

顶空-气相色谱法测定葵花籽粕中六号溶剂残留量

马灵飞¹, 周 围^{1,2}, 张雅珩², 周小平^{1,2*}

(1. 西北师范大学地理与环境科学系, 兰州 730070; 2. 甘肃出入境检验检疫局综合技术中心, 兰州 730010)

摘 要: **目的** 建立葵花籽粕中的六号溶剂残留量的顶空-气相色谱(HS-GC)分析方法。**方法** 样品葵花籽粕经N,N-二甲基甲酰胺(DMF)浸泡处理后顶空进样, 通过实验优化样品前处理条件、顶空自动进样条件和气相色谱条件, 确定最佳前处理方法、顶空平衡温度、平衡时间、气相色谱柱温度和分流比。**结果** 六号溶剂各组分达到完全分离, 线性良好, 方法的检出限可达 1.50 mg/kg, 精确度为 1.84%, 样品加标回收率为 96%~113%。**结论** 本方法简便、快速、重现性好, 为葵花籽粕中的残留溶剂提供了可靠的检测方法。

关键词: 顶空-气相色谱法; 六号溶剂; 葵花籽粕

Determination of solvent-extracted oil No.6 in sun flower seed meal by head-space gas chromatography

MA Ling-Fei¹, ZHOU Wei^{1,2}, ZHANG Ya-Heng², ZHOU Xiao-Ping^{1,2*}

(1. College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;
2. Central Laboratory of Technical Center of Gansu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Lanzhou 730010, China)

ABSTRACT: Objective To establish a new method for the determination of solvent-extracted oil No.6 in sun flower seed meal by head-space gas chromatography (HS-GC). **Methods** Samples of sunflower seed meal were soaked in N,N-dimethylformamide, and the qualitative and quantitative analysis was used by HS-GC. The experiment conditions were optimized. The sample preprocessing method conditions, the equilibrium temperature and time of headspace automatic sampler, the column temperature and the split ratio were all determined. **Results** The components of solvent-extracted oil No.6 were separated from each other completely. The method had a good linearity. The detection limit of the method could reach 1.50 mg/kg, with the accuracy of 1.84%, and the recovery of solvent-extracted oil No.6 was in the range of 96%~113%. **Conclusion** The method is simple, rapid and reproducible, which can provide a reliable method for the determination of residual solvents in sunflower seed meal.

KEY WORDS: head-space gas chromatography; solvent-extracted oil No.6; sun flower seed meal

1 引 言

葵花籽粕是葵花籽经预压榨或直接浸出法榨取油脂后的物质, 是葵花籽制油时的副产物, 一般含 1.1%~4.5%的绿原酸, 29%~43%的蛋白质, 由于葵

花籽粕有一定的营养价值, 一般被用作饲料, 通常用于牛的饲养上, 也可用于猪和家禽的饲养^[1,2]。

油脂工业采用浸出法取油的技术已经很成熟, 在采用浸出法以葵花籽为原料取油的过程中, 葵花籽粕是浸出厂的主要副产品, 如果粕中残留溶剂过

*通讯作者: 周小平, 高级工程师, 研究生导师, 主要研究方向为环境分析、食品安全检测。E-mail: zhxp1123@163.com

*Corresponding author: ZHOU Xiao-Ping, Senior Engineer, College of Geography and Environmental Science, Northwest Normal University, Central Laboratory of Technical Center of Gansu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Lanzhou 730020, China. E-mail: zhxp1123@163.com

高会造成油成本过高, 而且作为饲料会有一定危害^[3]。在制作葵花籽油的过程中六号溶剂常作为葵花籽的提溶剂, 易挥发、易燃、易爆。六号溶剂含少量芳烃及硫化物杂质, 有较大毒性^[4,5], 大量吸入还具有麻醉性。粕中溶剂残留量过高, 不仅影响饲用品质, 对人体健康也会间接造成很大的危害。

顶空-气相色谱法是采用气体进样, 可专一性收集样品中的易挥发性成分, 具有更高灵敏度和分析速度, 对分析人员和环境危害小, 操作简便, 是一种符合“绿色分析化学”要求的分析手段, 广泛用于大气、水、土壤、食品、药品、生物材料中挥发性、半挥发性有机物的分析^[6-8]。

目前, 关于溶剂残留的检测多为食用油或食品中溶剂残留的检测, 如顶空固相微萃取-气相色谱法测定油脂中浸出油溶剂残留量^[9], 顶空气相色谱法测定银杏叶提取物中的溶剂残留量^[10]。但关于粕类中溶剂残留量的研究较少, 董晓丽等^[3]运用顶空气相色谱法测定了豆粕中甲醇、乙醇和异丙醇 3 种残留溶剂, 我国目前还没有葵花籽粕中溶剂残留的限量标准要求。关于葵花籽粕的六号溶剂的残留, 目前未见相关报道。本文建立了葵花籽粕中六号溶剂残留量的顶空-气相色谱快速测定方法, 对葵花籽粕的产品质量控制具有十分重要的意义。

2 材料与方 法

2.1 材料与试剂

材料: 葵花籽粕样品, 市场上购买的散装物, 粉碎, 过 60 目筛。

试剂: N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 优级纯(上海谱振生物科技有限公司)。

标准溶液: 六号溶剂标准溶液(10 mg/mL), 由 N,N-二甲基乙酰胺配制, 购自国家粮食局科学研究院。

2.2 仪 器

Clarus600 型气相色谱仪(美国 PerkinElmer 公司), 配氢火焰离子化检测器(FID); AutoHS 自动顶空进样器(成都科林分析技术有限公司); 20 mL 顶空瓶; 聚四氟乙烯薄膜的胶塞密封垫。

2.3 顶空条件

加压置换时间: 120 s; 进样时间: 2 s; 放空时间: 20 s; 恒温时间: 20 min; 循环时间: 16 min; 炉温度: 70 °C; 针温度 105 °C; 传输线温度 105 °C; 载气压力:

67 kPa。

2.4 色 谱 条 件

色谱柱: HP-5MS (30 m×0.32 mm, 0.25 μm); 恒压 5.5 psi; 50 °C 保持 10 min; 进样口温度: 200 °C; 进样方式: 分流进样; 分流比: 100:1; 检测器温度: 200 °C; 载气: N₂(纯度为 99.99%) ; H₂ 流量: 45 mL/min, 空气流量: 450 mL/min。

2.5 标准曲线的绘制

用 DMF 稀释六号溶剂标准溶液配制浓度分别为 5.0、10.0、15.0、20.0、30.0 μg/mL 的标准工作溶液各 10.0 mL, 置于 20 mL 的顶空瓶中, 按 2.3、2.4 条件进样, 以气相色谱峰面积对浓度绘制标准曲线。

2.6 样品测定

准确称取样品 1.00 g 于 20 mL 顶空瓶中, 准确加入 10.00 mL DMF, 迅速加盖密封, 振动摇匀后作为待测样品, 按 2.3、2.4 条件进样测定。

2.7 加标样品的测定

准确称取样品 1.00 g 于 20 mL 顶空瓶中, 添加六号溶剂标准溶液 1 μL, 准确加入 10.00 mL DMF, 迅速加盖密封, 振动摇匀作为待测样品, 按 2.3、2.4 条件进样测定。

2.8 实验条件的优化

2.8.1 前处理条件的优化

选择不同的前处理方法, 分别是固体样品直接顶空进样、2.6 中提及方法进样以及提取液进样, 按照 2.3、2.4 条件测定。固体样品直接顶空进样是指: 将干葵花籽粕固体样品密封在顶空瓶中不经处理直接进样; 提取液进样是指: 将样品用 DMF 提取, 使样品中的六号溶剂残留转移到 DMF 中, 将 DMF 与样品分离后通过测定 DMF 溶液中的六号溶剂的残留量从而确定样品中的溶剂残留。

2.8.2 气相色谱条件的优化

选择不同的色谱柱温度(40 ~ 200 °C), 除色谱柱温度变化外, 其他条件按照 2.3、2.4 条件测定, 以期获得最佳的色谱柱温度。

测定在 2.3、2.4 条件下, 分流比(100:1 ~ 20:1)改变对柱效、峰形及最低检出限的影响。

2.8.3 顶空条件的优化

使用 2.7 添加标准的样品进行实验, 平衡温度分别在 40、50、60、70、80、90 °C 时, 其它实验条

件设置与2.3、2.4一致,比较平衡温度对实验的影响。

选择平衡时间分别在0、20、30、40、50、60 min时,使用2.7添加标准的样品进行实验,其它条件设置与2.3、2.4一致,比较平衡时间对实验的影响。

3 结果与分析

3.1 前处理条件的优化

本实验比较了3种样品前处理方法,如2.8所述,分别是固体样品直接顶空进样、2.6中提及方法进样以及提取液进样,结果表明,干葵花籽粕直接进样回收率较低,数据重现性不好;提取液直接进样数据重现性也不好,且响应值较低,经比较后采用2.6中方法较好。

3.2 气相色谱条件的优化

气相色谱柱温度直接影响气相色谱的分离效能、分析时间及分离度。本实验通过比较温度对上述因素的影响,兼顾分离完全、峰形对称和分析时间等因素,选择了最佳色谱柱温度:50℃。同时本实验还考察了分流比的变化(100:1~20:1)对柱效、峰形及最低检出限的影响,确定了最佳分流比:100:1。在此色谱条件下,六号溶剂的各个峰均可得到良好的分离,能满足

定性定量分析的要求。样品中六号溶剂色谱图如图1。

3.3 顶空条件的优化

顶空气相色谱法中,由于顶空瓶液面上挥发性组分的响应值受平衡温度和平衡时间的影响很大,本文对平衡温度和平衡时间进行了单因素优化^[12-14]。

3.3.1 平衡时间的优化

考察了炉温度为60℃,平衡时间分别10、20、30、40、50、60 min对实验灵敏度的影响,使用2.7添加标准的样品进行实验。实验结果如图2显示:平衡时间在10~50 min内六号溶剂峰面积的响应值较高,且变化不大,到60 min响应值变低,其中20 min响应值相对最高且时间较短。所以本研究选择平衡时间为20 min。

3.3.2 平衡温度的优化

考察了炉温度为60℃,平衡温度分别40、50、60、70、80、90℃条件对实验的影响,使用2.7添加标准的样品进行实验。结果如图3表明:随着平衡温度的增加峰面积增大,70℃后随着温度的升高回收率没有明显变化,且重现性变差,同时考虑由于平衡温度过高会引起顶空瓶的耐压和气密性等问题,本研究采用了70℃为平衡温度。

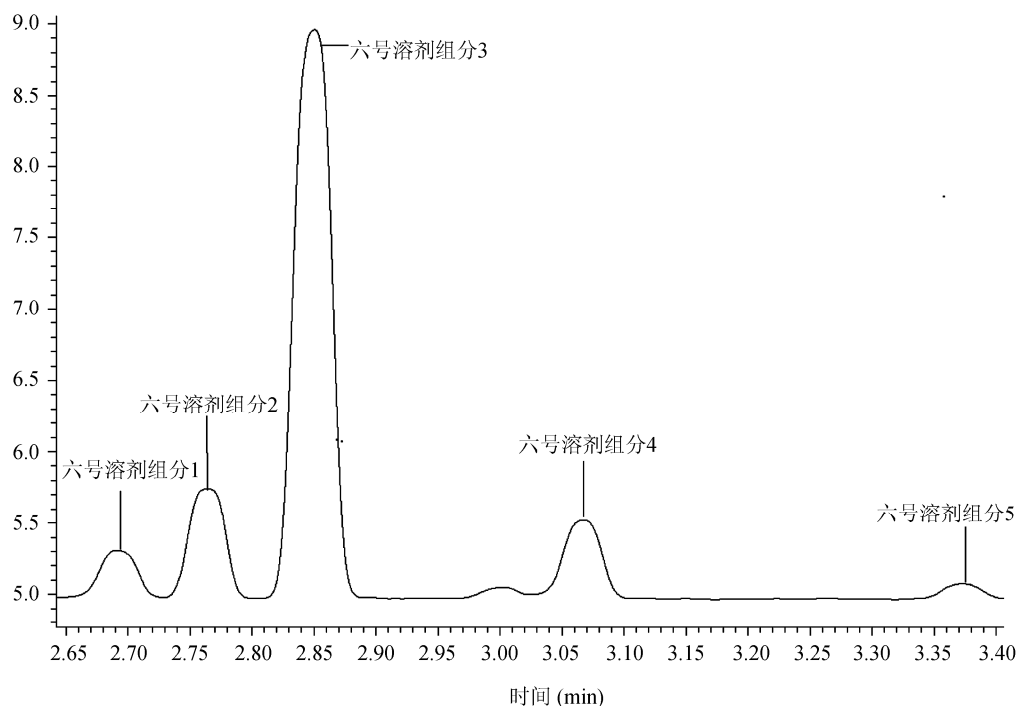


图1 葵花籽粕样品中六号溶剂色谱图

Fig. 1 Chromatogram of solvent-extracted oil No.6 in sunflower seed meal

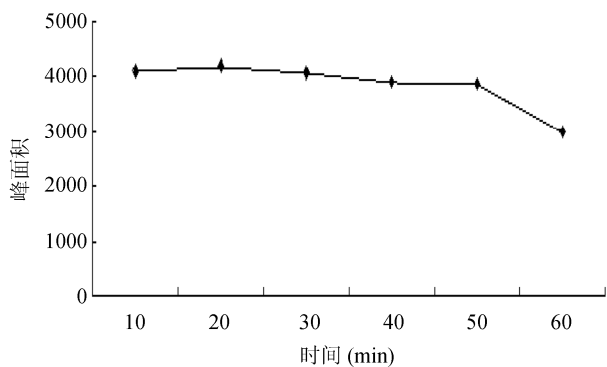


图 2 平衡时间对峰面积的关系影响
Fig. 2 Effect of equilibrium time on peak area

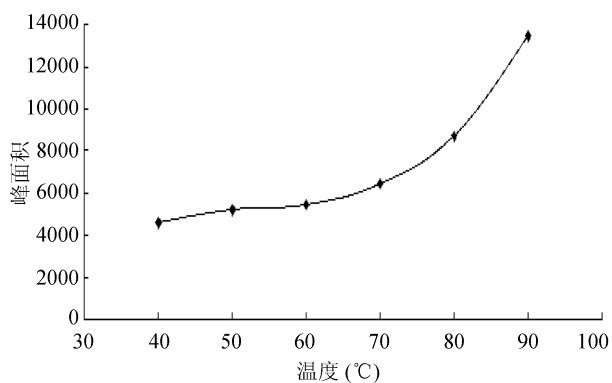


图 3 平衡温度对色谱峰面积的影响
Fig. 3 Effect of equilibrium temperature on peak area

3.4 方法评价

3.4.1 方法线性范围和检出限

按照 2.5 的方法绘制标准曲线, 见图 4; 计算出

回归方程和相关系数, 线性关系良好, 以标准添加样品进行方法最低检出限、方法精密度测定($n=6$), 结果见表 1。

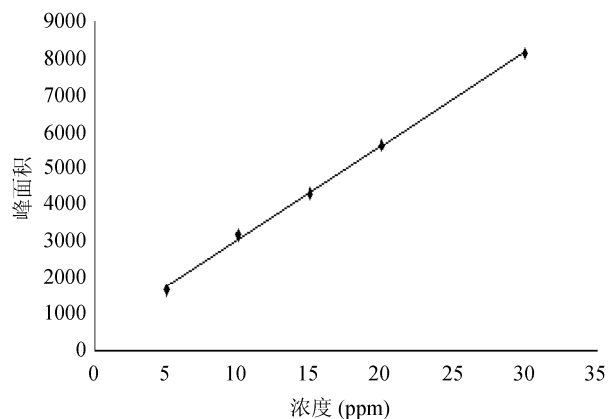


图 4 6 号溶剂标准曲线
Fig. 4 Standard curve of solvent-extracted oil No.6

3.4.2 方法的回收率

准确称取 5 份 1.00 g 不含有六号溶剂的葵花籽粕于顶空瓶中, 分别添加 0.0、10.0、15.0、20.0、30.0 μg 的六号溶剂, 在相同条件下平行测定 2 次, 计算回收率, 结果见表 2。

3.5 实际样品的测定

本文采用顶空-气相色谱法, 对 5 种市售的葵花籽粕样品中的六号溶剂残留进行了定性定量分析, 结果见表 3。

表 1 检出限和回归方程的测定结果

Table 1 Testing results of regression equations and detection limit

标样	线性方程	相关系数	检出限(mg/kg)	精密度($n=6, \%$)
六号溶剂	$Y=259.85X+480.95$	0.9986	1.50	1.84

表 2 回收率测定结果

Table 2 Testing results of recovery rate

样品	添加量(mg/kg)	回收率($\%$)	精密度($n=2, \%$)	平均回收率($\%$)
葵花籽粕	10	99.8	5.78	104.0
		108.3		
	15	109.4	2.41	111.3
		113.2		
		102.5		
	20	107.2	3.17	104.8
		94.1		
	30	97.9	2.80	96.0

表3 样品中六号溶剂含量的测定
Table 3 Testing results of solvent-extracted oil No.6 in samples

样品	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5
六号溶剂含量(mg/kg)	50.43	40.82	60.17	50.33	70.29
精密度($n=3$,%)	1.81	1.58	1.89	1.78	1.91

4 结 论

本方法采用自动顶空进样,气相色谱法分离测定葵花籽粕中的六号溶剂残留量,实验过程中无需复杂的样品预处理,测定灵敏度高,有较好的准确度和精密度,线性关系良好,样品中的平均加标回收率较满意,适用于葵花籽粕中六号溶剂残留量的检测,也为研究样品中的残留溶剂提供了便捷可靠的参考方法。

参考文献

- [1] 中国饲料数据库. 中国饲料成分及营养价值表 2005 年第 16 版(续)[J]. 中国饲料, 2005, (23): 4-25
Chinese Feed Database. Chinese feed composition and nutritive value table [J]. China feed, 2005, (23): 4-25
- [2] 高荣丽, 陶冠军, 杨严俊. 葵花籽粕的综合利用[J]. 食品工业科技, 2006, (7): 138-140.
Gao RL, Tao GJ, Yang YJ. Comprehensive utilization of sunflower seed meal [J]. Sci Technol Food Ind, 2006, (7): 138-140.
- [3] 董晓丽, 孙娟, 张妍, 等. 顶空气相色谱法测定豆粕中残留溶剂研究[J]. 中国油料作物学报, 2013, 35(4): 436-440.
Dong XL, Sun J, Zhang Y. Determination of residual solvent of soybean meal by headspace gas chromatography [J]. Chin J Oil Crops. 2013, 35(4): 436-440.
- [4] 付忠华, 任红波. 顶空气相色谱法检测植物油中六号溶剂的残留量[J]. 粮食流通技术, 2010, (4): 34-35.
Fu ZH, Ren HB. Determination of 6[#]Solvent in vegetable oil by headspace gas chromatography [J]. Grain Circulation Technol, 2010, (4): 34-35.
- [5] 曹芳红. 食用植物油中残留溶剂测定方法的改进[J]. 浙江预防医学, 2005, 24(3): 91-93.
Cao FH. Improved determination of solvent residues in edible vegetable oil method [J]. Zhejiang Pre Med, 2005, 24(3): 91-93.
- [6] 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.
- [7] 李伟, 许华, 常宇文, 等. 顶空-气相色谱法同时测定塑料食品包装袋中 11 种有机溶剂残留量[J]. 化学试剂, 2007, 29(8): 481-482.
Li W, Xu H, Chang WY, et al. Determination of 11 kinds of solvent residues in plastic food packing material by headspace gas chromatography [J]. Chem Rea. 2007, 29(8): 481-482.
- [8] 孙伟, 王德才, 陈文华, 等. 顶空气相色谱法测定饮料中的甜蜜素[J]. 中国卫生检验杂志, 1998, 8(2): 105-107.
Sun W, Wang DC, Chen WH, et al. Determination of sodium cyclamate in beverages by headspace gas chromatography [J]. Chin J health Insp. 1998, 8(2): 105-107.
- [9] 蓝芳, 谢丽琪, 杨左军, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定油脂中浸出油溶剂残留的方法研究[J]. 分析实验室, 2004, 23: 70-72.
Lan F, Xie LQ, Yang ZJ, et al. Determination of residual solvent content(hexane residue)in plant oil by headspace solid-phase microextraction [J]. Anal Lab, 2004, 23: 70-72.
- [10] 鞠兴荣, 汪海峰. 顶空气相色谱法测定银杏叶提取物中的溶剂残留[J]. 食品科学, 2000, 21(11): 46-48.
Ju XR, Wang HF. Determination of residual solvent in the extract of Ginkgo biloba leaves by Headspace gas chromatography [J]. Food Sci, 2000, 21(11): 46-48.
- [11] 谭利娟, 晁燕, 刘琦, 等. 气相色谱法测定油茶籽油中六号溶剂残留量的不确定度评定[J]. 湖南林业科技, 2012, 39(1): 54-56.
Tan LJ, Yao Yan, Liu Q Hunan, et al. Evaluation and expression of uncertainty in 6[#]solvent measurement of Camellia seed oil by gas chromatographic [J]. Forestry Sci technol, 2012, 39(1): 54-56.
- [12] 储晓刚, 雍炜, 蔡慧霞, 等. 顶空气相色谱法快速测定浓缩菠萝汁中乙烯利的残留量[J]. 分析化学, 2001, 19(3): 961-963.
Chu XG, Yong W, Cai HX, et al. Rapid Determination of ethphon residues in concentrated pineapple juice by head-space gas chromatograph [J]. Chin J Anal Chem, 2001, 19(3): 961-963.
- [13] 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, (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, (2): 432-435.
- [14] 许涵秋. 顶空气相色谱法测定食品包装复合膜中挥发性有机

物[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(4): 1204-1208.

Xu HQ. Determination of residual organic solvents in laminated films used for food packages by HS-GC [J]. J Food Saf Qual, 2014, 5(4): 1204-1208.

- [15] 马君刚, 丁春瑞, 营丽君. 顶空气相色谱法测定植物油中的溶剂残留量[J]. 食品工程, 2013, (4): 50-52.

Ma JG, Ding CR, Ying LJ. Determination of residues solvent in vegetable oils by Headspace Gas Chromatography [J]. Food Eng, 2013, (4): 50-52.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



马灵飞, 在读研究生, 主要研究方向为环境监测。

E-mail: 1197782387@qq.com



周小平, 高级工程师, 研究生导师, 主要研究方向为环境分析、食品安全检测。

E-mail: zhxp1123@163.com