAI Wei-peng, LIN Zhi-jie

(Xiamen Center for Disease Control and Prevention, Fujian Xiamen 361021, China)

**Abstract: Objective** A method was developed for the rapid screening of sildenafil, vardenafil and thioaldenafil in health liquor by electrospray ionization-ion mobility spectrometry (ESI-IMS). **Methods** The samples were extracted by ultrasound with 100% acetonitrile for 20 min and then the supernatant was diluted by 90% acetonitrile. The IMS was operated in the positive mode at ambient pressure using ESI as the ionization source and air as drift gas and the analytes were quantified by the matrix-matched external method. **Results** The calibration curves showed good linearity within the range of 1.25-12.50, 2.00-20.00, 1.00-10.00 mg/L for sildenafil, vardenafil and thioaldenafil, respectively. The detection limits (LODs) of sildenafil, vardenafil, thioaldenafil were 0.50, 0.80, 0.40 mg/L, respectively, and the recoveries were 93.33%-121.17% with the relative standard deviations (RSD,  $n = 6$ ) of 2.65%-10.00%. The results were in accordance with LC-MS/MS. **Conclusion** The method is simple, rapid and accurate, and can be applied as a screen method for the analysis of sildenafil, vardenafil and thioaldenafil in health care liquor.

**Key words:** Electrospray ionization ion mobility spectrometry; anti-impotence drugs; health care liquor; forbidden drug; rapid detection

西地那非、伐地那非和硫代艾地那非均属于磷酸二酯酶抑制剂,可用于临床治疗男性功能障碍

等疾病,长期或超剂量服用此类药物易对心血管系统、神经系统、消化系统等造成严重损伤<sup>[1]</sup>,因此国家明令禁止添加到保健食品中。某些不法商人为了追求理想的治疗效果以达到非法盈利的目的,会在壮阳类保健食品中违法添加这类违禁药物。2014年8月山东省食品药品监督管理局在烟台某酒业生产的配制酒产品中检出含有西地那非等西药成分,

收稿日期:2016-01-12

基金项目:福建省自然科学基金面上项目(2014D005)

作者简介:骆和东 男 主任技师 研究方向为食品卫生与安全

E-mail:luohedong@126.com