

顶空气相色谱法测定食用植物油中的 六号溶剂残留量

杨卫花¹, 寸宇智^{2*}, 赵浩军¹, 杨 婷¹

(1. 大理州质量技术监督综合检测中心, 大理 671000; 2. 大理大学农学与生物科学学院, 大理 671003)

摘 要: 目的 建立顶空-气相色谱(headspace gas chromatography, HS-GC)测定食用植物油中六号溶剂残留量的分析方法。**方法** 样品经顶空处理进样, 采用 ZB-WAX 毛细管柱分离, 氢火焰离子化检测器检测, 以外标法定量。通过实验优化样品前处理条件、顶空自动进样条件, 确定最佳前处理方法、顶空平衡温度、平衡时间和样品称样量。**结果** 六号溶剂检测线性良好, 方法的检出限达 2.0 mg/kg, 样品的回收率为 90.6%~104.0%, 相对标准偏差为 0.8%~2.0%。**结论** 本方法简便、快速、重现性好, 为食用植物油中的溶剂残留提供了可靠的检测方法。

关键词: 顶空气相色谱; 溶剂残留; 食用植物油; 氢火焰离子化检测器

Determination of No. 6 solvent residues in vegetable edible oil by head space gas chromatography

YANG Wei-Hua¹, CUN Yu-Zhi^{2*}, ZHAO Hao-Jun¹, YANG Ting¹

(1. Dali Quality and Technical Supervision Comprehensive Inspection Centre, Dali 671000, China;
2. College of Agriculture and Bioscience, Dali University, Dali 671003, China)

ABSTRACT: Objective To establish a new method for the determination of solvent-extracted oil No.6 in vegetable edible oil by head-space gas chromatography (HS-GC). **Methods** The sample were determined by gas chromatography with head space sampling, separated by ZB-WAX column, and then detected by flame ionization detector with external standard method for quantification. The optimal pretreatment method, headspace equilibrium temperature, equilibrium time and sample weight were determined by optimizing the conditions of sample pretreatment and headspace automatic sampling. **Results** The method had a good linearity. The detection limit of the method could reach 2.0 mg/kg, the recovery ranged between 90.6%–104.0% and the relative standard deviations were 0.8%–2.0%. **Conclusion** This method is simple, rapid and reproducible, which can provide a reliable method for the determination of residual solvents in vegetable edible oil.

KEY WORDS: headspace gas chromatography; solvent residue; vegetable edible oil; flame ionization detector

1 引 言

顶空分析是一种样品预处理技术, 它是通过样品

基质上方的气体成分来测定组分在原样品中的含量。根据顶空取样和进样方式的不同, 分为静态顶空和动态顶空(吹扫-捕集)^[1]。对于一个给定的平衡系统的平衡状

*通讯作者: 寸宇智, 博士, 副教授, 主要研究方向为资源植物学。E-mail: 2375038057@qq.com

*Corresponding author: CUN Yu-Zhi, Ph.D, Associate Professor, College of Agriculture and Bioscience, Dali University, No.2 Hongsheng Road, Dali 671003, China. E-mail: 2375038057@qq.com

态下,气相的组成与样品原来的组成为正比关系。当用气相色谱检测得到浓气相部分浓度后,就可以算出原来样品的组成,这就是静态顶空气相色谱的理论依据^[2,3]。静态顶空因技术因仪器比较简单,不需要专门吸附装置,样品基质的干扰极小,挥发性样品组分不会丢失等优点而在环境,食品及食品包装材料,医药等行业得到了广泛应用^[4-7]。

植物油质量对人民群众日常生活至关重要,也是食品安全监管的重点^[8,9]。植物油加工方法主要有压榨法及浸出法^[10]。我国浸出油生产使用的溶剂是一种以六碳烷烃为主要成分的烷烃、环烷烃、芳香烃的混合物,统称为六号溶剂^[11]。目前,关于食用油溶剂残留的检测蓝芳等^[12]研究了顶空固相微萃取-气相色谱法,但该方法仅测定正己烷且需专门的萃取设备。王永芳等^[13]研究了顶空气相色谱法,该方法为香型食用植物油的质量控制和品质评价提供了技术参考。溶剂残留量在 GB 2716-2018《食品安全国家标准植物油》^[14]中规定,食用植物油(包括调和油)中溶剂残留最大限量为 20 mg/kg,压榨植物油中不得检出(检出值小于 10 mg/kg 时视为未检出)。检测方法为 GB/T 5009.262-2016《食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定》^[15]。该标准中使用正庚烷做内标,在配制内标液时需要用到具有一定毒性的 N,N-二甲基乙酰胺^[16]。同时每次配制标液需要取 3~150 μ L 浓度液配制 5 g 标准溶液,操作繁杂。为解决该标准方法的上述缺陷问题,本研究直接用不含溶剂残留植物油当溶剂,将购买的标准品配制 40 mg/kg 的储备液和使用液,再用该储备液稀释其它浓度的标准溶液配制曲线,后直接称取该系列溶液顶空进样,避免了每次配制标准溶液的麻烦。同时 2 mg/kg 的检出限满足了国家标准要求^[15,16]。利用自动静态顶空-气相色谱技术检测,从曲线中直接读取检测结果,简便、快速,以期为植物油的品质监控提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器及材料

Agilent7890A 气相色谱仪(配有 FID 检测器,美国安捷伦公司);Turbomatrix40 型自动顶空进样器、20 mL 顶空进样瓶及压盖器一个(美国 PE 公司);M37610-33CN 漩涡振荡仪(美国赛默飞公司);AB204-E 万分之一电子天平(梅特勒-托利多公司);JY6001 电子天平(上海瑞仪器有限公司);其他为实验室常用设备。

2.2 试剂

六号溶剂:10.0 mg/mL,4.0 mL(N,N-二甲基乙酰胺配制),BW3599,国家粮食局科学研究院。

N,N 二甲基乙酰胺(dimethylacetamide, DMA)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

无溶剂残留植物油样品(可于 70 °C 烘箱中烘 2 h)。

40 mg/kg 标准储备液及使用液,将 BW3599 标准品加入无残留植物油中,称量至 1000 g(精确至 0.1 g)。

10 份测试植物油样品,市场购买所得。

2.3 实验方法

2.3.1 样品处理

称取 5.0 g(精确至 0.01 g)样品,进行顶空气相色谱测定,用工作曲线定量。

2.3.2 测定条件

(1)顶空条件

顶空瓶加热炉温为 70 °C;取样针温度为 80 °C;传输线温度为 80 °C;样品平衡时间为 50 min;载气压力为 25.1 psi;顶空瓶中样品加入量:5.0 g(精确至 0.1 mg)。

(2)GC-FID 测定条件

色谱柱为 ZB-WAX 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m);柱箱温度:恒温 60 °C(保留 5 min),载气为高纯氮气,压力为 11.7 psi;平均线速度:26.5 cm/scc;流量:1 mL/min;进样口温度:200 °C;FID 检测器温度:240 °C;分流进样,分流比为 20:1。

2.3.3 GC-FID 定量工作曲线

分别于 100 mL 比色管中称取 2.50、6.25、12.50、25.00 g 40 mg/kg 六号溶液储备液,加无溶剂残留植物油样品至 50.0 g(精确到 0.01 g)。涡旋摇匀,得标准测定液,测定液浓度分别为:2.0、5.0、10.0、及 20.0 mg/kg,加上储备液的 40.0 mg/kg,共 5 个浓度系列。

各称取上述所得测定 5.0 g(精确到 0.01 g)至顶空瓶中,进行顶空气相色谱测定,根据峰面积与浓度得工作曲线,同时做空白实验。

3 结果与分析

3.1 色谱条件的选择

因 6 号溶剂为一组峰,在计算时可直接将峰合并一起计算,在选择 2.3.2 实验条件下,所得峰组可满足检测要求,因此实验选用该色谱条件。

3.2 顶空测定条件的选择

3.2.1 平衡温度的选择

取 2.2 中 40 mg/kg 标准储备液 5.0 g(精确到 0.01 g)样品分别在 40、60、70、80 °C 平衡 50 min 顶空进样测定(其余优化步骤取样都同此)。结果发现,随着温度的升高,峰面积有所增大,灵敏度也有所提高,但是平衡温度超过 60 °C 时变化趋于平缓。

根据若尔特(Raoult)定律^[17],此现象是由于组分的饱和蒸气压随平衡温度的增高而变大所造成的。由于平衡温度过高会引起顶空瓶的耐压和气密性等问题,故本研究选取 70 °C 作为样品平衡温度。

3.2.2 平衡时间的选择

将样品在 70 °C 时分别平衡 15、30、50、60 min, 然后进行顶空进样分析。结果表明, 响应信号随着平衡时间的延长而增大, 平衡时间超过 30 min 后变化基本趋于平缓, 为考虑测定时间及稳定性问题, 本研究选择 50 min 作为顶空平衡时间。

3.2.3 称样量的选择

分别称取 3.2 中 40 mg/kg 标准储备液 1.0、2.0、5.0、10.0 g(精确到 0.01 g)于顶空瓶中, 在 70 °C 下平衡 50 min 后进样。作色谱峰峰面积与称样量曲线图, 得图 1, 由图 1 可知: 响应值随着样品体积的增大而增大。由文献^[2,3]中静态顶空原理可知, $C_g = C_o / (\beta + k)$ 而 $\beta = V_g / V_b (V_g, V_b$ 分别为气相和基质相体积)。当条件平衡时, k 值不变; β 随着取样体积增大而减小, C_g 终值增大, 峰面积响应就大。所称的 4 个质量都能满足灵敏度的要求, 但考虑检测稳定性, 选择 5.0 g(精确到 0.01 g)为样品测定称样量。另外, 由图 1 可知, 当样品量在大于 2.0 g 后, 面积与称样量之间变化平缓。

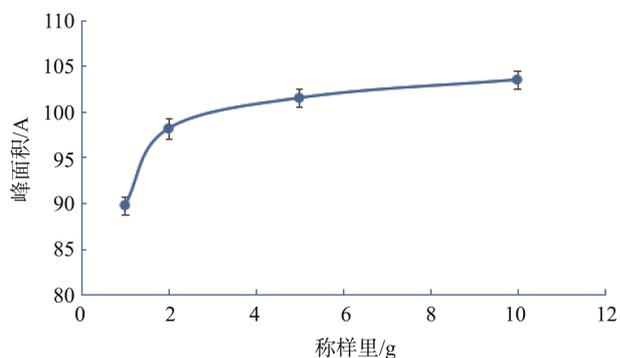


图 1 称样量对峰面积的关系影响

Fig.1 Effect of sample weight on peak area

由上述平衡温度、平衡时间及称样量的讨论可知, 经优化后的顶空条件为: 称样量: 5.0 g(精确到 0.01 g); 平衡时间: 50 min; 平衡温度 70 °C。

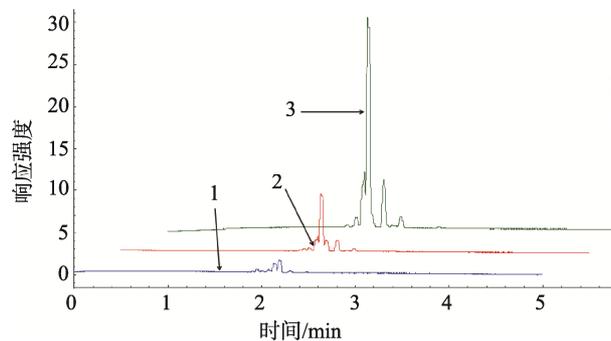
3.3 GC-FID 分离色谱图

在优化的实验条件下, 对标准样品、标准添加样品、空白样品及检出样品作了检测得图 2~4 的色谱图。其中图 2 为标准样品色谱图, 3 个浓度 1 为 2 mg/kg, 2 为 10 mg/kg, 3 为 40 mg/kg; 图 3 为标准添加样品与空白样品对比色谱图, 其中 1 为空白样品, 2 为 20 mg/kg 添加样品色谱图, 3 为 32 mg/kg 添加样品色谱图; 图 4 为测定样品与标准样品色谱图, 其中 1 为未检出样品, 2 为 11 mg/kg 检出样品色谱图, 3 为 40 mg/kg 标准样品色谱图。

3.4 线性关系与检测限

按照 2.3.3 节配制系列标准溶液, 进行顶空气相色谱分析。用安捷伦软件自带分析软件将峰面积 Y 对标准溶液

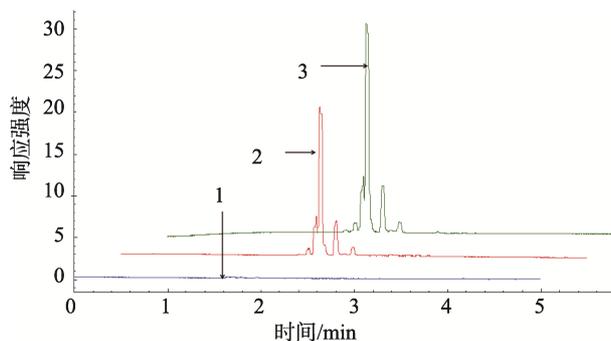
浓度 $X(\text{mg/kg})$ 作图, 建立标准曲线并得回归方程: $Y = 2.43X + 0.96$, 相关系数 $r = 0.9980$, 在 2.0~40.0 mg/kg 范围内线性关系良好。同时根据信噪比($S/N=3$)计算检测限为 2.0 mg/kg, 说明该方法满足检测条件。



注: 1: 2 mg/kg; 2: 10 mg/kg; 3: 40 mg/kg。

图 2 标准样品色谱图

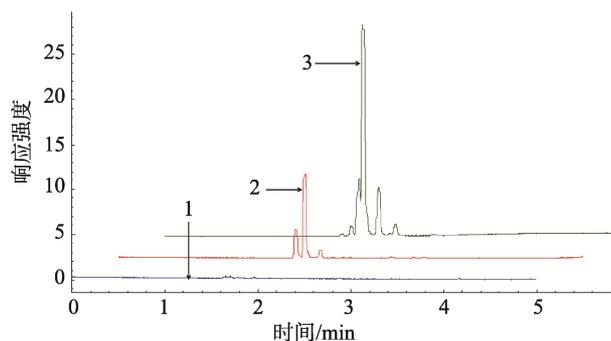
Fig.2 Chromatogram of solvent-extracted oil No.6 in standard sample



注: 1: 空白样品; 2: 20 mg/kg 添加样品色谱图; 3: 32 mg/kg 添加样品色谱图。

图 3 标准添加样品与空白样品色谱图

Fig.3 Chromatogram of solvent-extracted oil No.6 in standard added sample and blank sample



注: 1: 未检出样品; 2: 11 mg/kg 检出样品色谱图; 3: 40 mg/kg 标准样品色谱图。

图 4 测定样品与标准样品色谱图

Fig.4 Chromatogram of solvent-extracted oil No.6 in detected sample and standard sample

3.5 回收率与精密度

分别称取 40 mg/kg 的储备液 5.0、25.0、40.0 g(精确至 0.01 g)于 100 mL 比色管中,再称取 45.0、25.0、10.0 g(精确至 0.01 g)不含溶剂残留的植物油,涡旋,得理论含量为 4.0、20.0、32.0 mg/kg 的 3 组浓度样品,每组样品各称样 5 平行 5.0 g(精确至 0.01 g),进行顶空气相色谱测定,对结果进行分析,以计算方法精密度及回收率($n=5$),由表 1 结果可得样品的回收率为 90.6%~104.0%,相对标准偏差为 0.8%~2.0%,说明该方法回收率、精密度良好。

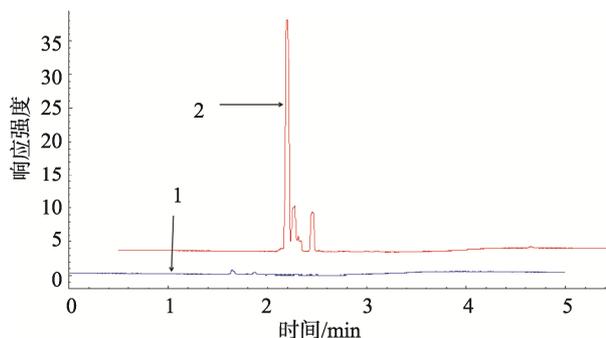
表 1 回收率及精密度试验($n=5$)

Table 1 Results of tests for recovery and precision ($n=5$)

目标物	检测平均值/(mg/kg)	回收率范围/%	RSD/%
	4.09	98.8 ~ 104.0	2.0
溶剂残留	19.04	92.0 ~ 97.2	1.8
	29.24	90.6 ~ 92.3	0.8

3.6 空白样品的获得

为获得空白不含溶剂残留样品的,称取 2.2 中 40 mg/kg 油样品 5.0 g(精确至 0.01 g)在优化条件下进行顶空测定,同时称取 30 g 该样品于 200 mL 烧杯中,于 70°C 烘箱中烘 2 h,冷却后称取 5.0 g(精确至 0.01 g)于顶空瓶中,在优化条件下进行顶空测定,得图 5。由图 5 可知,标准样品在 70 °C 烘箱中烘 2 h 后,样品中溶剂残留已低于检出限,因此该获得空白样品的方法可行,不对检测造成干扰。



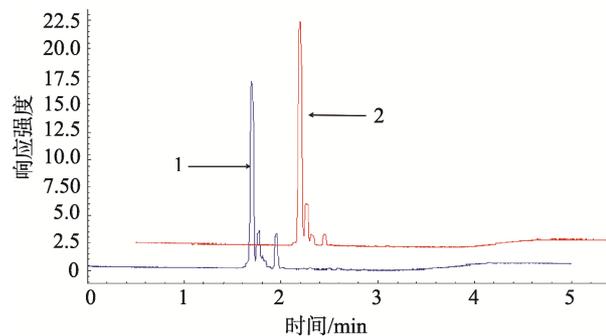
注: 1: 40 mg/kg 样品 70°C 烘箱中烘 2 h; 2: 40 mg/kg 标准样品色谱图
图 5 标准样品与烘烤样品色谱图

Fig.5 Chromatogram of solvent-extracted oil No.6 in standard added sample and baked sample

3.7 标准方法与本方法的比较

为进一步验证 GB/T 5009.262-2016^[15]方法与本方法的差异,特配制 20 mg/kg 标准样品,一个为空白植物油配制,一个样品为 N-N-二甲基乙酰胺配制,在同样的顶空条件下做检测,比较谱图,见图 6。由图 6 可知,植物油基质

与 N-N-二甲基乙酰胺基质色谱图区别不明显,因此用空白植物油替代 N-N-二甲基乙酰胺的方法可行。



注: 1: 20 mg/kg 空白植物油基质; 2: 20 mg/kg N-N-二甲基乙酰胺基质。

图 6 植物油基质与 N-N-二甲基乙酰胺基质色谱图

Fig.6 Chromatogram of solvent-extracted oil No.6 in edible oil base and DMA base

3.8 样品的测定

利用本研究所建立的方法对所购买的 10 个样品进行了六号溶剂的检测,其中一个样品测出 11 mg/kg 的含量,其余为未检出。

4 结论

本研究所建立的食用植物油中六号溶剂残留的自动顶空气相色谱法,检测快速、简洁。用空白植物油作溶剂的方法,避免了有毒性的 N-N-二甲基乙酰胺的大量使用。标准溶液的配制方式,简化了标准中的繁杂步骤且实现了一次配制多次使用,减少了工作量。2 mg/kg 的检出限与其他参数,均可满足标准要求。因此本方法可作为植物油脂中溶剂残留检测的参考方法。

参考文献

- [1] 孙志梅. 动态顶空法分析烟草中的香味成分[J]. 淮南师范学院学报, 2003, 5(21): 29-30, 96.
Sun ZM. Determination of flavor components in tobacco by dynamic headspace method [J]. J Huainan Norm Univ, 2003, 21(5): 29-30, 96.
- [2] Kolb B, Ettre LS. Static Headspace-gas chromatography, theory and practice [M]. New York: Wiley-VCH, 1997.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] 刘宝圣, 段永生, 马育松, 等. 顶空进样气相色谱质谱法同时检测食品包装材料中的 10 种残留溶剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(6): 1853-1858.
- Liu SB, Duan YS, Ma YS, *et al.* Determination of 10 residual solvents in food packaging material by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(6): 1853-1858.
- [6] 陈平, 陆卫明. 吹扫捕集-GC/MS 联用同时测定水中 31 种挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(5): 1096-1099.
- Chen P, Lu WM. Determination of volatile organic compounds in water by gas chromatography mass spectrometry with purge and trap method [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2013, 23(5): 1096-1099.
- [7] 高家敏, 曹进, 丁宏. 食品及食品包装材料溶剂残留检测方法研究概况[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2369-2376.
- Gao JM, Cao J, Ding H. Status of detection methods of residual solvent in food and food packaging material [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, 8(7): 2369-2376.
- [8] 王公辉, 李秋玫, 孟祥永, 等. 植物油常见风险因子及控制措施[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(18): 6349-6355.
- Wang GH, Li QM, Meng XY, *et al.* Common risk factors and control measures of vegetable oil [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(18): 6349-6355.
- [9] 田洪芸, 陆垣宏, 李恒, 等. 我国食用植物油质量安全状况及监管现状分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16): 5271-5275.
- Tian HY, Lu YH, Li H, *et al.* Analysis on quality and safety status and supervision status of edible vegetable oil in China [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(16): 5271-5275.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [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, 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.
- [14] 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].
- [15] 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 residue in food [S].
- [16] 周连芳, 寿卫国, 吴国华. 二甲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. Research progress on the toxicity of dimethylacetamide [J]. *Chin Occup Med*, 2009, 36(1): 67.
- [17] 李浩春, 卢佩章. 气相色谱法[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- Li HC, Lu PZ. Gas chromatography [M]. Beijing: Science Press, 1998.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



杨卫花, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。
E-mail: 491568228@qq.com



寸宇智, 博士, 副教授, 主要研究方向为资源植物学。
E-mail: 2375038057@qq.com