

GC-MS/MS 法测定食品基质中 1,2-丙二醇 残留量

1 前言

丙二醇是一种毒性很低的有机化合物，常温下是几乎无味的粘稠液体，化学性质稳定，具有一定的吸水性。丙二醇包括 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇两种同分异构体，后者主要在工业和生产中作为溶剂使用，因此，生活中常常提到的丙二醇特指 1,2-丙二醇。1,2-丙二醇是国家允许使用的食品添加剂，在含量不超标的情况下是被允许添加到部分食品中的（中生湿面制品使用量上限为 1.5g/kg，糕点使用量上限为 3g/kg）。

丙二醇虽然属于低毒类添加剂，但长期过量食用可能引起肾脏障碍。在食用丙二醇后，其中 45%的丙二醇会经人体肾脏原封不动排出，而剩下 55%则会在体内代谢成乳酸。如果丙二醇摄入量较大，那么代谢物乳酸无法排出，累积在血液与肾脏中，可能引发中毒事件，影响神经系统并造成心率降低，呼吸变缓，严重时可能会失去意识。在 1974 年粮农组织/世卫组织专家委员会第十七次报告里，给出了丙二醇的 ADI 值（每日容许摄入量，指人或动物每日摄入某种化学物质对健康无任何已知的不良效应的剂量）是 25mg/kg。因此针对 1,2-丙二醇的评估有重要意义。

本文参考国标《GB 5009.251-2016 食品安全国家标准 食品中 1, 2-丙二醇的测定》检测方法，使用杭州谱育科技发展有限公司生产的 EXPEC 5231 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪开发了食品中 1,2-丙二醇的应用方法，并对牛奶基质中 1,2-丙二醇残留量进行测定，为应对新国标的执行提供方法支持。

2 实验部分

2.1 标准品、试剂和设备：

标品母液：1, 2-丙二醇标品规格为 1g ($\rho=1.0362$)，配置成 10mg/mL 作为储备液。

实际样品：伊利纯牛奶

试剂：1, 2-丙二醇购自安谱；分析纯无水乙醇购自溪诺；无水硫酸钠购自沪试。

仪器：GC 2000 气相色谱仪、EXPEC 5231 三重四极杆串联质谱仪。



图 1 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪

2.2 气相和质谱条件

表 1 测试条件

GC 条件	载气	氦气		
	恒流	1.0 mL/min		
	色谱柱	键合/交联聚乙二醇固定相石英毛细管色谱柱 HP-INNOWAX (30*0.25mm, 0.25 μ m)		
	进样口温度	250 $^{\circ}$ C		
	进样量	1 μ L		
	是否分流	不分流		
	运行时间	15.33 min		
	程序升温	升温速率 ($^{\circ}$ C/min)	温度 ($^{\circ}$ C)	保持时间 (min)
	/	60	1	
	15	230	3	
MS 条件	电离能量	70 eV		
	EI 源温度	250 $^{\circ}$ C		
	传输线温度	280 $^{\circ}$ C		
	数据采集	SIM		
	倍增电压	2000v		
	溶剂延迟时间	6 min		

监测模式为选择离子监测(SIM)，选择离子 m/z 43; m/z 45; m/z 61,定量离子 m/z 61。

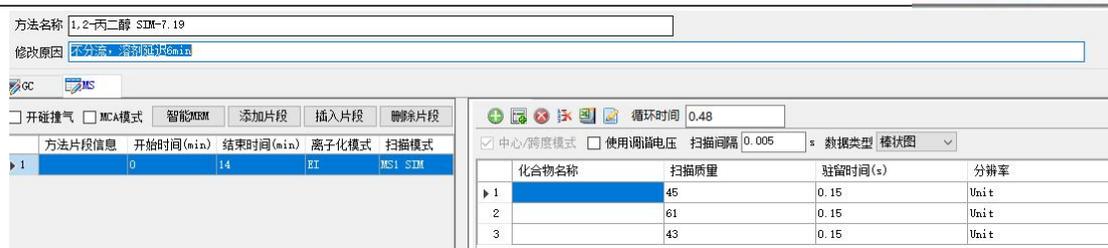


图 1 目标化合物多反应离子监测条件

2.3 标准溶液配制

1, 2 -丙二醇标准系列工作溶液：准确吸取 1, 2 -丙二醇标准品（密度 1.0362）9.65 μ L，至于 1mL 无水乙醇制备标准母液（10mg/mL）。

用无水乙醇逐级稀释，配制成质量浓度为 0.00 μ g/mL（纯乙醇溶剂作为空白）、0. 200 μ g/mL、0. 500 μ g/mL、0.600 μ g/mL、0.800 μ g/mL、1. 00 μ g/mL、2. 00 μ g/mL、5.00 μ g/mL、10.0 μ g/mL 的 1, 2 -丙二醇标准系列溶液。临用时配制。

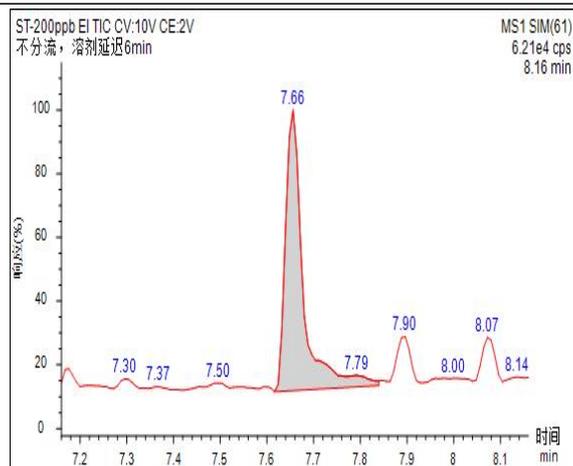
2.4 前处理

采用《GB 5009.251-2016 食品安全国家标准 食品中 1, 2-丙二醇的测定》中前处理方法中第一种方法（糕点、膨化食品、奶片、奶酪、豆制品），乙醇作为提取剂。准确称取牛奶 5 g 至 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 50 mL 无水乙醇,涡旋混匀 2 min 后振荡提取 40 min,静置 1 h 后通过无水硫酸钠(约 2 g) 过滤,所得滤液进气相色谱-质谱联用仪分析。

3 结果

3.1 典型图谱

1,2-丙二醇的标曲最低点浓度（0. 200 μ g/mL）的色谱图，如下所示。

图2 浓度为0.200µg/mL的1,2-丙二醇色谱图 (m/z 61)

3.2 线性

将2.4处理得到的标准曲线工作液进样采集数据,以目标物的峰面积为纵坐标(Y),以浓度为横坐标(X),权重为 $1/x$,进行线性拟合,在0.200-10.0µg/mL的1,2-丙二醇(0.00µg/mL作为空白扣除)的线性范围内的线性相关系数(r)均大于0.999,标准曲线如下, $y = 650161.3345x + 28144.6375$, $R^2 = 0.9993$,线性良好,结果如图3所示。

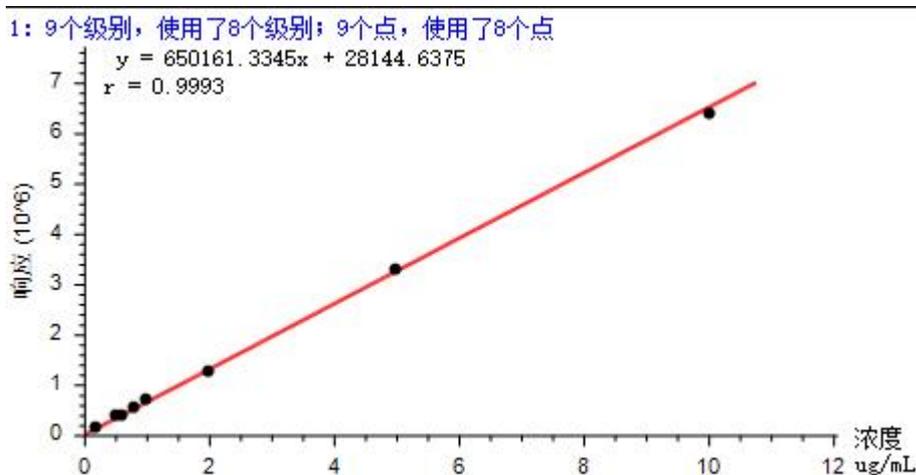


图3 1,2-丙二醇标准曲线

3.3 精密度

分别选取工作曲线中0.500 µg/mL、1.0 µg/mL、5.0 µg/mL低中高三个浓度的点,各自重复进样八针,进行重复性分析,考察保留时间、峰面积的重复性,其结果的相对标准偏差如下图所示。保留时间RSD均 $< 0.1\%$,0.500 µg/mL、1.0 µg/mL、5.0 µg/mL低中高浓度响应RSD均 $< 5\%$,重复性良好。

样品信息							1, 2-丙二醇	
!	▼	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积
1	▼	1.2-丙二醇-500ppb-2	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 14:32	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	355829.90
2	▼	1.2-丙二醇-500ppb-3	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 14:54	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	351492.50
3	▼	1.2-丙二醇-500ppb-4	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 15:15	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	350292.90
4	▼	1.2-丙二醇-500ppb-5	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 15:36	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	323451.30
5	▼	1.2-丙二醇-500ppb-6	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 15:57	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.67	343186.30
6	▼	1.2-丙二醇-500ppb-7	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 16:18	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	340540.10
7	▼	1.2-丙二醇-500ppb-8	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 16:40	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	331254.80
8	▼	1.2-丙二醇-500ppb-9	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 17:22	2022/7/27 14:50:30	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.67	364698.40
Min							7.66	323451.30
Max							7.67	364698.40
AVG							7.66	345093.30
SD							0.01	13373.04
RSD							0.08	3.88
IDL							0.00	0.00
样品信息							1, 2-丙二醇	
!	▼	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积
1	▼	1.2-丙二醇-1ppm-2	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 18:04	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	734959.20
2	▼	1.2-丙二醇-1ppm-3	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 18:26	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	685549.30
3	▼	1.2-丙二醇-1ppm-4	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 18:47	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	717457.50
4	▼	1.2-丙二醇-1ppm-5	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 19:08	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	658929.70
5	▼	1.2-丙二醇-1ppm-6	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 19:29	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	705288.30
6	▼	1.2-丙二醇-1ppm-7	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 19:51	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	672590.70
7	▼	1.2-丙二醇-1ppm-8	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 20:12	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	700249.10
8	▼	1.2-丙二醇-1ppm-9	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 20:33	2022/7/27 14:44:52	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	698537.40
Min							7.66	658929.70
Max							7.66	734959.20
AVG							7.66	696695.10
SD							0.00	24250.37
RSD							0.05	3.48
IDL							0.00	0.00
样品信息							1, 2-丙二醇	
!	▼	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积
1	▼	1.2-丙二醇-5ppm-2	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 21:15	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	3262698.00
2	▼	1.2-丙二醇-5ppm-3	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 21:36	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.65	3362561.00
3	▼	1.2-丙二醇-5ppm-4	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 21:58	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	3221541.00
4	▼	1.2-丙二醇-5ppm-5	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 22:19	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.65	3432655.00
5	▼	1.2-丙二醇-5ppm-6	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 22:40	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	3053728.00
6	▼	1.2-丙二醇-5ppm-7	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 23:01	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.65	3244461.00
7	▼	1.2-丙二醇-5ppm-8	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 23:23	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	3158259.00
8	▼	1.2-丙二醇-5ppm-9	C:\Users\31067\Desktop...	2022-07-23 23:44	2022/7/27 14:48:46	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.65	3090143.00
Min							7.65	3053728.00
Max							7.66	3432655.00
AVG							7.65	3228256.00
SD							0.00	128588.80
RSD							0.06	3.98
IDL							0.00	0.00

图4 0.500 µg/mL、1.0 µg/mL、5.0 µg/mL 精密度测试结果

3.4 回收率

对牛奶基质分别进行3水平3平行加标的回收率测试，评价方法准确性。根据标准，在0.6、1、5µg/mL三个浓度水平上进行回收率实验，平行三次进行测量，结果见表3。

各加标浓度水平下，牛奶基质的回收率及 RSD 情况如下表 3 所示，可以看出，1,2-丙二醇在三水平加标回收率均在 80-110 %之间，1,2-丙二醇 3 平行测定浓度的 RSD 均小于 10 %证明方法准确性良好。

样品信息							1, 2-丙二醇			
	!	▼	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积	回收率
1		▼	回收600ppb-1	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 06:48	2022/7/27 14:58:24	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	366239.30	86.67
2		▼	回收600ppb-2	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 07:09	2022/7/27 14:58:24	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	345430.20	81.34
3		▼	回收600ppb-3	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 07:30	2022/7/27 14:58:24	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	346240.30	81.54
Min								7.66	345430.20	81.34
Max								7.66	366239.30	86.67
AVG								7.66	352636.60	83.18
SD								0.00	11787.25	3.02
▶ RSD								0.00	3.34	3.63
IDL								0.00	0.14	0.15
样品信息							1, 2-丙二醇			
	!	▼	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积	回收率
1		▼	回收1ppm-2	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 08:34	2022/7/27 14:59:51	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	555232.20	81.07
2		▼	回收1ppm-3	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 08:55	2022/7/27 14:59:51	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	564878.20	82.55
3		▼	回收1ppm-4	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 09:17	2022/7/27 14:59:51	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	586839.10	85.93
Min								7.66	555232.20	81.07
Max								7.66	586839.10	85.93
AVG								7.66	568983.20	83.19
SD								0.00	16198.39	2.49
▶ RSD								0.00	2.85	3.00
IDL								0.00	0.20	0.21
样品信息							1, 2-丙二醇			
	!	▼	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积	回收率
1		▼	回收5ppm-2	C:\Users\31067\Desкто...	2022-07-24 09:59	2022/7/27 15:03:25	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	2712106.00	82.56
2		▼	回收5ppm-3	C:\Users\31067\Desкто...	2022-07-24 10:21	2022/7/27 15:03:25	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	2805163.00	85.43
3		▼	回收5ppm-4	C:\Users\31067\Desкто...	2022-07-24 10:42	2022/7/27 15:03:25	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	2882378.00	87.80
Min								7.66	2712106.00	82.56
Max								7.66	2882378.00	87.80
AVG								7.66	2799882.00	85.26
SD								0.00	85259.00	2.62
▶ RSD								0.06	3.05	3.08
IDL								0.02	1.06	1.07

图 5 0.6、1、5µg/mL 三个浓度水平的回收率测试结果

3.5 灵敏度

根据标准，以溶剂标确认灵敏度指标，在溶剂中添加 0.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度的标准品，根据得到的信噪比计算准确的定量限，重复进样四针得到灵敏度结果(图 6)，S/N 为 80.8 (峰-峰)，完全满足国标定量需求。

样品信息							1, 2-丙二醇		
		数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积	信噪比
1		ST-600ppb-1	C:\Users\31067\Desktop\数...	2022-07-24 01:08	2022/7/28 8:45:14	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	402408.20	82.3
2		ST-600ppb-2	C:\Users\31067\Desktop\数...	2022-07-24 01:30	2022/7/28 8:45:14	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	372268.60	68.3
3		ST-600ppb-3	C:\Users\31067\Desktop\数...	2022-07-24 01:51	2022/7/28 8:45:14	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	347833.40	85.3
4		ST-600ppb-4	C:\Users\31067\Desktop\数...	2022-07-24 02:12	2022/7/28 8:45:14	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	367484.80	87.2
Min							7.66	347833.40	68.3
Max							7.66	402408.20	87.2
AVG							7.66	372498.80	80.8
SD							0.00	22569.49	8.6
RSD							0.05	6.06	10.6
IDL							0.00	0.00	0.0

图 6 1,2-丙二醇灵敏度结果 (信噪比峰-峰)

选取标准曲线最低点浓度 200ppb 和 100ppb，选择质量数为 61 的通道，S/N 分别为 44.18 和 23.39，可以达到定量限。

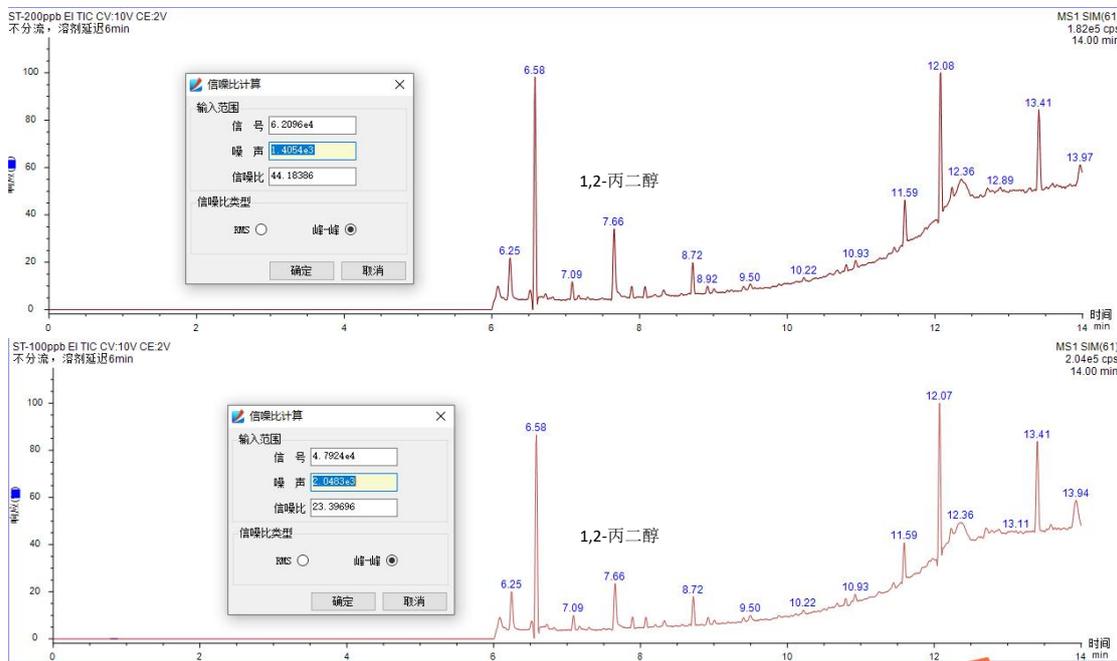


图 7 200ppb 和 100ppb 溶剂标 (m/z 61)

3.6 实际样品检测结果

选用伊利纯牛奶作为实际样品，平行两次，总离子流图如图 6 所示。对牛奶样品进行分析，牛奶中未检出 1, 2-丙二醇，与国标牛奶中不允许加入 1,2-丙二醇一致（国际食品添加剂联合专家组（JECFA）制定的丙二醇安全剂量标准是：每天每公斤体重的摄入量不超过 25 mg）。

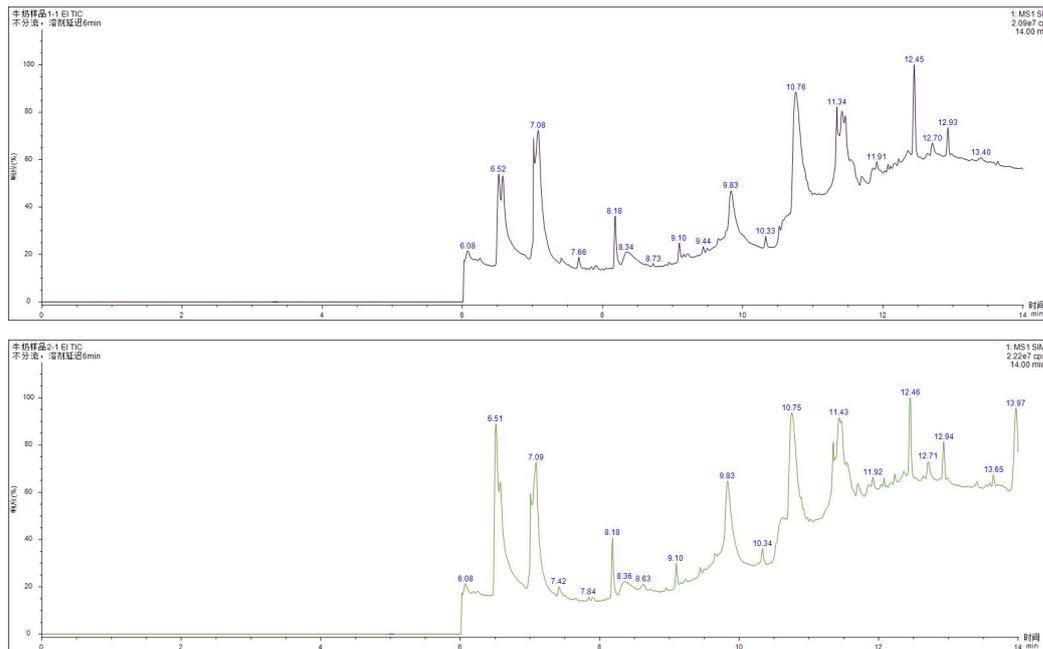


图 8 牛奶实际样品总离子流图

	样品信息						1, 2-丙二醇		
	数据文件	文件路径	采集时间	分析时间	定量方法	保留时间	峰面积	最终浓度	
1	牛奶样品1-2	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 04:19	2022/7/27 15:11:53	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	29381.76	0.00	
2	牛奶样品1-3	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 04:41	2022/7/27 15:11:53	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	27727.62		
3	牛奶样品1-4	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 05:02	2022/7/27 15:11:53	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	22620.53		
4	牛奶样品2-1	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 05:23	2022/7/27 15:11:53	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	24487.27		
5	牛奶样品2-2	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 05:44	2022/7/27 15:11:53	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	21094.97		
6	牛奶样品2-3	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 06:05	2022/7/27 15:11:53	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	18839.80		
7	牛奶样品2-4	C:\Users\31067\Desktop\...	2022-07-24 06:27	2022/7/27 15:11:53	丙二醇标曲-7.27dlmth	7.66	17680.99		
Min						7.66	17680.99	0.00	
Max						7.66	29381.76	0.00	
AVG						7.66	23118.99	0.00	
SD						0.00	4369.64	0.00	
RSD						0.00	18.90	264.58	
IDL						0.00	0.00	0.00	

图 9 牛奶实际样品结果图

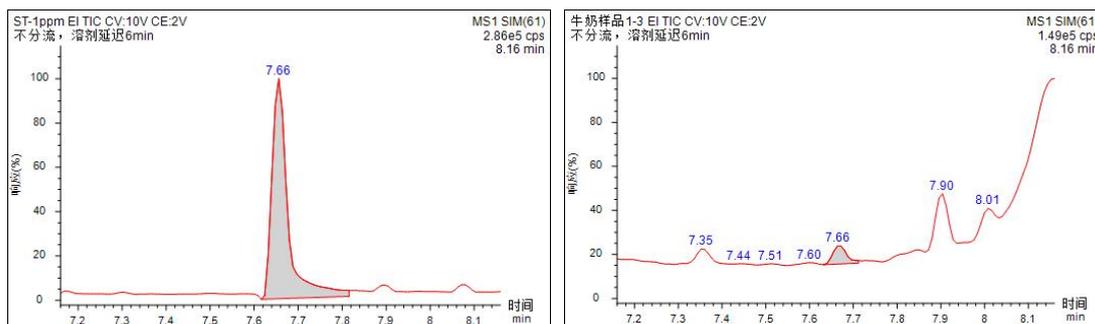


图 10 1,2-丙二醇标品（左）和牛奶样品（右）61 通道谱图

4 结论

牛奶样品根据《GB 5009.251-2016 食品安全国家标准 食品中 1, 2-丙二醇的测定》进行前处理，采用 SIM 扫描模式。样品具有良好的线性 ($R^2=0.9993$)，对重复性进行考察，0.500 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 低中高浓度 RSD < 5%。0.6、1、5 $\mu\text{g/mL}$ 三个浓度水平的加标回收在 80-110%之间。牛奶实际样品中没有检出。