

GCMS 法测定食用油中溶剂残留

GCMS-153

摘要：本文利用岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪，建立了食用油中溶剂残留的测定方法。该方法在 2~100 mg/kg 浓度范围内标准曲线线性关系良好，相关系数 r 大于 0.999，面积重复性良好，RSD 小于 2.26%，检出限达到 9.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （3 倍信噪比），加标回收率平均值为 89.2~97.2%。该方法操作简单，可用于食用油中溶剂残留的测定。

关键词：气相色谱质谱联用仪 食用油 溶剂残留

食用植物油分为压榨油和浸出油，我国浸出植物油生产使用的溶剂是一种以六碳烷烃为主要成分的石油低沸点馏分的混合物，统称为“六号溶剂”。虽然在生产过程中浸出油经过脱溶剂处理，但有可能少量溶剂残留于食用油中，残留的“六号溶剂”会麻痹人的中枢神经。我国 GB2716-2005《食用植物油卫生标准》规定浸出油溶剂残留量最高为 50 mg/kg，而 GB1537-2003《棉籽油》、GB10464-2003《葵花籽油》、GB11765-2003《油茶籽油》、GB19111-2003《玉米油》、GB19112-2003《米糠油》均规定压榨油和一、二级浸出油溶剂残留不得检出，而三、四级浸出油最大溶剂含量为 50 mg/kg。

目前我国食用油中溶剂残留的检测方法为顶空气相色谱法，GB/T 5009.37-2003《食用植物油卫生标准的分析方法》中方法为顶空-填充柱-FID 方法，SN/T 0801.23-2002《进出口动植物油脂溶剂残留量检验方法》为顶空-毛细柱-FID 方法。

本文应用 AOC-5000 自动进样器和 GCMS-QP2010 Ultra 建立了顶空气相色谱质谱联用方法，该方法的优点是能够对残留溶剂成分定性，并且利用外标法对检出的化合物定量，方法操作简单、灵敏度高、面积重复性及加标回收率稳定，可以用于食用油中残留溶剂的检测。

实验部分

1.1 仪器配置

AOC-5000 自动进样器

GCMS-QP2010 Ultra 气相色谱质谱联用仪

1.2 实验条件

AOC-5000 条件：

顶空瓶平衡温度：80℃

进样针平衡温度：90℃

平衡时间：20 min

进样量：500 μL

GC 参数：

色谱柱：Rxi-5 Sil MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温：40℃ (3 min)_{20℃/min} 200℃

进样口温度：150℃

进样方式：分流进样

分流比 40:1

载气：氦气

载气线速度：36.3 cm/sec

离子源温度：200℃

接口温度：250℃

采集方式：scan（定量与定性离子见表 1）

采集质量范围：35~120 amu

1.3 溶剂标准储备液的制备

基体植物油的制备：将待测植物油通入高纯干燥氮气，并水浴加热至 70℃，吹赶残留溶剂 2 h 后，顶空进样 GCMS 验证，没有残留溶剂峰出现，方可使用。

溶剂标准储备液的制备：将 80 g 基体植物油加入 100 mL 锥形瓶中，准确称其质量（精确至 0.0001 g），再加入六种标准物质各 0.09 g，稍稍摇动，溶剂层消失后再加入基体植物油至总质量为 90 g，塞上波塞，该植物油此时含溶剂为 1000 mg/kg。

1.4 样品制备

准确称取 5 g 植物油至 20 mL 顶空瓶中，密封，待测。

■ 实验结果

2.1 标准谱图

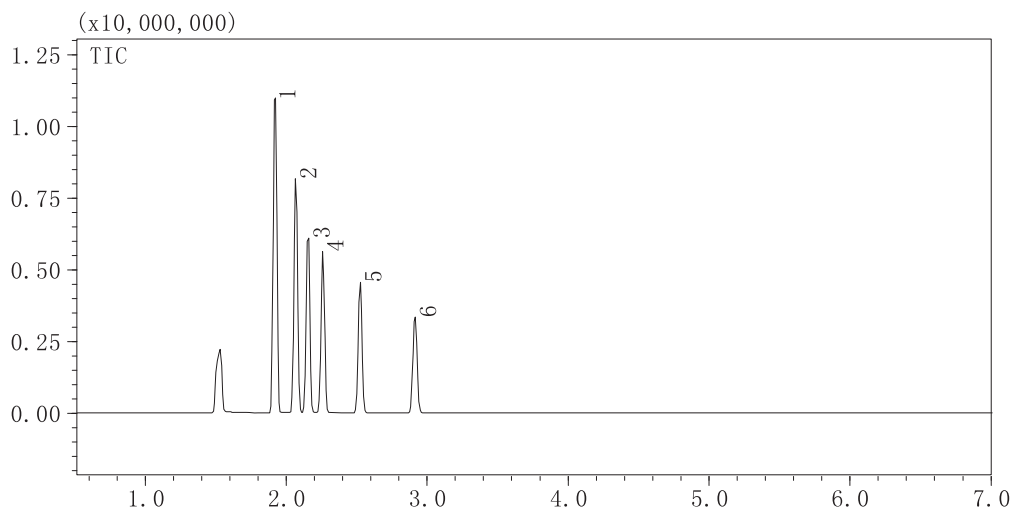


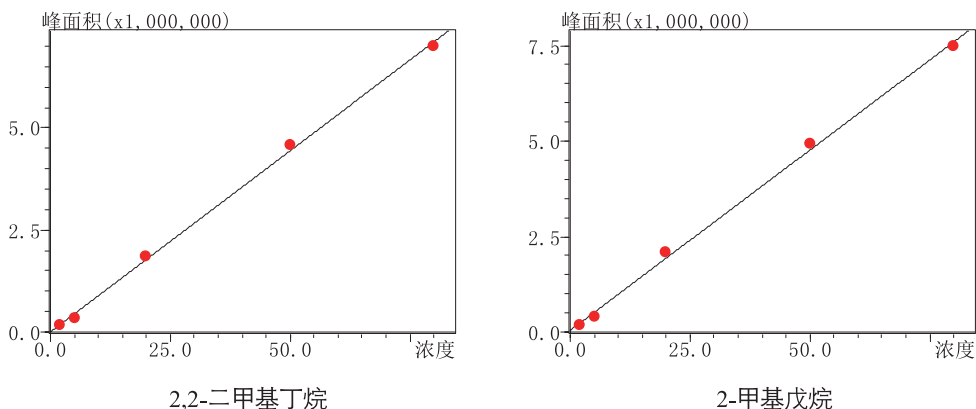
图 1 六种六碳烷烃标准谱图 (50 mg/kg)

表 1 六种六碳烷烃定量定性离子

编号	保留时间	化合物名称	英文名称	CAS号	定量离子	定性离子
1	1.924	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	57	43 71
2	2.071	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	43	71 57
3	2.157	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	57	56 41
4	2.262	正己烷	n-Hexane	110-54-3	57	41 86
5	2.527	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	56	69 41
6	2.918	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	56	84 69

2.2 标准曲线

使用 1.3 节制备的残留溶剂标准储备液配置标准系列，分别称取相应的残留溶剂标准储备液和基体植物油于 20 mL 顶空瓶中，使总质量为 5 g (准确到 0.0001 g)，密封顶空瓶盖。配置标准系列浓度分别为 2、5、20、50、80、100 mg/kg，各溶剂标准曲线如图 2 所示。



2,2-二甲基丁烷

2-甲基戊烷

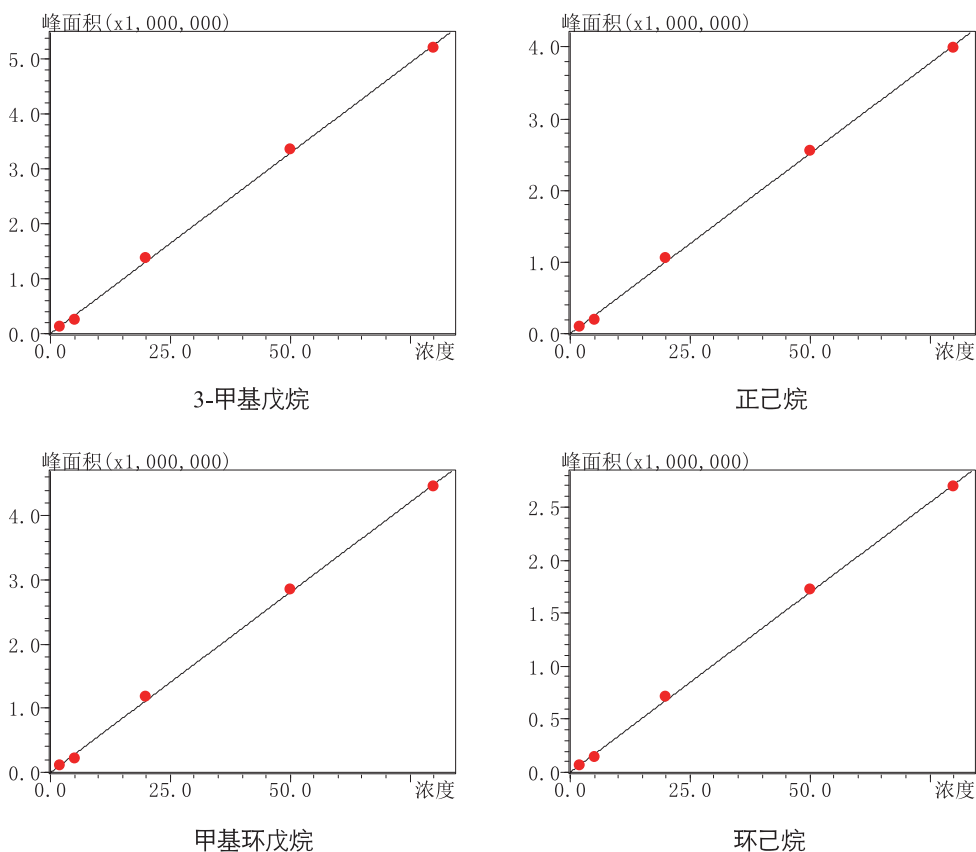


图 2 残留溶剂标准曲线

根据 2 mg/kg 残留溶剂标准样品平行 6 针进样数据，计算检测限（3 倍噪声）的平均值以及数据重复性。各溶剂检测限及重复性，见表 2。

表 2 残留溶剂标准曲线相关系数、检测限(LOD) 及峰面积的 RSD (%)

编号	化合物	相关系数	LOD($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSD%
1	2,2-二甲基丁烷	0.9992	5.77	1.96
2	2-甲基戊烷	0.9991	2.93	0.51
3	3-甲基戊烷	0.9995	7.62	2.23
4	正己烷	0.9996	9.76	2.15
5	甲基环戊烷	0.9996	5.31	2.26
6	环己烷	0.9996	9.04	1.75

2.3 回收率

向基体植物油中添加溶剂标准储备液，使添加浓度为 4 mg/kg 和 25 mg/kg，每个浓度添加样品平行处理三份进行实验，回收率数据见表 3。

表 3 溶剂加标回收率

编号	化合物	加标量 4 mg/kg		加标量 25 mg/kg	
		平均回收率/%	RSD%	平均回收率/%	RSD%
1	2,2-二甲基丁烷	90.8	3.87	91.6	4.59
2	2-甲基戊烷	92.5	2.84	97.2	3.23
3	3-甲基戊烷	92.5	4.12	90.8	4.53
4	正己烷	94.8	4.18	90.9	3.20
5	甲基环戊烷	93.5	4.04	89.6	3.08
6	环己烷	94.0	4.27	89.2	2.97

2.4 实际样品测试结果

选取两种市售的食用植物油作为待测样品，经 1.4 节处理后进样，所得结果如图 3、图 4 和表 4。

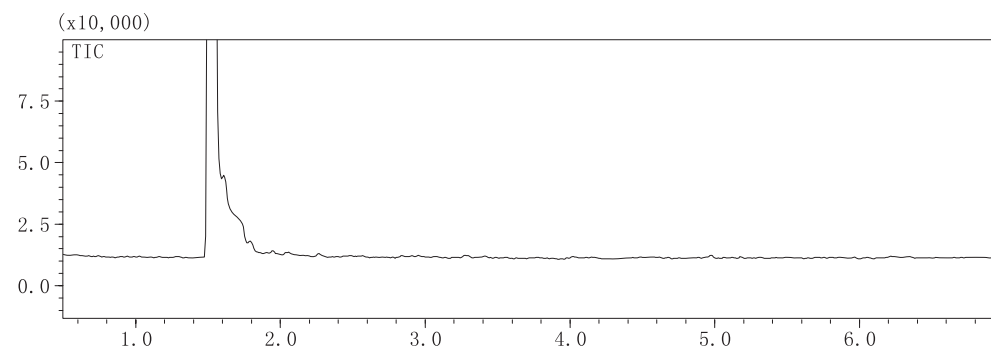


图 3 样品 1 总离子流图

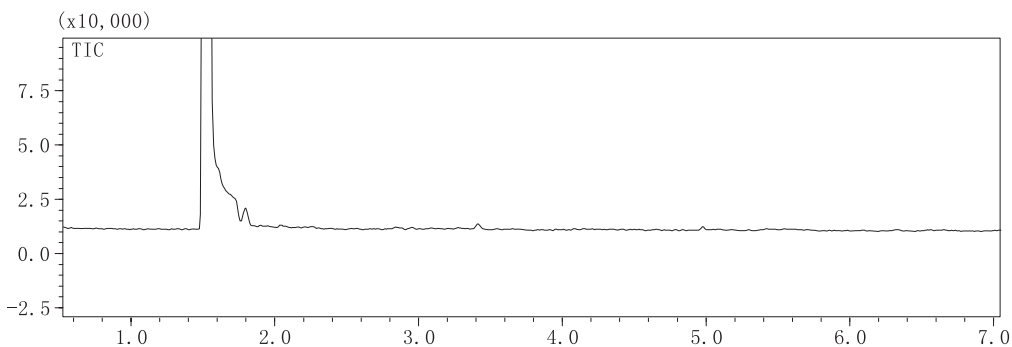


图 3 样品 2 总离子流图

表 4 样品测定结果(mg/kg)

编号	化合物	样品 1	样品 2
1	2,2-二甲基丁烷	N.D	N.D
2	2-甲基戊烷	N.D	N.D
3	3-甲基戊烷	N.D	N.D
4	正己烷	N.D	N.D
5	甲基环戊烷	N.D	N.D
6	环己烷	N.D	N.D

■ 结论

采用岛津公司气相色谱仪 GCMS-QP2010 Ultra 分析食用油中有机溶剂残留的含量, 在 2~100 mg/kg 浓度范围内标准曲线线性良好, 检出限为 9.76 mg/kg(3 倍信噪比), RSD 小于 2.26%, 加标回收率平均值为 89.2%~97.2%。本方法可用于食用油中有机溶剂残留含量的检测。