

气相色谱法测定膨化食品虾条中氯丙醇类化合物

张明霞 周建科 梁俊红

(河北大学理化分析研究中心,保定 071002)

摘 要 建立了检测膨化食品中 3-氯-1,2-丙二醇和 1,3-二氯-2-丙醇含量的方法。采用乙醚索氏提取、甲醇净化,再经 N,O-双(三甲基硅烷)三氟乙酰胺(BSTFA)衍生,毛细管气相色谱法分离,FID 作检测器。方法检出限为 0.01 mg/kg,回收率 85%~95%。

关键词 膨化食品,氯丙醇,毛细管气相色谱法

氯丙醇为调味品和相关食品中的一类有毒化合物,最常见的 2 种是 3-氯-1,2-丙二醇(3-chloro-1,2-propanediol,简称 3-MCPD 和 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-dichloro-2-propanol,简称 1,3-DCP)。动物实验表明,3-MCPD 是一种化学不孕剂,它与 1,3-DCP 对雄性大鼠的肾脏、肝脏和生殖系统有毒害性^[1,2],且有致癌性和遗传毒性^[3]。也有实验报道了它们对人体肝、肾和神经系统的毒害作用^[4],因此欧美国家对调味品中此类物质的含量作出了严格的规定。1994 年,欧盟食品科技委员会(SCF)建议“食品中 3-MCPD 的残留量应在最灵敏的分析方法的检测限(0.01 mg/kg)以下”。美国食品用化学品法规(FCC)于 1998 年第 4 版第 1 增补版中,对酸解蛋白产品质量规格,增列了 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)≤1 mg/kg 和 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP)≤0.05 mg/kg(以干物质计)的指标^[5]。目前,水解植物蛋白及调味品中氯丙醇检测已引起广泛关注^[6~9],但相关食品中氯丙醇的检测国内尚未见报道,所以研究和开发相关食品中氯丙醇检测方法十分必要。本文采用索氏提取器提取与萃取相结合方法提取氯丙醇,经 N,O-双(三甲基硅烷)三氟乙酰胺(BSTFA)衍生,用 FID 作检测器的气相色谱法进行测定,建立起一高效、灵敏的分析方法,用于膨化食品中氯丙醇检测,结果令人满意。

1 仪器与试剂

Varian3400 气相色谱仪(Varian,美国),配备 1075 分流/不分流注样器,火焰离子化检测器(FID)和 SP4290M 积分仪(Spectra-Physics,USA);由封闭式电炉、0.5KVA 调压器、自制 6 孔不锈钢块状加热器组成的可控温加热装置;XW-80A 型漩涡混合器(上海医科大学仪器厂);80-2 型离心沉淀器(上海分析器材厂)。

色谱条件:ZebtronZB-5 弹性石英毛细管柱(30 m × φ0.25 mm),膜厚 0.25 μm(Phenomenex,USA);柱程序升温 70℃(15 min),10℃/min 至 150℃(10 min),注样室 220℃,检测器 280℃,载气为高纯氮,柱前压 72.4 kPa;补充气氮气,流量 30 mL/min,氢气流量 30 mL/min,空气流量 300 mL/min,不分流注样,0.3 min 后打开分流阀。

标准品 3-氯-1,2-丙二醇和 1,3-二氯-2-丙醇购自瑞典百灵威公司,衍生试剂 N,O-双(三甲基硅烷)三氟乙酰胺(BSTFA,含 1% 三甲基氯硅烷)购自 Sigma 公司;乙醚、乙酸乙酯、吡啶、正己烷、二氯甲烷、甲醇均为分析纯,虾条购自本地超市。

2 实验方法

2.1 标准溶液的配制

用天平准确称取标准品,以乙酸乙酯溶

第一作者:硕士研究生,讲师。

收稿时间 2002-05-17,改回时间 2002-08-15

解、定容作为贮备液 3-氯-1,2-丙二醇浓度为 6.37 mg/mL, 1,3-二氯-2-丙醇浓度为 2.99 mg/mL, 分别取不同体积贮备液配制成不同浓度的工作溶液。

2.2 样品处理

将虾条压碎, 称取 10.0 g 置于滤纸筒中, 以 50 mL 乙醚作溶剂用索式提取器提取 3 h, 挥干乙醚, 加甲醇 1 mL 萃取 2 次, 离心分层后合并甲醇相, 挥干甲醇进行衍生反应。

2.3 衍生反应

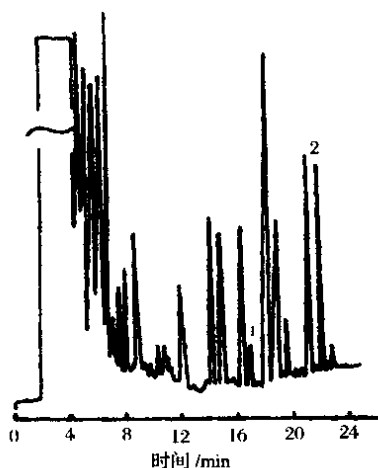
在标样或样品中加入 5 μ L BSTFA(1% TMCS), 5 μ L 吡啶, 漩涡混合 5 s。80℃ 条件下反应 20 min, 挥干反应试剂, 用 25 μ L 乙酸乙酯溶解, 漩涡混合 10 s, 进样 1 μ L 进行色谱分析。

3 结果与讨论

3.1 实验条件的选择

3.1.1 提取条件的选择

根据文献报道^[5~7], 样品处理一般采用柱层析法, 层析柱大都选择 Extreut 或硅藻土 (Celite545) 与样品混匀, 用一定比例的正己烷和乙醚混合液洗脱。本文分别用红色硅藻土和硅胶做填料, 效果均不好, 杂峰太多。后来实验直接用乙醚做溶剂在索式提取器中回流提取 3 h, 然后挥干乙醚, 用甲醇萃取有机相中氯丙醇的样品处理方法, 结果如图 1 所示。从图 1 中可看出 1,3-DCP 和 3-MCPD 的保留时间分别为 16.55 min 和 21.55 min, 杂峰虽多但对氯丙醇的 2 组分无干扰, 回收率也较高, 且处理 10 g 样品只需 50 mL 乙醚和 2 mL 甲醇, 大大减少了有机溶剂用量^[7], 减轻了对环境的污染。另外, 还实验了先用水代替甲醇进行反萃取, 合并水相后, 再用正己烷从水相中萃取氯丙醇, 此操作中由于 1,3-DCP 在水中溶解度较小, 在反萃取过程中丢失, 而 3-MCPD 易溶于水, 回收率较高, 其色谱分析图见图 2。从图 2 中可看出, 杂峰非常少, 对分析峰无干扰。如只需分析样品中 3-MCPD, 此反萃取法完全可以满足要求。



峰 1: 1,3-二氯-2-丙醇;

峰 2: 3-氯-1,2-丙二醇

图 1 甲醇提取氯丙醇的气相色谱图



峰 2: 3-氯-1,2-丙二醇

图 2 水反萃取氯丙醇的气相色谱图

3.1.2 衍生化处理

在本方法条件下氯丙醇若直接用 GS-FID 测定, 干扰严重, 待测组分的分离效果不好, 结果重现性较差, 经过衍生化处理^[10], 转化为易挥发的物质, 提高了方法的选择性、重现性和检测灵敏度。本实验采用 BSTFA 做衍生试剂, 虽然 BSTFA 和氯丙醇的反应在室温下便可进行, 由于实验采用醇类萃取, 为确保反应完全, 80℃ 下加热 20 min 为宜。

3.1.3 色谱柱的选择

实验了 OV-101、SE-30 和 ZB-4 三种毛细管柱, 发现 ZB-4 毛细管柱可把 2 种氯丙醇有

效分离,且杂峰不干扰。

3.2 线性方程及标准偏差

本方法在 0.01 ~ 0.5 mg/kg 范围内线性良好,3-MCPD 和 1,3-DCP 的线性方程、相关系数、标准偏差如表 1 所示。

表 1 氯丙醇线性方程及标准偏差

组 分	线性方程	相关系数
3-MCPD	$Y = 0.3172 - 88.01X$	0.9949
1,3-DCP	$Y = 0.01098 + 14.55X$	0.9937

3.3 检出限和回收率

采用已优化的条件检测膨化食品中的氯丙醇,当氯丙醇的添加量在 0.01 ~ 0.5 mg/kg 之间时,平均回收率可达 85% ~ 95%,检出限均为 0.01 mg/kg,能满足欧洲国家对食品检测的要求。

3.4 3 种虾条的检测结果

由线性方程计算出虾条中氯丙醇的含量,如表 2 所示。从表 2 中可以看出,3 种虾条中有 2 种虾条 3-MCPD 和 1,3-DCP 含量超标,危害人们的身体健康,且虾条类膨化食品的主要消费对象是儿童,所以有关部门应给以足够重视。

总之,本方法具有操作简便,回收率高,

检测限低,有机溶剂用量少等优点,适用于膨化食品中氯丙醇的检测。

表 2 虾条的检测结果

组 分	虾条 A /mg·kg ⁻¹	虾条 B /mg·kg ⁻¹	虾条 C /mg·kg ⁻¹	相对标准 偏差/%
3-MCPD	0.06	0.32	0.02	3.8
1,3-DCP	未检出	0.14	0.01	3.5

参 考 文 献

- 1 Kluwe W M, Gupta B N, James C. Lamb Toxicology and Applied Pharmacology, 1983, 70: 67 ~ 86
- 2 Omura M, Hirata M, Zhao M et al. Bull Environ Contam Toxicol, 1995, 55: 1 ~ 7
- 3 戴 滢. 食品信息指导, 1999, 12: 31 ~ 32
- 4 堀口博著·刘文宗译. 公害与毒物 危险物(有机篇). 北京:石油工业出版社, 1978. 133 ~ 134
- 5 酸水解蛋白产品质量规格. 美国食品用化学品法规(FCC). 第 4 版第 1 增补版. 1998
- 6 王志元, 李国基, 张思群等. 中国调味品, 1999 (5): 25 ~ 27
- 7 吴宏中, 廖华勇, 张思群等. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(1): 3 ~ 5
- 8 Ver Bergen C A, Collier P D, Cromie D D O et al. J Chromatogr, 1992, 589: 109 ~ 119
- 9 Kissa E. J Chromatogr, 1992, 605: 134 ~ 138
- 10 Plantinga W J, Van Toon W G, Van Der Stegen G H D. J Chromatogr, 1991, 555: 311 ~ 314

Determination of Chloropropanols in Expanded Foods by Gas Chromatography

Zhang Mingxia Zhou Jianke Liang Junhong

(Research Center of Physics and Chemistry Analysis, Hebei University, Baoding 071002)

ABSTRACT An improved method for determination of 3-chloro-1,2-propanediol and 1,3-dichloro-2-propanol in expanded foods is presented. Chloropropanols were extracted with ether in Soxhlet extractor, then purified with methanol and derived with N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide. They were confirmed by capillary gas chromatography with flame ionization detection. The detection limit of the method was 0.01 μg/g. Recoveries of chloropropanols ranged from 85% to 95%.

Key words expanded food products, chloropropanols, gas chromatography

勘 误

本刊 2003 年第 6 期第 82 页上刊登的文章“食品中转基因成分检测方法的研究进展”,其文注“通讯作者:葛毅强”应为“陈 颖”。