

液相色谱串联质谱法测定精炼植物油中的 4种3-氯-1,2-丙二醇双酯

蒋林惠,周楠,周易枚,丁红梅

(南通市食品药品监督检验中心,江苏南通226006)

摘要:为准确、快速测定油脂中3-氯丙醇双酯,建立了一种基于液相色谱串联质谱技术测定精炼植物油中4种3-氯-1,2-丙二醇双酯[3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(3-MCPD-PP)、3-氯-1,2-丙二醇二油酸酯(3-MCPD-OO)、3-氯-1,2-丙二醇硬脂酸二酯(3-MCPD-SS)、3-氯-1,2-丙二醇-1-棕榈酸-2-亚油酸二酯(3-MCPD-PL)]的方法。待测油样加入氘代同位素内标后经NH₂固相萃取柱、固相分散萃取净化包(PSA 500 mg, C18 500 mg)联合净化后,过0.22 μm有机膜,取2 μL样品溶液注入液质联用仪中进行测定。经Accucore VDX色谱柱分离,ESI源离子化,SRM模式,并采用同位素内标法对3-氯-1,2-丙二醇双酯进行定性定量分析。结果表明:4种3-氯-1,2-丙二醇双酯在1~1 000 μg/L范围内均呈现良好的线性关系,检出限均为0.010 mg/kg,在精炼植物油中的回收率和相对标准偏差(RSD)分别为3-MCPD-PP 62.3%~94.0%和5.43%~11.67%,3-MCPD-OO 60.1%~91.7%和3.28%~13.54%,3-MCPD-SS 61.6%~92.1%和4.73%~10.46%,3-MCPD-PL 62.3%~92.2%和2.69%~11.37%。该方法简便、高效,可用于精炼植物油中3-氯-1,2-丙二醇双酯的检测。

关键词:3-氯-1,2-丙二醇双酯;精炼植物油;非衍生化;液相色谱串联质谱技术

中图分类号:TS227; TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)09-0093-06

Determination of four 3-chloro-1,2-propanediol diesters in refined vegetable oil by liquid chromatography tandem mass spectrometry

JIANG Linhui, ZHOU Nan, ZHOU Yimei, DING Hongmei

(Nantong Food and Drug Supervision and Inspection Center, Nantong 226006, Jiangsu, China)

Abstract: For the accurate and rapid determination of 3-chloropropanol diesters in vegetable oil, a method for the determination of four kinds of 3-chloro-1,2-propanediol diesters, including 3-chloro-1,2-propanediol palmitate diester (3-MCPD-PP), 3-chloro-1,2-propanediol dioleate (3-MCPD-OO), 3-chloro-1,2-propanediol stearic acid diester (3-MCPD-SS) and 3-chloro-1,2-propanediol-1-palmitate-2-linoleate diester (3-MCPD-PL) in refined vegetable oil by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS-MS) was established. The oil sample was added with deuterium isotope internal standard, then cleaned-up by NH₂ solid phase extraction column and solid phase dispersion extraction clean-up kit (PSA 500 mg, C18 500 mg). After passing 0.22 μm organic membrane, 2 μL sample solution was injected into liquid chromatography-mass spectrometry for determination. After separation by Accucore VDX column, ionization by ESI source, scanning by SRM

mode and qualitative and quantitative analysis of 3-chloro-1,2-propanediol diesters by isotope internal standard method. The results showed that there was a good linear relationship when the mass concentration of four 3-chloro-1,2-propanediol diesters was in the range of 1-1 000

收稿日期:2022-05-16;修回日期:2023-05-12

基金项目:南通市科技项目计划(JC2020109,MS12021027)

作者简介:蒋林惠(1990),女,工程师,硕士,研究方向为食品安全检测(E-mail)jlh84466939@126.com。

通信作者:周楠,工程师,硕士(E-mail)1211463432@qq.com。

$\mu\text{g/L}$, and the detection limits of the four 3-chloro-1,2-propanediol diesters were 0.010 mg/kg. The recoveries and relative standard deviations in refined vegetable oil were 3-MCPD-PP 62.3% - 94.0% and 5.43% - 11.67%, 3-MCPD-OO 60.1% - 91.7% and 3.28% - 13.54%, 3-MCPD-SS 61.6% - 92.1% and 4.73% - 10.46%, 3-MCPD-PL 62.3% - 92.2% and 2.69% - 11.37%, respectively. The method is simple, efficient and can be used for the determination of 3-chloro-1,2-propanediol diesters in refined vegetable oils.

Key words: 3-chloro-1,2-propanediol diester; refined vegetable oil; non-derivatization; LC-MS-MS technology

氯丙醇酯自 1983 年被发现,直至 2004 年被业界重点关注,期间虽历经 20 余年,但氯丙醇酯的污染来源、污染范围均未得到深入研究^[1-2]。自 2009 年氯丙醇酯被认定为油脂食品中新的潜在危害因子之一^[3],对于氯丙醇酯的研究才逐步深入,涉及食品中氯丙醇酯的污染来源及消减技术^[4-5]、毒理学研究^[6]、检测方法研究^[7-9]及地区污染状况调查^[10]等多方面。氯丙醇酯在食品中的存在形式多样,其中 3-氯丙醇酯检出率高、毒性大^[11]。人体摄入的 3-氯丙醇酯在肠道、胰脂肪酶的作用下水解成为游离的 3-氯丙醇,可直接靶向作用于人体肝、肾及生殖系统,对其产生不可逆的损害^[12-14]。研究表明,各类食品的 3-氯丙醇酯检出率中,精炼植物油占比突出,其余 3-氯丙醇酯含量及检出率较高的食品也与精炼植物油的加入密切相关^[15]。3-氯丙醇酯因其氯离子在化合物上的取代位置不一致,又可分为 3-氯丙醇单酯和 3-氯丙醇双酯,尤以 3-氯丙醇双酯的生成率最高^[16]。精炼植物油因其精炼工艺的影响,3-氯丙醇双酯的检出率高^[17]。

3-氯丙醇双酯在国内外的检测方法呈多样化,最为常见的是间接检测法,即将样品中提取的 3-氯丙醇酯进行酸化水解,得到 3-氯丙醇后衍生化处理,再以气相色谱-质谱联用仪进行数据采集,同位素内标法定量分析^[18]。但上述方法受测定过程中酯键断裂试剂浓度、断链时间、同位素内标物纯度等的影响并对最终的定量结果产生干扰^[9]。另外,间接测定法中存在缩水甘油酯等物质水解成 3-氯丙醇造成结果干扰且氯丙醇酯的具体品种无法分析等缺陷。近年来液相色谱串联质谱法^[19]、液相色谱飞行时间质谱法^[20]、超临界流体色谱-质谱法^[21]等直接测定法被广泛研究。直接测定法能够直接测定 3-氯丙醇酯,避免了复杂前处理过程对目标物的影响,保证了结果的准确性;但测定过程中仍存在如流动相钠离子会污染离子源等不足。另外,目前直接测定法的前处理主要为两种及以上固相萃取柱

联合净化^[22]或基质辅助固相萃取^[23],前者试验过程较为烦琐,而后者净化效果不佳。

本试验以精炼植物油为研究对象,以常见的 4 种 3-氯丙醇双酯为目标物,采用固相萃取小柱与分散固相萃取联合净化技术,液相色谱串联质谱采集分析,并结合同位素内标法进行定量,从而建立了一种灵敏度、准确度及操作便捷度都能达到检测要求的精炼植物油中 4 种 3-氯丙醇双酯的检测方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

大豆油、玉米胚芽油、花生油、菜籽油、葵花籽油、山茶油,南通市市场流通环节的相关产品;橄榄油(不含氯丙醇酯类化合物)。

3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(3-MCPD-PP)标准品,阿尔塔(天津)标准物质研究院有限公司;3-氯-1,2-丙二醇二油酸酯(3-MCPD-OO)标准品,北京曼哈格生物科技有限公司;3-氯-1,2-丙二醇-1-棕榈酸-2-亚油酸二酯(3-MCPD-PL)标准品,加拿大 TRC 公司;3-氯-1,2-丙二醇硬脂酸二酯(3-MCPD-SS)、3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯-D₅、3-氯-1,2-丙二醇硬脂酸二酯-D₅(3-MCPD-SS-D₅)、3-氯-1,2-丙二醇-1-棕榈酸-2-亚油酸二酯-D₅(3-MCPD-PL-D₅)标准品,上海安谱实验科技股份有限公司;甲醇、乙腈、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、异丙醇,色谱纯,德国默克公司;甲酸铵。

1.1.2 仪器与设备

Vanquish-F-TSQ-Altis 液相色谱质谱联用仪,Accucore VDX 色谱柱,Accucore RP-MS 色谱柱,美国赛默飞世尔科技公司;台式高速冷冻离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;XDB-C18 色谱柱,美国安捷伦科技公司;Turbovap LV 全自动氮

吹仪,瑞典拜泰齐公司;H₂O BASIC-T超纯水机,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;PSA、C18,优级纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;NH₂固相萃取柱、有机相针式滤头(0.22 μm),上海安谱实验科技股份有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 液相色谱串联质谱(LC-MS-MS)条件

LC条件:Accucore VDX色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 2.6 μm);流动相A为甲醇-水(体积比95:5,含10 mmol/L甲酸铵),B为异丙醇-水(体积比95:5,含10 mmol/L甲酸铵),梯度洗脱,洗脱程序见表1;流速0.3 mL/min;柱温45℃;进样量2 μL。

MS条件:电喷雾离子源(ESI);正离子模式;多反应监测扫描(SRM)模式;离子源电压4 500 V;离

子传输管温度300℃;蒸发温度350℃;鞘气流量25 Arb;辅助气流量15 Arb;吹挡锥吹气流量0 Arb;碰撞气压0.13 Pa。试验中涉及的化合物的主要质谱信息见表2。

表1 流动相梯度洗脱程序

时间/min	A/%	B/%
0	100	0
3	100	0
8	70	30
15	30	70
20	5	95
25	5	95
25.01	100	0
30	100	0

表2 3-氯丙醇双酯及内标化合物主要质谱信息

化合物	保留时间/min	前级离子(m/z)	透镜电压/V	定量离子对		定性离子对		定性离子对	
				产物离子(m/z)	碰撞能量/V	产物离子(m/z)	碰撞能量/V	产物离子(m/z)	碰撞能量/V
3-MCPD-PP	8.87	604.5	65	239.2	19.15	331.3	16.04	551.5	13.55
3-MCPD-PP-D ₅	8.83	609.5	69	239.2	19.28	336.3	16.16	556.5	13.68
3-MCPD-OO	9.57	656.6	73	265.2	18.61	357.3	18.86	639.5	12.96
3-MCPD-SS	11.54	660.6	69	267.3	19.70	359.3	17.38	607.5	14.81
3-MCPD-SS-D ₅	11.50	665.5	73	267.2	19.57	364.3	17.51	612.6	15.07
3-MCPD-PL	8.15	628.5	70	263.2	15.07	331.3	17.01	355.2	18.31
3-MCPD-PL-D ₅	8.13	633.5	77	336.3	16.37	360.3	17.43	-	-

1.2.2 标准工作曲线的绘制

1.2.2.1 标准溶液的配制

分别配制质量浓度为100 mg/L的3-氯丙醇双酯及同位素内标化合物的标准储备液。根据实际需要配制质量浓度分别为100、1 000、10 000 μg/L的3-氯丙醇双酯混标中间液和质量浓度为10 000 μg/L的3-氯丙醇双酯同位素内标物混标中间液。

1.2.2.2 标准曲线的绘制

基于3-氯丙醇双酯及内标的混标中间液,以初始流动相为溶剂配制3-氯丙醇双酯质量浓度分别为1、5、10、20、40、100、200、400、1 000 μg/L的系列标准工作液(对应内标物质量浓度为100 μg/L)。取一定量标准工作液注入高效液相色谱质谱联用仪按1.2.1条件进行分析。以3-氯丙醇双酯与其内标物的相对响应(Y)作为纵坐标,3-氯丙醇双酯相对浓度(X)作为横坐标,绘制标准工作曲线,拟合得到标准曲线方程并计算检出限。

1.2.3 样品前处理

称取0.1 g油样于10 mL玻璃具塞刻度管中,加入内标物混标中间液10 μL使待测溶液中各内标

物的终质量浓度为100 μg/L,超声5 min,涡旋混匀后,加入2 mL正己烷溶解,上NH₂柱(预先经10 mL正己烷活化),加入10 mL二氯甲烷-正己烷(体积比4:6)洗脱,收集洗脱液,于40℃氮吹近干,再用5 mL甲醇-异丙醇(体积比2:1)复溶,复溶液中加入固相分散净化包(PSA 500 mg, C18 500 mg),涡旋混匀,于6 000 r/min离心5 min,上清液经40℃氮吹近干,加入1 mL甲醇-异丙醇(体积比2:1)复溶,复溶液过0.22 μm有机滤膜,待测。

1.2.4 样品检测

取样品前处理后待测液进高效液相色谱质谱联用仪按1.2.1条件进行检测,目标化合物的含量用同位素内标法定量(其中3-MCPD-OO以3-MCPD-PP-D₅作为内标)。

1.2.5 加标回收试验

分别称取0.1 g橄榄油于3个10 mL玻璃具塞刻度管中,分别加入内标物混标中间液10 μL,再分别加入100 μg/L混标中间液10 μL,1 000 μg/L混标中间液10 μL,1 000 μg/L混标中间液50 μL,使得目标加标量为10、100、500 μg/kg。按1.2.3方法进

行前处理,按 1.2.4 方法检测。根据检测结果计算加标回收率及相对标准偏差(RSD)。每个加标水平做 6 份平行样。

1.2.6 数据处理

采用 Thermo Chromeleon 工作站进行数据采集,SPSS 21.0 进行数据分析。

2 结果与讨论

2.1 样品前处理方法的优化

植物油中的 3-氯丙醇双酯与植物油特性极为相似,于植物油中提取极为困难。如将样品直接溶解后进样分析,因油类基质的干扰,会影响质谱分析结果的准确度,同时,直接进样对色谱柱、质谱离子源及四极杆的污染严重,将会影响仪器的正常使用。因此,本试验对样品进行净化前处理。

2.1.1 净化方法的选择

分别采用 NH_2 、Silica 两种固相萃取柱进行样品净化。其中 Silica 固相萃取柱能去除样品油脂中的部分脂肪酸及甘油二酯、甘油三酯,洗脱试剂选择 5 mL 乙酸乙酯-正己烷(体积比 2:8),此时通过加标回收试验得到 3-氯丙醇双酯的加标回收率达到 70%; NH_2 固相萃取柱能通过洗脱溶剂的选择有效分离样品油脂中的 3-氯丙醇双酯和 3-氯丙醇单酯,当洗脱溶剂为 10 mL 二氯甲烷-正己烷(体积比 4:6)时,3-氯丙醇双酯能够得到有效分离,并且样品加标回收率能达到 80%,略高于 Silica 固相萃取柱。但样品分别经过上述两种固相萃取柱净化后,基质干扰仍较严重。故将洗脱液再采用固相分散萃取净化包(PSA 500 mg, C18 500 mg)进行二次净化。结果发现,经过净化后目标化合物的基质干扰情况得到明显改善。综上,本文选择 NH_2 固相萃取柱和固相分散萃取净化包联合使用进行样品前处理。

2.1.2 复溶剂的选择

前处理之后的待测样品需要采用复溶剂复溶后进行 LC-MS-MS 测定,复溶剂会影响质谱响应、色谱分离效果及基质效应等。试验对 3 种复溶剂乙腈-甲醇-水(体积比 2:2:1)、甲醇、甲醇-异丙醇(体积比 2:1)的复溶效果进行考察,结果发现,当复溶剂为乙腈-甲醇-水(体积比 2:2:1)时,复溶效果不佳,油类物质不能完全溶解,有分层现象。另外两种复溶剂复溶效果较好,但对复溶样品进行 LC-MS-MS 检测时发现,当复溶剂为甲醇-异丙醇(体积比 2:1)时,目标化合物的峰形较佳,响应值更高。因此,本试验最终选择甲醇-异丙醇(体积比 2:1)作为复溶剂。

2.2 仪器条件的优化

2.2.1 LC 条件的优化

按 1.2.1 条件分别采用 Accucore VDX(2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm)、Accucore RP-MS(2.1 mm × 100 mm, 2.6 μm)、XDB-C18(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm)3 种色谱柱对 4 种 3-氯丙醇双酯及 3 种内标物进行检测分析。结果发现,色谱柱 Accucore RP-MS 及 XDB-C18 能够将 7 种目标物质进行分离,但分离效果和峰形不佳,峰形存在分叉和拖尾现象,而色谱柱 Accucore VDX 能够将 7 种目标化合物有效分离,其峰形尖锐、对称,无分叉、拖尾现象。

结合样品基质及目标化合物的复杂性和特异性,并参考文献[24]改进流动相,采用梯度洗脱的方式进行目标化合物的色谱分离,初始流动相选择甲醇-水(体积比 95:5),以平衡色谱柱并去除部分杂质,后续逐步提高异丙醇-水(体积比 95:5)的占比,使目标化合物逐步得到分离。考虑到质谱分析时 3-氯丙醇双酯需要铵离子化才能产生带电离子,因此向流动相中添加铵盐缓冲液。乙酸铵和甲酸铵均是常见的铵盐缓冲液,但当流动相中含有 10 mmol/L 甲酸铵时,其目标化合物的响应强度明显高于乙酸铵。最终选择向流动相 A、B 中分别添加 10 mmol/L 的甲酸铵来促进目标化合物的离子化,该研究结果与尹峰等^[24]的研究结果一致。

为减少进样量所导致的溶剂效应问题,试验选取 2.5、10 μL 3 种进样量,观察 3 种进样量下目标化合物的峰形,结果发现,进样量为 2 μL 时,溶剂效应对峰形的影响较小,峰形良好,有利于进行准确的定性定量分析。随着进样量的增大,会出现分叉峰、拖尾峰等现象。因此,选择进样量为 2 μL 。

2.2.2 MS 条件的优化

采用 10 $\mu\text{g/mL}$ 的混合标准工作液,首先采用母离子扫描模式,根据目标化合物加铵后的质荷比确定母离子。设置合适的离子源电压,离子传输管温度,蒸发温度,鞘气、辅助气、挡锥吹扫气的流量,确保每个物质都能获得较好的响应。再进行 SRM 优化,优化子离子、碰撞能量、透镜电压。定量离子、定性离子的选择根据其离子化之后扫描所得的响应值大小,将响应值最高的子离子作为定量离子。在进行子离子扫描时,3-氯丙醇双酯脱去 1 个脂肪酸后加 H 的离子响应值最高($[\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHOR}-\text{CH}_3+\text{H}]^+$),一般选择该离子作为定量离子。最终建立 7 种物质的 SRM 模式。具体的质谱条件见 1.2.1。

2.3 标准曲线方程与检出限

4 种 3-氯丙醇双酯的标准曲线方程及检出限

见表3。从表3可看出,4种3-氯丙醇双酯在1~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内均呈现良好的线性关系,相关系数(R)均大于0.998,检出限为0.010 mg/kg。因此,本方法能够满足检测需求,可以将该方法用于日常检验。

表3 4种3-氯丙醇双酯的标准曲线方程及检出限

化合物	线性范围/ $(\mu\text{g/L})$	线性方程	相关系数(R)	检出限/ (mg/kg)
3-MCPD-PP	1~1 000	$Y = -2.50 + 0.23X$	0.999 0	0.010
3-MCPD-OO	1~1 000	$Y = -1.87 + 0.19X$	0.999 1	0.010
3-MCPD-SS	1~1 000	$Y = -17.29 + 1.60X$	0.999 0	0.010
3-MCPD-PL	1~1 000	$Y = -23.39 + 25.43X$	0.998 9	0.010

2.4 加标回收试验结果

空白橄榄油加标回收率试验结果见表4。

表4 空白橄榄油加标回收试验结果($n=6$)

化合物	加标量/ $(\mu\text{g/kg})$	加标回收率/%	RSD/%
3-MCPD-PP	10	62.3	11.67
	100	78.2	7.31
	500	94.0	5.43
3-MCPD-OO	10	60.1	13.54
	100	82.3	9.50
	500	91.7	3.28
3-MCPD-SS	10	61.6	10.46
	100	85.8	8.32
	500	92.1	4.73
3-MCPD-PL	10	62.3	11.37
	100	84.9	7.69
	500	92.2	2.69

从表4可看出,4种3-氯丙醇双酯3个加标水平的回收率和RSD分别为:3-MCPD-PP,62.3%~

94.0%和5.43%~11.67%;3-MCPD-OO,60.1%~91.7%和3.28%~13.54%;3-MCPD-SS,61.6%~92.1%和4.73%~10.46%;3-MCPD-PL,62.3%~92.2%和2.69%~11.37%。结果表明,经本方法测定所得的加标回收率和精密度基本符合GB/T 27404—2008附录中关于回收率($<100 \mu\text{g/kg}$,60%~120%;100~1 000 $\mu\text{g/kg}$,80%~110%)和精密度(10 $\mu\text{g/kg}$,21%;100 $\mu\text{g/kg}$,15%)的要求,并且能够满足日常食品安全监测需求。

2.5 实际样品的检测

对南通地区食品经营部、农贸市场、超市等地采集的6种共92份精炼植物油中4种3-氯丙醇双酯进行检测,结果见表5。从表5可看出,所检测的4种3-氯丙醇双酯中,3-MCPD-PP的检出率最高,且在所抽检的6种精炼植物油中均有检出。3-MCPD-OO、3-MCPD-PL在6种精炼植物油品种检出率也较普遍,3-MCPD-SS的检出率最低。

表5 南通地区植物油中4种3-氯丙醇双酯的测定结果

化合物	玉米胚芽油		花生油		菜籽油		大豆油		葵花籽油		山茶油	
	含量/ (mg/kg)	检出率	含量/ (mg/kg)	检出率	含量/ (mg/kg)	检出率	含量/ (mg/kg)	检出率	含量/ (mg/kg)	检出率	含量/ (mg/kg)	检出率
3-MCPD-PP	ND~0.64	8/10	ND~0.21	12/15	ND~0.84	12/20	ND~0.35	5/20	ND~0.18	12/20	ND~0.19	5/7
3-MCPD-OO	ND~0.082	3/10	ND	0/15	ND~0.75	13/20	ND	0/20	ND~0.23	10/20	ND~0.16	3/7
3-MCPD-SS	ND	0/10	ND	0/15	ND	0/20	ND~0.043	3/20	ND	0/20	ND	0/7
3-MCPD-PL	ND~0.038	3/10	ND~0.26	7/15	ND~0.83	11/20	ND	0/20	ND~0.057	3/20	ND~0.046	5/7

注:ND表示含量低于检出限

3 结论

本试验建立了采用 NH_2 固相萃取柱-固相分散萃取净化包联合净化、液质联用仪采集分析、非水解非衍生的同位素内标定量测定精炼植物油中4种3-氯丙醇双酯的方法。该方法简便、准确,前处理能去除油脂中较为复杂基质的干扰,检测结果通过灵敏度、准确度确认能够符合检测实验室质量控制要求。

参考文献:

[1] 金青哲,王兴国. 氯丙醇酯:油脂食品中新的潜在危害因子[J]. 中国粮油学报,2011,26(11):119-123.

[2] SVEJKOVSKA B, NOVOTNY O, DIVINOVA V, et al. Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs[J]. Czech J Food Sci, 2004, 22(5):190-196.

[3] 武德银,李媛,王满意,等. 食用油中氯丙醇酯污染及检测方法研究进展[J]. 中国油脂,2017,42(10):69-73,92.

[4] OEY S B, VAN DER FELLS-KLERX H J, FOGLIANO V, et al. Chemical refining methods effectively mitigate 2-MCPD esters, 3-MCPD esters, and glycidyl esters formation in refined vegetable oils[J/OL]. Food Res Int, 2022,156:111137[2023-05-12]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111137>

- 1016/j. foodres. 2022. 111137.
- [5] 李利君, 李加辛, 马传国. 食用油中 3-氯丙醇酯的形成机理与消减方法的研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2019, 40(4): 123-132.
- [6] 杨普煜. 3-氯丙醇酯在大鼠体内的亚慢性毒性作用及其机制研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [7] ZHENG X, FU W, ZHENG K, et al. A novel method for the simultaneous determination of esterified 2-/3-MCPD and glycidol in foods by GC-MS/MS [J/OL]. Food Control, 2020; 107766[2023-05-12]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107766>.
- [8] GOH K M, MAULIDIANI M, RUDIYANTO R, et al. Rapid assessment of total MCPD esters in palm-based cooking oil using ATR-FTIR application and chemometric analysis[J]. Talanta, 2019, 198: 215-223.
- [9] 姚欢, 余晓琴, 杜钢, 等. 食品中氯丙醇酯脂肪酸酯含量测定的方法研究[J]. 中国油脂, 2021, 46(3): 93-97.
- [10] 刘卿, 周萍萍, 杨大进. 2015—2017 年中国市售食用植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯的污染状况[J]. 卫生研究, 2021, 50(1): 75-78.
- [11] GAO B Y, LI Y F, HUANG G R, et al. Fatty acid esters of 3-monochloropropanediol: a review [J]. Ann Rev Food Sci Technol, 2019, 10: 259-284.
- [12] SEEFELDER W, VARGA N, STUDER A, et al. Esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD[J]. Food Add Contam, 2008, 25(4): 391-400.
- [13] ABRAHAM K, APPE K E, BERGER-PREISS E, et al. Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats[J]. Arch Technol, 2013, 87(4): 649-659.
- [14] 黄剑锋, 傅武胜. 氯丙醇的安全毒理学评价概况[J]. 实用预防医学, 2002, 9(4): 427-430.
- [15] 孙靖雯, 胡本伦, 秦瑞珂, 等. 食品中 3-氯丙醇酯的研究现状[J]. 食品工业科技, 2021, 42(23): 400-407.
- [16] RAHN A K K, YAYLAYAN V A. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? [J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(3): 323-329.
- [17] 周红茹. 油脂中 3-氯-1,2-丙二醇及其酯的分布、检测与其在热加工和精炼过程中的变化规律[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2015.
- [18] 李珊, 易青, 苗虹, 等. 同位素稀释-气相色谱-质谱法测定食用植物油中总氯丙醇酯脂肪酸酯[J]. 分析化学, 2016, 44(6): 893-900.
- [19] CHEN H L, SHEN D W, MIAO J Z, 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]. J Chromatogr A, 2015, 1410: 99-109.
- [20] HAINES T D, ADLAF K J, PIERCEALL R M, et al. Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(1): 1-14.
- [21] HORI K, MATSUBARA A, UCHIKATA T, et al. High-throughput and sensitive analysis of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in edible oils by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2012, 1250: 99-104.
- [22] 刘红河, 陈慧玲, 许欣欣, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法测定食用油脂中 3-氯丙醇酯[J]. 中国食品卫生杂志, 2016, 28(3): 327-333.
- [23] CUSTODIO-MENDOZA J A, CARRO A M, LAGE-YUSTY M A, et al. Occurrence and exposure of 3-monochloropropanediol diesters in edible oils and oil-based foodstuffs from the Spanish market[J]. Food Chem, 2018, 270(1): 214-222.
- [24] 尹峰, 杨冰洁, 李靖, 等. 固相萃取/液相色谱-串联质谱法测定油脂中的 3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯[J]. 分析测试学报, 2019, 38(12): 1464-1469.