

GC/MS 法测定食品中的 3-氯-1,2-丙二醇残留量

朱 坚

(上海进出口检验检疫局动植物及食品检验中心 上海 200092)

袁艳芳

(上海水产大学食品学院 上海 200090)

水解植物蛋白 Hydrolyzed Vegetable Protein(HVP)作为风味剂在食品中使用已有几十年的历史, 主要用于方腿、红肠等加工食品中,也用于汤、肉汁混合物风味快餐和固体汤料中。传统的水解植物蛋白的生产工艺, 是将植物蛋白质用浓盐酸水解。而在此过程中,其原料(如豆粕等)中的脂肪和油脂中存在的三酰甘油,也同时水解成丙三醇,并可进一步反应产生大量的 3-氯-1,2-丙二醇。近几年的毒理研究表明 3MCPD 具有毒性,在 1993 年,美国在 FAO/WHO 的 WHO 第 837 号中报导了 3MCPD 的毒性报告,报导 3MCPD 会引起癌症、影响肾脏及生育。

尽管我国即将推行 MRL(最高残留限量),但目前没有测定方法,因此,有必要确定一个准确的检测方法,测定食品中 3MCPD 残留量。

1 方法

1.1 前处理方法

1.1.1 提取: (1)酱油、水解植物蛋白液: 精确称取 2.000g 样品于 50ml 烧杯中,加入 2g Extrelut, 充分拌匀。(2)肉制品: 先将肉样经绞肉机绞碎, 精确称取 50.000g 样品, 加入 100mL20%的氯化钠溶液, 均质 2~3min, 于 4000rpm 下离心 2~3min。上清液滤入 100mL 容量瓶并定容至刻度, 移取 2.0mL 于 50mL 烧杯中, 加入 2g Extrelut, 充分拌匀。(3)水解植物蛋白粉和调味包(固体、半固体): 精确称取 0.500g 样品, 加入 1.5mL 水, 加入 2g Extrelut, 充分拌匀。于 15mm(ID)×300mm 柱中, 加入 1cm 无水硫酸钠, 将上述与 Extrelut 拌匀的样品装入柱中, 最后填入 1cm 无水硫酸钠, 放置 15min。用 40mL 正己烷-无水乙醚(8:2)淋洗, 淋洗速度约为 2mL/min, 弃去流出液, 继用 40mL 无水乙醚洗脱, 洗脱液收集于 50mL 离心瓶中。在 40℃下, 旋转蒸发到约 2.5mL。

1.1.2 净化: 在 15mm(ID)×300mm 柱中依次装入 0.5cm 无水硫酸钠、5g 弗罗里硅土、1cm 无水硫酸钠, 先用 20mL 无水乙醚淋洗。将浓缩液倒入层析柱中, 用 80mL 正己烷-无水乙醚(9:1)淋洗, 淋洗速度约为 2mL/min, 弃去流出液, 继用 140mL 无水乙醚洗脱, 洗脱液收集于 250mL 的平底烧瓶中。将洗脱液于 40℃下, 旋转蒸发至 10mL 左右, 移入离心瓶中, 用 2×5mL 正己烷洗涤平底烧瓶, 并入离心瓶中, 再次浓缩至约 5mL。

1.1.3 衍生 用定量加液器吸取 100μL 三氟乙酸酐, 注入浓缩液中, 摇匀, 在室温中静止 30min。加入 2×5mL 蒸馏水, 每次激烈振荡 1min, 于 1000rpm 下离心 1min,

吸去水层。倒入无水硫酸钠柱中, 将流出液收集于 10mL 刻度试管中, 用少量正己烷淋洗无水硫酸钠柱, 并定容至适当体积, 以供测定。

1.1.4 标准工作液 标准品配制: 取适量 3-氯-1,2-丙二醇标准品, 用正己烷配成浓度约为 1mg/mL 的贮备液, 根据需要配成适当浓度的工作液。取适量的 3-氯-1,2-丙二醇标准品, 于 50mL 离心管中, 加入 5mL 正己烷, 再按以上步骤 3 进行衍生。将样液在一小股氮气流下浓缩至 0.2mL 进行测定

1.2 气相色谱-质谱测定: GC/MS 条件: 色谱柱: HP-5MS 30m×0.25mm×0.25μm; 色谱柱温度: 50℃ (保持 0.5min) 1℃/min 65℃ 2℃/min 70℃ (3min) 30℃/min 250℃ (2min); 进样口温度: 280℃; 接口温度: 280℃; 进样方式: 无分流进样; 氦气流量 1.0mL/min;

2 结果与讨论

将经 TFAA 衍生后的 3MCPD 在全扫描的方式下得到 EI 全扫描图, 见下:

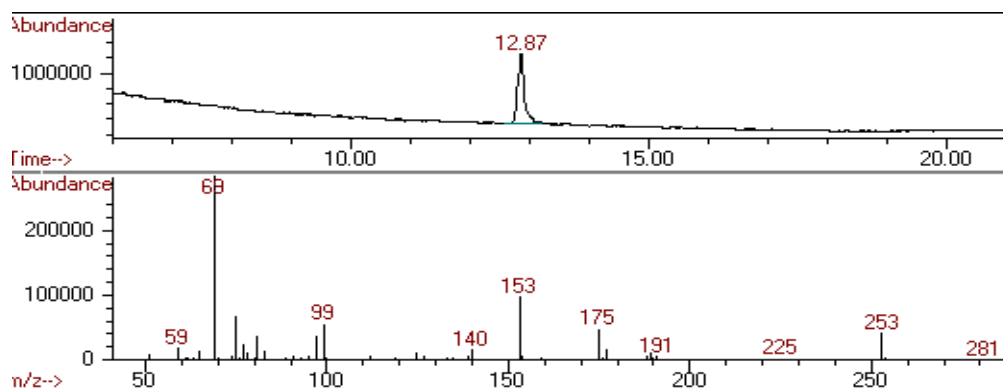


图 1 标准品 (经 TFAA 衍生) 的质谱图

其特征离子为: 碎片: $MW[M-CH_2Cl]^+$, $[M-CF_3CO_2]^+$, $[M-CF_3CO_2CH_2]^+$ M/Z : 302, 253, 189/191, 175/177, $[M-CF_3CO_2-HCl]^+$, $[M-CF_3CO_2-CF_3CO_2H]^+$, 153, 75/77

而离子丰度最高的 M/Z : 69 为 CF_3^+ 所产生, 与 3MCPD 结构无关, 因此选择离子为: (M/Z) 153、175 和 253。样品的质谱图见下:

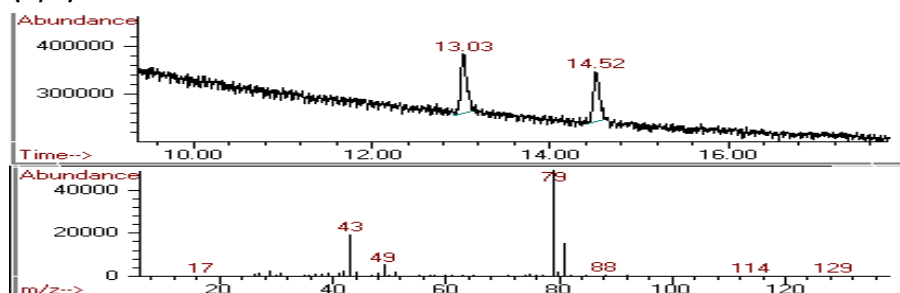


图 2 酱油样品的色谱--质谱及检索图

Determination of Residual 3-chloro-1,2-propanediol in Foodstuff

Zhu Jian, Yuan Yanfang