

顶空-气相色谱法测定南极磷虾油中 有机溶剂残留量

郝 兰, 俞存兵, 郭 忠, 胥亚夫, 余奕珂*

(辽渔南极磷虾科技发展有限公司, 大连 116000)

摘要: 目的 基于顶空-气相色谱法(headspace-gas chromatography, HS-GC), 建立同时测定南极磷虾油中甲醇、丙酮、异丙醇、正己烷和乙酸乙酯 5 种有机溶剂残留的方法。**方法** 样品溶解于苯甲醇, 顶空进样器 80°C 平衡 10 min, 有机溶剂经 DB-624 毛细管色谱柱(60 m×0.32 mm, 1.8 μm)分离, 氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)检测。对该方法进行了方法学验证, 并实际应用于样品的分析测定。**结果** HS-GC 可以将 5 种待测溶剂以及内标物很好地进行分离。标准曲线在所考察的浓度范围内线性良好, 相关系数为 0.9992~1.0000, 检出限为 0.6~9.0 mg/kg, 定量限为 1.2~15.0 mg/kg。方法日内精密度和日间精密度良好, 在 3 个不同添加水平下, 平均加标回收率为 80.5%~105.0%, 符合测定需求。**结论** 该方法简单快捷, 无需复杂前处理过程, 结果可靠, 可用于南极磷虾油中有机溶剂残留量的大规模快速检测。

关键词: 南极磷虾油; 顶空-气相色谱法; 溶剂残留; 内标法

Determination of residual levels of organic solvents in Antarctic krill oil by headspace-gas chromatography

HAO Lan, YU Cun-Bing, GUO Zhong, XU Ya-Fu, YU Yi-Ke*

(Liaoyu Antarctic Krill Technology Development Co., Ltd., Dalian 116000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 5 kinds of residual organic solvents, including methanol, acetone, isopropanol, hexane and ethyl acetate, in Antarctic krill oil simultaneously by headspace-gas chromatography (HS-GC). **Methods** The samples were solved in the benzyl alcohol and equilibrated in the headspace at 80°C for 10 min. After being separated with DB-624 capillary column (60 m×0.32 mm, 1.8 μm), the organic solvents were detected by flame ionization detector (FID). The method was verified and applied for sample analysis. **Results** All 5 kinds of residual solvents could be separated from the internal standard completely. Within the investigated concentration scope, the standard curves were linear and the correlation coefficients were 0.9992–1.0000. The limits of detection were 0.6–9.0 mg/kg and the limits of quantitative were 1.2–15.0 mg/kg, with excellent intra-day and inter-day precisions. The mean recoveries ranged from 80.5% to 105.0% at 3 spiking levels, which met the determination requirements. **Conclusion** As a simple, rapid and reliable method without complex pretreatment process, it can be used for large-scale and rapid detection

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2007108)

Fund: Supported by the Liaoning Province “Xingliao Talents Plan” Project (XLYC2007108)

*通信作者: 余奕珂, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物资源高值化综合利用。E-mail: xiaoyuer9981@163.com

*Corresponding author: YU Yi-Ke, Ph.D, Professor, Liaoyu Antarctic Krill Technology Development Co., Ltd., Dalian 116000, China. E-mail: xiaoyuer9981@163.com

of organic solvents in Antarctic krill oil.

KEY WORDS: Antarctic krill oil; headspace-gas chromatography; residual solvents; internal standard method

0 引言

南极磷虾油是从南极磷虾(*Euphausia superba*)中提取获得的一种功能性油脂^[1],富含磷脂、虾青素和 ω -3 脂肪酸等多种营养成分^[2-3],多项研究表明其对人体健康有益,具有预防和改善心脑血管疾病^[4]、保护脑部健康^[5]、缓解骨关节炎^[6]、促进运动后恢复^[7]等功效。随着磷虾油在越来越多的国家和地区受到消费者的认可,市场上出现了多款磷虾油产品,我国已有 5 款以南极磷虾油为原料的保健食品获得了批准文号^[8-12]。

近年来,南极磷虾油的提取国内外已有许多研究报道,主要方法包括有机溶剂提取法^[13-14]、酶解法^[15-16]、亚临界萃取法^[17]、超临界 CO₂ 流体萃取法^[18-19]等。综合经济性、便捷性及提取率等多方面因素,有机溶剂提取法仍为主流方法,即以南极磷虾粉为原料,通过有机溶剂提取,后经多级纯化工艺去除溶剂和杂质得到磷虾油。常用溶剂包括乙醇、甲醇、丙酮、异丙醇、正己烷、乙酸乙酯以及它们的组合均有报道^[20-24]。该方法随即带来的问题是产品中可能存在一定量的残留溶剂。全球范围内,多个国家已对食品中溶剂残留作出了明确限量规定,以对磷虾油中限量较为严格的韩国为例,甲醇、异丙醇及乙酸乙酯为不得使用 and 检出溶剂,正己烷的最大残留量限值为 5 mg/kg,丙酮暂未明确。韩国食品安全部门对多国生产的市售磷虾油进行检查发现部分产品含有超标提取溶剂正己烷和乙酸乙酯^[25],此类食品安全问题会对消费者的健康产生危害,因此,应坚决杜绝溶剂残留超标的磷虾油产品在市场销售。

目前 GB 5009.262—2016《食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定》及其他已报道食用油脂溶剂残留方法^[26-28]在标准曲线建立过程时均是向空白样品基质中直接加入有机溶剂标准液,该操作主要适用于植物油的测定,一般食用油主要成分为甘油酯,而南极磷虾油组成复杂,富含磷脂、虾青素等其他组分,使得虾油感官状态特殊^[29],黏度大,直接加入标准液受到虾油基质的影响会导致标准曲线线性相关性不好,结果重复性低,无法准确定量。目前针对且适用于南极磷虾油的检测方法鲜有报道。本研究根据磷虾油自身特点,拟利用顶空进样操作简便、干扰小、适用分析基质成分复杂样品^[30-32]及内标法精密度高,能够消除仪器不稳定等变化所引起的误差的优势,通过顶空-气相色谱法(headspace-gas chromatography, HS-GC)建立能够同时测定国内外在磷虾油提取过程中禁止使用或规定限值的 5 种常用有机溶剂残留量的方法。

为食品安全标准提供方法依据,促进南极磷虾油产业健康发展。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

南极磷虾油,市售。

甲醇、丙酮、异丙醇、正己烷、乙酸乙酯、环己烷标准品(纯度>99.5%)、苯甲醇(色谱纯)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

7890 B 气相色谱仪[配氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)]、7697A 顶空进样器、DB-624 毛细管柱(60 m×0.32 mm, 1.8 μm)(美国安捷伦科技有限公司); DZG-6090 电热真空干燥器(上海森信实验仪器有限公司); AL204 电子天平(精度 0.1 mg, 瑞士梅特勒托利多有限公司)。

1.3 仪器条件

1.3.1 顶空进样条件

加热箱温度: 80°C; 进样环温度: 95°C; 传输线温度: 110°C; 平衡时间: 10 min; GC 循环时间: 45 min; 压力平衡时间: 0.5 min; 进样时间: 0.5 min。

1.3.2 气相色谱分离条件

色谱柱: DB-624 毛细管柱(60 m×0.32 mm, 1.8 μm); 色谱柱温度: 初温 35°C, 保持 4 min, 以 3°C/min 升到 65°C, 以 35°C/min 升到 240°C, 保持 10 min; 检测器温度: 250°C; 进样口温度: 230°C; 载气流量: 1.0 mL/min; 分流比: 10:1。

1.4 基体磷虾油的获取

取适量南极磷虾油样品置于真空干燥器中,设置干燥温度为 35°C,分别于真空干燥 12、24、36、48 h 后取样分析样品中溶剂残留情况,直至获得未检出甲醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯和正己烷残留的磷虾油。

1.5 标准溶液配制

标准储备液: 快速称取甲醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯和正己烷标准品各 0.1 g 至装有少量苯甲醇的 100 mL 容量瓶中,用苯甲醇定容至刻度,混匀,得到各标准物质量浓度为 1000 mg/L 的标准储备液,0~4°C 低温冰箱密封保存。

内标物标准溶液: 快速称取环己烷标准品 0.1 g 至装有少量苯甲醇的 100 mL 容量瓶中,用苯甲醇定容至刻度,混匀,得到质量浓度为 1000 mg/L 的内标物标准溶液,0~4°C 低温冰箱密封保存。

系列标准工作液: 分别称量 0.5 g 基体南极磷虾油 7 份于 20 mL 顶空进样瓶中。加入适量苯甲醇使标准溶液最终体积为 3 mL, 用手轻微摇匀, 一瓶作为空白对照不加入内标物和标准储备液。另外 6 瓶每个进样瓶中加入 15 μ L 内标物标准溶液后依次迅速加入不同体积的标准储备液, 依次配制成 5 种有机溶剂质量浓度为 200、50、25、10、5、2 mg/L, 内标物质量浓度均为 5 mg/L 的系列标准工作液。密封后使物质充分混合。

1.6 样品处理

称取磷虾油样品 0.5 g, 向样品中加入苯甲醇和 15 μ L 内标物标准溶液, 使溶液最终体积为 3 mL, 迅速密封后用手轻微摇匀, 待分析。将制备好的试样上机分析后, 以保留时间定性, 同时记录各残留溶剂和内标物环己烷色谱峰面积的比值, 根据标准曲线得到试样中溶剂残留的含量。

1.7 结果计算

试样中溶剂残留的含量按公式(1)计算:

$$X = \frac{C \times V}{m} \quad (1)$$

式中, X 为试样中溶剂残留的含量, mg/kg; C 为从标准曲线得到的试样溶液中溶剂残留的质量浓度, mg/L; V 为试样溶液定容体积, mL; m 为试样质量, g。

1.8 方法学验证

1.8.1 标准曲线线性方程、检出限和定量限的确定

测定残留溶剂和内标物环己烷色谱峰面积, 以残留溶剂的浓度为横坐标(X , mg/L), 残留溶剂和内标物色谱峰面积的比值为纵坐标(Y), 绘制标准曲线。逐步稀释标准溶液, 以信噪比 $S/N=3$ 确认最低检出限, $S/N=10$ 确认定量限, 得到各残留溶剂标准曲线线性方程、相关系数、检出限和定量限。

1.8.2 精密度考察

分别考察方法的日内精密度和日间精密度。称取 0.5 g 基体磷虾油于 20 mL 顶空进样瓶中, 加入适量苯甲醇使标准溶液最终体积为 3 mL, 摇匀后加入 15 μ L 内标物标准溶液和不同体积的标准储备液, 使各有机溶剂质量浓度分别为 3 mg/L 和 15 mg/L。其中同一天内每个浓度试样平行进样 6 次, 考察日内精密度; 连续 3 d 分别进行测定分析, 考察日间精密度。

1.8.3 加标回收率考察

分别对 5 种有机溶剂进行 3、15、30 mg/L 3 个质量浓度的加标回收率考察, 每个水平测定 3 次, 加标回收率按公式(2)计算。

$$\text{加标回收率}/\% = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样初始值}}{\text{加标量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.9 数据处理

采用气相色谱仪配套的分析软件 Agilent OpenLab CDS ChemStation C.01.07 进行数据采集, 采用 Microsoft Office Excel 2019 进行数据统计和分析, 采用 Origin 9.1 进行软件作图。

2 结果与分析

2.1 样品溶剂选择

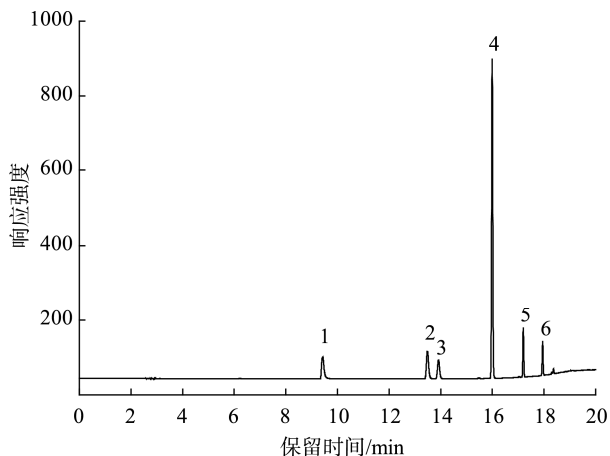
不同于多数食用油脂, 南极磷虾油组成复杂, 流动性较低, 加入合适的溶剂溶解磷虾油可以降低虾油基质的影响, 使标准品均匀分布于样品中, 提高检测结果的可靠性。本研究以苯甲醇为溶剂, 主要依据如下: 1). 虾油在苯甲醇中的溶解性优于其他常用溶剂, 样品快速完全溶解有助于减少前处理步骤和时间, 提高准确度; 2). 在一个标准大气压下, 甲醇、丙酮、异丙醇、乙酸乙酯、正己烷和苯甲醇沸点依次为 64.5、56.5、82.5、77.1、68.7、205.3 $^{\circ}$ C, 苯甲醇沸点较高, 空白对照中的杂质峰均在各目标分析物后出现, 易于区别无干扰; 3). 各目标分析物色谱峰响应值较高, 峰形尖锐对称, 符合要求。

2.2 方法条件选择

南极磷虾油中富含多不饱和脂肪酸, 过高温度可能使虾油快速发生一系列变化, 导致虾油成分改变。为与待检试样组成保持一致稳定, 使结果更加可靠, 选择真空条件下 35 $^{\circ}$ C 处理虾油获得低于检出限的基体磷虾油。在真空干燥 12、24、36、48 h 后分别取样分析样品中溶剂残留量, 结果发现 48 h 处理后可以得到溶剂残留量低于检出限的基体磷虾油。色谱分离条件优化过程中, 选择了较高的升温速率, 目的是在满足目标物质色谱峰完全分离的情况下尽量缩短运行时间。另外, 前期分别选择分流比 5:1、10:1 和 20:1 进行考察, 对比可得, 分流比 5:1 可以提高方法的灵敏度和检出限, 但是会导致谱带展宽, 对目标物甲醇的峰形影响尤其明显; 分流比 20:1 会导致方法灵敏度降低。本研究最终选择分流比为 10:1, 能够同时保证方法灵敏度和峰形满足要求。最终, 5 种有机溶剂质量浓度为 50 mg/L, 内标物环己烷质量浓度为 5 mg/L 的含磷虾油基质混合标准溶液气相色谱图如图 1 所示。从色谱图中可以看出, 内标物与待分析物保留时间接近且所有分析物色谱峰完全分离, 没有明显拖尾, 没有苯甲醇溶剂中的杂质峰干扰, 出峰时间快, 有效控制了检测所需时长, 为实现样品大规模快速检测提供了保障。

2.3 线性方程和最低检出限

按 1.8.1 得到的各残留溶剂标准曲线线性方程、相关系数、检出限和定量限, 如表 1 所示。结果表明, 在考察



注: 1: 甲醇; 2: 丙酮; 3: 异丙醇; 4: 正己烷; 5: 乙酸乙酯;
6: 内标物环己烷。

图1 5种有机溶剂及内标物的气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of 5 kinds of organic solvents and internal standard

的浓度范围内, 各标准曲线相关系数在 0.9992~1.0000 之间, 线性良好。检出限范围为 0.6~9.0 mg/kg, 定量限范围为 1.2~15.0 mg/kg, 能够满足南极磷虾油中溶剂残留的定量检测需求。

2.4 精密度

按 1.8.2 考察方法的日内精密度和日间精密度, 结果如表 2 和表 3 所示。从结果中可以看出, 峰面积日内精密度 RSDs 范围为 2.3%~3.8%, 日间精密度 RSDs 范围为 2.9%~4.0%, RSDs 均在 5%以内; 保留时间 RSDs 均较低, 在检测期间内出峰时间稳定。以上结果表明该方法精密度良好, 可靠性较高。

2.5 加标回收率

按 1.8.3 考察溶剂不同浓度下的加标回收率, 结果如表 4 所示。从结果中可以看出, 几种有机溶剂的平均回收率范围为 80.5%~105.0%, RSDs 范围为 0.1%~6.9%, 满足分析要求, 可用于实际样品的测试。

表1 5种有机溶剂的线性回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 1 Linear regression equations, correlation coefficients, limits of detection, and limits of quantification of 5 kinds of organic solvents

溶剂名称	线性方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
甲醇	$Y=0.03040X+0.04565$	0.9992	9.0	15.0
丙酮	$Y=0.04316X+0.00618$	0.9999	3.6	6.0
异丙醇	$Y=0.02923X+0.00405$	1.0000	6.0	8.4
正己烷	$Y=0.28172X+0.43916$	0.9997	0.6	1.2
乙酸乙酯	$Y=0.02784X+0.00210$	1.0000	3.0	5.4

表2 5种有机溶剂的日内精密度(n=6)

Table 2 Intra-day precisions of 5 kinds of organic solvents (n=6)

溶剂名称	质量浓度/(mg/L)	保留时间 RSDs/%	峰面积 RSDs/%	质量浓度/(mg/L)	保留时间 RSDs/%	峰面积 RSDs/%
甲醇	3	0.0043	2.8	15	0.0038	2.3
丙酮	3	0.0056	2.5	15	0.0050	2.9
异丙醇	3	0.0059	3.8	15	0.0062	3.1
正己烷	3	0.0025	2.5	15	0.0023	2.5
乙酸乙酯	3	0.0049	3.3	15	0.0045	2.7

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

表3 5种有机溶剂的日间精密度(n=3)

Table 3 Inter-day precisions of 5 kinds of organic solvents (n=3)

溶剂名称	质量浓度/(mg/L)	保留时间 RSDs/%	峰面积 RSDs/%	质量浓度/(mg/L)	保留时间 RSDs/%	峰面积 RSDs/%
甲醇	3	0.0061	3.0	15	0.0070	3.1
丙酮	3	0.0110	3.0	15	0.0098	3.4
异丙醇	3	0.0083	3.9	15	0.0059	3.7
正己烷	3	0.0036	2.9	15	0.0030	3.7
乙酸乙酯	3	0.0058	4.0	15	0.0042	3.0

表 4 5 种有机溶剂的平均回收率($n=3$)
Table 4 Mean recoveries of 5 kinds of organic solvents ($n=3$)

溶剂名称	有机溶剂添加质量浓度/(mg/L)					
	3		15		30	
	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%	回收率/%	RSDs/%
甲醇	105.0	5.4	103.0	4.4	104.1	0.1
丙酮	96.4	6.4	103.4	5.6	102.7	3.8
异丙醇	94.6	6.9	98.4	2.2	102.4	1.6
正己烷	80.5	5.7	89.7	0.8	98.1	1.1
乙酸乙酯	99.8	5.2	100.4	1.8	103.1	4.0

2.6 基质效应的考察

基质效应是指样本中除分析物以外的其他成分对分析物测定的影响,会导致目标分析物的响应增强或抑制,使得定量结果可靠性降低^[33]。利用顶空-气相色谱法建立方法的过程中需要充分考虑基质效应的影响。在建立方法初期,本研究考察了磷虾油中的成分对各有机溶剂响应的影响,分别将各有机溶剂及内标物质量浓度为 15 mg/L 的含基质和纯溶液标准溶液进气相色谱测定,记录各有机溶剂及内标物响应的峰面积,计算出每种有机溶剂在基质中的基质效应,结果取 3 次测定的平均值,其中基质效应=含基质溶液待测物峰面积/纯溶液待测物峰面积。当结果等于 1 表明没有基质效应,当结果大于 1 代表增强效应,当结果小于 1 代表减弱效应。甲醇、丙酮、异丙醇、正己烷、乙酸乙酯和环己烷在磷虾油基质中的基质效应结果分别为 0.95、0.84、0.94、0.84、0.88、0.66。从结果中可以看出 5 种有机溶剂及内标物在虾油基质中均存在一定的基质减弱效应且程度不同,其中内标物减弱效应最明显。如果使用纯溶液标准溶液进行后续校准定量,将会使有机溶剂加标回收率不理想,影响到定量准确性。因此在建立分析物标准曲线时在使用内标法的同时向标准溶液中添加等量的基体磷虾油进行校正,结果 5 种有机溶剂的回收率为 80.5%~105.0%,在合理范围内,保证了方法的适用性和可靠性。

2.7 实际样品分析

取市售不同厂家磷虾油 6 批次,按本实验建立的方法对样品中的溶剂残留量进行检测分析($n=2$)。结果其中一批次样品检出乙酸乙酯,含量为 13.91 mg/kg,其余样品均未检出残留溶剂。通过对市售产品进行分析检测,结果表明大部分产品溶剂残留量合格,但也有个别样品存在一定量的溶剂残留。需要特别注意的是不同国家对残留量限定有差异,生产商应对国内外标准差异予以关注,以满足不同市场的准入条件。使用本方法能够有效检测市售磷虾油中溶剂残留含量,说明方法具有可行性,可用于后续实际使用。

2.8 与国家标准方法对比

目前 GB 5009.262—2016 以 N,N-二甲基乙酰胺为溶剂配制标准溶液,在标准曲线建立过程中向空白基质中直接加入有机溶剂标准液。南极磷虾油成分复杂,黏度大,为降低虾油基质的影响,本研究经过溶剂筛选首先将虾油溶解于符合需求的苯甲醇中,再加入标准储备液制作标准曲线。将本研究与 GB 5009.262—2016 进行比较,考察标准曲线线性相关系数和各有机溶剂质量浓度为 15 mg/L 时峰面积日内精密度相对标准偏差的差异,结果如表 5 所示。从结果中可以看出,国家标准方法的线性相关系数和峰面积 RSDs 均不理想,无法满足分析要求,表明标准方法不适用于磷虾油基质的分析。本研究建立的方法标准曲线线性相关性和精密度良好,能够有效提升方法的可靠性和重复性,更加适用于磷虾油的分析检测。

表 5 本方法与 GB 5009.262—2016 对比结果
Table 5 Comparison results of this method with GB 5009.262—2016

溶剂名称	本方法		GB 5009.262—2016	
	线性方程 相关系数	峰面积 RSDs/%	线性方程 相关系数	峰面积 RSDs/%
甲醇	0.9992	2.3	0.8134	25.1
丙酮	0.9999	2.9	0.8503	20.5
异丙醇	1.0000	3.1	0.7998	30.3
正己烷	0.9997	2.5	0.8244	22.6
乙酸乙酯	1.0000	2.7	0.7804	33.4

3 讨论与结论

目前市售南极磷虾油绝大部分是利用有机溶剂从磷虾粉中萃取获得的,不同厂家使用的溶剂可能存在差异,有的采取多种溶剂联合使用的方法。行业内对于南极磷虾油的关注现在主要集中在功效和生产工艺改进上,而对产品中的溶剂残留关注度不够,这给成品虾油溶剂残留检测和食品安全品质控制增加了难度。在虾油样品的实际检测

过程中发现,直接在装有虾油的顶空进样瓶中加入标准液会导致标准曲线线性相关性不好,结果重复性低,无法准确定量。因此,有必要建立针对性方法对磷虾油中的有机溶剂残留情况进行监测分析,为产品的质量稳定提供方法依据。由于 5 种有机溶剂及内标物在虾油基质中均存在一定的基质减弱效应且程度不同,为去除基质效应,在建立分析物标准曲线时需要向标准溶液中添加等量的基体磷虾油进行校正,保证了方法的适用性和可靠性。在有机溶剂的定量检测过程中,基质效应随有机溶剂和基质类型而变化,最有效的办法是配制含有空白基质的标准溶液进行校准,降低基质效应对结果带来的干扰,本研究建立的方法为今后其他不同类型样品的定量分析提供了参考和技术支持。

本研究利用 HS-GC 建立了同时测定南极磷虾油中 5 种常见的有机溶剂残留量的方法并应用于实际样品监测。各有机溶剂标准曲线线性良好,经方法学验证,精密性及准确度均符合测定需求。方法充分利用了 HS-GC 技术的优势,操作简单,无需复杂的前处理过程,从而极大地缩短了分析所需时间,降低分析成本,与现有标准方法相比,本研究所建立方法具有重复性优,准确性高,基质适用性强的优势,能够用于对市售南极磷虾油中有机溶剂残留量进行多批次的快速分析测定,对食品安全评价和消费者健康保障具有重要意义。

参考文献

- [1] COLLETTI A, CRAVOTTO G, CITI V, *et al.* Advances in technologies for highly active omega-3 fatty acids from krill oil: Clinical applications [J]. *Mar Drugs*, 2021, 19(6): 306.
- [2] XIE D, GONG MY, WEI W, *et al.* Antarctic krill (*Euphausia superba*) oil: A comprehensive review of chemical composition, extraction technologies, health benefits, and current applications [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2019, 18(2): 514–534.
- [3] 汪素芳, 董淮晋, 孟甜, 等. 气相色谱法同时检测南极磷虾中 2 种 ω -3 脂肪酸含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(23): 9006–9012.
WANG SF, DONG HJ, MENG T, *et al.* Simultaneous determination of 2 kinds of ω -3 fatty acids in *Euphausia superba* by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(23): 9006–9012.
- [4] MOZAFFARIAN D, MAKI KC, BAYS HE, *et al.* Effectiveness of a novel ω -3 Krill oil agent in patients with severe hypertriglyceridemia: A randomized clinical trial [J]. *JAMA Netw Open*, 2022, 5(1): e2141898.
- [5] KIM JH, SEO HJ, PANG QQ, *et al.* Protective effects of krill oil on high fat diet-induced cognitive impairment by regulation of oxidative stress [J]. *Free Radical Res*, 2021, 55(7): 799–809.
- [6] STONEHOUSE W, BENASSI-EVANS B, BEDNARZ J, *et al.* Krill oil improved osteoarthritic knee pain in adults with mild to moderate knee osteoarthritis: A 6-month multicenter, randomized, double-blind, placebo-controlled trial [J]. *Am J Clin Nutr*, 2022, 116(3): 672–685.
- [7] YANG SM, HE Q, SHI LJ, *et al.* Impact of Antarctic krill oil supplementation on skeletal muscle injury recovery after resistance exercise [J]. *Eur J Nutr*, 2023, 62(3): 1345–1356.
- [8] 国家市场监督管理总局特殊食品查询平台[DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=28E86F058ED44F1EAB6524D4106C05CA&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
Special Food Information Query Platform of the State Administration for Market Regulation [DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=28E86F058ED44F1EAB6524D4106C05CA&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
- [9] 国家市场监督管理总局特殊食品查询平台[DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=0DEBD482A652487D91BA8B4564C1D851&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
Special Food Information Query Platform of the State Administration for Market Regulation [DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=0DEBD482A652487D91BA8B4564C1D851&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
- [10] 国家市场监督管理总局特殊食品查询平台[DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=40504B1D05784277A3EDCB008760CFED&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
Special Food Information Query Platform of the State Administration for Market Regulation [DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=40504B1D05784277A3EDCB008760CFED&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
- [11] 国家市场监督管理总局特殊食品查询平台[DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=7B387F512AF7EC11E8A02EDA8DEFC767&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
Special Food Information Query Platform of the State Administration for Market Regulation [DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=7B387F512AF7EC11E8A02EDA8DEFC767&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
- [12] 国家市场监督管理总局特殊食品查询平台[DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=832A2C01B0C0B211BFB1FBF3DBB8BFBF&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
Special Food Information Query Platform of the State Administration for Market Regulation [DB/OL]. <http://ypzxs.gsxt.gov.cn/specialfood/#/food/list?id=832A2C01B0C0B211BFB1FBF3DBB8BFBF&type=bjspzc&iofg=0> [2023-12-09].
- [13] XIE D, MU H, TANG T, *et al.* Production of three types of krill oils from krill meal by a three-step solvent extraction procedure [J]. *Food Chem*, 2018, 248(15): 279–286.
- [14] 周莉, 张明浩, 姚家旭, 等. 南极磷虾油提取方法及生理活性研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(12): 362–368.
ZHOU L, ZHANG MH, YAO JX, *et al.* Methods and physiological activities of Antarctic krill oil [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2021, 42(12): 362–368.
- [15] 谢丹, 李磊磊, 谢亮亮. 酶解技术在南极磷虾油提取中的应用研究进展[J]. *中国油脂*, 2021, 46(4): 133–138.
XIE D, LI LL, XIE LL. Progress on application of enzymatic hydrolysis in the extraction of Antarctic krill (*Euphausia superba*) oil [J]. *China Oils Fats*, 2021, 46(4): 133–138.

- [16] TENG XN, WANG SC, ZEB L, *et al.* Two-step enzymolysis of Antarctic krill for simultaneous preparation of value-added oil and enzymolysate [J]. *Mar Drugs*, 2023, 21(1): 47.
- [17] 孙德伟, 谢强, 李进伟, 等. 南极磷虾油亚临界萃取工艺优化及挥发性成分分析[J]. *食品与机械*, 2021, 37(10): 144–149.
SUN DW, XIE Q, LI JW, *et al.* Optimization of sub-critical extraction of krill oil and the volatile components [J]. *Food Mach*, 2021, 37(10): 144–149.
- [18] 赵泓博. 南极磷虾油分级制备及其品质分析[D]. 大连: 大连工业大学, 2019.
ZHAO HB. Fractionation preparation and quality analysis of Antarctic krill oil [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2019.
- [19] 刘坤. 湿基南极磷虾中磷虾油的超临界 CO₂ 萃取工艺研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
LIU K. Research on supercritical CO₂ extraction process of krill oil from wet Antarctic krill (*Euphausia superba*) [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [20] 张晓慧, 尹佳, 王践云, 等. 利用乙醇进行南极磷虾油提取、精炼和富集的工艺一体化研究[J]. *粮食与油脂*, 2019, 32(1): 55–58.
ZHANG XH, YIN J, WANG JY, *et al.* Integrated process of extraction, refining and enrichment of Antarctic krill oil by ethanol [J]. *Cere Oils*, 2019, 32(1): 55–58.
- [21] 曹文静, 惠欢庆, 沈俊涛, 等. 混合溶剂提取南极磷虾油的工艺研究[J]. *中国油脂*, 2013, 38(12): 6–9.
CAO WJ, HUI HQ, SHEN JT, *et al.* Mixed solvent extraction of oil from *Euphausia superba* [J]. *China Oils Fats*, 2013, 38(12): 6–9.
- [22] GIGLIOTTI JC, DAVENPORT MP, BEAMER SK, *et al.* Extraction and characterisation of lipids from Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. *Food Chem*, 2011, 125(3): 1028–1036.
- [23] XIE D, JIN J, SUN J, *et al.* Comparison of solvents for extraction of krill oil from krill meal: Lipid yield, phospholipids content, fatty acids composition and minor components [J]. *Food Chem*, 2017, 233: 434–441.
- [24] 王玥玮, 张斌, 温禄云, 等. 南极磷虾油提取工艺的优化[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(4): 105–107.
WANG YW, ZHANG B, WEN LY, *et al.* Optimization of extraction process of Antarctic krill oil [J]. *Food Res Dev*, 2016, 37(4): 105–107.
- [25] 央视网. 韩国市场 12 种磷虾油产品质检不合格[EB/OL]. [2020-06-11]. <https://tv.cctv.com/2020/06/11/VIDEm4NoR3WfzygPkPAE182o200611.shtml> [2023-10-26].
China Central Television. A total of 12 krill oil products in the Korean market have failed the quality inspection [EB/OL]. [2020-06-11]. <https://tv.cctv.com/2020/06/11/VIDEm4NoR3WfzygPkPAE182o200611.shtml> [2023-10-26].
- [26] 王永芳, 葛含光, 王利强, 等. 顶空气相色谱法快速测定食用植物油中有机溶剂残留量的研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(2): 432–435.
WANG YF, GE HG, WANG LQ, *et al.* Study on rapid determination of residual solvents in edible vegetable oils by headspace gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(2): 432–435.
- [27] 袁毅, 汪海峰. 食用油中溶剂残留测定的若干影响因素分析[J]. *中国油脂*, 2006, 31(9): 59–63.
YUAN Y, WANG HF. Analysis of factors affecting the determination of residual solvents in edible oils [J]. *China Oils Fats*, 2006, 31(9): 59–63.
- [28] 杨柳, 周侃侃, 尚素微, 等. 顶空-气质联用法鉴别压榨植物油和浸出植物油[J]. *中国油脂*, 2023, 48(9): 138–143.
YANG L, ZHOU KK, SHANG SW, *et al.* Identification of pressed vegetable oil and extracted vegetable oil by headspace-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *China Oils Fats*, 2023, 48(9): 138–143.
- [29] ARAUJO P, ZHU H, BREIVIK JF, *et al.* Determination and structural elucidation of triacylglycerols in krill oil by chromatographic techniques [J]. *Lipids*, 2014, 49(2): 163–172.
- [30] TAKAHASHI M, SUGAYA N, SAKURAI H, *et al.* Detection of residual solvents in commercial supplements using headspace (HS)-GC-MS [J]. *Yakugaku Zasshi*, 2021, 141(10): 1205–1216.
- [31] 刘敬兰, 王欢. 顶空气相色谱法测定氢钴胺中的丙酮溶剂残留[J]. *分析化学*, 2004, 32(7): 961–963.
LIU JL, WANG H. Determination of residual solvent of acetone in vitamin B₁₂ by headspace gas chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2004, 32(7): 961–963.
- [32] 王宇成. 最新色谱分析检测方法及应用技术实用手册[M]. 长春: 吉林省出版发行集团, 2004.
WANG YC. The latest practical manual of chromatographic analysis and application technology [M]. Changchun: Jilin Publishing Group Co., Ltd., 2004.
- [33] HAJŠLOVÁ J, ZROSTLÍKOVÁ J. Matrix effects in (ultra) trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1000(1–2): 181–197.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



郝兰, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品检测及质量标准提高。
E-mail: 245499903@qq.com



余奕珂, 博士, 研究员, 主要研究方向为生物资源高值化综合利用。
E-mail: xiaoyuer9981@163.com