

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240322009

盐析辅助液液萃取结合气相色谱-质谱法 测定酱油中4种氯丙醇

曾坤, 王东旭*, 王新财, 谷贵章

(湖州市食品药品检验研究院, 湖州 313000)

摘要: **目的** 建立盐析辅助液液萃取结合气相色谱-质谱法测定酱油中1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇、3-氯-1,2-丙二醇和2-氯-1,3-丙二醇的分析方法。**方法** 以D₅-3-氯-1,2-丙二醇为内标物, 酱油样品经乙腈提取, 氯化钠盐析分层, 七氟丁酰基咪唑衍生, HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离, 采用气相色谱-质谱法的选择离子监测模式进行测定。实验考察了盐析助剂、萃取溶剂对4种氯丙醇萃取效率的影响。**结果** 最优实验条件下, 4种氯丙醇在0.006~0.120 mg/kg范围内线性关系良好, 且相关系数都大于0.999, 检出限为0.002 mg/kg, 定量限为0.006 mg/kg。在0.02、0.05、0.10 mg/kg的加标水平下, 4种氯丙醇的加标回收率为70.2%~103.5%, 相对标准偏差为1.6%~5.5%。**结论** 本方法快速、简便、节省溶剂, 适用于酱油中氯丙醇的快速定性、定量分析。

关键词: 酱油; 氯丙醇; 盐析辅助液液萃取; 气相色谱-质谱法

Determination of 4 kinds of chloropropanols in soy sauce by salting-out assisted liquid-liquid extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

ZENG Kun, WANG Dong-Xu*, WANG Xin-Cai, GU Gui-Zhang

(Huzhou Institute for Food and Drug Control, Huzhou 313000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 1,3-dichloro-2-propanol, 2,3-dichloro-1-propanol, 3-chloro-1,2-propanediol and 2-chloro-1,3-propanediol in soy sauce based on salting-out assisted liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** Using 3-chloro-1,2-propanediol-d₅ as deuterated internal standard, the soy sauce sample was extracted with acetonitrile, salted out by sodium chloride, derived using 1-(heptafluorobutyl)imidazole, separated by HP-5MS capillary column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) and determined by gas chromatography-mass spectrometry in selected ion monitoring mode. The effects of salting-out aid and extraction solvent on extraction efficiency of the 4 kinds of chloropropanols were investigated.

基金项目: 浙江省市场监督管理局科技计划项目(20200124)、浙江省基础公益研究计划项目(LGN21C020001)、湖州市科技局公益性应用研究项目(2021GZ29)

Fund: Supported by the Project of Science and Technology Program of Zhejiang Administration for Market Regulation (20200124), the Basic Public Welfare Research Project of Zhejiang Province (LGN21C020001), and the Public Welfare Applied Research Project of Huzhou Science and Technology Bureau (2021GZ29)

***通信作者:** 王东旭, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。E-mail: 11237122@zju.edu.cn

***Corresponding author:** WANG Dong-Xu, Ph.D, Senior Engineer, Huzhou Institute for Food and Drug Control, Huzhou 313000, China. E-mail: 11237122@zju.edu.cn

Results Under the optimal experimental conditions, the 4 kinds of chloropropanols showed good linearity in the range of 0.006–0.120 mg/kg, and the correlation coefficients were all above 0.999, and the limits of detection of the 4 kinds of chloropropanols were 0.002 mg/kg, and the limits of quantitation were 0.006 mg/kg. The recoveries of the 4 kinds of chloropropanols were in the range of 70.2%–103.5%, and the relative standard deviations were in the range of 1.6%–5.5% at the spiked levels of 0.02, 0.05 and 0.10 mg/kg. **Conclusion** This method can provide a good specificity for the rapid qualitative and quantitative analysis of chloropropanols in soy sauce with the advantage of rapid, simple and solvent saving.

KEY WORDS: soy sauce; chloropropanols; salting-out assisted liquid-liquid extraction; gas chromatography-mass spectrometry

0 引 言

酱油作为深受国民喜爱的调味品,是以大豆、小麦、食盐等酿造而成,具有红褐色的色泽和独特的酱香^[1]。传统酿造酱油制作过程烦琐、耗时长,成本高昂,无法满足巨大的市场需求。一些不法商家为追逐利益,常常通过在酿造酱油中添加酸水解植物蛋白调味液生产配制酱油^[2]。植物蛋白调味液在制作过程中,往往会生成副产品“氯丙醇”^[3]。有关氯丙醇在食品中的污染已有大量报道,特别是在酱油、食醋、鸡精、蚝油、鱼露等调味品中^[4–6]。氯丙醇主要包括以下 4 种物质: 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-dichloro-2-propanol, 1,3-DCP)、2,3-二氯-1-丙醇(2,3-dichloro-1-propanol, 2,3-DCP)、3-氯-1,2-丙二醇(3-chloro-1,2-propanediol, 3-MCPD)和 2-氯-1,3-丙二醇(2-chloro-1,3-propanediol, 2-MCPD),其中 3-MCPD 为主要污染物且毒性最大^[7],被视为潜在的致癌物^[8]。通过蛋白质组学的分析发现,3-MCPD 对大鼠肾脏具有强烈的毒性作用^[9];另一项针对大鼠的亚急性毒性实验结果表明,3-MCPD 和其代谢产物可诱导大鼠脑组织细胞凋亡^[10];1,3-DCP 还可通过抑制 R2C 细胞的增殖继而降低睾丸间质细胞的活性从而影响生殖系统功能^[11]。

食品中氯丙醇常用的检测方法有高效液相色谱-串联质谱法^[12–13]、气相色谱法^[14–15]、毛细管电泳法^[16]、气相色谱-质谱法^[17–20]、近红外光谱法^[21]、电化学传感器法^[22]、气相色谱-串联质谱法^[23]等。衍生化试剂包括七氟丁酰基咪唑、三氟乙酸酐、苯基硼酸等^[24–25]。固相萃取是最普遍的前处理方式,无论是选择手工填柱还是使用商品化的硅藻土小柱,都需经历过柱、淋洗、洗脱等步骤,耗时往往较长,如郭茂章^[26]等采用固相萃取小柱处理,实验用时超 720 min,黄超群等^[20]采用分散固相萃取法,虽节省了时间,但有机溶剂用量多达 41 mL,以上方法费时、使用溶剂量大,检测成本较高,不适合酱油样品高通量的检测需求。

盐析辅助液液萃取是一种通过在有机萃取溶剂和样品混合水溶液中添加盐析剂,从而促进萃取剂更好从混合物中分离的提取方法,具有操作简便、萃取效率高的特点^[27]。该方法在检测食品中有害物质残留量方面已有大

量应用^[28–29],但对于较为复杂的酱油基质,目前该方法仅针对真菌毒素检测有所应用^[30],对氯丙醇的检测研究鲜有报道。基于此本研究拟使用盐析辅助液液萃取作为前处理方式,结合气相色谱-质谱法建立一种酱油中氯丙醇的快速检测方法,满足市场上高通量的检测需求,以期对酱油中氯丙醇的监测提供新的思路。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

实验用酱油(特级,湖州老恒和酿造有限公司);其余 20 批酱油样品(湖州超市)。

1,3-DCP、2,3-DCP、D₅-3-氯-1,2-丙二醇(3-chloro-1,2-propanediol-d₅, D₅-3-MCPD)(100 μg/mL,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司);2-MCPD、3-MCPD(100 μg/mL,天津阿尔塔科技有限公司);硫酸钠、硫酸铵、硫酸镁(分析纯)、七氟丁酰基咪唑(纯度≥97%)(上海麦克林生化科技有限公司);氯化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);乙腈、丙酮、甲醇、乙醇、正己烷(色谱纯,德国默克公司)。

1.2 仪器与设备

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪、HP-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)石英毛细管柱(美国安捷伦公司);DHG-9011A 型电热恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);Simplicity 型超纯水仪(美国密理博公司);ME204E 型电子分析天平(精度 0.0001 g,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司);Turbovap LV 型自动浓缩仪(瑞典拜泰齐公司);Genius 3 漩涡混合器(德国艾卡公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的制备

D₅-3-MCPD 用正己烷稀释配制成 10.0 mg/L 的内标使用液,1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD 和 2-MCPD 用正己烷稀释配制成 2.0 mg/L 的混合标准使用液,再用正己烷稀释配制成系列标准工作溶液,并各加入 20 μL 内标使用液,最后各加入 50 μL 的七氟丁酰基咪唑,摇匀混合,置于 70℃烘箱,衍生 20 min,取出后加入 1.0 mL 饱和氯化钠溶

液, 涡混静置 2 min, 取上层有机相进仪器分析。

1.3.2 样品溶液的制备

称取酱油样品 2.00 g(精确至 0.01 g)于离心管, 加入内标使用液 20 μ L, 超声混匀 5 min, 再加入 1.0 g 氯化钠和 2.0 mL 乙腈溶液, 涡混 1 min, 以 10000 r/min 的转速离心 5 min, 转移全部上清液于另一离心管中, 氮吹近干, 加适量丙酮, 再次氮吹近干, 用正己烷定容 1.0 mL, 加入 50 μ L 的七氟丁酰基咪唑, 摇匀混合, 置于 70°C 烘箱, 衍生 20 min, 取出后加入 1.0 mL 饱和氯化钠溶液, 涡混静置 2 min, 取上层有机相进仪器分析。

1.3.3 仪器条件

(1) 色谱条件

色谱柱: HP-5MS (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 升温程序: 40°C 保持 1 min, 1°C/min 升温至 60°C, 保持 0 min, 2°C/min 升温至 80°C, 保持 0 min, 40°C/min 升温至 250°C, 保持 5 min; 柱流量: 1.0 mL/min; 进样口温度: 250°C, 进样方式: 不分流进样; 进样体积: 1 μ L。

(2) 质谱条件

电子轰击(electron impact, EI)源; 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 230°C; 溶剂延迟: 5 min; 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM)模式; 1,3-DCP 的监控离子: 75, 77, 275, 定量离子 75; 2,3-DCP 的监控离子: 75, 77, 111, 定量离子 75; 3-MCPD 的监控离子: 253, 289, 453, 定量离子 253; 2-MCPD 的监控离子: 253, 289, 291, 定量离子 253; D₅-3-MCPD 的监控离子: 257, 294, 278, 定量离子 257。

1.3.4 盐析辅助液液萃取条件优化

(1) 筛选盐析剂

分别向酱油样品中加入一定量的标准溶液, 再加入相同质量的氯化钠、硫酸钠、硫酸铵和硫酸镁, 按 1.3.2 项方法进行处理, 计算加标回收率, 以筛选出最佳盐析剂类型。

(2) 筛选萃取溶剂

在上述盐析剂筛选基础上, 分别向酱油样品中加入一定量的标准溶液, 再加入相同体积的乙腈、丙酮、甲醇和乙醇, 按 1.3.2 项方法进行处理, 计算加标回收率, 以筛选出最理想的萃取溶剂。

(3) 优化盐析剂质量

在上述基础上, 进一步对筛选出盐析剂的用量进行细化, 向酱油样品中加入一定量的标准溶液, 再加入不同质量的盐析剂, 按 1.3.2 项方法进行处理, 计算加标回收率, 以确认盐析剂最适用量。

(4) 优化萃取溶剂体积

在前三步的基础上, 向酱油样品中加入一定量的标准溶液, 再加入不同体积萃取溶剂, 按 1.3.2 项方法进行处理, 计算加标回收率, 以确认萃取剂最优体积。

1.3.5 线性范围、检出限和定量限

(1) 线性范围

按 1.3.3 条件测定 1.3.1 项制备的标准溶液, 以

1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD、2-MCPD 和 D₅-3-MCPD 的浓度比为横坐标, 1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD、2-MCPD 和 D₅-3-MCPD 的离子响应丰度比为纵坐标绘制标准曲线, 得到线性方程和相关系数。

(2) 检出限和定量限

向酱油样品中加入一定量的标准溶液, 按 1.3.2 项方法处理后进样检测, 以 3 倍信噪比计算检出限, 10 倍信噪比计算定量限。

1.3.6 方法回收率和精密度

分别向酱油样品中加入不同体积标准溶液, 使得 4 种氯丙醇在样品中的含量分别为 0.02、0.05、0.10 mg/kg, 按 1.3.2 项方法重复进行 6 次, 计算回收率并以相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)评估方法的精密度。

1.3.7 与文献方法比较

将 1.3.2 项方法同国家标准和已发表的文献方法进行提取方法、检测方法、实验用时、有机溶剂用量、回收率等方面的比较分析。

1.3.8 实际样品检测

按照 1.3.2 项方法, 对 20 批市售酱油样品进行检测分析, 评估当前市售酱油中氯丙醇污染状况。

1.4 数据处理

采用 SPSS 26.0 软件对数据进行单因素方差分析(one-way analysis of variance, ANOVA)、最小显著差异(least significant difference, LSD)多重比较, 显著水平设为 $\alpha=0.05$, 以 $P<0.05$ 表示差异具有统计学意义; 数据绘图使用 GraphPad Prism 8。

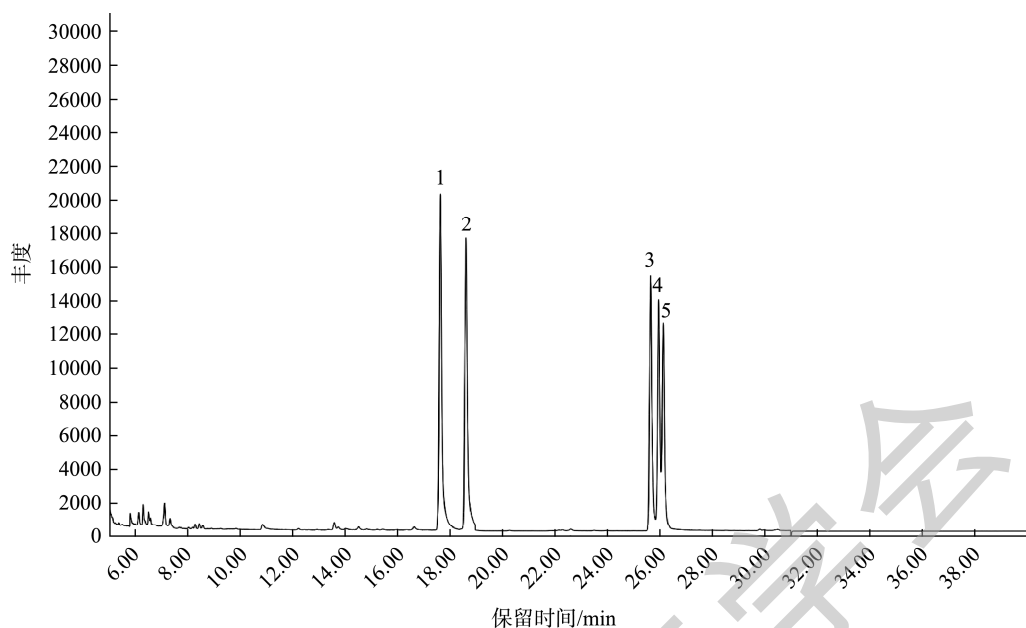
2 结果与分析

2.1 色谱柱的选取

氯丙醇因极性较大、沸点较高, 不宜直接进行气相分析, 往往通过衍生化增强其挥发性, 衍生后, 产物极性较小, 通常采用 HP-1、OV-1、DB-5 等非极性或弱极性色谱柱进行分离^[26]。通过参考文献, 本研究选择日常检测中最为常见的 HP-5MS 色谱柱进行分析, 通过对升温程序等条件进行优化, 确定最佳的仪器测定条件, 总离子流图结果见图 1, 4 种氯丙醇及内标物 D₅-3-MCPD 均具有较高的响应值, 峰型好, 因此确认使用 HP-5MS 柱进行后续实验。

2.2 盐析剂的筛选

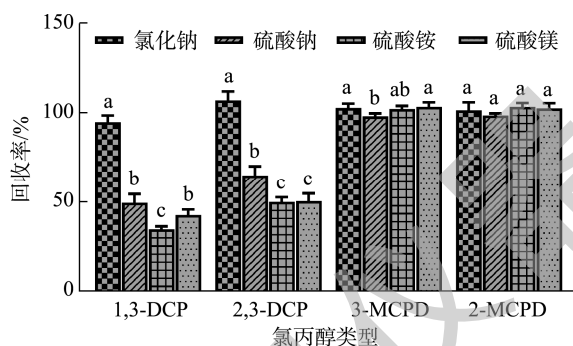
氯丙醇是水溶性化合物, 直接液液萃取效率低, 可通过加入盐析剂改变离子强度, 降低氯丙醇亲水性, 从而促进其转移至有机相。本研究选用实验室中常见的无机盐: 氯化钠、硫酸钠、硫酸铵和硫酸镁进行对比实验, 结果见图 2。对于 3-MCPD 与 2-MCPD, 4 种盐的回收率无显著性差异, 但对于 1,3-DCP 与 2,3-DCP, 氯化钠组回收率明显高于其他组, 且存在显著差异($P<0.05$), 故综合考虑, 选择氯化钠作为盐析剂。



注: 1: 1,3-DCP; 2: 2,3-DCP; 3: D₅-3-MCPD; 4: 3-MCPD; 5: 2-MCPD。

图1 4种氯丙醇及内标物的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of 4 kinds of chloropropanols and internal standard



注: 不同小写字母表示存在显著性差异($P < 0.05$), 下同。

图2 盐析剂类型筛选($n=3$)

Fig.2 Screening of salting-out agent types ($n=3$)

2.3 萃取溶剂的筛选

萃取溶剂的选择直接影响萃取效率。通常情况下,一方面要求萃取溶剂能够与水混溶,同时密度要小于水,另一方面在加入盐析剂后能够与水实现分层^[29]。本研究着重探究了 4 种实验室常见萃取溶剂: 乙腈、丙酮、甲醇和乙醇。在氯化钠做盐析剂情况下,分别加入 2 mL 上述溶液作为萃取剂,离心后可得乙腈上层清液约 1.7 mL,丙酮上层清液约 1.6 mL,甲醇、乙醇未与酱油分层,故移取乙腈、丙酮全部上层清液进行后续实验,结果见图 3。实验结果显示乙腈相较丙酮,对 1,3-DCP、2,3-DCP 和 3-MCPD 均具有较好回收率。综合考虑,选用乙腈作为萃取溶剂。

2.4 盐析剂质量的优化

盐析剂质量是影响萃取效率的另一个重要因素,足

量盐析剂可确保氯丙醇从水中完全析出,从而进入到有机溶剂中,用量不足则会导致萃取不完全,回收率降低。从结果图 4 可见,对于 3-MCPD 与 2-MCPD, 0.2 g 氯化钠即可得到较高的回收率,对于 1,3-DCP 与 2,3-DCP,当氯化钠用量为 0.2 g 或 0.6 g 时,两者回收率均很低,且两组间并无显著性差异,考虑可能是盐析剂不足,继续增加氯化钠用量,两者回收率上升,但当氯化钠增加至 1.4 g 时,1,3-DCP 与 2,3-DCP 回收率不升反降。综合考虑,选取 1.0 g 作为最佳盐析剂用量。

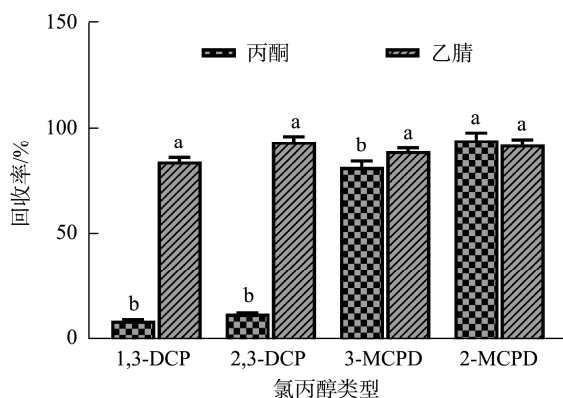


图3 萃取溶剂筛选($n=3$)

Fig.3 Screening of extraction solvents ($n=3$)

2.5 萃取溶剂体积的优化

萃取溶剂的体积同样影响萃取效果,萃取体积过少,离心分取时误差较大,体积过多则会降低目标物质的富集

倍数,通过加入不同体积的乙腈,进一步考察萃取溶剂用量的影响。图 5 结果显示,萃取溶剂由 1.5 mL 增加至 2.0 mL 时,1,3-DCP 与 2,3-DCP 回收率显著提升($P<0.05$),但继续增加萃取体积,两者回收率下降,对于 3-MCPD 与 2-MCPD,1.5 mL 即可满足较好的回收率要求,综合考虑为保证 4 种氯丙醇均具有较好的萃取效果,最终选取 2.0 mL 作为萃取溶剂最佳体积。

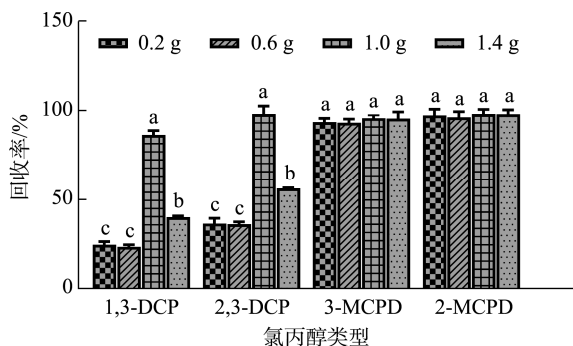


图4 氯化钠质量的筛选($n=3$)

Fig.4 Screening of the sodium chloride quality ($n=3$)

2.6 线性范围、检出限和定量限

按 1.3.5 项方法进行实验,结果见表 1,4 种氯丙醇在 0.006~0.120 mg/kg 浓度范围内具有良好的线性关系,相关系数均大于 0.999,以 3 倍信噪比计算检出限为 0.002 mg/kg,10 倍信噪比计算定量限为 0.006 mg/kg,检测灵敏度高,可满足日常定量分析要求。

表 1 4 种氯丙醇化合物的线性范围、检出限和定量限

Table 1 Linear ranges,limits of detection and quantitation of the 4 kinds of chloropropanols

化合物	线性范围/(mg/kg)	线性方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
1,3-DCP	0.006~0.120	$Y=1.3159X+0.0135$	0.9996	0.002	0.006
2,3-DCP	0.006~0.120	$Y=1.717X+0.0402$	0.9991	0.002	0.006
3-MCPD	0.006~0.120	$Y=0.9933X-0.0033$	0.9999	0.002	0.006
2-MCPD	0.006~0.120	$Y=1.1035X-0.018$	0.9997	0.002	0.006

表 2 回收率与精密度($n=6$)

Table 2 Recovery rate and precision ($n=6$)

项目	化合物	添加量/(mg/kg)	回收率/%	RSDs/%
加标-1	1,3-DCP	0.02	73.7	5.0
	2,3-DCP	0.02	78.2	5.5
	3-MCPD	0.02	102.5	3.0
	2-MCPD	0.02	103.5	5.3
加标-2	1,3-DCP	0.05	71.0	2.1
	2,3-DCP	0.05	80.7	2.8
	3-MCPD	0.05	98.6	2.3
	2-MCPD	0.05	100.8	2.7
加标-3	1,3-DCP	0.10	70.2	2.2
	2,3-DCP	0.10	80.9	2.3
	3-MCPD	0.10	97.0	1.6
	2-MCPD	0.10	99.1	2.3

2.7 回收率与精密度实验

按 1.3.6 项方法进行实验,结果见表 2,4 种氯丙醇的加标回收率在 70.2%~103.5%范围内,RSDs 在 1.6%~5.5%范围内,精密度符合 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范食品理化检测》的要求,这说明本研究方法稳定性良好,应用于酱油测定时,回收率与精密度均能保持在合理范围内。

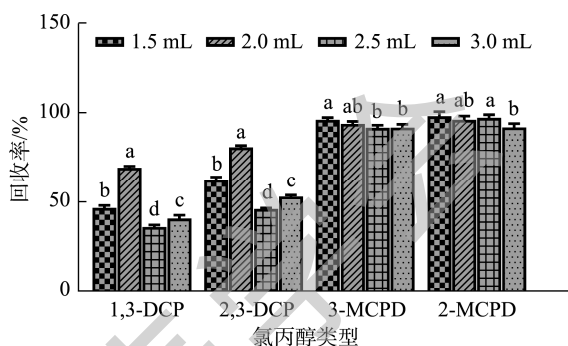


图5 乙腈体积的筛选($n=3$)

Fig.5 Screening of the acetonitrile volume ($n=3$)

2.8 与文献方法的比较

表 3 为本研究与文献方法的比较,由结果可见,相较刘沁颖等^[18]、黄超群等^[20]、郭茂章等^[26]和 GB 5009.191—2016 第二法,本研究更为节省时间,同时也更节省有机溶剂使用量,对实验人员和环境更为绿色友好。

表 3 本方法与其他测定酱油中氯丙醇方法的比较
Table 3 Comparison between this method and other methods for determination of chloropropanol in soy sauce

化合物	提取方法	检测方法	实验用时/min	有机溶剂用量/mL	回收率/%	文献
1,3-DCP 2,3-DCP 3-MCPD 2-MCPD	固相支持 液液萃取	气相色谱-质谱法	90	27	82.4~107.0	[18]
1,3-DCP 2,3-DCP 3-MCPD 2-MCPD	分散固相 萃取	气相色谱- 高分辨质谱法	60	41	78~103	[20]
3-MCPD	固相萃取	气相色谱-质谱法	超过 720	14	90.1~109	[26]
1,3-DCP 2,3-DCP 3-MCPD 2-MCPD	固相萃取	气相色谱-质谱法	80	27	/	GB 5009.191—2016 第二法
1,3-DCP 2,3-DCP 3-MCPD 2-MCPD	盐析辅助 液液萃取	气相色谱-质谱法	50	4	70.2~103.5	本研究

注: /为未注明。

2.9 实际样品检测

按 1.3.8 项进行实验, 结果显示 20 批酱油中 1,3-DCP、2,3-DCP、2-MCPD 均未检出, 仅一款袋装酱油中检测出微量的 3-MCPD, 含量为 7.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 远低于 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》0.4 mg/kg 的限量要求, 表明目前市售酱油安全状况良好。

3 结论

本研究以 D_5 -3-MCPD 同位素内标定量, 采用气相色谱-质谱法选择性离子监测模式, 以盐析辅助液液萃取作为前处理方法, 综合考察盐析剂类别、盐析剂用量、萃取剂类型、萃取体积等因素, 最终建立了同时检测酱油中 4 种氯丙醇的方法, 本研究只用到一种内标物, 检测成本更低, 实验过程更为简便快捷、同时有机试剂用量少、环境污染少, 检出限也达到了国家标准, 适用于大批量酱油中氯丙醇的快速定性、定量检测和日常筛查, 目前该方法主要针对液态样品, 对氯丙醇广泛存在的鸡精、蚝油等固态或半固态调味品, 该方法还需对前处理过程进行优化升级, 以期进一步增加该方法的通用性。

参考文献

- [1] GAO XL, ZHAO X, HU F, *et al.* The latest advances on soy sauce research in the past decade: Emphasis on the advances in China [J]. *Food Res Int.* 2023, 173: 113407.
- [2] WONG SF, LEE BQ, LOW KH, *et al.* Estimation of the dietary intake and risk assessment of food carcinogens (3-MCPD and 1, 3-DCP) in soy sauces by Monte Carlo simulation [J]. *Food Chem.* 2020, 311: 126033.
- [3] EISENREICH A, MONIEN BH, GÖTZ ME, *et al.* 3-MCPD as contaminant in processed foods: State of knowledge and remaining challenges [J]. *Food Chem.* 2023, 403: 134332.
- [4] 蒋林惠, 杨俊, 石敏, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定液态调味品中 4 种氯丙醇类化合物的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2023, 59(10): 1174—1179.
- [5] JIANG LH, YANG J, SHI M, *et al.* Determination of 4 chloropropanols in liquid condiment by gas chromatography-tandem mass spectrometry with dispersive solid phase extraction [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2023, 59(10): 1174—1179.
- [6] 陶森, 杨华, 郑奕柔, 等. SPE-GC-MS 法测定固态调味品中 3-氯-1, 2-丙二醇[J]. *中国食品添加剂*, 2023, 34(3): 237—242.
- [7] TAO S, YANG H, ZHENG YR, *et al.* Determination of 3-chloro-1, 2-propanediol in solid condiments by SPE-GC-MS [J]. *China Food Addit.* 2023, 34(3): 237—242.
- [8] 蒋林惠, 石敏, 袁琛凯, 等. 鱼露中氯丙醇快速筛查方法的探讨[J]. *粮食与食品工业*, 2022, 29(6): 60—64.
- [9] JIANG LH, SHI M, YUAN CK, *et al.* Discussion on the rapid screening method of chloropropanol in fish sauce [J]. *Cere Food Ind.* 2022, 29(6): 60—64.
- [10] SUN CX, WU N, KOU SL, *et al.* Occurrence, formation mechanism, detection methods, and removal approaches for chloropropanols and their esters in food: An updated systematic review [J]. *Food Chem X*, 2023, 17: 100529.
- [11] BAKHIYA N, ABRAHAM K, GÜRTLER R, *et al.* Toxicological assessment of 3-chloropropane-1,2-diol and glycidol fatty acid esters in food [J]. *Mol Nutr Food Res.* 2011, 55(4): 509—521.
- [12] JIN CN, MIN FY, ZHONG YJ, *et al.* Nephrotoxicity evaluation of 3-monochloropropane-1,2-diol exposure in sprague-dawley rats using data-independent acquisition-based quantitative proteomics analysis [J]. *Toxicol Lett.* 2022, 356: 110—120.
- [13] SEVİM Ç, ÖZKARACA M, KARA M, *et al.* Apoptosis is induced by sub-acute exposure to 3-MCPD and glycidol on wistar albino rat brain cells [J]. *Environ Toxicol Phar.* 2021, 87: 103735.
- [14] 白顺, 孙建霞, 白卫滨, 等. 1,3-二氯-2-丙醇对睾丸间质细胞 R2C 活性及孕酮合成的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(9): 292—295.
- [15] BAI S, SUN JX, BAI WB, *et al.* Effect of 1, 3-Dichloro-2-propanol on cell growth and progesterone biosynthesis of R2C mouse leydig cells [J]. *Food Sci.* 2013, 34(9): 292—295.
- [16] HU ZX, CHENG P, GUO ML, *et al.* A novel approach of periodate

- oxidation coupled with HPLC-FLD for the quantitative determination of 3-chloro-1,2-propanediol in water and vegetable oil [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(27): 6614–6621.
- [13] TANG YY, YANG GX, LIU XX, *et al.* Rapid sample enrichment, novel derivatization, and high sensitivity for determination of 3-chloropropane-1,2-diol in soy sauce via high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2023, 71(41): 15388–15397.
- [14] MATTHEW BM, ANASTASIO C. Determination of halogenated mono-alcohols and diols in water by gas chromatography with electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 866(1): 65–77.
- [15] 陈雪桥, 张明霞, 周建科. 气相色谱法测定饼干类食品中氯丙醇类化合物[J]. *分析实验室*, 2006, (9): 57–59.
CHEN XQ, ZHANG MX, ZHOU JK. Determination of chloropropanols in toasted biscuits by gas chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2006, (9): 57–59.
- [16] 韦寿莲, 严子军, 刘玲, 等. 微乳电动毛细管色谱法分离检测酱油中的氯丙醇[J]. *分析化学*, 2012, 40(2): 280–285.
WEI SL, YAN ZJ, LIU L, *et al.* Separation and analysis of chloropropanol in soy sauces using microemul electrokinetic capillary chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2012, 40(2): 280–285.
- [17] KORTE R, SCHULZ S, BRAUER B. Chloropropanols (3-MCPD, 1,3-DCP) from food contact materials: GC-MS method improvement, market survey and investigations on the effect of hot water extraction [J]. *Food Addit Contam A*, 2021, 38(6): 904–913.
- [18] 刘沁颖, 侯靖, 毛燕妮, 等. 气相色谱-质谱联用法测定液体调味料中 4 种氯丙醇的含量[J]. *中国酿造*, 2023, 42(1): 226–230.
LIU QY, HOU J, MAO YN, *et al.* Determination of 4 kinds of chloropropanols in liquid condiment by GC-MS [J]. *China Brew*, 2023, 42(1): 226–230.
- [19] ZHAO JW, QIN CR, SHEN YF, *et al.* A comprehensive review of chloropropanol analytical method in the context of food safety [J]. *Food Chem*, 2024, 446: 138776.
- [20] 黄超群, 陈钦可, 陈丽, 等. 分散固相萃取结合气相色谱-高分辨质谱快速筛查酱油中多种氯丙醇[J]. *色谱*, 2019, 37(10): 1048–1052.
HUANG CQ, CHEN QK, CHEN L, *et al.* Determination of multiple chloropropanols in soy sauce by dispersive solid phase extraction-gas chromatography-high resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(10): 1048–1052.
- [21] 陈万超, 陶鑫, 范长春, 等. 采样误差分布分析法建立氯丙醇含量的稳健近红外光谱分析模型[J]. *分析化学*, 2019, 47(2): 315–321.
CHEN WC, TAO X, FANG CC, *et al.* Robust near infrared spectroscopy model for determination of chloropropanol concentration with sampling error profile analysis [J]. *Chin J Anal Chem*, 2019, 47(2): 315–321.
- [22] CHENG WW, ZHANG QY, WU D, *et al.* A facile electrochemical method for rapid determination of 3-chloropropane-1,2-diol in soy sauce based on nanoporous gold capped with molecularly imprinted polymer [J]. *Food Control*, 2022, 134: 108750.
- [23] CHEN D, ZHANG MY, BU XM, *et al.* In-syringe cotton fiber-supported liquid extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of free 3-mono-chloropropane-1,2-diol in edible oils [J]. *J Chromatogr A*, 2022, 1673: 463081.
- [24] 罗序英, 胡爱生, 罗小芳. 同位素稀释-气相色谱-质谱法测定食品接触纸制品中 3-氯-1,2-丙二醇和 1,3-二氯-2-丙醇的迁移量[J]. *理化检验-化学分册*, 2022, 58(1): 51–57.
LUO XY, HU AIS, LUO XF. Determination of migration amounts of 3-chloro-1,2-propanediol and 1,3-dichloro-2-propanol in food contact paper products by gas chromatography-mass spectrometry with isotope dilution [J]. *Phys Test Chem Anal B*, 2022, 58(1): 51–57.
- [25] 李荷丽, 罗季阳, 苗虹, 等. 氯丙醇和氯丙醇脂肪酸酯检测方法研究进展[J]. *检验检疫学报*, 2019, 29(6): 124–127, 131.
LI HL, LUO JY, MIAO H, *et al.* Progress on determination methods of chloropropanol and chloropropanol fatty acid esters [J]. *Qual Saf Insp Test*, 2019, 29(6): 124–127, 131.
- [26] 郭茂章, 陈意光, 吴钟玲, 等. 固相萃取-气质联用法测定酱油中 3-氯-1,2-丙二醇[J]. *现代食品科技*, 2010, 26(6): 646–648, 527.
GUO MZ, CHEN YG, WU ZL, *et al.* A solid phase extraction GC/MS method for determination of 3-chloropropane-1,2-diol in soy sauce [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2010, 26(6): 646–648, 527.
- [27] 杨霄, 刘伶俐, 李小玲, 等. 盐析辅助液液萃取/高效液相色谱-串联质谱法测定渔业水体中的 7 种喹诺酮类抗生素[J]. *分析测试学报*, 2021, 40(10): 1509–1514.
YANG X, LIU LL, LI XL, *et al.* Determination of seven quinolones antibiotics in fishery water using salting-out assisted liquid-liquid extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2021, 40(10): 1509–1514.
- [28] 王明栋, 孙珊珊, 郑文静, 等. 盐析辅助均相液液萃取-高效液相色谱法测定蔬菜水果中对苯基苯酚残留[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(4): 333–340.
WANG MD, SUN SS, ZHENG WJ, *et al.* Determination of p-phenylphenol residue in vegetables and fruits based on salting-out homogeneous liquid-liquid extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2023, 39(4): 333–340.
- [29] 王东, 侯传金, 赵尔成, 等. 盐析辅助均相液液萃取/分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中新烟碱类农药残留[J]. *分析测试学报*, 2015, 34(6): 681–685.
WANG D, HOU CJ, ZHAO ERC, *et al.* Determination of neonicotinoid residues in honey by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with salting-out homogeneous liquid-liquid extraction and dispersive solid-phase extraction [J]. *J Instrum Anal*, 2015, 34(6): 681–685.
- [30] 王东旭, 王新财, 王凤丽, 等. 挥发性铵盐盐析辅助液液萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法测定酱油中 4 种黄曲霉毒素[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(14): 4634–4640.
WANG DX, WANG XC, WANG FL, *et al.* Determination of 4 kinds of aflatoxins in soy sauce by volatile salting-out assisted liquid-liquid extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(14): 4634–4640.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

作者简介



曾 坤, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。

E-mail: 18857253056@163.com

王东旭, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。

E-mail: 11237122@zju.edu.cn