

食用植物油中溶剂残留的测定方法

钱凯^① 胡建华 赵维佳

(江苏省产品质量监督检验中心 南京市 210029)

摘要 通过质谱法确定了食用植物油溶剂残留中除正己烷以外的 3 种主要六碳烷烃,并以正己烷为标准物质,采用顶空进样-气相色谱法测定食用植物油中的溶剂残留量。研究了食用植物油中溶剂残留量的定性和定量测定方法;比较了 3 种六碳烷烃与本检测方法的相对标准偏差进行了比较。结果表明,方法加标回收率为 97.98%—98.88%,相对标准偏差在 2.5%—3.4% 之间,最低检出限为 0.001 mg/L,方法简单、准确。

关键词 溶剂残留, 顶空进样, 气相色谱-质谱法, 氢火焰电离检测器。

中图分类号: O657.63

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)03-0468-04

1 前言

食用油的加工生产通常有精炼、压榨、浸出 3 种方法,其中利用适当的有机溶剂将植物组织中的油脂提取出来,然后脱去溶剂并回收溶剂^[1],这种浸出法较先进,出油率比压榨法高出 3% 或更高,故倍受生产企业的青睐^[2]。目前,国内多数食用油生产厂家已采用此种工艺过程。此种工艺虽然优点多,但也有局限性。生产的油脂虽然虽经脱去溶剂处理,但仍有少量溶剂残留在油脂中。我国浸出油生产使用的溶剂是石油的低沸点馏分,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,故统称六号溶剂。其主要成分正己烷是一种麻醉呼吸中枢的溶剂^[3]。因此,从毒理学及生产工艺水平两方面综合考虑,国家标准规定浸出油中溶剂残留量不得超过 50 mg/kg,并且同时规定了标准的检测方法。

本文采用顶空进样,毛细管气相色谱分离,氢火焰电离检测器(FID)检测,以正己烷为标准溶液定量的方法,对食用油中溶剂残留量的检测进行了研究。通过气-质联用仪,分析出食用油中溶剂残留主要的六碳烷烃除正己烷外,还有甲基环戊烷(见图 1),2-甲基戊烷(见图 2),3-甲基戊烷(见图 3),因此本文还比较了这 3 种六碳烷烃在定量分析中与正己烷的相对标准偏差。

2 实验部分

2.1 试剂

正己烷,分析纯;N,N-二甲基己酰胺(简称 DMA),分析纯;空白植物油:置于 70℃烘箱中烘 24h。

2.2 仪器

安捷伦气-质联用仪(6890N-5973 Network),安捷伦 6890 气相色谱仪,安捷伦 7694E 顶空进样器(均为美国 Agilent 公司)。

^① 联系人,电话: (025) 86611369; E-mail: zhaoweijia1980@163.com

作者简介: 钱凯(1973—),男,江苏省江都市人,工程师,主要从事食品分析工作。

收稿日期: 2005-12-21; 接受日期: 2005-12-28

2.3 顶空分析条件

平衡温度: 50℃, 定量环温度: 60℃, 传输温度: 70℃, 循环时间: 10min, 平衡时间: 30min, 加压时间: 0.05min, 定量环充满时间: 0.15min, 定量环平衡时间: 0.10min, 进样时间: 1.00min, 进样体积: 1mL。

2.4 气-质联用仪分析条件

柱温: 70℃, 进样口温度: 250℃, 四极杆温度: 150℃, 离子源温度: 230℃, HP-5MS (30m × 0.25mm × 0.25μm) 弹性石英毛细管柱, He 流速: 1mL/min, 分流比: 1 : 50, 溶剂延迟: 3min, 信号采集模式: 全扫描模式(scan)。

2.5 气相色谱分析条件

柱温 180℃, 进样口温度: 200℃, 氢火焰电离(FID) 检测器, 检测器温度: 250℃, HP-5(30m × 0.25mm × 0.25μm) 弹性石英毛细管柱, 载气为高纯氮气, 流速为 4.4mL/min, 氢气 50mL/min, 空气流速为 450mL/min, 尾吹气: 15mL/min, 分流比: 1 : 1。

2.6 标准溶液的配制

用移液管取 1mL 正己烷于 100mL 容量瓶中, 以 DMA 定容, 摇匀备用, 作为标准贮备液。取 5mL 空白植物油到 5 个平衡瓶中, 用微量注射器分别取 10、20、30、40、50μL 标准贮备液到 5 个平衡瓶中, 放入顶空进样器中, 以 2.3 中的分析条件进行测定。然后, 以浓度对峰面积绘制校准曲线如下 $y = 5.9128x, r^2 = 0.9982$; 其气相色谱图见图 1。

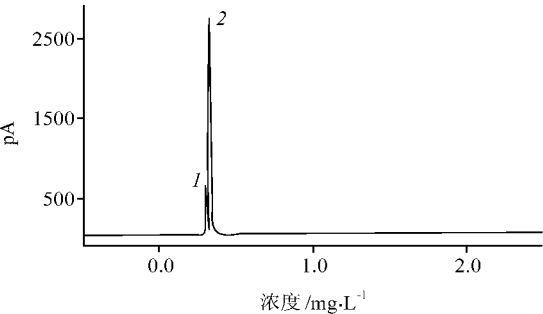


图 1 正己烷的色谱图

1——正己烷; 2——N,N-二甲基己酰胺(DMA)。

2.7 残留量测定

准确量取 5.00mL 待测植物油到顶空平衡瓶中, 称重质量为 $m(g)$, 以 2.5 中气相色谱分析条件进行测定, 得到其浓度为 $n(mg/L)$, 则待测植物油中溶剂残留量 $n'(mg/kg)$ 为: $n' = 5 \cdot n/m$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 气相色谱条件的选择

因为本文采用 DMA 作为正己烷的溶剂, 而 DMA 在 FID 检测器上也有响应, 所以选择的柱温不能过高; 但要使正己烷和其他 3 种六碳烷烃保留时间一致, 柱温也不能过低。本文比较了 3 种柱温: 80、180℃和 250℃, 结果表明, 180℃柱温时正己烷和其他 3 种六碳烷烃的保留时间均为 0.807min, 并且和 DMA 分离良好, 是合适的柱温。

3.2 检出限的确定

在本实验的条件下, 正己烷的检出限为 0.001mg/L, 符合溶剂残留量检测的要求。

3.3 回收率实验

在已知溶剂残留量浓度的植物油中准确加入 25、55、75mg/L 的正己烷标准溶液, 按照本实验方法测定其回收率(见表 1)。

表 1 正己烷溶剂残留回收率测定结果

样品	本底值 (mg/L)	加标值 (mg/L)	实测值 (mg/L)	测定次数	回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
1	20	25	44.25	6	98.33	2.5
2	20	55	74.16	6	98.88	3.0
3	20	75	93.08	6	97.98	3.4

从表 1 可以看出, 分别添加 3 个浓度水平的正己烷, 其回收率在 97.98%—98.88%, 相对标准偏差在 2.5%—3.4% 之间, 符合溶剂残留的分析要求。

3.4 标准物质的选择

国家标准中使用的标准物质为六号溶剂, 六号溶剂虽然主要是六碳烷烃的混合物, 但是各个厂家所用溶剂来源也是多渠道的, 不同来源的溶剂组分基本相似, 但各组分含量却存在差异^[3], 影响定量分析的结果。本文是以正己烷为标准物质, 作者选择了不同品牌的植物油若干种, 用 2.4 中气-质联用仪中的条件做了定性分析, 分析了大量谱图, 结果表明, 六碳烷烃除正己烷外主要为甲基环戊烷(见图 2), 2-甲基戊烷(见图 3), 3-甲基戊烷(见图 4), 故本文比较了这 3 种六碳烷烃(甲基环戊烷, 2-甲基戊烷, 3-甲基戊烷)在本文正己烷校准曲线下的回收率。在空白植物油中分别添加浓度分别为 10、20mg/L 和 40mg/L 的 3 种六碳烷烃, 每个浓度测定 6 次, 其回收率和相对标准偏差见表 2。

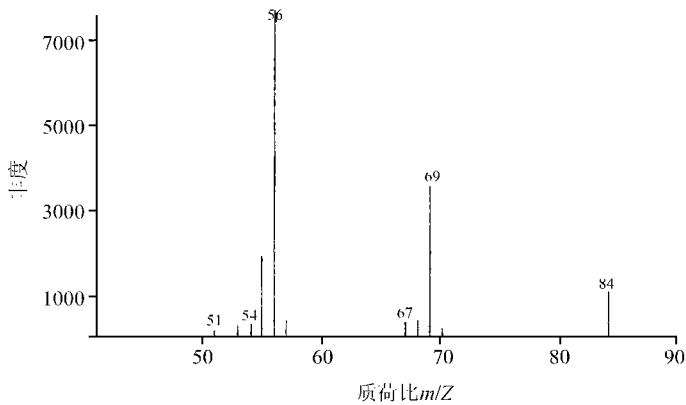


图 2 甲基戊烷的质谱图

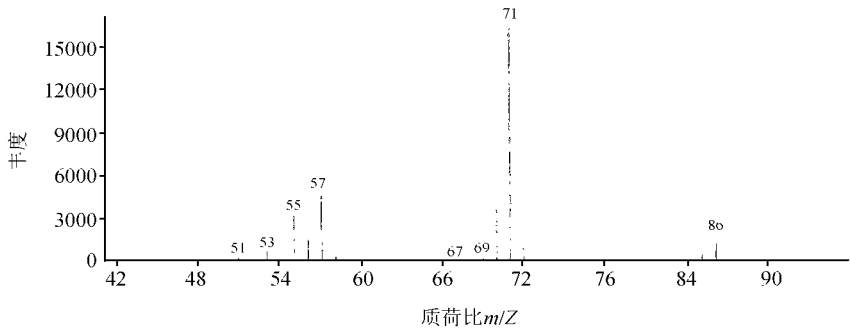


图 3 2-甲基戊烷的质谱图

表 2 3 种六碳烷烃溶剂残留回收率测定结果

添加浓度 (mg/L)	10		20		30	
	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差	回收率	相对标准偏差
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
甲基环戊烷	93.25	3.4	94.64	3.9	94.96	1.9
2-甲基戊烷	93.16	2.7	93.94	2.6	93.82	2.5
3-甲基戊烷	93.53	4.5	94.02	3.8	94.65	4.6

由表 2 可以看出, 3 种六碳烷烃在 3 种浓度下的添加回收率在 93.16%—94.96%, 相对标准偏

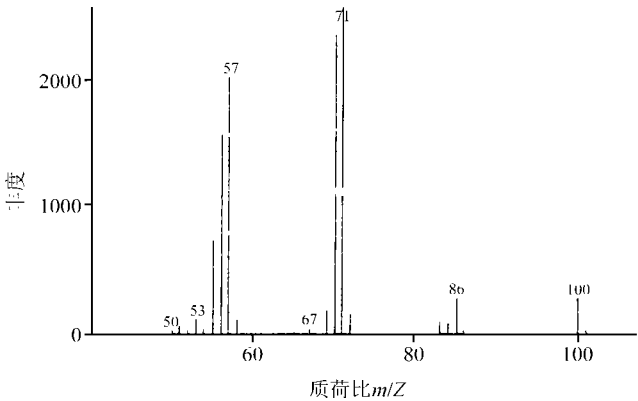


图 4 3-甲基戊烷的质谱图

差在 1.9%—4.6% 之间, 因此可以使用正己烷为标准物质。

4 结论

采用顶空进样方式, 气相色谱检测, 使用正己烷为校准物质的校准曲线, 其最低检出限为 0.001mg/L, 回收率在 97.98%—98.88%, 相对标准偏差在 2.5%—3.4% 之间, 符合溶剂残留的分析要求。目前的食用油生产一改传统的压榨工艺, 而采用有机溶剂浸出, 这种方法实际上是化学工业中的萃取法, 因残留溶剂对食用油质量产生的有害影响, 所以必须采取控制措施, 制定有效的检测手段, 防止有机溶剂残留量超标的食用油流入市场, 危害人民的身体健康。本研究方法快速、简单, 回收率较高, 能准确快速的测定出食用油中有机溶剂残留量。

参考文献

[1] 郑鹏然, 周树南主编. 食品卫生全书[M]. 北京: 红旗出版社, 1996, 1013.
[2] 连锦明, 童庆松, 胡光辉. 毛细管气相色谱法测定油中溶剂残留量[J]. 现代科学仪器, 2000, (3): 48.
[3] 刘俊峰, 段淑华, 张翼, 张维孝. 对浸出油中溶剂残留量方法研究[J]. 吉林粮食高等专科学校学报, 1997, (12): 23—28.

Determination of the Residual Solvent by Gas Chromatography

QIAN Kai HU Jian-Hua ZHAO Wei-Jia

(Jiangsu Quality Supervision And Detection Bureau, Nanjing 210029, P. R. China)

Abstract The residual solvent in edible oil was determined by HS-GC with hexane be standard solution. The three main kinds of hexanealkyls in edible oil were found. The range of recovery is 97.98%—98.88% with RSD of 2.5%—3.4%. The detection limit is 0.001mg/L. The method is simple and accurate.

Key words Residual Solvent, Headspace, GC-MS Analysis, FID.