

# 食品中氯丙醇含量测定的整体解决方案

## ——GB 5009.191-2024 第一篇

氯丙醇污染是近年来国际上出现的食品安全热点问题之一，食品中检出量较高的是 3- 氯丙醇，婴幼儿配方奶粉中也常有报道检出。3-MCPD 可损害肾脏和生殖系统等，国际癌症研究机构 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 将游离态 3-MCPD 列入 2B 类致癌物清单。

安谱实验参照国标《GB 5009.191-2024 食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸乙酯、缩水甘油酯的测定》第一篇，使用 CNWBOND 大孔硅藻土 SPE 玻璃小柱，对奶粉样品中氯丙醇进行了检测，同位素内标法进行定量，方法本底低，回收率高，精密度好。

## 1、标准溶液配制

4 种氯丙醇及其内标的信息见表 1:

表 1 目标物信息

中文名称	简写	CAS 号	分子式
3- 氯 -1,2- 丙二醇	3-MCPD	[96-24-2]	$C_3H_7ClO_2$
2- 氯 -1,3- 丙二醇	2-MCPD	[497-04-1]	$C_3H_7ClO_2$
1,3- 二氯 -2- 丙醇	1,3-DCP	[96-23-1]	$C_3H_6Cl_2O$
2,3- 二氯 -1- 丙醇	2,3-DCP	[616-23-9]	$C_3H_6Cl_2O$
3- 氯 -1,2- 丙二醇 -D <sub>5</sub>	3-MCPD-D <sub>5</sub>	[342611-01-2]	$C_3H_2D_5ClO_2$
2- 氯 -1,3- 丙二醇 -D <sub>5</sub>	2-MCPD-D <sub>5</sub>	[1216764-05-4]	$C_3H_2D_5ClO_2$
1,3- 二氯 -2- 丙醇 -D <sub>5</sub>	1,3-DCP-D <sub>5</sub>	[1173020-20-6]	$C_3HD_5Cl_2O$
2,3- 二氯 -1- 丙醇 -D <sub>5</sub>	2,3-DCP-D <sub>5</sub>	[1189730-34-4]	$C_3HD_5Cl_2O$

**氯丙醇混合标准中间溶液 (10 μg/mL) :** 取 0.1 mL 1000 ppm 4 种氯丙醇混标溶液 (货号: CDAA-M-200252-FD-1.2ml) , 用正己烷溶剂定容至 10 mL。于 -20 °C 下保存, 保存期为 6 个月。

**氯丙醇混合标准工作溶液 (1 μg/mL) :** 取 1 mL 10ppm 4 种氯丙醇混标, 用正己烷溶剂定容至 10mL, 临用现配。

**氘代氯丙醇混合标准工作液 (10 μg/mL) :** 取 1mL 100 ppm 4 种氯丙醇内标混标溶液 (货号: CDAA-M-200271-FA-1.2ml) , 正己烷定容至 10 mL, 得到 4 种氘代氯丙醇混合标准工作液, 于 -20 °C 下保存, 保存期为 6 个月。



上海总部: 021-57895888

广州: 020-38811673

苏州: 18621157319

沈阳: 13352418972

上海闵行: 021-54890099

深圳: 0755-26075073

青岛: 18561389227

哈尔滨: 15618326095

北京: 010-83130651

厦门: 18621157350

武汉: 027-88017997

重庆: 18621157295

天津: 022-24120268

南京: 025-83737312

长沙: 0731-89904611

成都: 028-87792178-8010

石家庄: 18621157290

杭州: 0571-85012073

郑州: 18621157351

西安: 029-89388278

按照表 2 进行标准曲线的配制，临用现配：

表 2 氯丙醇标准曲线配制

序号	氯丙醇混合标准工作溶液 (1 $\mu$ g/mL) 加入体积 (mL)	氘代氯丙醇混合标准工作液 (10 $\mu$ g/mL) 加入体积 (mL)	正己烷体积 (mL)	氯丙醇质量 (ng)
1	0.01	0.02	1.97	10
2	0.05	0.02	1.93	50
3	0.1	0.02	1.88	100
4	0.2	0.02	1.78	200
5	0.4	0.02	1.58	400
6	0.8	0.02	1.18	800
7	1.6	0.02	0.38	1600

## 2、前处理步骤

### 样品前处理

**基质样品：**婴幼儿配方奶粉。

### 提取：

称取试样 4 g (精确到 0.01 g) 于 50 mL 塑料离心管中，准确加入混合内标工作液 (10.0  $\mu$ g/mL) 20  $\mu$ L，加入 8 mL 20% 氯化钠溶液，涡旋 1 min 后，超声 10 min，于 4  $^{\circ}$ C 下以 10 000 r/min 的转速离心 10 min，扎破上层薄膜后小心取出上清液于玻璃试管中，再加入 8 mL 20% 氯化钠溶液重复提取操作 1 次，合并上清液，取 8 mL 待净化。

### 净化：

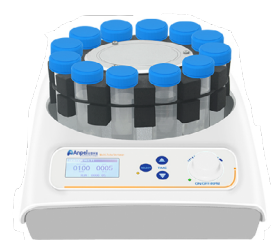
将待净化液转移至玻璃硅藻土小柱中，待样品全部浸润于填料中，放置 10 min。用 10 mL 正己烷淋洗，弃去淋洗液，然后用 15 mL 乙酸乙酯洗脱，玻璃试管收集洗脱液。在洗脱液中加入 5 g 无水硫酸钠，不断振摇脱水，放置不少于 30 min 后过滤，转移滤液至密闭性良好的带盖玻璃管中，于 40  $^{\circ}$ C 下氮吹浓缩至 0.5 mL (切忌浓缩至干)，加入 2.00 mL 正己烷，涡旋混合，待衍生化。

### 衍生化：

于标准系列溶液和上述净化液中用气密针快速加入 0.05 mL 七氟丁酰基咪唑，立即密封，涡旋混合 30 s，放置烘箱中，于 70  $^{\circ}$ C 下保温 20 min。衍生结束后，取出冷却至室温，加入 2 mL 20% 氯化钠溶液，涡旋 1 min，使水相和正己烷分层，且水相澄清。取上层正己烷相，加入约 0.3 g 无水硫酸钠吸水干燥，过 0.22 $\mu$ m 疏水 PTFE 滤器，将溶液转移至进样瓶中，供上机测定。

### 加标样品：

加标水平 25  $\mu$ g/kg (对应上机溶液浓度 50ng)：称取样品后，加入氯丙醇混合标准工作溶液 (1 $\mu$ g/mL) 0.1mL，后续操作同上。



上海总部：021-57895888

广州：020-38811673

苏州：18621157319

沈阳：13352418972

上海闵行：021-54890099

深圳：0755-26075073

青岛：18561389227

哈尔滨：15618326095

北京：010-83130651

厦门：18621157350

武汉：027-88017997

重庆：18621157295

天津：022-24120268

南京：025-83737312

长沙：0731-89904611

成都：028-87792178-8010

石家庄：18621157290

杭州：0571-85012073

郑州：18621157351

西安：029-89388278

加标水平 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (对应上机溶液浓度 400ng): 称取样品后, 加入氯丙醇混合标准中间溶液 (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 0.08mL, 后续操作同上。

前处理注意事项:

- 1、前处理过程中尽量避免试样塑料耗材, 可使用玻璃巴斯德吸管、玻璃移液管、手动进样针等耗材, 建议进行方法空白实验监控过程本底情况;
- 2、硅藻土小柱使用时, 待净化液应全部浸没在填料上, 而不能穿透, 底部最好有少量的填料保持干燥, 本实验参照标准要求取 8mL 提取液进行过柱净化, 可满足实验需求, 但如仪器灵敏度较好, 在满足标准的前提下, 建议可以取 4mL 提取液进行过柱, 以保证更好的净化效果;
- 3、本方法为同位素内标法进行定量, 氘代氯丙醇能够对氯丙醇的回收情况进行校正, 氯丙醇外标的绝对回收率可能会因为不同基质导致相对较差, 如需提高绝对回收率可增加乙酸乙酯的洗脱体积至 25mL;
- 4、七氟丁酰基咪唑易吸水, 建议低温干燥保存 (可放于含有干燥剂的袋子中然后置于冰箱保存), 建议临用前从冰箱拿出;
- 5、衍生反应需在密闭性良好的带盖玻璃管中进行, 建议使用顶空瓶进行;
- 6、尼龙滤器容易检出本底, 建议使用疏水性 PTFE 针式滤器进行过滤。

### 3、仪器条件

气相色谱 - 质谱联用仪

色谱柱: 毛细管气相色谱柱 CD-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )

进样量: 2  $\mu\text{L}$

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$ , 不分流进样

载气: 氦气

色谱柱流速: 1.0 mL/min

升温程序: 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 90 $^{\circ}\text{C}$ , 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min

传输线温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

离子源温度: 280 $^{\circ}\text{C}$

离子化能量: 70 eV

溶剂延迟时间: 5 min

扫描模式: 选择离子监测 SIM 模式, 离子对信息见表 3:

表 3 目标物离子对信息

待测化合物	内标	相对保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1,3-DCP 衍生物	D <sub>5</sub> -1,3-DCP	12.89	75	77、275、277
D <sub>5</sub> -1,3-DCP 衍生物	/	12.66	79	81、278、280
2,3-DCP 衍生物	D <sub>5</sub> -2,3-DCP	13.68	75	77、111、253
D <sub>5</sub> -2,3-DCP 衍生物	/	13.47	79	81、116、257
3-MCPD 衍生物	D <sub>5</sub> -3-MCPD	16.42	253	275、289、291
D <sub>5</sub> -3-MCPD 衍生物	/	16.22	257	278、294、296
2-MCPD 衍生物	D <sub>5</sub> -2-MCPD	16.75	253	75、289、291
D <sub>5</sub> -2-MCPD 衍生物	/	16.57	257	79、294、296



上海总部: 021-57895888

广州: 020-38811673

苏州: 18621157319

沈阳: 13352418972

上海闵行: 021-54890099

深圳: 0755-26075073

青岛: 18561389227

哈尔滨: 15618326095

北京: 010-83130651

厦门: 18621157350

武汉: 027-88017997

重庆: 18621157295

天津: 022-24120268

南京: 025-83737312

长沙: 0731-89904611

成都: 028-87792178-8010

石家庄: 18621157290

杭州: 0571-85012073

郑州: 18621157351

西安: 029-89388278

## 4、实验谱图

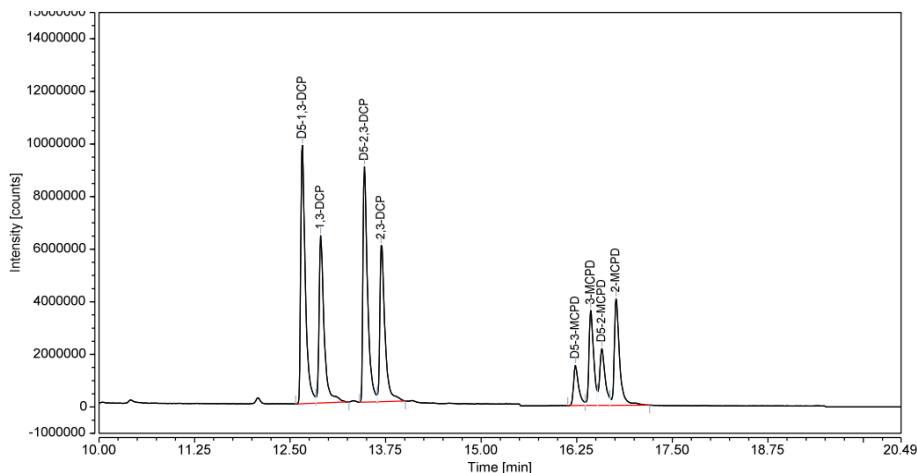


图 1 氯丙醇标准溶液谱图 (400 ng 标线第 5 点 STD-5)

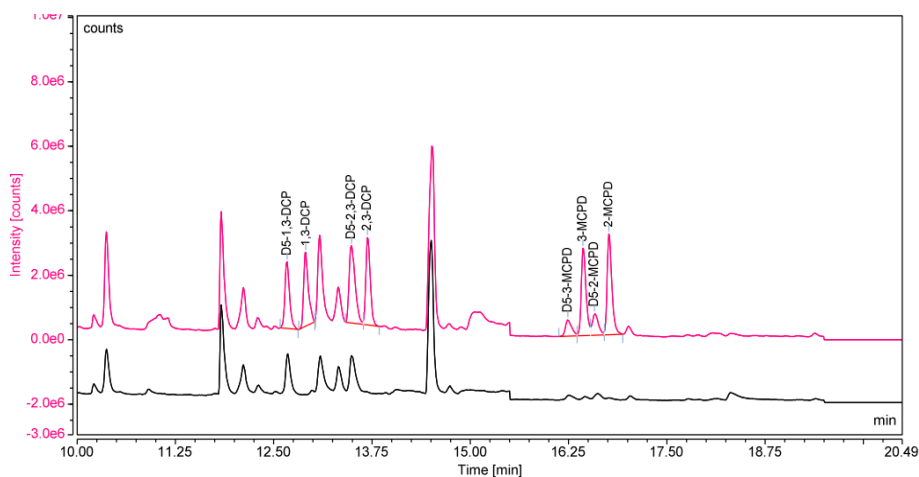


图 2 样品空白和样品加标的 TIC 谱图 (下图为样品空白, 上图为样品加标 200 μg/kg)

## 5、实验数据

### 5.1 标准曲线数据

以标准品与内标的质量为横坐标, 目标物与其对应内标的峰面积比为纵坐标, 绘制标准曲线。4 种氯丙醇化合物的标准曲线和线性相关系数见下表:

表 4 3-MCPD、2-MCPD、1,3-DCP、2,3-DCP 标准曲线

目标物	标准曲线	相关系数
1,3-DCP	$y=0.809x$	0.9998
2,3-DCP	$y=0.761x$	0.9998
3-MCPD	$y=1.216x$	0.9987
2-MCPD	$y=1.045x$	0.9983



上海总部: 021-57895888

广州: 020-38811673

苏州: 18621157319

沈阳: 13352418972

上海闵行: 021-54890099

深圳: 0755-26075073

青岛: 18561389227

哈尔滨: 15618326095

北京: 010-83130651

厦门: 18621157350

武汉: 027-88017997

重庆: 18621157295

天津: 022-24120268

南京: 025-83737312

长沙: 0731-89904611

成都: 028-87792178-8010

石家庄: 18621157290

杭州: 0571-85012073

郑州: 18621157351

西安: 029-89388278

## 5.2 加标回收率数据

婴幼儿配方奶粉样品的加标回收率数据见下表:

表 5 奶粉基质的加标回收率数据 (n=3)

目标物	保留时间 (min)	加标水平 25 µg/kg		加标水平 200 µg/kg	
		回收率 (%)	RSD (%)	回收率 (%)	RSD (%)
1,3-DCP	13.04	80.1	1.63	109.2	1.25
2,3-DCP	13.82	81.3	2.09	90.1	2.31
3-MCPD	16.59	80.4	1.09	105.4	2.35
2-MCPD	16.93	104.8	3.45	109.7	4.43

## 6、实验结论

使用安谱实验标准品和相关耗材, 参照国标《GB 5009.191-2024 食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸乙酯、缩水甘油酯的测定》第一篇, 对于婴幼儿配方奶粉样品中 1,3- 二氯 - 2- 丙醇、2,3- 二氯 -1- 丙醇、2- 氯 -1,3- 丙二醇和 3- 氯 -1,2- 丙二醇进行检测, 加标回收率在 80%-110% 以上, RSD 均小于 5%, 该方法操作简便稳定。安谱实验标准品和相关耗材能够很好的满足奶粉基质中氯丙醇含量的检测。

## 7、实验中所用到的耗材

推荐货号	名称	规格
SBEQ-CA3918-MCPD	CNWBOND 大孔硅藻土 (600-900um)SPE 玻璃小柱 (GB5009.191-2016)	5g, 60mL, 12 支 / 盒
GAEQ-554421	CD-5MS 气相毛细管色谱柱	30m*0.25mm*0.25um
GFGJ-81217	气相气密性 (1700 系列 ,LTN 型 )	500µL, (22/51/2)
CFEQ-4-470477-0005	1-( 七氟丁酰 ) 咪唑 [ 酰化剂 ]	5g
CDAA-M-200252-FD-1.2ml	4 种氯丙醇混标 (GB5009.191)	1000mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-M-200271-FA-1.2ml	乙酸乙酯中 4 种氯丙醇内标混标 (GB5009.191)	100mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-S-200227-FD-1.2ml	3- 氯 -1, 2- 丙二醇标准溶液	1000mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-S-200060-FD-1.2ml	2- 氯 -1, 3- 丙二醇标准溶液	1000mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-S-200230-FD-1.2ml	1, 3- 二氯 -2- 丙醇标准溶液	1000mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-S-200023-AD-1.2ml	2, 3- 二氯 -1- 丙醇 (2, 3-DCP) 标准溶液	1000mg/L 于甲醇, 1.2ml
CDAA-S-200020D5-FA-1.2ml	3- 氯 -1, 2- 丙二醇 -[D5] (3-MCPD-[D5]) 标准溶液	100mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-S-200021D5-FA-1.2ml	2- 氯 -1, 3- 丙二醇 -[D5](2-MCPD-[D5]) 标准溶液	100mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-S-200022D5-FA-1.2ml	1, 3- 二氯 -2- 丙醇 -[D5](1, 3-DCP-[D5]) 标准溶液	100mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-S-200023D5-FA-1.2ml	2, 3- 二氯 -1- 丙醇 -d5(2, 3-DCP-d5) 标准溶液	100mg/L 于乙酸乙酯, 1.2ml
CDAA-RM-D0004408	3- 氯 -1, 2- 丙二醇 赋值 RM	250mg
CDAA-200020D5-100mg	3- 氯 -1, 2- 丙二醇 -[D5](3-MCPD-[D5]) 分析标准品	100mg



上海总部: 021-57895888

广州: 020-38811673

苏州: 18621157319

沈阳: 13352418972

上海闵行: 021-54890099

深圳: 0755-26075073

青岛: 18561389227

哈尔滨: 15618326095

北京: 010-83130651

厦门: 18621157350

武汉: 027-88017997

重庆: 18621157295

天津: 022-24120268

南京: 025-83737312

长沙: 0731-89904611

成都: 028-87792178-8010

石家庄: 18621157290

杭州: 0571-85012073

郑州: 18621157351

西安: 029-89388278



气相色谱



液相色谱



前处理耗材



通用耗材



化学试剂



标准品



小型仪器

推荐货号	名称	规格
CDAA-200060-25mg	2- 氯 -1, 3- 丙二醇 分析标准品	25mg
CDAA-200021D5-2.5mg	2- 氯 -1,3- 丙二醇 -[D5](2-MCPD-[D5]) 分析标准品	2.5mg
CDAA-RM-D0004407	1,3- 二氯 -2- 丙醇 赋值 RM	250mg
CDAA-200022D5-10mg	1,3- 二氯 -2- 丙醇 -[D5](1,3-DCP-[D5]) 分析标准品	10mg
CDAA-RM-D0003413	2,3- 二氯 -1- 丙醇 (2,3-DCP) 赋值 RM	500mg
CDAA-200023D5-5mg	2,3- 二氯 -1- 丙醇 -[D5](2,3-DCP-[D5]) 分析标准品	5mg
CBEQ-4-101437-4000	农残级乙酸乙酯	4L
CBEQ-4-108708-4000	农残级正己烷	4L
CBEQ-4-103602-0500	农残级氯化钠	500g
CBEQ-4-103502-1000	农残级无水硫酸钠	1kg
SCBB-BP202-110	经济型中速定量滤纸	Φ11cm, 100 张 / 盒
SCAA-106	疏水性 PTFE 针式滤器 (紫色)	13 mm*0.22 μm, 100 只 / 罐
VAAP-32009E-1232-100	透明螺纹口自动进样瓶 (带刻度、书写)	9mm,100 只 / 塑盒, 50 塑盒 / 纸箱
VEAP-5395-09FRB-100	兼容 Agilent 的 9mm 蓝色开孔拧盖、含 PTFE/ 硅胶隔垫, Bond	100 个 / 袋
VBAP-310020E-2346-100	10mL 钳口顶空自动进样瓶 (透明玻璃、平底、带书写刻度和 logo)	20mm,22.5×46mm,100 只 / 塑盒
VEAP-5150TB-20-100	钳口瓶用银色铝盖、含透明蓝色硅胶 /PTFE 垫 (max to250° C) 可用于万通 832 卡氏炉	20mm,100/ 罐
SGCR-4-100-150-250	WITEG 短型玻璃巴斯德吸管	2mL, 总长 150mm,250 支 / 盒
EKMD-LAB254i	Luna 分析天平 (内校)	0.0001g, 量程 250g
GLEQ-713002	大容量水氧烃捕集阱, 氢气	750cc, 适配 1/8 英寸管路
GLEQ-712003	大容量水烃捕集阱	750cc, 适配 1/8 英寸管路
GLEQ-710001	指示型水氧烃捕集阱	160psi, 适配 1/8 英寸管路
GLEQ-710002	指示型水烃捕集阱	160psi, 适配 1/8 英寸管路
EOAA-HM-02	圆盘式多管漩涡混合器	200~2000rpm, 振幅 3mm, 载重 2kg
EOAA-HM-01	多管漩涡混合器 (具有脉冲功能)	500~2500rpm, 0s~99h59m, 载重 4.5kg
EOAA-VM-B	基本型漩涡混合器	0~2800rpm, 点动、连续
EFAA-DC24-RT	DC 系列 24 位防腐型水浴氮吹仪	RT+5~90°C, 适配试管孔径 10~29mm
EFAA-MC48	MC 系列 48 位自动干浴氮吹仪	RT+5~170°C, 定时 0s~99h59m, 孔径 22mm, 孔深 40mm
ECAA-LGN-D130	LGN-D 系列氮气发生器 (适用于氮吹仪)	N2:30L/min
EULX-TGL-15B	B 型高速台式离心机 (变频电机电脑控制)	15000rpm, 角式, 50ml×6、15ml×8



上海总部: 021-57895888

广州: 020-38811673

苏州: 18621157319

沈阳: 13352418972

上海闵行: 021-54890099

深圳: 0755-26075073

青岛: 18561389227

哈尔滨: 15618326095

北京: 010-83130651

厦门: 18621157350

武汉: 027-88017997

重庆: 18621157295

天津: 022-24120268

南京: 025-83737312

长沙: 0731-89904611

成都: 028-87792178-8010

石家庄: 18621157290

杭州: 0571-85012073

郑州: 18621157351

西安: 029-89388278