

中国出入境检验检疫协会团体标准

《食用植物油中乙基麦芽酚的测定 液相色谱—串联质谱法》

(征求意见稿)

编制说明

标准起草组

二〇二四年三月

# 《食用植物油中乙基麦芽酚的测定 液相色谱—串联质谱法》 编制说明

## 一、工作简况

### 1.1 任务来源、起草单位、起草人

本标准的制定任务来源于中国出入境检验检疫协会下达团体标准制定与修订项目批复文件，本标准由中国出入境检验检疫协会综合质量服务标准化技术委员会（CIQA/TC12）归口，任务下达计划号为中检协标〔2023〕5号，标准名称为：《食用植物油中乙基麦芽酚的测定 液相色谱—串联质谱法》任务而研究制定。

项目负责单位：中检溯源华南技术服务（深圳）有限公司。

项目参加单位：中检溯源华南技术服务（深圳）有限公司、中检溯源江苏技术服务有限公司、中国检验认证集团湖南有限公司、福建中检华日食品安全检测有限公司、中国检验认证集团广西有限公司；湖北省阿克瑞德检验检测有限公司、中检集团中原农食产品检测（河南）有限公司、国家粮食和物资储备局科学研究院。

起草人：陈坤、彭磊、陈丹华、汤秀秀、刘向荣、汤姣、方胜、朱明杰、谢凤慧、苏建峰、梁任佳、宋琪、孙明鑫、张炜、徐淑海文、刘向阳。

### 1.2 简要起草过程

本标准起草人在充分收集、认真研究了国内外相关标准及资料的基础上，分析对比了国内外标准技术内容方面的差异及原因，在遵循先进性、科学性、实用性的原则下，建立了食用植物油中乙基麦芽酚的测定 液相色谱—串联质谱法。

本方法适用于食用植物油中乙基麦芽酚的测定。经实验室论证和分析，该方法的回收率、重复性和再现性等技术指标均符合标准编制的要求。

## 二、药物简介及有关法律法规、标准

### 2.1 理化性质与用途

乙基麦芽酚（Ethyl Maltol），化学式为  $C_7H_8O_3$ ，呈白色结晶性粉末。乙基麦芽酚是  $\gamma$ -吡喃酮的衍生物，熔点  $85\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ ，易溶于热水、乙醇、氯仿与甘油，有焦糖香味和水果味。乙基麦芽酚溶解度在  $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时  $65\text{ mL}$  水中可溶解  $1\text{ g}$ ， $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时  $55\text{ mL}$  水可溶解  $1\text{ g}$ 。乙基麦

芽酚是一种广谱高效增香剂，也可用作增甜剂、香气合成剂、香味改良剂与定香剂，具有抑酸、抑苦、去腥、除刺激之功效，这些与麦芽酚具有相同的特点。不同的是麦芽酚可以从自然（大麦、大豆等）获得，而乙基麦芽酚靠人工合成。

## 2.2 健康危害

《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760-2014)附录 B 规定了食品用香料的使用原则。GB 2760-2014 表 B.3 规定乙基麦芽酚是部分食品中允许使用的食品用合成香料，如糕点、肉制品等，可按生产需要适量使用。凡添加了食品用香料、香精的食品都应按照国家相关标准进行标示，以对消费者进行提示。GB 2760-2014 表 B.1 中明确规定，一些日常食用的食品不得添加食品用香料和香精，如乳品中的巴氏杀菌乳、灭菌乳、发酵乳、植物油脂和动物油脂、水果蔬菜、鲜肉和新鲜水产品、鲜蛋等。有关植物油的产品标准中也对乙基麦芽酚的含量进行了规定，例如《菜籽油》(GB/T 1536-2021)、《芝麻油》(GB/T 8233-2018)、《大豆油》(GB/T 1535-2017)等标准均规定不得添加任何香精和香料。因此，乙基麦芽酚不允许加入植物油中作为掺假或增香的手段使用。

在人们的日常生活中，食用植物油是必需的生活用品，每一餐几乎都离不开它。因此，食用植物油的质量水平关乎人民大众的身体健。2020 年，国家在更高层面上关注了植物油的质量：国家市场监督管理总局发布的《关于公开征求 2020 年食品安全监督抽检计划意见的公告》及《2020 年食品安全监督抽检计划》均将菜籽油、芝麻油及含芝麻油的食用植物调和油中的乙基麦芽酚作为新增抽检项目进行检测及判定，这反映了当前食用植物油存在的质量问题及国家维护食品安全的决心。目前，市面上一些掺假或劣质油可能存在超范围添加乙基麦芽酚的情况。不法生产厂家往往为了追求利润而滥用添加剂，即在生产过程中添加香料以改变或提高植物油的香味，生产掺假或劣质油牟取暴利，欺骗消费者。超量添加非法添加不仅存在食品安全隐患，更会损害消费者的经济利益和身心健康，长期食用含有乙基麦芽酚的食品可能出现头疼、恶心、呕吐等副作用，并可能导致骨骼和关节相关的某些疾病。国家新增乙基麦芽酚的抽检项目对植物油的质量提出了更高标准，同时也对不法生产者进行了有力打击，并为其正确守法生产指引了方向。

《食用植物油中乙基麦芽酚的测定》(BJS 201708)可用于检测菜籽油、芝麻油和芝麻调和油中乙基麦芽酚的含量，该方法是补充检验方法，该方法的原理是：用甲醇提取试样中的乙基麦芽酚后，采用液相色谱-串联质谱仪检测，外标峰面积法定量。在实际检测过程中发现该方法没有净化处理，很容易污染色谱柱及仪器，导致仪器灵敏度急剧下降，可见建立一个可行的检测方法尤为重要。

### 三、国外有关法律、法规和标准情况的说明

目前国际上暂未查询到有关食用植物油中乙基麦芽酚含量测定的相关法律、法规和标准。

### 四、标准的制（修）订原则

本标准是按照《中国出入境检验检疫协会标准管理办法》的要求进行编制的，遵循科学、公平、公正、透明和协商一致的原则对新标准进行编制。本标准注重科学性和可操作性的结合，利于推广应用。

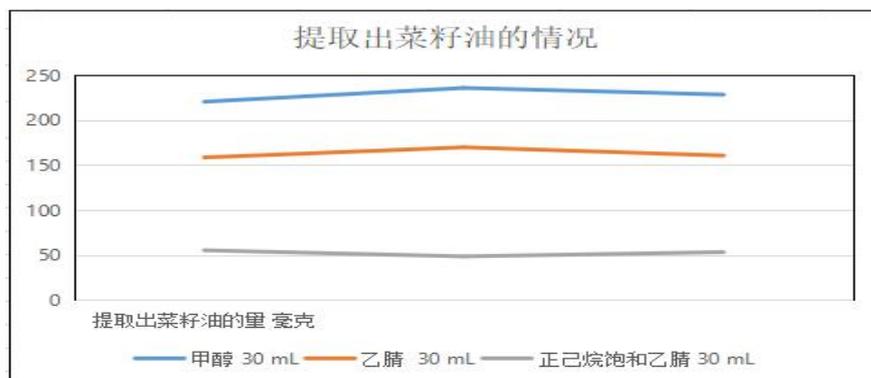
### 五、检测方法的优化

#### 5.1 前处理方法的选择

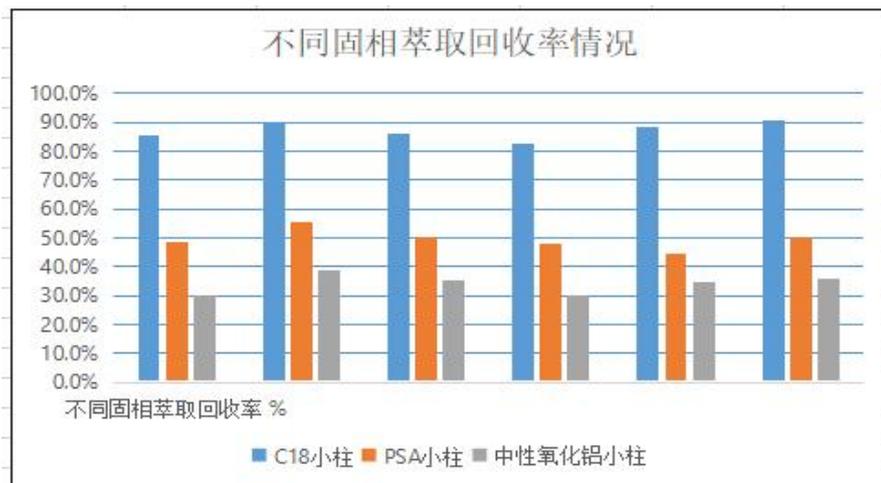
提取：选用甲醇、乙腈、正己烷饱和和乙腈为萃取溶液，经涡旋，冷冻离心后，能够较好地实现萃取液与油液的分离。通过样品加标实验考察不同溶剂的提取效率，得出甲醇、乙腈、正己烷饱和和乙腈对乙基麦芽酚的加标回收率好且相差不大，但是正己烷饱和和乙腈提取出来的油脂较少，因此选取正己烷饱和和乙腈为该试验的萃取溶剂；在旋转蒸发时特别注意，由于乙基麦芽酚是香料，有一定的挥发性，旋转蒸发时的时间不宜太长，旋转蒸发的温度不宜太高，控制在（30℃）左右为宜，否则会导致结果偏低。

净化：选用固相萃取 PSA 小柱、C18 小柱、中性氧化铝小柱进化，发现 C18 小柱进化效果比较好，最终选取 C18 小柱；淋洗液的选择，乙腈、乙腈水（5：5）、乙腈水（6：4）、乙腈水（4：1），用 20 mL 淋洗液，发现用乙腈水（4：1）效果比较好；淋洗液洗脱体积的选择，做洗脱曲线，发现乙腈水（4：1）用 5+5+5 mL 洗脱，添加回收率最好，15 mL 洗脱液最适宜。

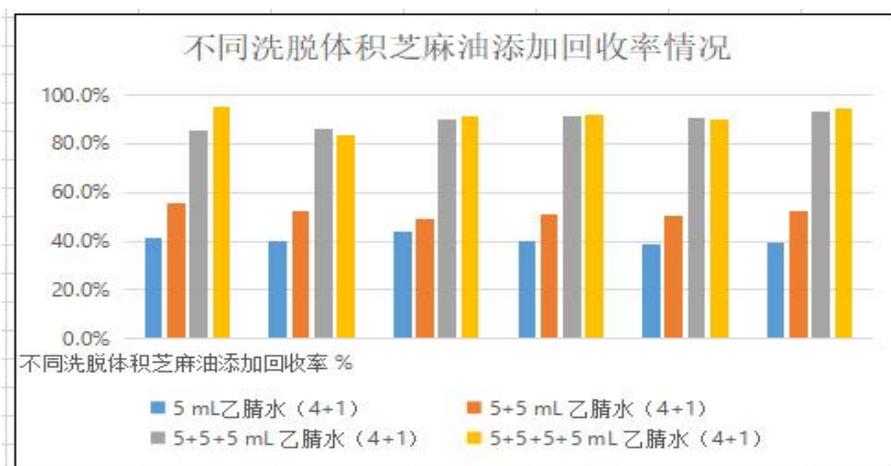
图一：三种溶剂从菜籽油中提取乙基麦芽酚，提取油脂的量越多，受到的干扰越大，溶剂选择如下：



图二：不同固相萃小柱净化回收率情况如下：



图三：不同洗脱体积芝麻油添加回收率情况如下：



综上所述三个图，提取溶剂选取正己烷饱和和乙腈，固相萃取小柱选取 C18 固相萃取小柱，洗脱体积选取 5+5+5mL 乙腈水（4+1）洗脱。

## 5.2 液相色谱条件优化

流动相：以甲醇和水为流动相，在水中加入 0.1% 甲酸有助于待测物的母离子  $[M+H]^+$  的形成，并能增强检测的灵敏度。

## 5.3 质谱条件优化

根据乙基麦芽酚的结构特征，选择正离子模式电离，采用流动注射泵进样，对 200  $\mu\text{g/mL}$  乙基麦芽酚标准溶液进行一级质谱扫描，确定其准分子离子峰。以其准分子离子为母离子，通过碰撞气碰撞产生碎片离子进行二级质谱扫描，优化去簇电压 (DP) 和碰撞能 (CE)，通过试验优化，乙基麦芽酚的定性和定量特征离子及优化质谱参数见下表：

化合物	离子化模式	母离子 / (m/z)	子离子 / (m/z)	去簇电压 U/V	碰撞能量 E/V
乙基麦芽酚	ESI+	141.1	126.0	93	31
			71.1		49

## 六、检测方法的确认

### 6.1 检出限、定量限、线性范围等的依据

取空白样品，按照方法全过程进行处理和测定，平行样品  $n=7$ ，添加乙基麦芽酚的浓度为  $5.0 \mu\text{g/kg}$ ，根据实际测定值，计算平均值  $\bar{X}$  及标准偏差  $S_b$ ，当被分析物的回收率在  $60\% \sim 120\%$  之间时，根据公式（检出限（MDL） $= (k \times S_b \times C) / \bar{X}$ ，其中  $k$  为置信因子，一般取 3。）可计算实际检出限小于加标浓度，可确定  $5.0 \mu\text{g/kg}$  为乙基麦芽酚的检出限，定量限为三倍检出限。

配制一系列浓度的乙基麦芽酚标准溶液（ $1.0 \mu\text{g/L}$ ， $5.0 \mu\text{g/L}$ ， $10.0 \mu\text{g/L}$ ， $20.0 \mu\text{g/L}$ ， $50.0 \mu\text{g/L}$ ， $100.0 \mu\text{g/L}$ ），分别添加到 6 份空白样品中，按照方法全过程进行处理和测定。绘制标准曲线，其相关系数为  $r=0.9997$ 。可确定乙基麦芽酚在  $5.0 \mu\text{g/kg} \sim 150.0 \mu\text{g/kg}$  添加浓度的范围内，用空白添加标准溶液校正，其回收率范围为  $60\% \sim 120\%$ 。

### 6.2 方法的精密度考察

以空白大豆油、菜籽油、核桃油、玉米油、芝麻油为基质，进行加标回收试验，乙基麦芽酚的加标浓度分别为  $5.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $15.0 \mu\text{g/kg}$ 、 $150.0 \mu\text{g/kg}$ ；。将加标样品和空白样品按上述方法进行前处理，上机测试。

结果表明：

大豆油：加标浓度为  $5.0 \mu\text{g/kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在  $88.4\% \sim 102\%$  之间，变异系数为  $5.75\%$ 。

大豆油：加标浓度为  $15.0 \mu\text{g/kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在  $80.0\% \sim 88.0\%$  之间，变异系数为  $3.57\%$ 。

大豆油：加标浓度为  $150.0 \mu\text{g/kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在  $74.3\% \sim 76.7\%$  之间，变异系数为  $1.20\%$ 。

菜籽油：加标浓度为  $5.0 \mu\text{g/kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在  $77.1\% \sim 90.8\%$  之间，变异系数为  $6.28\%$ 。

菜籽油：加标浓度为  $15.0 \mu\text{g/kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在  $79.3\% \sim 87.7\%$  之间，变异系数为  $4.40\%$ 。

菜籽油：加标浓度为  $150.0 \mu\text{g/kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在  $80.7\% \sim 86.0\%$  之间，变异系数为  $2.17\%$ 。

核桃油：加标浓度为  $5.0 \mu\text{g/kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在  $101\% \sim 115\%$  之间，变异系数为  $4.73\%$ 。

核桃油：加标浓度为 15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 91.0 %~101 % 之间，变异系数为 3.71 %。

核桃油：加标浓度为 150.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 86.9%~89.1 % 之间，变异系数为 0.98 %。

玉米油：加标浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 108 %~115 % 之间，变异系数为 3.63 %。

玉米油：加标浓度为 15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 94.8 %~102 % 之间，变异系数为 2.55 %。

玉米油：加标浓度为 150.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 92.5 %~95.7 % 之间，变异系数为 1.36 %。

芝麻油：加标浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 94.0 %~108 % 之间，变异系数为 4.86 %。

芝麻油：加标浓度为 15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 102 %~108 % 之间，变异系数为 1.86 %。

芝麻油：加标浓度为 150.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时，乙基麦芽酚的回收率在 75.0 %~85.2 % 之间，变异系数为 5.28 %。

结果详见表 1-表 15。

表 1：大豆油，浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	DD1~1	DD1~2	DD1~3	DD1~4	DD1~5	DD1~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	5.05	4.86	4.42	4.58	4.63	5.10
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	4.77					
样品标准偏差 (SD)	0.2743					
变异系数 RSD (%)	5.75					
回收率 (%)	101	97.1	88.4	91.5	92.5	102
平均回收率 (%)	95.4					

表 2：菜籽油，浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	CZ1~1	CZ1~2	CZ1~3	CZ1~4	CZ1~5	CZ1~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	4.54	4.34	4.12	3.95	3.86	4.35
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	4.19					

样品标准偏差 (SD)	0.2631					
变异系数 RSD (%)	6.28					
回收率 (%)	90.8	86.9	82.3	79.0	77.1	86.9
平均回收率 (%)	83.8					

表 3: 核桃油, 浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	HT1~1	HT1~2	HT1~3	HT1~4	HT1~5	HT1~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.1232	1.0056	1.1485	1.1432	1.1098	1.1206
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.11					
样品标准偏差 (SD)	0.05245					
变异系数 RSD (%)	4.73					
回收率 (%)	112	101	115	114	111	112
平均回收率 (%)	111					

表 4: 玉米油, 浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	YM1~1	YM1~2	YM1~3	YM1~4	YM1~5	YM1~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.0806	1.1138	1.0913	1.1029	1.1900	1.1457
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.12					
样品标准偏差 (SD)	0.04066					
变异系数 RSD (%)	3.63					
回收率 (%)	108	111	109	110	119	115
平均回收率 (%)	112					

表 5: 芝麻油, 浓度为 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	ZM1~1	ZM1~2	ZM1~3	ZM1~4	ZM1~5	ZM1~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.0234	1.0761	1.0679	0.9962	1.0379	0.9418
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1.02					
样品标准偏差 (SD)	0.04973					
变异系数 RSD (%)	4.86					
回收率 (%)	102	108	107	100	104	94
平均回收率 (%)	102					

表 6: 大豆油, 浓度为 15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	DD2~1	DD2~2	DD2~3	DD2~4	DD2~5	DD2~6
检测结果 (μg/kg)	13.10	13.05	12.80	13.20	12.00	12.50
平均检测值 (μg/kg)	12.78					
样品标准偏差 (SD)	0.4558					
变异系数 RSD (%)	3.57					
回收率 (%)	87.3	87.0	85.3	88.0	80.0	83.3
平均回收率 (%)	85.2					

表 7: 菜籽油, 浓度为 15.0 μg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	CZ2~1	CZ2~2	CZ2~3	CZ2~4	CZ2~5	CZ2~6
检测结果 (μg/kg)	13.15	12.95	12.95	12.70	11.90	11.90
平均检测值 (μg/kg)	12.59					
样品标准偏差 (SD)	0.5545					
变异系数 RSD (%)	4.40					
回收率 (%)	87.7	86.3	86.3	84.7	79.3	79.3
平均回收率 (%)	83.9					

表 8: 核桃油, 浓度为 15.0 μg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	HT2~1	HT2~2	HT2~3	HT2~4	HT2~5	HT2~6
检测结果 (μg/kg)	3.0396	2.9457	2.8952	2.8430	2.7292	2.8263
平均检测值 (μg/kg)	2.88					
样品标准偏差 (SD)	0.1068					
变异系数 RSD (%)	3.71					
回收率 (%)	101	98.2	96.5	94.8	91.0	94.2
平均回收率 (%)	96.0					

表 9: 玉米油, 浓度为 15.0 μg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	YM2~1	YM2~2	YM2~3	YM2~4	YM2~5	YM2~6
检测结果 (μg/kg)	2.9151	2.9505	2.9305	2.9230	2.8448	3.0739
平均检测值 (μg/kg)	2.94					
样品标准偏差 (SD)	0.0750					
变异系数 RSD (%)	2.55					

回收率 (%)	97	98.4	97.7	97.4	94.8	102
平均回收率 (%)	98.0					

表 10: 芝麻油, 浓度为 15.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	ZM2~1	ZM2~2	ZM2~3	ZM2~4	ZM2~5	ZM2~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	3.1406	3.1370	3.1421	3.0636	3.1867	3.2402
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	3.15					
样品标准偏差 (SD)	0.05874					
变异系数 RSD (%)	1.86					
回收率 (%)	105	105	105	102	106	108
平均回收率 (%)	105					

表 11: 大豆油, 浓度为 150.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	DD3~1	DD3~2	DD3~3	DD3~4	DD3~5	DD3~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	114.0	114.5	115.0	115.0	113.0	111.5
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	113.8					
样品标准偏差 (SD)	1.3663					
变异系数 RSD (%)	1.20					
回收率 (%)	76.0	76.3	76.7	76.7	75.3	74.3
平均回收率 (%)	75.9					

表 12: 菜籽油, 浓度为 150.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	CZ3~1	CZ3~2	CZ3~3	CZ3~4	CZ3~5	CZ3~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	121.0	127.5	129.0	125.0	126.0	125.0
平均检测值 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	125.6					
样品标准偏差 (SD)	2.7279					
变异系数 RSD (%)	2.17					
回收率 (%)	80.7	85.0	86.0	83.3	84.0	83.3
平均回收率 (%)	83.7					

表 13: 核桃油, 浓度为 150.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	HT3~1	HT3~2	HT3~3	HT3~4	HT3~5	HT3~6
检测结果 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	26.4619	26.7382	26.0997	26.0732	26.3922	26.1603

平均检测值 (μg/kg)	26.3					
样品标准偏差 (SD)	0.2589					
变异系数 RSD (%)	0.98					
回收率 (%)	88.2	89.1	87.0	86.9	88.0	87.2
平均回收率 (%)	87.7					

表 14: 玉米油, 浓度为 150.0 μg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	YM3~1	YM3~2	YM3~3	YM3~4	YM3~5	YM3~6
检测结果 (μg/kg)	28.4470	28.7106	27.9912	27.7564	28.0570	28.6192
平均检测值 (μg/kg)	28.3					
样品标准偏差 (SD)	0.3832					
变异系数 RSD (%)	1.36					
回收率 (%)	94.8	95.7	93.3	92.5	93.5	95.4
平均回收率 (%)	94.2					

表 15: 芝麻油, 浓度为 150.0 μg/kg 加标样品精密度和回收率实验记录表

样品编号	ZM3~1	ZM3~2	ZM3~3	ZM3~4	ZM3~5	ZM3~6
检测结果 (μg/kg)	22.9876	25.5154	25.5451	23.7862	22.4916	24.4112
平均检测值 (μg/kg)	24.1					
样品标准偏差 (SD)	1.2734					
变异系数 RSD (%)	5.28					
回收率 (%)	76.6	85.1	85.2	79.3	75.0	76.6
平均回收率 (%)	80.2					

## 七、方法验证

有 7 家实验室为我们进行方法验证, 分别为: 福建中检华日食品安全检测有限公司; 中国检验认证集团广西有限公司; 中国检验认证集团湖南有限公司; 湖北省阿克瑞德检验检测有限公司; 中检集团中原农食产品检测(河南)有限公司; 中检溯源江苏技术服务有限公司; 国家粮食储备局科学研究院。各实验室验证结论基本一致, 实验室间再现性好, 均符合中国出入境检验检疫协会团体标准、GB/T 27404~2008 等相关标准规范的要求。

## 八、检测方法的应用

实际样品的检测，按本实验方法，对客户送检样品近 110 批芝麻油、菜籽油、大豆油、调和油、米糠油、花生油、玉米油进行测定。其中阳性样品有 14 批，乙基麦芽酚的检出含量在  $25 \mu\text{g}/\text{kg} \sim 112 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

## 九、是否填补标准空白

是。

## 十、采用国际标准程度

至本标准编制之日，尚未发与其相关的国际标准。

## 十一、与有关的现行法律、法规的关系

本标准与现行的标准没有重复，也符合现行的法律、法规的要求及规定。

## 十二、技术要求不低于强制性国家标准相关要求的说明

至本标准编制之日，尚未发与其相关的强制性国家标准。

## 十三、技术要求高于推荐性标准相关要求的说明

至本标准编制之日，尚未发与其相关的推荐性国家标准、行业标准。

## 十四、其他应予以说明的事项

无。