

食用植物油中溶剂残留测定方法的优化

周长美, 顾显显, 吴 健, 李小娟*

(江苏省疾病预防控制中心, 南京 210009)

摘要: **目的** 优化食用植物油中溶剂残留的测定方法。**方法** 以“六号溶剂”溶液为标准品, 采用正庚烷纯品为内标, 样品经自动顶空进样器进行食用植物油样品前处理, 连接带氢火焰离子化检测器气相色谱仪对溶剂残留量进行测定。**结果** 改进后方法在 10 ~ 200 mg/kg 范围内线性关系良好, 相关系数为 0.999; 方法的检出限为 0.5 mg/kg, 定量限为 1.6 mg/kg, 加标回收率为 99.6% ~ 102.3%, 相对标准偏差为 3.2% ~ 4.6%。**结论** 该方法省去溶剂 N,N-二甲基乙酰胺溶解内标正庚烷步骤, 改以正庚烷纯品为内标, 避免溶剂引入杂质同时极大缩短了样本检测周期, 适用于大批量食用植物油中溶剂残留的测定。

关键词: 溶剂残留; 食用植物油; 顶空-气相色谱

Optimization of determination method of solvent residue in edible vegetable oil

ZHOU Chang-Mei, GU Xian-Xian, WU Jian, LI Xiao-Juan*

(Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing 210009, China)

ABSTRACT: Objective To optimize the determination method of solvent residue in edible vegetable oil. **Method** Taking “solvent 6” solution as the standard, n-heptane purity as the internal standard, the sample was pre-treated by automatic headspace sampler for edible vegetable oil sample, and the residual solvent was determined by gas chromatograph with hydrogen flame ionization detector. **Results** The improved method had a good linear relationship in the range of 10 mg/kg to 200 mg/kg, and the correlation coefficient was 0.999. The limit of detection method was 0.5 mg/kg, the limit of quantification was 1.6 mg/kg, the recovery rates of spiked standard were 99.6%–102.3%, with the relative standard deviations of 3.2%–4.6%. **Conclusion** This method eliminates the step of dissolving the internal standard n-heptane with solvent N,N-dimethylacetamide, and uses pure n-heptane as the internal standard to avoid the introduction of impurities in the solvent and greatly shorten the sample detection cycle. It is suitable for determination of solvent residues in large bulk edible vegetable oils.

KEY WORDS: solvent residue; edible vegetable oil; headspace-gas chromatography

1 引言

随着大众健康意识的显著增强, 食用植物油的营养

价值、制作工艺、原料来源等品质受到越来越多的关注。受生产商广告影响, 大众对广告中一再强调的“压榨”二字印象深刻, 似乎压榨油才是好油, 采用另一种主流工艺“浸

基金项目: 江苏省医学重点学科-流行病学(ZDXKA2016008)

Fund: Supported by Epidemiology, A Key Discipline of Medicine in Jiangsu Province (ZDXKA2016008)

*通讯作者: 李小娟, 主任技师, 主要研究方向为理化检验。E-mail: 48786955@qq.com

*Corresponding author: LI Xiao-Juan, Chief Technician, Jiangsu Provincial Center for Disease Control and Prevention, Nanjing 210009, China. E-mail: 48786955@qq.com

出”生产的油就是品质有问题。但事实并非如此, 目前国际上, 包括发达国家在内, 主要采用的生产工艺恰恰是“浸出”, 即采用有机溶剂抽提粉碎后油料中的油脂, 蒸馏回收有机溶剂后获得产品。浸出工艺有出油率高、生产成本低等优点, 缺点是生产过程中不可避免的存在有机溶剂残留在产品中的情况, 常用浸出溶剂中含有微量的苯、硫化物等有毒物质^[1], 溶剂残留量的控制好坏很大程度决定了浸出油的品质。2005 年 10 月 1 日实施的国家标准 GB 2716-2005《食用植物油卫生标准》^[2]中就严格规定了浸出油的溶剂残留量 ≤ 50 mg/kg, 2018 年 12 月 21 日实施的国家标准 GB 2716-2018《食用植物油卫生标准》^[3]中更是将溶剂残留量进一步降低为 ≤ 20 mg/kg。对应现行有效的国家标准检测方法为 2017 年 6 月 23 日实施的 GB 5009.262-2016《食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定》^[4], 方法相对 2003 版^[5]最大的变化是定量采用了内标法。在对新方法进行确认过程中, 注意到部分厂家生产的内标工作溶液溶剂 N,N-二甲基乙酰胺引入的杂质干扰测定, 且溶剂峰保留时间偏长, 降低了样品检测效率。为避免干扰测定, 同时缩短样本检测周期, 提高样品检测效率, 本研究查阅了大量国内外食用植物油中溶剂残留测定方法相关文献^[6-14], 最终参考美国油脂化学家协会(American oil chemists society, AOCS)溶剂残留测定方法^[15], 采用正庚烷纯品为内标, 添加内标时改为使用 1 μ L 注射器加入 0.5 μ L, 并采用全自动顶空进样器进行样品前处理, 对改进后方法的线性范围、检测限、精密度、回收率等指标进行了评估, 发现各项指标均等同或优于原方法, 适用于食用植物油中溶剂残留的测定, 为相关检测提供参考。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

安捷伦 7890 气相色谱仪(配氢火焰离子化检测器, 美国安捷伦公司); DB-5 柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m, 美国 DB 公司); 7697A 全自动顶空进样系统(美国安捷伦公司); E100H 超声波清洗机(德国 Elma 公司); BT224S 电子天平(德国 Sartorius 公司)。

“六号溶剂”(标准物质, 10 mg/mL, 国家粮食与物资储备局科学研究院, 批号: BW3599); 正庚烷(色谱纯, 上海化学试剂一厂)。

食用油为市售以及大豆油。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器条件

初始柱温 50 $^{\circ}$ C, 保持 3 min 后以 1 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 52 $^{\circ}$ C, 再以 30 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C, 并保持 3 min; 载气(高纯氮)流速设定为 1 mL/min; 进样口温度设定为 250 $^{\circ}$ C, 分流比设为 100 : 1; 检测器温度设定为 300 $^{\circ}$ C, 氢气

流速设定为 30 mL/min, 空气流速设定为 300 mL/min。全自动顶空进样器设定平衡温度为 55 $^{\circ}$ C, 平衡时间为 30 min, 振荡速率设定为 250 r/min, 进样体积设定为 0.5 mL。

2.2.2 基体植物油制备

采用市售的一级大豆油, 超声脱气处理至溶剂残留量低于检测限。

2.2.3 标准曲线绘制

取 6 只 20 mL 顶空进样瓶, 分别称取 5.0 g(精确至 0.01 g)基体植物油加入顶空进样瓶, 每瓶加入 0.5 μ L 正庚烷后轻摇混匀, 再分别加入 0、5、10、25、50、100 μ L“六号溶剂”标准溶液, 迅速密闭后轻摇混匀, 即得浓度为 0、10、20、50、100、200 mg/kg 的标准系列; 制备好的标准系列按照上述仪器条件上机测定, 以保留时间定性, 以标准溶液与内标物浓度比为横坐标, 标准峰总面积与内标峰面积比为纵坐标绘制标准曲线。

2.2.4 样品测定

称取 5.0 g(精确至 0.01 g)基体植物油样品至顶空进样瓶, 再加入 0.5 μ L 正庚烷, 迅速密闭后轻摇混匀, 按照上述仪器条件上机测定。

3 结果与分析

3.1 色谱条件优化

按照原方法提供色谱参考条件设定气相色谱仪, 初始柱温设定为 50 $^{\circ}$ C, 保持 3 min 后以 1 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 55 $^{\circ}$ C, 保持 3 min 后再以 30 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C, 并保持 3 min, 基体植物油标准色谱图显示保留时间最长的内标物正庚烷出峰时间为 4.172 min。据此可将柱温条件优化为初始柱温 50 $^{\circ}$ C, 保持 3 min 后以 1 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 52 $^{\circ}$ C, 再以 30 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 200 $^{\circ}$ C, 并保持 3 min。柱温条件优化后, 既保证了待测物和内标物色谱峰的分离, 又将样品测定时间从 19 min 左右缩短到 13 min 左右, 提高了样品检测效率。色谱图见图 1。

3.2 内标添加方式优化

配制内标工作溶液时, 为避免溶剂 N,N-二甲基乙酰胺可能引入的杂质干扰测定, 同时缩短样本检测周期, 提高样品检测效率。通过查阅国内外文献、标准方法等资料, 我们尝试参考美国油脂化学家协会(AOCS)溶剂残留测定方法, 采用正庚烷纯品为内标, 添加内标时改为使用 1 μ L 注射器加入 0.5 μ L, 优化后进一步考察方法性能指标。

3.3 标准曲线及检出限

按照上述条件进行标准曲线绘制, 标准曲线线性方程为 $Y=1.93X+0.11$, 相关系数 $r=0.999$, 标准曲线见图 2; 按照 GB/T 5009.1-2003《食品卫生检验方法理化部分总则附录 A》^[16]中对检出限的规定, 计算优化后方法的检出限为 0.5 mg/kg, 定量限为 1.6 mg/kg, 详细数据见表 1。

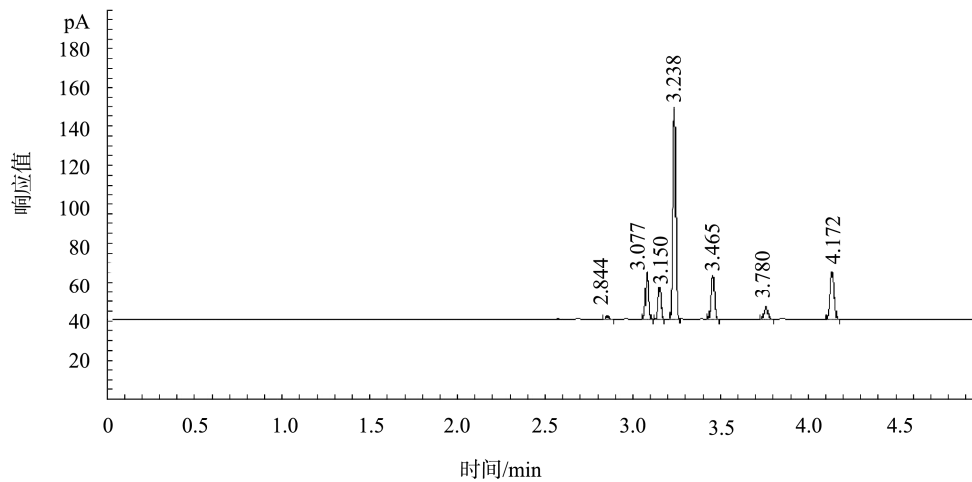


图 1 基体植物油标准色谱图

Fig.1 Standard chromatogram of base vegetable oil

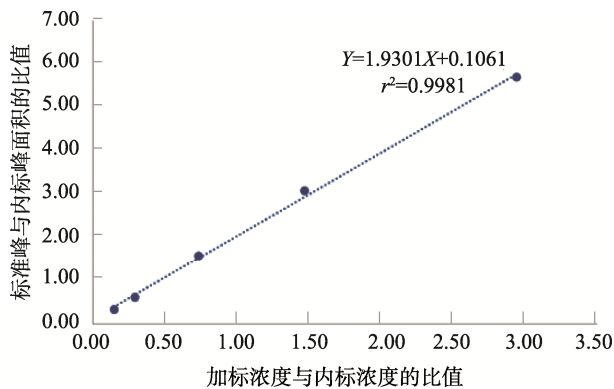


图 2 改进后方法标准曲线图

Fig.2 Standard curve of improved method

3.4 加标回收实验

按照 GB/T 5009.1-2003 中对精密密度试验的要求, 称取

50 g 基体植物油 18 份, 分为 3 组, 分别加入 250、500、750 μL “六号溶剂”标准溶液, 混匀后即得浓度为 50、100、150 mg/kg 的标准样品, 按照上述样品测定流程测定, 测定结果算得相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.2% ~ 4.6%, 详细数据见表 2。

4 结论

为避免溶剂杂志干扰测定, 提高样品检测效率, 本研究借鉴 AOCS 测定方法, 改用正庚烷纯品为内标, 并采用全自动顶空进样器进行样品前处理, 同时根据出峰情况, 优化了柱温条件, 进一步提高了检测效率。改进后方法的线性范围为 10 ~ 200 mg/kg, 检出限为 0.5 mg/kg, 回收率为 99.6% ~ 102.3%, 相对标准偏差为 3.2% ~ 4.6%, 适用于大批量食用植物油中溶剂残留的测定。

表 1 改进后方法检出限、定量限计算

Table 1 Calculation of detection limit and quantitative limit of the improved method

序号	标准峰面积 百分比/%	内标峰面积 百分比/%	面积比	浓度比	测得浓度/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	S/(mg/kg)	3 S/(mg/kg)	10 S/(mg/kg)
1	10.44	89.56	0.12	0.053	3.6				
2	10.45	89.55	0.12	0.053	3.6				
3	10.17	89.83	0.11	0.051	3.5				
4	10.19	89.81	0.11	0.052	3.5				
5	9.26	90.74	0.10	0.046	3.2	3.4	0.16	0.5	1.6
6	9.85	90.15	0.11	0.050	3.4				
7	9.88	90.12	0.11	0.050	3.4				
8	9.54	90.46	0.11	0.048	3.3				

注: S 为标准偏差, 下同。

表 2 改进后方法精密度试验($n=6$)
Table 2 Precision test of improved method ($n=6$)

加标浓度/(mg/kg)	序号	标准峰面积百分比/%	内标峰面积百分比/%	面积比	浓度比	测得浓度/(mg/kg)	均值/(mg/kg)	加标回收率/%	RSD/%
50.00	1	59.91	40.09	1.49	0.72	48.9	49.8	99.6	4.6
	2	60.35	39.65	1.52	0.73	49.9			
	3	59.73	40.27	1.48	0.71	48.5			
	4	58.86	41.14	1.43	0.69	46.7			
	5	61.18	38.82	1.58	0.76	51.8			
	6	61.67	38.33	1.61	0.78	52.9			
100.00	1	76.13	23.87	3.19	1.60	108.6	102.3	102.3	3.8
	2	74.13	25.87	2.87	1.43	97.2			
	3	75.17	24.83	3.03	1.51	102.9			
	4	74.58	25.42	2.93	1.47	99.6			
	5	74.91	25.09	2.99	1.49	101.5			
	6	75.38	24.62	3.06	1.53	104.1			
150.00	1	82.03	17.97	4.56	2.31	157.1	153.3	102.2	3.2
	2	82.36	17.64	4.67	2.36	160.8			
	3	81.44	18.56	4.39	2.22	150.9			
	4	81.31	18.69	4.35	2.20	149.5			
	5	81.16	18.84	4.31	2.18	148.0			
	6	81.76	18.24	4.48	2.27	153.7			

参考文献

- [1] GB 16629—2008 植物油提取溶剂[S].
GB 16629—2008 Vegetable oil extraction solvent [S].
- [2] GB 2716—2005 食用植物油卫生标准[S].
GB 2716—2005 Hygienic standard for edible vegetable oil [S].
- [3] GB 2716—2018 食品安全国家标准 植物油[S].
GB 2716—2018 National food safety standard-Vegetable oil [S].
- [4] GB 5009.262—2016 食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定[S].
GB 5009.262—2016 National food safety standard-Determination of solvent residues in foods [S].
- [5] GB 5009.37—2003 食用植物油卫生标准的分析方法[S].
GB 5009.37—2003 Analysis method of hygienic standard of edible vegetable oil [S].
- [6] 雷凯, 王芳, 王建国. 自动顶空毛细柱气相色谱内标法测定食用植物油六号溶剂残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2019, 29(7): 795-797
Lei K, Wang F, Wang JG. Determination of No. 6 solvent residue in edible vegetable oil by auto headspace capillary gas chromatography with internal standard [J]. Chin J Health Lab Technol, 2019, 29(7): 795-797
- [7] 赵金利, 宋安华, 陈惠琴, 等. 顶空气相色谱法测定香型食用油中六号溶剂的残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(4): 1274-1279.
Zhao JL, Song AH, Chen HQ, *et al.* Determination of No. 6 solvent residues in flavor-enriched edible oils by headspace gas chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(4): 1274-1279.
- [8] 秦德萍, 毛庆, 韩燕, 等. 顶空-气相色谱法测定食用植物油中溶剂残留量[J]. 食品与药品, 2017, 19(5): 347-350.
Qin DP, Mao Q, Han Y, *et al.* Determination of residual solvent in edible vegetable oils by headspace-gas chromatography [J]. Food Drug, 2017, 19(5): 347-350.
- [9] 金俊, 张友峰, 陈金平, 等. 几种常见食用植物油溶剂残留量检测和残留溶剂组分分析[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(12): 75-78.
Jin J, Zhang YF, Chen JP, *et al.* Detection and analysis of residue of solvent in common edible vegetable oils [J]. Cere Oils, 2016, 29(12): 75-78.
- [10] 邢峰, 郑军科, 金绍强, 等. 顶空气相色谱法检测食用植物油中溶剂的残留[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(7): 1078-1079, 1083.
Xing F, Zheng JK, Jin SQ, *et al.* Determination of solvent residues in edible vegetable oil by headspace gas chromatography [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2015, 56(7): 1078-1079, 1083.
- [11] 章晴, 陈士恒, 高丁, 等. 顶空-气相色谱法测定食用植物油中溶剂残留的方法研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2015, 21(4): 225-230.
Zhang Q, Chen SH, Gao D, *et al.* Study on determination of residual solvent in edible vegetable oils by headspace-gas chromatography [J]. Anal Test Technol Instrum, 2015, 21(4): 225-230.

- [12] 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.
- [13] 黄韬睿, 王鑫. 毛细管气相色谱法测定市售食用油中残留溶剂的研究[J]. 生命科学仪器, 2012, 10(2): 45-46.
Huang TR, Wang X. Determination of residual solvent contents in edible oils by capillary gas chromatography [J]. *Life Sci Instrum*, 2012, 10(2): 45-46.
- [14] 王磊, 肖聪伟, 肖微. 应用程序升温毛细管气相色谱法检测食用油中溶剂残留研究[J]. 质量探索, 2013, 10(11): 48-49.
Wang L, Xiao CW, Xiao W. Determination of solvent residues in edible oil by programmed temperature capillary gas chromatography [J]. *Qual Explor*, 2013, 10(11): 48-49.
- [15] AOCS Official Method. "Free"hexane content in extracted meals: Ba 13-87-2009 [S].
- [16] GB 5009.1-2003 食品卫生检验方法理化部分总则[S].

GB 5009.1-2003 General principles of physical and chemical part of food hygiene inspection methods [S].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



周长美, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: zhouchangmei@hotmail.com

李小娟, 主任技师, 主要研究方向为理化检验。

E-mail: 944919457@qq.com