

气相色谱法测定生湿面制品中的乙二醇、 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇

郝鹏飞^{1*}, 刘东风², 孟慧琴¹, 吕宁¹, 徐琴¹, 王延飞³

(1. 山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心食品农产品检测中心, 青岛 266002;

2. 海军工程大学青岛油液检测分析中心, 青岛 266012; 3. 临沂市临港经济开发区第二中学, 临沂 276624)

摘要: **目的** 建立对生湿面制品中乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇含量同时测定的气相色谱方法。**方法** 样品经粉碎, 加适量的海砂研磨成干粉状, 加入无水乙醇提取, 离心, 过滤后用气相色谱测定其中乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的含量。采用石英毛细管色谱柱(HP-INNOWAX), 进样口为 240 °C, 分流比为 20:1, 流速为 1.0 mL/min, 程序升温为: 初始 100 °C, 维持 4 min, 再以 50 °C/min 升温至 200 °C, 维持 8 min。检测器为氢火焰离子化检测器(FID), 检测器温度为 280 °C。**结果** 该方法在 2.39~2500 µg/mL 浓度范围内呈良好的线性关系, $R^2 > 0.9993$, 检出限为 0.72~0.87 mg/kg。在 5.0、10.0、50.0 mg/kg 三个添加水平下, 平均回收率为 87%~106% ($n=6$), 相对标准偏差(RSD)为 1.3%~5.4% ($n=6$)。**结论** 该方法简便、快速、灵敏度好、准确度高, 所使用的试剂毒性小, 可同时检测大量样品, 能满足实际样品的检测要求。

关键词: 生湿面制品; 乙二醇; 丙二醇; 气相色谱法

Determination of ethylene glycol, 1, 2-propanediol and 1, 3-propanediol in wet flour products by gas chromatography

HAO Peng-Fei^{1*}, LIU Dong-Feng², MENG Hui-Qin¹, LV Ning¹, XU Qin¹, WANG Yan-Fei³

(1. Food and Agricultural Products Testing Agency, Technical center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266002, China; 2. Qingdao Oil Monitoring Center of Naval University of Engineering, Qingdao 266012, China; 3. The Second Middle School of Lingang Economic Development Zone, Linyi 276624, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method of simultaneous determination of ethylene-glycol, 1,2-propanediol and 1,3-propanediol in wet flour products by gas chromatography. **Methods** The sample was shattered, ground into dry powder by adding proper amount of sea sands, extracted by anhydrous ethanol, and centrifuged, filtered, and detected the content of ethylene glycol, 1,2-propanediol and 1,3-propanediol by gas chromatography. By using silica capillary chromatography column (HP-INNOWAX), the temperature of the injection port was 240 °C, the split ratio was 20:1, the flow rate was 1.0 mL/min, the programmed temperature was as follows: maintaining 100 °C for 4 min, and raising temperature to 200 °C at the rate of 50 °C/min, then maintaining 8 min. The detector was hydrogen flame ionization detector and its temperature was 280 °C. **Results** The method showed a good linearity over the range of 2.39~2500 µg/mL, $R^2 > 0.9993$, the detection limit was 0.72~0.87 mg/kg, the average recoveries were 87%~106% ($n=6$) and the relative standard derivations (RSD) were 1.3%~5.4% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple, rapid, sensitive and accurate, and the

*通讯作者: 郝鹏飞, 工程师, 硕士研究生, 主要研究方向为食品添加剂与非法添加物的检测。E-mail: haofei0223@126.com

*Corresponding author: HAO Peng-Fei, Engineer, Food and Agricultural Products Testing Agency of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qu Tangxia Road 70, Qingdao, 266002, China. E-mail: haofei0223@126.com.

reagents used have low toxicity, and it can test large quantity of samples simultaneously and satisfy the requirement of practical samples.

KEY WORDS: wet flour products; ethylene glycol; propanediol; gas chromatography

1 引言

生湿面制品, 如面条、饺子皮、馄饨皮、烧麦皮等, 是我国市场上的常见商品且广受百姓欢迎。为保持水分并且防止相互粘连, 有些商贩在其中加入保湿剂和抗结剂。乙二醇和丙二醇(包括 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇), 可用作稳定剂和凝固剂、抗结剂、消泡剂、乳化剂、水分保持剂和增稠剂^[1-2]。依据我国强制性国家标准 GB 2760-2011 的规定: 1,2-丙二醇用于生湿面制品中的最大使用量为 1.5 g/kg, 而乙二醇和 1,3-丙二醇不允许用于生湿面制品中^[3]。但是仍有不法商贩为谋取利益, 将之用于生湿面制品的生产当中。乙二醇的代谢产物毒性较高, 可引起肾损伤和代谢性酸中毒, 人类致死剂量约为 1.6 g/kg。丙二醇和乙二醇一样有引起肾脏障碍的危险^[4-5]。因此很有必要对生湿面制品中的乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇进行检测。测定乙二醇和丙二醇的检测方法目前主要是气相色谱法^[6-17], 采用氢火焰离子化检测器检测, 例如国标 GB/T 23813-2009 仅针对 1,2-丙二醇的测定。目前没有对乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇同时测定的方法。本方法采用气相色谱分析, 对生湿面制品中的乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇同时实现快速和准确的测定。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

7890A 型气相色谱仪, 配 FID 检测器, 美国安捷伦公司; MS3 basic 基本型涡旋振荡器, 德国 IKA 公司; AL204 型电子分析天平, 瑞士梅特勒公司; SCR20BC 型冷冻高速离心机, 日本日立公司; 17820-K 型有机相过滤膜(0.45 μm), 德国赛多利斯公司。

无水乙醇、丙酮、甲醇, 均为色谱纯, 均购自德国 Merck 公司; 乙二醇, 纯度 $\geq 99.5\%$, 1,2-丙二醇, 纯度 $\geq 99.5\%$, 1,3-丙二醇, 纯度 $\geq 99.5\%$, 均购自德国 Dr.Ehrensorfer 公司; 标准物质标准储备溶液(1.0 mg/mL): 准确称取乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇各 0.1005 g 于 100 mL 容量瓶, 加无水乙醇溶解并定

容至刻度。

样品来源: 超市内购得。

2.2 样品处理

样品用粉碎机粉碎, 称取混合均匀试样 2.0 g 于研钵中, 加适量的海砂(海砂与样品质量比约为 3:1)研磨成干粉状, 全部转入离心管中, 加入 25 mL 无水乙醇, 盖好塞子, 用涡旋振荡器涡旋 2 min。再振荡提取 30 min 后, 5000 r/min 离心 5 min, 移取上清液, 残渣再加入 20 mL 无水乙醇重复提取一次, 合并两次提取液, 用无水乙醇准确定容到 50 mL, 混匀, 经 0.45 μm 有机滤膜过滤入进样小瓶中, 供 GC 测定用。

2.3 色谱条件

气相条件: 色谱柱为石英毛细管色谱柱(HP-INNOWAX 极性柱)。进样口为 240 $^{\circ}\text{C}$ 。载气: 高纯氦气($>99.999\%$)。采用分流模式进样, 分流比为 20:1。进样量为 1.0 μL , 流速: 1.0 mL/min。程序升温设置为: 初始 100 $^{\circ}\text{C}$, 维持 4 min, 再以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$, 维持 8 min。检测器: 氢火焰离子化检测器(FID)。检测器温度: 280 $^{\circ}\text{C}$ 。

3 结果

3.1 样品处理方法的确定

3.1.1 前处理方法的改进

文献^[6]中测定乙二醇或丙二醇进行了衍生化反应, 操作繁琐, 对大批量样品处理不实用, 且所用试剂乙醚、甲醇等危害实验人员的健康。而本方法采用样品经海砂研磨后用无水乙醇提取, 多个样品可以同时处理, 操作简便、快速、提取效果好, 完全能满足生湿面制品中乙二醇和丙二醇含量的测定要求。

3.1.2 提取试剂的确定

准确称取 5.0 g 已添加乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的样品置于离心管中, 分别加入 25 mL 丙酮、25 mL 无水乙醇和 25 mL 甲醇, 用涡旋振荡器涡旋 2 min。再振荡提取 30 min, 通过比较提取率确定提取试剂。每种提取试剂进行 4 次平行实验, 取平均值进行比较。结果见表 1。从表 1 可以看出丙酮的回收率较低, 而无水乙醇和甲醇的回收率都较高, 考虑无水

乙醇价格便宜, 几乎无毒, 对实验人员的健康危害小, 所以确定无水乙醇为提取试剂。

3.2 色谱柱和程序升温条件的确定

分别采用 HP-5 石英毛细管柱和 INNOWAX 石英毛细管柱进行测定, 结果显示 INNOWAX 色谱柱中乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇的峰形均优于 HP-5 石英毛细管柱。按照检测灵敏度高, 检测时间短, 分离效果好的原则, 通过对标准溶液进样的观测确定色谱条件 (1.3)。在此条件下, 乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇峰形较好, 与其他杂质峰得到了有效的分离, 其色谱图如图 1 所示。

3.3 线性关系和检出限

准确吸取乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇标准储备溶液(1.0 mg/mL)0、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 mL 至 100 mL 容量瓶中, 加无水乙醇定容至刻度, 混匀, 配成 0、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作溶液, 上机测定。以乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇浓度为横坐标, 色谱峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。结果显示线性良好, $R^2 > 0.9993$, 见表 2。

在优化条件下以质量浓度为 2.0 $\mu\text{g/mL}$ 的标准溶液为测试液, 仪器自动测得各信号峰的信噪比 S/N , 按

表 1 不同提取试剂的提取率
Table 1 Extraction ratio of different extraction reagents

提取试剂	乙二醇提取率(%)	1,2-丙二醇提取率(%)	1,3-丙二醇提取率(%)
丙酮	70.7	78.2	75.5
无水乙醇	97.2	95.3	96.9
甲醇	96.5	97.1	93.7

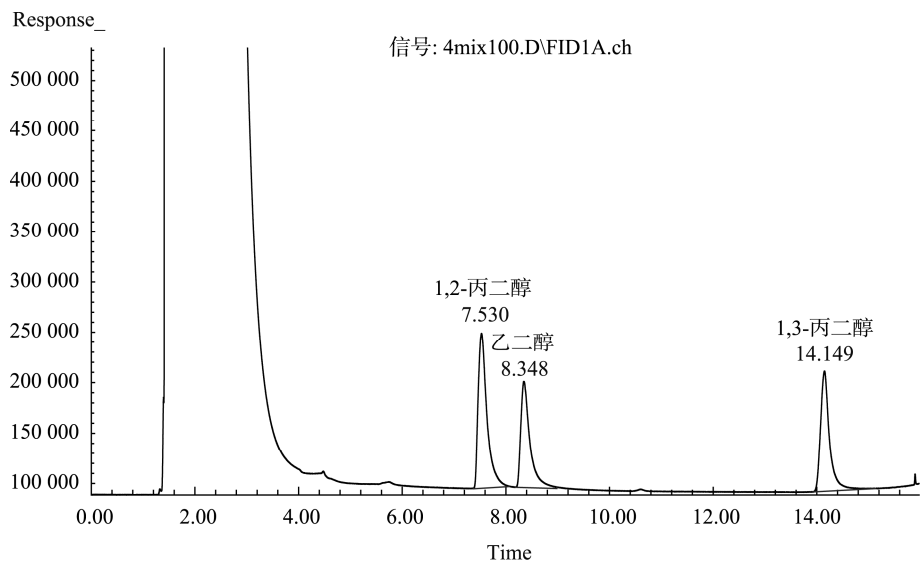


图1 1,2-丙二醇、乙二醇和1,3-丙二醇的色谱图
Fig. 1 Chromatogram of ethylene glycol, 1,2-Propanediol and 1,3-Propanediol

表 2 保留时间、线性方程、相关系数、最低检出限和定量限
Table 2 Retention time, linear equation, correlation coefficients(r), LODs and LOQs

名称	保留时间 (min)	线性方程 linear equation	相关系数 r	LODs (mg/kg)	LOQs (mg/kg)
1,2-丙二醇	7.530	$Y=2.383\times10^5X-1.905\times10^5$	0.9995	0.72	2.39
乙二醇	8.348	$Y=2.082\times10^5X-1.623\times10^5$	0.9993	0.83	2.76
1,3-丙二醇	14.149	$Y=1.808\times10^5X-1.079\times10^5$	0.9996	0.87	2.90

表 3 平均回收率与相对标准偏差(RSD)
Table 3 Average recoveries and relative standard derivations

名称 Name	本底值 Originalw/(mg.kg ⁻¹)	加标量 Addedw/(mg.kg ⁻¹)	测得平均值 Average Foundw/(mg.kg ⁻¹)	平均回收率 Average Recovery R/ %	相对标准偏差 RSD s _r /%
1,2-丙二醇	0	5, 10, 50	4.37, 8.92, 43.95	87, 89, 88	5.2, 4.8, 5.4
乙二醇	0	5, 10, 50	5.25, 10.51, 51.35	93, 105, 103	2.9, 1.3, 2.2
1,3-丙二醇	0	5, 10, 50	4.97, 99.02, 52.84	90, 99, 106	5.3, 3.8, 1.8

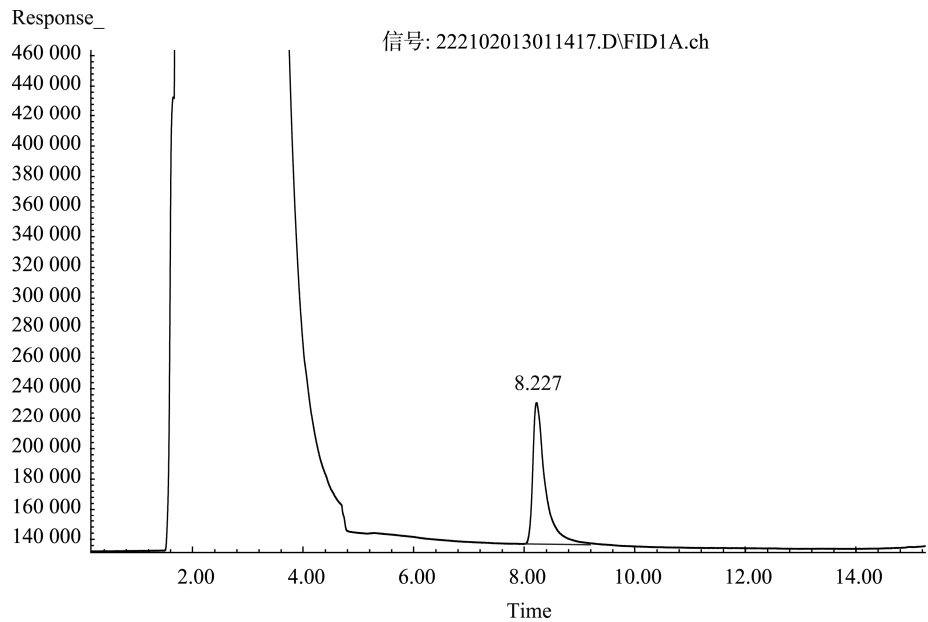


图 2 拉面的色谱图
Fig. 2 Chromatogram of stretched noodles

LOD=3(S/N)和 LOQ=10(S/N), 计算出检测限(LOD)和定量限(LOQ), 见表 2。

3.4 准确度与精密度

在上述优化条件下, 以未检出本底的饺子皮做基质, 测定了 5.0、10.0、50.0 mg/kg 三个添加水平时乙二醇和丙二醇的回收率, 每个添加水平重复测定 6 次, 计算回收率和相对标准偏差(RSD), 结果见表 3。回收率为 87%~106%, 相对标准偏差为 1.3%~5.4%, 表明方法准确可靠。

3.5 实际样品的测定

在超市购得饺子皮、馄饨皮、烧麦皮、拉面、手擀面这 5 种生湿面制品, 样品总数为 15 个, 采用本方法进行测定, 结果某拉面中检出 1,2-丙二醇, 含量为 1080 mg/kg。图 2 为该样品的色谱图。

4 结 论

本文建立了同时测定生湿面制品中乙二醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇含量的气相色谱方法, 该方法在 2.39~2500 μg/mL 浓度范围内呈良好的线性关系, $R^2>0.9993$, 检出限为 0.72~0.87 mg/kg。在 5.0、10.0、50.0 mg/kg 三个添加水平下, 平均回收率为 87%~106%($n=6$), 相对标准偏差(RSD)为 1.3%~5.4%($n=6$)。本方法简便易行, 灵敏度高, 结果准确可靠, 所使用的试剂对实验人员的健康危害小, 可同时连续检测大量样品, 能满足实际样品的检测及监控的要求。

参考文献

[1] 杨玉红. 食品添加剂应用技术[M]. 北京: 中国质检出版社、中国标准出版社, 2013.

- Yang YH. Food additives technique [M]. Beijing: China Quality Press, Standards press of China, 2013.
- [2] 姚静. 药物辅料应用指南[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2011.
- Yao J. Application directory of pharmaceutical excipients [M]. Beijing: Medicine Science and Technology Press of China, 2011.
- [3] 中华人民共和国卫生部. GB 2760-2011 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
- Ministry of Health of the People's Republic of China. GB 2760-2011. National Food safety Standards-Standards for uses of food additives [S].
- [4] Porter WH, Rutter PW, Bush BA. Ethylene glycol toxicity: the role of serum glycolic acid in hemodialysis [J]. J Toxicol Clin Toxicol, 2001, 39(6): 607.
- [5] Porter WH, Crellin M, Rutter PW. Interference by glycolic acid in the Beckman synchron method for lactate: a useful clue for unsuspected ethylene glycol in toxication [J]. Clin Chem, 2000, 46(6Pt1): 874.
- [6] 陈亚飞, 孙宇, 宋玉娟, 等. 气相色谱法测定羟乙基淀粉中乙二醇的残留量[J]. 中国药事, 2007, 21(5): 327-329.
- Chen YF, Sun Y, Song YJ, *et al.* Determination of Ethylene Glycol in Hydroxyethyl Starch by Gas Chromatography [J]. Chin Pharm Aff, 2007, 21(5): 327-329.
- [7] 曹引梅, 张双全, 杨毅恒, 等. 天然气中微量乙二醇含量的测定[J]. 江苏工业学院学报, 2006, 18(1): 25-27.
- Cao YM, Zhang SQ, Yang YH, *et al.* Method for the Determination of Micro Glycol in Natural Gas [J]. Jiangsu J Poly Tec Uni, 2006, 18(1): 25-27.
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 23813-2009 食品中 1,2-丙二醇的测定[S].
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. GB/T 23813-2009 Determination of 1,2-propanediol in Foods [S].
- [9] 成启刚, 宁春利, 张春雷, 等. 用气相色谱法测定丙烯醛水合加氢制备中的 1,3-丙二醇[J]. 化学世界, 2007, 48(2): 75-77.
- Cheng QG, Ning CL, Zhang CL, *et al.* Determination of Acrolein Conversion to 1,3-Propanediol in Hydration and Hydrogenation by Gas Chromatography [J]. Chem World, 2007, 48(2): 75-77.
- [10] 王珮. 1,3-丙二醇的气相色谱分析[J]. 中国科技信息, 2005, 12: 81.
- Wang B. Quantity analysis of 1,3-propanediol by gas chromatography [J]. China Sci Technol Infor, 2005, 12: 81.
- [11] 金鹏飞, 何笑荣, 邹定, 等. GC-MS 法应用于丙二醇的质量控制及二甘醇检查[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(6): 942-944.
- Jin PF, He XR, Zou D, *et al.* Quality control and diethylene glycol test of propylene glycol by GC-MS [J]. Chin J Pharm Anal, 2008, 28(6): 942-944.
- [12] 李玮玲, 邱娟. GC 法测定葛根素注射液中丙二醇和二甘醇的残留量[J]. 中国药事, 2008, 22(6): 479-480.
- Li WL, Qiu J. Determination of propylene glycol and diethyleneglycol in puring injection by GC [J]. Chin Pharm Aff, 2008, 22(6): 479-480.
- [13] 吕庆, 左莹, 麦成华, 等. 毛细管气相色谱法测定食品中的丙二醇[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(10): 153-154, 181.
- Lv Q, Zuo Y, Mai CH, *et al.* Measurement of propanediols in food by gas chromatography [J]. Food Res Dev, 2010, 31(10): 153-154, 181.
- [14] 陈忠, 李健秀, 李振兴, 等. 气相色谱法分析甘油氢解制备丙二醇反应液组成[J]. 化学世界, 2011, 12: 722-724.
- Chen Z, Li JX, Li ZX, *et al.* Determination of reaction products for hydrogenolysis of glycerol to propanediols by gas chromatography [J]. Chem World, 2011, 12: 722-724.
- [15] 张杰, 李鹏, 孙世豪, 等. GC/MS 法同时检测无烟气烟草制品中的 1,2-丙二醇、丙三醇和甘油[J]. 烟草科技, 2011, 284: 36-42.
- Zhang J, Li P, Sun SH, *et al.* Simultaneous determination of 1,2-propylene glycol, glycerol and triethylene glycol in smokeless tobacco products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Tob Sci Technol, 2011, 284: 36-42.
- [16] 马明欣, 傅蓉, 郭宏伟, 等. 气相色谱法测定利福霉素钠注射液中丙二醇的含量[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(10): 1752-1755.
- Ma MX, Fu R, Guo HW, *et al.* GC determination of propylene glycol in rifamycin sodium injection [J]. Chin J Pharm Anal, 2013, 33(10): 1752-1755.
- [17] 李兰, 刘雁鸣, 龙海燕, 等. 气相色谱法测定维生素 K₁ 注射剂中 1,2-丙二醇的含量[J]. 中南药学, 2013, 11(9): 692-694.
- Li L, Liu YM, Long HY, *et al.* Determination of 1,2-propyleneglycol in Vitamin K₁ injection by GC [J]. Cent South Pharm, 2013, 11(9): 692-694.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



郝鹏飞, 工程师, 硕士研究生, 主要研究方向为食品添加剂与非法添加物的检测。
E-mail: haofei0223@126.com