

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

王永芳*, 葛含光, 王利强, 葛宝坤

(天津出入境检验检疫局动植物与食品检测中心, 天津 300461)

摘要: **目的** 建立了顶空气相色谱法检测食用植物油中有机溶剂残留量的分析方法。**方法** 研究了进样的平衡温度、平衡时间, 采用优化后的色谱条件, 使溶剂残留中的各组分完全分离, 减少基质影响, 通过记录分离的各组分峰面积, 采用归一化法进行定量。**结果** 在 2 mg/kg~200 mg/kg 浓度范围内, 线性关系良好, 线性方程为 $Y=17.4427X+44.4790$, $R^2=0.9999$ 。采用低中高三个浓度的加标回收率均在 99.1%~105.0%, 相对标准偏差小于 3.0%。**结论** 该方法简便、快速、准确, 适用于食用植物油中有机溶剂残留的测定, 便于推广应用。

关键词: 顶空气相色谱法; 溶剂残留; 植物油

Study on rapid determination of residual solvents in edible vegetable oils by headspace gas chromatography

WANG Yong-Fang, GE Han-Guang, WANG Li-Qiang, GE Bao-Kun

(Animal, Plant and Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tianjin 300461, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method to determine the residual solvents in edible vegetable oils by headspace gas chromatography. **Methods** The equilibrium temperature and equilibrium time were discussed. Residual solvents were separated completely by the optimized method and matrix effects were reduced. By recording the peak area of each component, the results were quantified by normalization method. **Results** The linear relationship was good from 2 mg/kg to 200 mg/kg, and the linear equation was $Y=17.4427X+44.4790$, $R^2=0.9999$. The additive recovery was 99.1%~105.0% and the coefficient of variation was less than 3.0%. **Conclusion** This method is easier, faster and suitable for the determination of residual solvents in edible vegetable oil, which is convenient for popularization and application.

KEY WORDS: headspace gas chromatography; residual solvent; vegetable oils

1 引言

食用植物油作为千家万户一日三餐油脂摄入的主要来源, 其品质的好坏直接关系到人民的身体健康。在大豆油国家标准 GB1535-2003 中^[1], 溶剂残留量是大豆油的一项强制性质量指标, 含量多少直接

影响大豆油的品质, 所以对溶剂残留量的准确性检测与研究显得尤为重要。食用植物油制取工艺主要有压榨法和溶剂浸出法。压榨是较传统的工艺, 提取效率低, 需要消耗更多的人力物力; 溶剂浸出法是用易挥发的有机溶剂(一般是六号溶剂)淋洗粉碎好的油料, 使油脂溶解在有机溶剂中, 然后把淋洗得到的混

*通讯作者: 王永芳, 助理工程师, 主要研究方向为食品农药残留检测。E-mail: wangyf1@tjciq.gov.cn

*Corresponding author: WANG Yong-Fang, Assistant Engineer, Animal, Plant and Foodstuffs Inspection Center, Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.158, Jingmen Avenue, Free Trade Zone, Tianjin 300461, China. E-mail: wangyf1@tjciq.gov.cn

合液在一定条件下蒸馏, 有机溶剂和油脂分离从而得到植物油的方法。由于该方法的出油率较压榨法高, 而且较为便捷, 因此被广泛用于各类食用植物油加工中^[2]。然而此法生产的食用植物油, 虽经有机溶剂脱除步骤, 但仍有少量溶剂残留在油中。我国食用浸出植物油的卫生指标为: 植物原油的溶剂残留量不得大于 100 mg/kg, 浸出食用植物油的溶剂残留量不得大于 50 mg/kg^[3]。而溶剂内含有烷烃、环烷烃、烯烃和芳香烃等化合物, 芳烃毒性较大, 烷烃毒性较小, 溶剂残留量高的食用植物油极大地危害人体的中枢神经系统, 易引发各种神经机能紊乱、神经麻痹等病症^[4]。近年来随着人们食品安全意识的增强, 检测部门为保证检测结果的科学性, 建立了不同的溶剂残留检测方法, 但对这些检测方法的再现性仍存在争议^[5-12]。

顶空进样装置是一种用气相色谱分析样品的前处理装置, 与其他样品预处理方法相比更为简单实用、工作效率更高^[13]。国家标准 GB/T 5009.37-2003^[14]中配制六号溶剂标准溶液时需要用到具有一定毒性的 N-N-二甲基乙酰胺^[15], 本方法直接取不同量的高浓度六号溶剂(10 mg/mL), 用空白油样品配成系列浓度的六号溶剂溶液绘制标准曲线。为使待测组分离得更完全、定量更准确, 选择了 30 m 的毛细管色谱柱, 按优化后的色谱条件, 使 6 号溶剂分离为 4 个峰, 减少了基质影响, 大大提高了该检测方法的灵敏度。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

BRUKER 气相色谱仪(美国布鲁克公司), 配 FID 检测器、顶空自动进样器、顶空钳口瓶容量 20 mL(美国 Thermo fisher 公司), 配有铝制钳口盖、硅橡胶密封垫、手动封盖器等。梅特勒-托利 AL204-IC 分析天平(瑞士梅特勒托利多公司)。

六号溶剂标准溶液, 浓度为 10.0 mg/mL, 国家粮食局科学研究院, 编号 BW3599。

2.2 基体植物油

在实验室条件下, 加热通入干燥氮气法处理植物油, 清除植物油里的溶剂残留, 作为空白基体植物油。

2.3 色谱条件

DB-624 毛细管色谱柱; 载气为氮气; 进样量为 500 μ L; 进样口温度: 220 $^{\circ}$ C; 检测器温度: 220 $^{\circ}$ C; 柱温恒温: 60 $^{\circ}$ C; 检测时间 20 min; 顶空瓶平衡温度: 50 $^{\circ}$ C, 平衡时间 30 min。

2.4 标准溶液配制

取 6 支顶空钳口瓶, 分别称取 8.0 g(精确到 0.01g) 2.2 中的空白基体植物油, 配成浓度为 2.0mg/kg、5.0mg/kg、12.5mg/kg、50.0mg/kg、100.0mg/kg、200.0 mg/kg 的标准样品溶液, 记录分离色谱峰的面积, 采用归一化法定量, 绘制标准曲线。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的优化

3.1.1 平衡温度的选择

样品的平衡温度与蒸气压直接相关, 它影响分配系数。一般来说, 温度越高, 蒸气压越高, 顶空气体的浓度越高, 分析灵敏度就越高。当待测组分的沸点越低时, 可以缩短平衡时间。然而, 在顶空气相色谱法中, 温度影响因待测组分的不同而异, 在固定恒温时间 30 min, 选择了 40、50、6、70、80 $^{\circ}$ C 的平衡温度进行测定, 50 $^{\circ}$ C 时分析效果最佳。

3.1.2 平衡时间的选择

平衡时间本质上取决于被测组分分子从样品基质到气相的扩散速度。平衡时间太短影响检测结果的灵敏度, 平衡时间太长影响基质, 在固定 50 $^{\circ}$ C 平衡温度下, 选择 20、30、40、50 min 进行试验, 平衡时间为 30 min 时, 样品的色谱峰面积不再变化。按 2.3 的色谱条件, 处理浓度为 50 mg/kg 标准溶液得到的色谱图, 见图 1(a)。

3.2 线性范围

采用顶空进样方式, 对实验研究油样进行气相色谱法测定食用植物油中溶剂残留量, 其线性范围宽, 在 2mg/kg~200 mg/kg 范围内有良好的线性关系, 相关系数 $R^2=0.9999$ 。以基线噪声的 10 倍所对应待测物的质量浓度($S/N=10$)作为方法最低检测浓度(LOQ), 其值为 1.0 mg/kg。标准曲线见图 2。

3.3 回收率及精密度

在空白基质油样中分别添加 2.0mg/kg、50.0mg/kg、200.0 mg/kg 3 种浓度六号溶剂标准溶液进行回收试验和精密度试验, 结果表 1 所示。

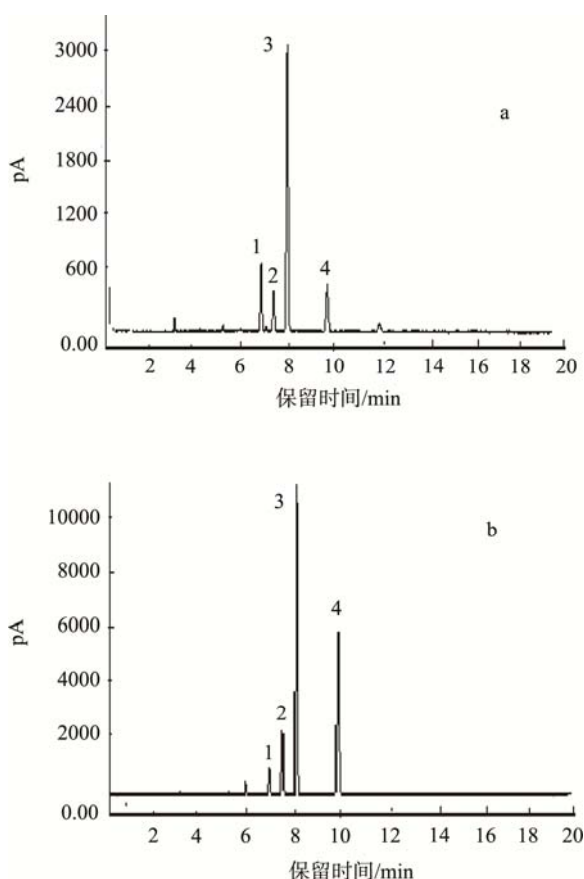


图1 六号溶剂基质加标和阳性样品色谱图

Fig. 1 Standard chromatogram of No.6 solvent and sample
a: 六号溶剂基质加标(50 mg/kg); b: 阳性样品(167.2 mg/kg); 峰
1-4 是 6 号溶剂的四种成分

a: No.6 solvent (50 mg/kg); b: sample (167.2 mg/kg); Peak1-peak4:
the 4 components of 6 solvent

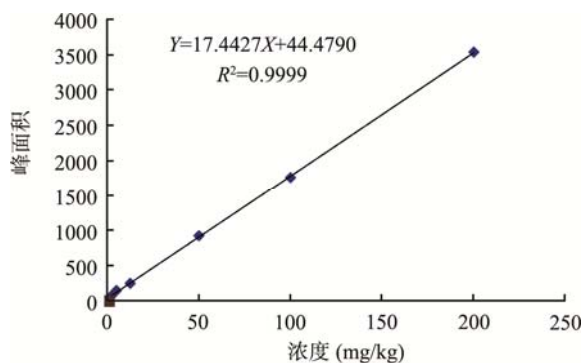


图2 6号溶剂标准曲线

Fig. 2 Standard curve of No.6 solvent

3.4 实际样品的测定

采用本方法对从市场中抽取的植物油样品 80 批次进行检测, 主要包括大豆油、花生油原油、橄榄油、

表1 方法的加标回收率、标准偏差、变异系数($n=6$)

Table 1 The recoveries, standard deviation and coefficient of variation of the method ($n=6$)

测定组分	加标量 (mg/kg)	实测值 (mg/kg)	平均回收率 (%)	标准偏差	变异系数 (%)
6号溶剂	50.0	2.1	105.0	0.06	3.0
		2.2			
		2.1			
		2.0			
		2.1			
		50.5			
		50.3			
		51.0			
		49.8			
		50.2			
50.7					
197.2					
196.8					
195.6					
99.1					
2.2					
1.1					
198.2					
201.5					
200.1					

磷脂、葵花籽油、混合植物油等, 检出阳性样品 6 批, 不合格商品主要是初榨豆油和初榨葵花籽油, 图 1(b) 为初榨豆油的色谱图(含量为 167.2 mg/kg)。通过检测结果可以看出, 生产初榨豆油、初榨葵花籽油等采用溶剂浸出法工艺时添加的有机溶剂量偏高, 此方法的检测结果可以为监督部门提供执法依据。

4 结论

本方法采用顶空自动进样方式, 简便、快速, 该方法的线性范围、回收率及精密度等均取得良好的结果, 并拓宽了有机溶剂残留量的分析范围, 方法具有操作简单、快速、重复性好、完全自动化等特点。同时该方法能够满足食用植物油中溶剂残留的检测要求, 适用于进出口贸易口岸、农贸市场、超市等对食用植物油中溶剂残留的监督监测与检验。

参考文献

- [1] GB1535—2003 大豆油[S].
GB1535—2003 Soya bean oil [S].
- [2] 向丽萍. 浅谈食用植物油残留溶剂检测方法的改进[J]. 中国科技信息, 2005, 17: 73.
Xiang LP. A brief analysis of the improvement on edible vegetable oil solvent residue detection method [J]. China Sci Technol Inform, 2005, 17: 73.
- [3] GB2716—2005 食用植物油卫生标准 [S].
GB2716—2005 Hygienic standard for edible vegetable oil [S].
- [4] 施力予, 王玉, 刘丽江. 甘肃省食用植物油中溶剂残留含量的调查分析[J]. 卫生职业教育, 2007, 25(4): 110—111.
Shi LY, Wang Y, Liu LJ. Investigation and analysis on solvent residue in edible vegetable oil in Gansu province [J]. Health Vocat Edu, 2007, 25(4): 110—111.
- [5] 刘俊峰, 段淑华, 张翼, 等. 对浸出油中溶剂残留量定量方法研究[J]. 吉林粮食高等专科学校学报, 1997, 12(4): 23—28.
Liu JF, Duan SH, Zhang Y, *et al.* Study on the quantitative method of solvent residue in the leaching oil [J]. J Jilin Grain Univ, 1997, 12(4): 23—28.
- [6] 郭晓霖. 浅谈影响气相色谱法测定食用植物油中溶剂残留的诸因素[J]. 新疆化工, 2003, 3: 24—25.
Guo XL. A brief analysis of many factors for the influence on the determination of residual solvents in edible vegetable oil by GC method [J]. Xinjiang Chem Ind, 2003, 3: 24—25.
- [7] 刘岚. 浅析影响溶剂残留量检验结果的重要因素[J]. 粮食与食品工业, 2011, 1: 59—61.
Liu L. A brief analysis of the important factors for influencing the amount of solvent residual test results [J]. Cereal Food Ind, 2011, 1: 59—61.
- [8] 汪海峰, 鞠兴荣, 高义标. 食用油浸出溶剂质量的气相色谱法评价[J]. 中国油脂, 2005, 30(5): 27—29.
Wang HF, Ju XR, Gao YB. Gas chromatography evaluation on the edible oil extraction solvent quality [J]. China Oil Fat, 2005, 30(5): 27—29.
- [9] 孙黎黎, 邵守峰. 食用植物油中残留溶剂测定方法的改进[J]. 中国卫生检疫杂志, 2005, 15(3): 360.
Sun LL, Shao SF. Improved method for determination of solvent residues in edible vegetable oil [J]. Chin J Front Health Quar, 2005, 15(3): 360.
- [10] 辜雪英. 食用植物油中溶剂残留量的顶空气相色谱标准加入法测定研究[J]. 江西化工, 2006, 4: 166—168.
Gu XY. Study on determination of solvent residue in edible vegetable oils by headspace sample gas chromatography with standard adding [J]. Jiangxi Chem, 2006, 4: 166—168.
- [11] 曹占文, 史玮, 衣春雨, 等. 不同厂家六号溶剂油对植物油中溶剂残留量测定结果影响的研究[J]. 粮食储藏, 2000, 29(5): 48—50.
Cao ZHW, Shi W, Yi CY, *et al.* Study on the effect of different manufacturers No. six solvent oil on the determination of solvent residue in vegetable oil [J]. Grain Storage, 2000, 29(5): 48—50.
- [12] 汪海峰, 鞠兴荣, 申海进, 等. 食用植物油中残留溶剂测定的相平衡条件探讨[J]. 中国油脂, 2005, 30(6): 34—36.
Wang HF, Ju XR, Shen HJ, *et al.* Study on phases equilibrium conditions for determination of residual solvents in edible vegetable oils by headspace gas chromatography [J]. China Oil Fat, 2005, 30(6): 34—36.
- [13] <http://www.instrument.com.cn/download/shtml/175336.shtml> [OL].
- [14] GB/T5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
GB/T5009.37-2003 Method for analysis of hygienic standard of edible oils [S].
- [15] 周连芳, 寿卫国, 吴国华. 二甲基乙酰胺的毒性效应研究进展[J]. 中国职业医学, 2009, 36(1): 67.
Zhou LF, Shou WG, Wu GH. Re-search progress on the toxicity of dimethylacetamide [J]. China Occup Med, 2009, 36(1): 67.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



王永芳, 本科, 助理工程师, 主要研究方向为食品中农药残留检测。
E-mail: wangyfl@tjciq.gov.cn