

中华人民共和国国家标准

《浸出植物油中溶剂残留量测定方法》

编制说明

1、工作简况（包括任务来源、主要工作过程、标准主要起草人及其所做工作等）

本标准方法的制定系根据国家粮食局标准质量办公室国粮办发（2002）251号文件，由国家粮食局科学研究院负责起草。

1.1 本研究课题提出的必要性

中国加入世贸组织后相关标准急需同国际标准接轨。国内浸出植物油的加工过程多使用国产‘六号溶剂’作为浸出溶剂与国际上使用的‘工业己烷’的成份不同。使用现行的 GB/T5009.37 方法无法分辨六号溶剂、工业己烷和其它挥发性物质，给实际检测带来困难，很容易造成误检，且各实验室之间的结果无法进行比较。国内目前没有适合加工过程使用的溶剂残留测定标准方法，现行的国家标准 GB/T5009.37《食用植物油卫生标准的分析方法》中‘4.8 残留溶剂’仅规定了 50mg/kg 以下含量的测定，与国际标准测定条件相差很大。溶剂残留量作为国家卫生标准的必检项目，是植物油质量的重要指标，测定值准确与否关系到经济利益及食用者的人身安全。GB/T5009.37 方法测定过程中不使用内标，而方法又为定量测定，其测定结果的精密度较差，直接影响测定结果的准确性。所以有必要通过研究掌握‘六号溶剂’的特点和国际标准 ISO9832 的适应性，制定出适合我国国情并与国际标准接轨的残留溶剂测定方法标准。

1.2 主要工作过程

查新 ISO9832 标准的最新版本。

对 ISO9832 方法进行适用性研究。根据现行国家标准的检出限和实际加工过程中溶剂残留水平，对多个水平的六号溶剂样品进行了实验室内和实验室间的精密度试验。对试样结果进行了数理统计，完成了《浸出植物油中溶剂残留量测定方法》（一）--六号溶剂残留检测国家标准方法的送审稿。

对 ISO9832：2002 进行全文翻译，等同采用 ISO9832：2002，并根据 GB/T20000.2-2001《标准化工作指南第2部分：采用国际标准的规则》中规定，

按照 GB/T1.1：2000 对标准文本格式的要求重新起草《浸出植物油中溶剂残留量测定方法》（二）--工业己烷残留检测国家标准方法的送审稿。

1.3 标准主要起草人及其所作工作

主要起草人：张佳欣、郝希成。试验方案设计、确定共同完成。室内、室间精密度试验、数理统计和标准的起草工作主要由张佳欣完成。

2、标准编制原则和确定标准主要内容（如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等）的论据（包括实验、统计数据）新旧标准的对比。

2.1 编制原则

适应我国国民经济发展及市场经济体制进一步深化改革的总体需求；满足入世后国际间贸易的需要；促进产业升级和产品结构的调整；推动技术进步、技术创新；有利于人民身体健康保证食品安全；积极采用国际标准提高我国的标准水平。

2.2 确定标准主要内容的论据

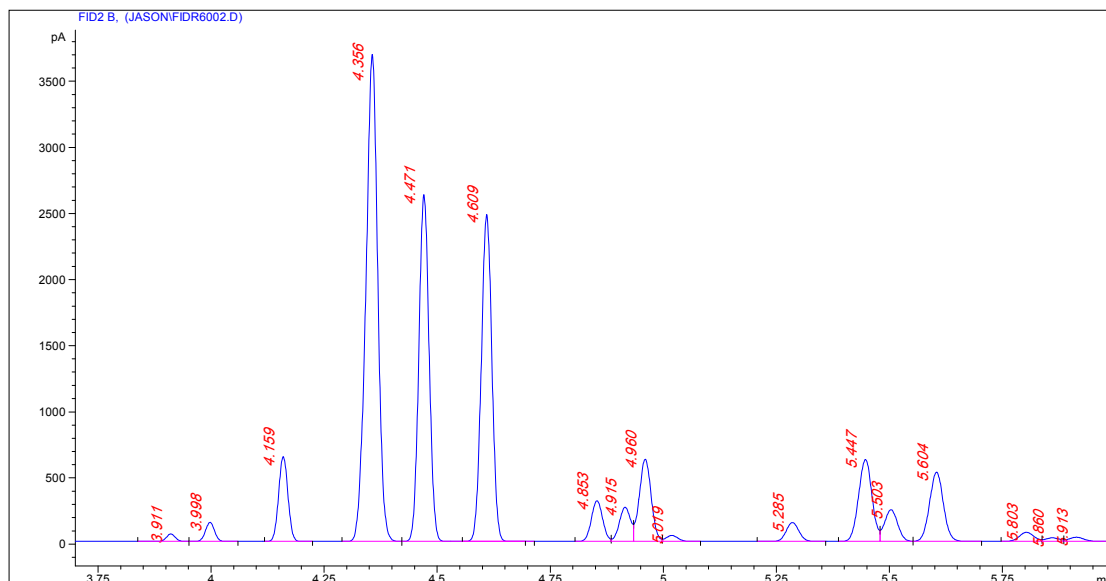
本标准主要内容的编写是按照 GB/T1.1-2000《标准化工作导则 第1部分：标注的结构和编写规则》、GB/T2000 1.4-2001《编写规则 第4部分：化学分析方法》和 GB/T20000.2-2001《标准化工作指南第2部分：采用国际标准的规则》的规定确定后编写的。

2.3 主要试验（或验证）的分析

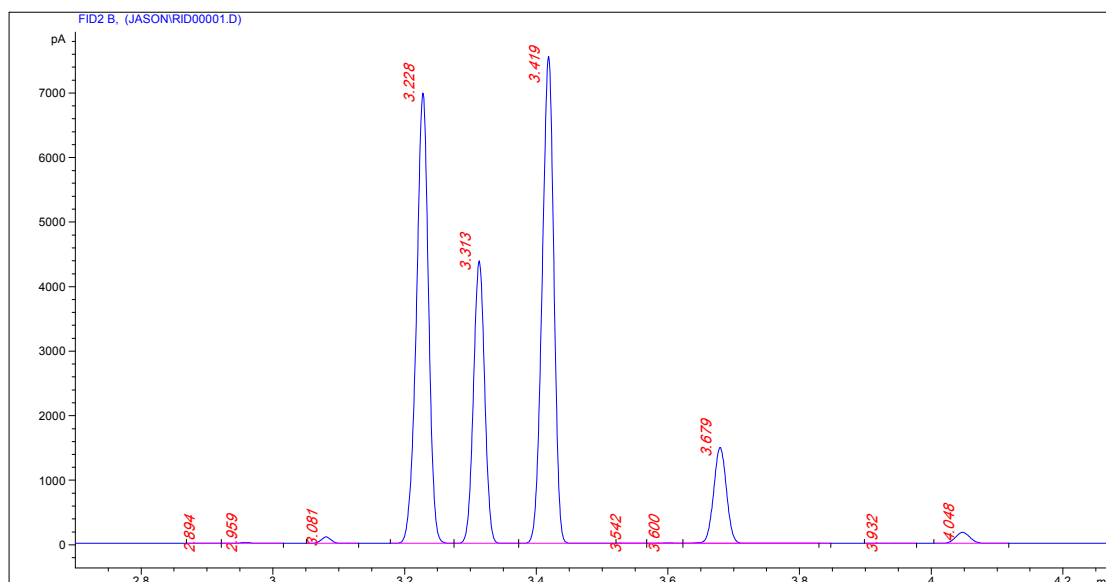
2.3.1 六号溶剂检测方法验证

2.3.1.1 六号溶剂和工业己烷对比

六号溶剂的毛细管色谱图



工业己烷的毛细管色谱图



2.3.1.2 室内精密度试验

实验条件: 20ml 密封瓶; 称样量 5.00g; 平衡加热温度 80℃、加热时间 60min; 进样量 500μl; 气相色谱条件 10%角鲨烷玻璃填充柱、柱温 50℃、进样口的温度为 100℃、氢火焰离子化检测器温度 150℃、氮气流速 30ml/min、氢气和空气调整为最佳流速。如果使用毛细管柱, 分流比为 100:1。

正庚烷作内标的校正因子 F 值确定试验。按照 ISO 方法规定配制系列加入内标的‘六号溶剂’标准, 其 F 值的计算公式

$$F = \frac{W_h \times A_{is}}{(A_t - A_c - A_{is}) \times W_{is}}$$

其中：A_c—空白样品六号溶剂的计算含量。

A_{is}—加过溶剂的校准植物油中内标的含量，用峰面积百分比表示。

A_t—加过溶剂的校准植物油中的总烃量包括内标，用峰面积百分比表示。

W_h—加过溶剂的校准植物油中的溶剂的含量，用 mg/kg 表示。

W_{is}—加过溶剂的校准植物油中的内标的含量，用 mg/kg 表示，正庚烷为 680。

表 1 不同水平的 F 值

$W_h \times A_{is}$	54.3	90.7	144	185	233	237
$(A_t - A_c - A_{is}) \times W_{is}$	129	220	314	445	511	564
F _i	0.42	0.41	0.46	0.42	0.46	0.42

F 平均值：0.43

样品中的六号溶剂残留的含量 w，单位是 mg/kg，由公式（2）计算得出：

$$W = \frac{(A_t - A_{is}) \times F \times W_{is}}{A_{is}}$$

其中：

A'_{is}—样品中内标的含量，用峰面积的百分比表示。

A'_t—样品中烃类化合物的总含量，包括内标，用峰面积的百分比表示。

F—校正因子的平均值。

W_{is}—样品中内标的含量，用 mg/kg 表示，比如正庚烷是 680。

对用校正植物油和六号溶剂配制的不同水平试样及油脂样品进行测定，结果见表 2。

表 2 室内精密度试验结果

	1#	2#	3#	4#	5#
1	10.83	46.80	71.75	93.62	196.73
2	11.10	47.02	74.43	95.89	201.05
3	10.87	46.33	74.78	94.40	203.34
4	10.26	46.48	73.53	96.50	197.01
5	11.07	46.66	72.67	93.29	208.04
6	11.09	45.65	73.92	95.96	208.72
7	11.22	47.03	72.74	94.49	207.16
平均值	10.920	46.567	73.403	94.878	203.150
标准偏差%	0.321	0.483	1.078	1.244	5.074
相对标准偏差%	2.9	1.0	1.4	1.3	2.5

2.3.1.3 室内精密度试验

为确定本方法的重复性和再现性组织了国家粮食局科学研究院（1、2）、国家粮食局西安油脂院（3）、湖北省粮油检测站（4）、中国农科院武汉油料所（5）、农业部谷物及制品质量监督检验测试中心（哈尔滨）（6）进行验证。结果见表 3，单位为 mg/kg。

表 3 原始数据：六号溶剂残留量

实验室 i	水平 j				
	1	2	3	4	5
1	8.44	13.56	50.73	103.06	197.09
	9.05	13.31	48.56	100.32	198.74
	8.30	13.39	49.77	93.53	196.22
2	13.99	19.59	55.14	101.50	208.85
	14.25	19.04	56.10	105.80	199.34
	14.02	19.25	55.24	107.66	201.80
3	7.09	12.46	51.58	98.45	209.49
	7.11	13.03	51.59	98.91	217.89
	7.28	12.37	51.96	99.67	216.73
4	9.76	13.26	48.48	92.22	196.15
	10.08	12.64	47.56	92.01	186.76
	9.10	16.52	47.43	91.39	189.46
5	9.49	19.50	47.70	93.55	193.50
	9.57	19.75	47.60	93.40	196.00
	9.84	19.60	47.70	93.60	193.00
6	7.69	12.72	47.07	95.77	195.16
	7.69	12.77	46.95	97.49	188.40
	7.47	12.69	47.92	95.50	192.82

根据表 3 数据，按照 GB6379-86《测试方法的精密度，通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性》规定的方法进行精密度计算。将迪克逊检验应用于表 3，水平 2 的第 4 单元中有一个异常值，予以剔除。

2.3.1.4 单元平均值 y_{ij} 的计算

单元平均值列于表 4 中，单位为 mg/kg。

表 4 六号溶剂残留量的单元平均值

实验 室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}	$\bar{y}_{ij}$	n_{ij}
1	8.597	3	13.420	3	49.687	3	98.970	3	197.350	3
2	14.087	3	19.293	3	55.493	3	104.987	3	203.330	3
3	7.160	3	12.620	3	51.710	3	99.010	3	214.703	3
4	9.647	3	12.950	3	47.823	3	91.873	3	190.790	3
5	9.633	3	19.617	3	47.667	3	93.517	3	194.167	3
6	7.617	3	12.726	3	47.313	3	96.253	3	192.125	3

2.3.1.5 标准差 S_{ij} 的计算

标准差列于表 5 中，单位为 mg/kg

表 5 六号溶剂残留量的标准差

实 验 室 i	水平 j									
	1		2		3		4		5	
	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}	s_{ij}	n_{ij}
1	0.399	3	0.128	3	1.087	3	4.906	3	1.280	3
2	0.142	3	0.278	3	0.528	3	3.160	3	4.936	3
3	0.104	3	0.358	3	0.217	3	0.616	3	4.552	3
4	0.500	3	0.440	3	0.572	3	0.432	3	4.834	3
5	0.183	3	0.126	3	0.058	3	0.104	3	1.607	3
6	0.129	3	0.038	3	0.529	3	1.079	3	3.432	3

2.3.1.6 一致性和离群值的检查

将格拉布斯检验和迪克逊检验应用于单元平均值，表 4 中给出了这些平均值，水平 1 的 2 单元和水平 2 的 2、5 单元为离群值，予以剔除。

$n=3$ ， $p=6$ ，柯克伦检验 5%临界值为 0.616；1%临界值为 0.722。

对水平 1，实验室 4 的 s 最大： $\sum s^2=0.470$ ；检验统计量=0.531

对水平 2，实验室 4 的 s 最大： $\sum s^2=0.339$ ；检验统计量=0.570

对水平 3，实验室 1 的 s 最大： $\sum s^2=2.119$ ；检验统计量=0.558

对水平 4，实验室 1 的 s 最大： $\sum s^2=35.796$ ；检验统计量=0.672

对水平 5，实验室 2 的 s 最大： $\sum s^2=84.455$ ；检验统计量=0.289

2.3.1.7 $\hat{m}_j$ ， s_{rj} 和 s_{Rj} 的计算

实验室家数 $p=6$ ， n 均等于 3 时：以水平 1 为例

$$T_1 = \sum \bar{y}_i = 42.653 \quad T_2 = \sum \bar{y}^2 = 369.41 \quad T_3 = \sum s_i^2 = 0.470$$

$$s_r^2 = \frac{T_3}{p} = 0.0939 \quad s_L^2 = \left[\frac{T_2 p - T_1^2}{p(p-1)} \right] - \frac{s_r^2}{n} = 1.2636$$

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 = 1.358 \quad \hat{m} = \frac{T_1}{p} = 8.531 \quad s_r = 0.307 \quad s_R = 1.165$$

类似地可对水平 2，3，4 和 5 进行计算，其结果列于表 6。

表 6 六号溶剂残留量的 $\hat{m}_j$, s_{rj} 和 s_{Rj}

水平 j	p_j	$\hat{m}_j$	s_{rj}	s_{Rj}	$RSD_{rj}\%$	$RSD_{Rj}\%$
1	6	8.531	0.306	1.165	3.6	13.7
2	6	12.929	0.291	0.427	2.3	3.3
3	6	49.949	0.594	3.218	1.2	6.4
4	6	97.435	2.443	5.088	2.5	5.2
5	6	198.744	3.752	9.514	1.8	4.8

2.3.1.8 结论

测量方法精密度（以 mg/kg 表示）可引述如下：

对表 7 进行检查，随着 m 值得加大显然标准差也在增加，所以可能建立它们之间的某种关系。

重复性标准偏差， $S_r = 0.06 + 0.02m$

再现性标准偏差， $S_R = 0.50 + 0.05m$

2.3.2 工业己烷残留测定方法验证

2.3.2.1 室内精密度试验

实验条件：20ml 密封瓶；称样量 5.00g；平衡加热温度 80℃、加热时间 60min；进样量 500μl；色谱条件 10%角鲨烷玻璃填充柱、柱温 50℃、进样口的温度为 100℃、氢火焰离子化检测器温度 150℃、氮气流速 30ml/min、氢气和空气调整为最佳流速。如果使用毛细管柱，分流比为 100:1。

正庚烷作内标的校正因子 F 值确定试验。按照 ISO 方法规定配制系列加入内标的工业己烷标准，其 F 值的计算公式

$$F = \frac{W_h \times A_{is}}{(A_t - A_c - A_{is}) \times W_{is}}$$

其中：A_c—空白样品工业己烷的计算含量。

A_{is}—加过溶剂的校准植物油中内标的含量，用峰面积百分比表示。

A_t—加过溶剂的校准植物油中总烃量包括内标，用峰面积百分比表示。

W_h—加过溶剂的校准植物油中的溶剂的含量，用 mg/kg 表示。

W_{is}—加过溶剂的校准植物油中的内标的含量，用 mg/kg 表示，正庚烷为 680。

结果见表 8.

表 8 不同水平的 F 值

$w_h \times A_{is}$	944.8	1836.6	4147.8	7316.7	11524.6	17450.3	19624.9
$(A_t - A_c - A_{is}) \bullet w_{is}$	2566.0	4386.7	10490.4	17222.7	27914.0	43915.8	51086.4
F_i	0.37	0.42	0.40	0.42	0.41	0.40	0.38

F 平均值：0.40

样品中的六号溶剂残留的含量 w ，单位是 mg/kg ，由公式（2）计算得出：

$$W = \frac{(A_t - A_{is}) \times F \times W_{is}}{A_{is}}$$

其中：

A'_{is} —样品中内标的含量，用峰面积的百分比表示。

A'_t —烃类化合物的总含量，包括内标，用峰面积的百分比表示。

F —校正因子的平均值。

W'_{is} —样品中内标的含量，用 mg/kg 表示，比如正庚烷是 680。

对用校正植物油和工业己烷配制的不同水平试样及油脂样品进行测定结果见表 9。

表 9 不同水平试样测定结果

	1#	2#	3#	4#	5#
1	51.1	73.4	153.5	532.6	827.2
2	50.9	73.4	148.5	494.2	790.5
3	50.0	74.4	153.4	530.4	801.1
4	49.6	75.5	144.4	546.0	772.1
5	50.7	72.6	145.6	535.7	759.6
6	49.1	72.7	146.9	480.3	789.2
7	49.8	74.8	145.5	522.7	782.5
平均值	50.22	73.80	148.23	520.27	788.90
标准偏差	0.67	1.09	3.78	23.94	21.61
极差	1.95	2.14	9.11	65.75	67.61
回收率%	100.4	92.2	98.8	104.1	98.6
RSD%	1.3	1.5	2.5	4.6	2.7

2.3.2.2 结论

ISO9832：2002 中的己烷残留量测定方法通过试验验证，重复性完全适用，且方法稳定性好。采用 ISO9832：2002 方法的回收率为 92.2%到 104.1%，表明

该方法的准确性好。