

毛细管气相色谱法测定食品中的丙二醇

吕庆 左莹 麦成华 葛宇

(上海市质量监督检验技术研究院,上海 200233)

摘要 建立毛细管柱气相色谱测定食品中丙二醇含量的方法。样品中的丙二醇经提取后,在优化的色谱条件下,用极性毛细管柱(INNOWAX)分离、火焰离子化检测器(FID)测定。结果表明,1,2-丙二醇的标准曲线为 $Y=9.094\ 557\ 19x-14.488\ 237$,相关系数0.999 88,试样中3个添加水平回收率为88.5%~102.7%,方法检出限为0.01 mg/L。1,3-丙二醇为 $Y=10.224\ 402\ 6x-24.594\ 589$,相关系数0.999 44,试样中3个添加水平回收率为89.7%~112.4%,方法检出限为0.02 mg/L。

关键词 丙二醇;毛细管气相色谱法;食品

Measurement of Propanediols in Food by Gas Chromatography

LÜ Qing, ZUO Ying, MAI Cheng-hua, GE Yu

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

Abstract: A method for determining propanediols in foods was developed. The propanediols in food samples were extracted with a homogenizer. Under the optimized chromatograph conditions, the propanediols in the foods were separated by polar capillary column Innowax, and determined by a fire iron detector (FID). The result showed that 1, 2 propanediol, s standard curve was $Y=9.094\ 557\ 19x-14.488\ 237$, and the correlation coefficient was 0.999 88. The average recovery ranged from 88.5%~102.7%. The minimum detection limit was 0.01 mg/L in the foods. 1,3 propanediol, s standard curve was $Y=10.224\ 402\ 6x-24.594\ 589$, and the correlation coefficient was 0.999 44. The average recovery ranged from 89.7%~112.4%. The minimum detection limit was 0.02 mg/L in the foods.

Key words: propanediols ; gas chromatography ; food

丙二醇,分为1,2-丙二醇和1,3-丙二醇,分子式 $C_3H_8O_2$,外观为无色黏稠稳定的吸水性液体,几乎无味无嗅,易燃、低毒。与水、乙醇、及多种有机溶剂混溶。其主要功效为保湿成分,能增进皮肤保留水分的能力,为皮肤输送水分。丙二醇在洁面,浴液等产品中普遍存在。由于其具有一定的吸湿性,可以增加一定的水分含量,且不增加水分活度,可以提高面包蛋糕的松软度,且延长保质期。通过对市场的抽查发现部分产品中含有1,2-丙二醇或1,3-丙二醇。毛细管气相色谱法中使用的毛细管柱是常用的极性柱,能够同时分离1,2-丙二醇和1,3-丙二醇。本法具有低检测限,回收率较高,良好的精密度以及快速检测的特点^[1-4]。

作者简介:吕庆(1983—),男(汉),助理工程师,硕士研究生,研究方向:分析化学。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

6890N气相色谱仪:安捷伦科技有限公司;色谱柱:安捷伦科技有限公司 INNOWAX 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm made in USA);电子天平:TB-114北京塞多利斯仪器系统有限公司;QN-999多功能食物搅拌机:韩国日进精工有限公司;4011-digital 旋转蒸发仪:Heidolph Laborota。

1.1.2 试剂

丙二醇标准品购于上海泉岛公司;丙二醇标准溶液,1 000 mg/L用甲醇配置;甲醇(分析纯)。

1.2 样品制备

1.2.1 糕点、膨化食品等

1.2.1.1 脱脂

试样用粉碎机粉碎。准确称取 5.0 g 试样于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 正己烷,密封超声处理 20 min,去除正己烷,重复两次,脱脂后试样在敞口容器中放置过夜,挥干正己烷。

1.2.1.2 提取

将挥干后的试样加入 50 mL 分析纯的甲醇溶液,加上塞子漩涡混匀 2 min 后,将其置于超声水浴箱中超声提取 30 min。超声完毕后,静置 1 h 后用定性滤纸过滤,分 2 次加入 50 mL 甲醇冲洗试样,合并滤液。旋转蒸发至近干,加入 5 mL 甲醇定量,过 0.45 μm 滤头后待进样。

1.2.2 生湿面制品等

试样用粉碎机粉碎。准确称取混匀试样 5.0 g 于研钵中,加适量的海砂(海砂与样品质量比约为 3:1~4:1)研磨成干粉状,加入 50 mL 甲醇,漩涡混匀 2 min 后超声提取 30 min,静置 1 h 后用定性滤纸过滤,分 2 次加入 50 mL 甲醇冲洗试样,合并滤液。旋转蒸发至近干,加入 5 mL 甲醇定量,过 0.45 μm 滤头后待进样^[5-6]。

1.3 仪器条件

分离条件:

进样口温度 250 °C;进样模式:分流进样;分流比:10:1;程序升温:50 °C,保持 3 min,10 °C/min,120 °C,保持 0 min,20 °C/min,240 °C,保持 4 min,20 °C/min,280 °C 保持 1 min;色谱柱:Innowax 气相色谱柱(30 m, 0.25 mm, 0.25 μm);柱流速:1 mL/min 恒流模式;载气:高纯氮,纯度 ≥99.999 %。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

在同一台机器上用相同的方法,分别测试两根不同类型的色谱柱(极性毛细管柱 Innowax 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm 和弱极性毛细管柱 DB-130 m, 0.25 mm, 0.25 μm)对于 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的分离情况,谱图见图 1 和图 2。

从两张色谱图的对比上我们发现:两种柱子分离度均良好,极性柱上的峰形优于弱极性柱,1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇在弱极性柱上脱尾,而在极性柱上峰形对称。因此虽然在分离时间上延长了 8 min 左右,但我们在试验中仍选择极性毛细管柱 Innowax。

2.2 方法的线性曲线和检出限

本方法采用外标曲线法定量,以目标组分的峰面积 Y 对相应的质量浓度 X(mg/L)做标准曲线(5、10、25、50、100、250 mg/L)。2 种丙二醇的曲线方程、相关系数以及检出限如表 1 所列。检出限按信噪比 3 倍计算。

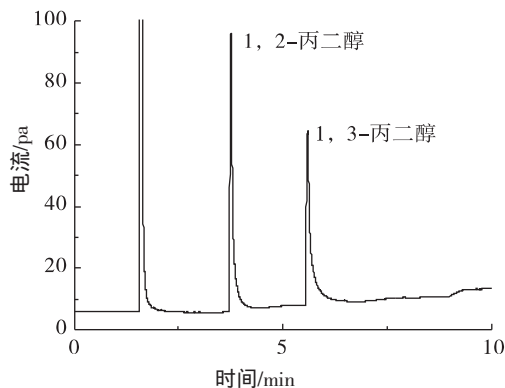


图 1 丙二醇的色谱分离图(5 mg/L)(弱极性毛细管柱 DB-1)
Fig.1 The separation figure of propanediols(5 mg/L)(weakly polar capillary column DB-1)

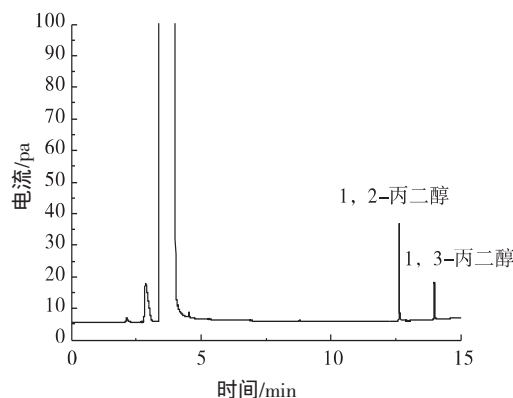


图 2 丙二醇的色谱分离图(5 mg/L)(极性毛细管柱 Innowax)
Fig.2 The separation figure of propanediols(5 mg/L)(polar capillary column Innowax)

表 1 丙二醇的曲线方程和检出限

Table 1 The Curve equation and detection limit of propanediols

序号	化合物名称	保留时间/min	工作曲线	R ²	检出限/(mg/L)
1	1,2-丙二醇	12.611	Y=9.094 557 19x-14.488 237	0.999 88	0.01
2	1,3-丙二醇	13.976	Y=10.224 402 6x-24.594 589	0.999 44	0.02

2.3 重现性和方法的回收率

2.3.1 重现性

取丙二醇阳性样品,处理 6 次,测定峰面积,记录保留时间,结果见表 2。峰面积和保留时间的 RSD 均在 5% 以下,重现性良好。

表 2 精密度试验(n=6)

Table 2 The Precision test(n=6)

测定次数(1,2-丙二醇)			测定次数(1,3-丙二醇)		
保留时间	峰面积		保留时间	峰面积	
12.584	39.3		13.952	39.2	
12.584	38.5		13.952	37.2	
12.584	37.8		13.951	40.9	
12.583	38.0		13.951	40.5	
12.584	39.2		13.951	40.0	
12.584	38.3		13.951	39.8	
相对标准偏差 RSD/%	0.003	1.6	相对标准偏差 RSD/%	0.004	3.3

(下转第 181 页)

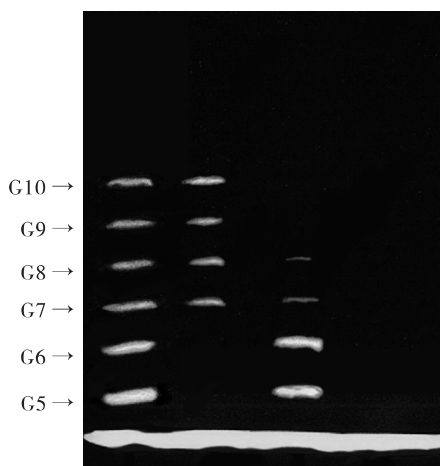


图4 荧光标记辅助电泳法分析几丁寡糖的结果

Fig.4 Evaluation Results of Chitooligosaccharides by Fluorophore-assisted Carbohydrate Electrophoresis

注:M为标准样品,G5~G10分别代表聚合度为5~10的几丁寡糖标准样;1、2、3分别为凝胶过滤层析分离得到的峰1、峰2和峰3组分的薄层层析分离分析图谱。

3 结论

TUV26菌株所产几丁质酶酶解胶体几丁质可制备几丁寡糖粗品,几丁寡糖粗品经凝胶过滤层析(凝胶过滤介质为Sephadex-G25,柱长58cm,温度20℃,柱体积44cm³,流速1.00mL/min,上样0.50mL,样品

浓度20.00mg/mL)可将未受酶解的几丁质或者聚合度较大的几丁多糖与聚合度在5~10的几丁寡糖分离开。研究同时表明薄层层析法与荧光标记辅助电泳法都可有效地应用于几丁寡糖的检测,其中薄层层析法最佳展层剂为乙酸乙酯:异丙醇:水:氨水=5:5:1:0.3(体积分数)。

参考文献:

- [1] Jiangli Dou, Chengyu Tan, Yuguang Du, et al. Effects of chitooligosaccharides on rabbit neutrophils in vitro [J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 69(2): 209-213
- [2] Kim S K, Rajapakse N. Enzymatic production and biological activities of chitosan oligosaccharides (COS): A review [J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62(4): 357-368
- [3] 田强,张彩,吴子健. 几丁质酶生产菌的诱变育种及摇瓶发酵条件优化[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 405-408
- [4] 吴子健,张彩,田强,等. TUV26菌株的几丁质酶动力学研究[J]. 食品科学, 2008, 29(11): 447-450
- [5] Oonuki Y, Yoshida Y, Uchiyama Y, et al. Application of fluorophore-assisted carbohydrate electrophoresis to analysis of disaccharides and oligosaccharides derived from glycosaminoglycans[J]. Analytical Biochemistry, 2005, 343(2):212-222

收稿日期 2009-12-23

(上接第154页)

2.3.2 回收率的测定

在空白样品中分别添加一定量的1,2-丙二醇和1,3-丙二醇标样,测定回收率,结果如表3。

表3 方法的回收率试验

Table 3 The Recovery experiment

食品	本底值/(g/kg)	加标量/(g/kg)	1,2-丙二醇回收率/%	1,3-丙二醇回收率/%
面包	-	0.02	102.7	112.4
	-	0.05	89.7	92.5
	-	0.25	95.8	99.2
面条	-	0.02	94.2	109.5
	-	0.05	90.7	96.0
	-	0.25	88.5	89.7

由表3可知,该方法的加标回收率符合要求。

3 结论

随着毛细管气相色谱仪在实验室中的普及,使用毛细管气相色谱法来分析待测物已成为趋势。通过优化试验条件,我们可以使用毛细管气相色谱同时测定1,2-丙二醇和1,3-丙二醇。1,2-丙二醇试样中3个添加水平回收率为88.5%~102.7%,方法检出限为

0.01mg/L。1,3-丙二醇试样中3个添加水平回收率为89.7%~112.4%,方法检出限为0.02mg/L。该方法测定快速、简便、节约成本,适合于多种食品样品的测定,有利于提高质检部门对市场的反应速度,增加企业对添加剂使用限量的重视和原料使用的选择性意识。

参考文献:

- [1] 中国国家标准化管理委员会.GB/T 23813-2009 食品中1,2-丙二醇的测定[S].北京:中国标准出版社,2009
- [2] Burg A W, Charest MC. An Evaluation of the Literature Concerning the Potential for Carcinogenic Properties of Bisazobiphenyl Compounds used as Dyes[J]. A. D. Little Inc,1979,5(3):87-94
- [3] 惠友权,赵杰.气相色谱快速分析1,3-丙二醇发酵液中的醇类[J].应用化工,2008,37(8):955-957
- [4] 成启刚,宁春利,张春雷,等.用气相色谱法测定丙醛水合加氢制备中的1,3-丙二醇[J].化学世界,2007(2):75-77
- [5] 中华人民共和国农业部.NY/T1662-2008 乳与乳制品中1,2-丙二醇的测定气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2008
- [6] 国家烟草专卖局.YC/T242-2008 烟用香精乙醇、1,2-丙二醇、丙三醇含量的测定气相色谱法[S].北京:中国标准出版社,2008

收稿日期 2009-10-20