

豆粕中溶剂残留检测方法的研究

邹燕娣,周青燕,包李林,熊巍林,张谦益,周双全

(道道全粮油股份有限公司 规划发展研究院质量管理中心,湖南 岳阳 414000)

摘要:通过研究基准豆粕的制作方法和标样、样品前处理影响因素,建立一种能准确测定豆粕中溶剂残留量的方法。结果表明:制作基准豆粕时,加入适量水,有助于残留的有机溶剂充分挥发,得到合格的基准豆粕;标样结果稳定性与加水量关系不大,选择标样与样品的加热平衡温度均为120℃,加热平衡时间均为120 min,加水量均为200 μL(3 g 豆粕),样品重复性试验的精密度为0~4.5%。对相同样品,采用本试验方法的测定结果较国标方法的高,更能准确反映豆粕的质量情况。

关键词:豆粕;溶剂残留;检测方法

中图分类号:TS229;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)01-0137-04

Determination method of solvent residue in soybean meal

ZOU Yandi, ZHOU Qingyan, BAO Lilin, XIONG Weilin,
ZHANG Qianyi, ZHOU Shuangquan

(Quality Management Center of the Institute of Planning and Development, Daodaoquan
Grain and Oil Co., Ltd., Yueyang 414000, Hunan, China)

Abstract: The method for accurate measuring the solvent residue in soybean meal was established by studying the preparation method of the base soybean meal and the pretreatment conditions of standard sample and sample. The results showed that when preparing the base soybean meal, adding appropriate water could help the residual organic solvent fully volatilize and obtain the qualified base soybean meal. The stability of standard sample results were not related to the addition of water. The pretreatment conditions of standard sample and sample were obtained as follows: heating equilibrium temperature 120℃, heating equilibrium time 120 min, water amount 200 μL (on the basis of 3 g soybean meal). The precision of repeated experiment of sample was 0-4.5%. In the case of the same sample, the measurement results of this method were higher than that of the national standard method. The method established was more accurate to reflect the quality of the soybean meal.

Key words: soybean meal; solvent residue; determination method

豆粕是大豆浸出提油后得到的副产品。由于蛋白质含量高,豆粕是制作牲畜与家禽饲料的主要原料,还可以用于制作糕点食品、健康食品、化妆品以及抗菌素原料和宠物食品等,应用广泛。但是浸出工艺中使用的提取溶剂一般为6号溶剂,其易燃易爆,

具有较大的毒性^[1-2]。如果豆粕中残留较高的6号溶剂,不但影响其品质,还会间接损害人体健康^[3-4]。因而对于豆粕而言,溶剂残留量是一项经济指标和质量指标^[5-6]。GB 14932—2016规定豆粕中的溶剂残留最大限量为500 mg/kg。所以能否准确测定豆粕中的溶剂残留量具有重要意义。目前国标方法(GB 5009.262—2016)中存在样品测定结果偏低的缺陷,本试验针对该缺陷进行了系列影响因素的研究,旨在建立一种准确检测豆粕中溶剂残留的方法。

收稿日期:2019-01-08;修回日期:2019-07-30

基金项目:湖南省重点研发计划项目(2017NK2212)

作者简介:邹燕娣(1985),女,工程师,硕士,主要从事植物油脂工艺和检测技术研究(E-mail)527488691@qq.com。

1 材料与方

1.1 试验材料

豆粕,含水量 13%,公司自供;N,N-二甲基乙酰胺,纯度 $\geq 99\%$;6号溶剂,采用食品级正己烷。

6号溶剂标准品制备:向 10 mL 容量瓶中预先加入适量的 N,N-二甲基乙酰胺,再快速加入 0.110 5 g 正己烷,用 N,N-二甲基乙酰胺定容至刻度,此时 6 号溶剂质量浓度为 11.05 mg/mL,摇匀,置于冰箱中 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

7890B GC、7697A 顶空仪,安捷伦公司;202 型电热恒温干燥器;HP-5 色谱柱(30 m \times 0.25 μm \times 0.25 mm);载气为氮气,纯度 0.999 99;空气,纯度 0.999 99;氢气,氢气发生器制备。

1.2 试验方法

1.2.1 仪器条件

1.2.1.1 顶空进样器条件

加热平衡时间 1 min,循环时间 13 min,加热箱平衡温度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$,定量环/阀温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$,传输线温度 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样体积 1 mL。

1.2.1.2 气相色谱条件

柱箱程序升温为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 4 min,以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 2 min;进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$;检测器温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$;载气(氮气)流速 1 mL/min;氢气流速 25 mL/min;空气流速 300 mL/min。

1.2.2 基准豆粕的制作

将适量的豆粕放在不锈钢托盘上铺匀,加入适量的水,搅拌充分润湿豆粕,放入烘箱中在 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 24 h,冷却。称取 3 g 豆粕于 20 mL 顶空瓶中,加入蒸馏水,加盖密封,并将顶空瓶倾斜在水平桌面上,轻轻敲打顶空瓶,使水分充分润湿豆粕,放入烘箱中加热一段时间后取出、冷却、上机检测,此时豆粕中溶剂残留量应低于仪器检测线,否则,再向豆粕中加入适量水继续加热处理,直至豆粕中溶剂残留量低于检测线,即可作为基准豆粕。

1.2.3 基准豆粕标准溶液的配制

称量基准豆粕 3.0 g(精确至 0.001 g)各 6 份于 20 mL 顶空瓶中,加入 200 μL 水,用微量移液枪迅速分别加入 0、15、30、60、90、150 μL 6 号溶剂标准品,压盖密封,得到 6 号溶剂质量分数(以豆粕质量计,下同)分别为 0、55.25、110.5、221、331.5、552.5 mg/kg 的基准豆粕标准溶液。

1.2.4 标准曲线的绘制

将配制的基准豆粕标准溶液放入 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中加热 120 min,取出放在顶空样品架上,按照气相色谱分析条件进行检测,以 6 号溶剂质量分数为横坐标,总峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。

1.2.5 样品测定

称量 3 g(精确至 0.001 g)豆粕样品于 20 mL 顶空瓶中,加入一定量蒸馏水,压盖密封,在水平桌面上做圆周旋转,使样品混匀,而后放入烘箱中加热平衡一段时间,取出放在顶空样品瓶架上,按照气相色谱分析条件检测。根据标准曲线,计算样品中溶剂残留量。

2 结果与讨论

2.1 基准豆粕的制作

将豆粕分别加入适量水搅拌润湿和不加水两种方式放入 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中加热,48 h 后取出冷却,按照 1.2.1 进行测定。试验结果发现:加入适量水搅拌润湿的豆粕中的溶剂残留量可以达到检测线以下,而不加水直接加热的豆粕,其溶剂残留量远高于检测线。原因可能是加水润湿豆粕,随着水蒸气的挥发有助于有机溶剂挥发,因此本试验的基准豆粕制作中加入适量水,助其除去残留的有机溶剂。

2.2 6号溶剂定性

将 6 号溶剂质量分数为 552.5 mg/kg 的基准豆粕标准溶液,按照 1.2.1 条件检测,确定 6 号溶剂和 N,N-二甲基乙酰胺出峰时间,结果如图 1 所示。

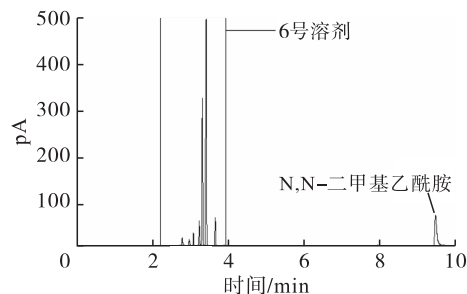


图 1 标样出峰色谱图

由图 1 可知,6 号溶剂出峰时间在 2~4 min,即在此时间段的有所峰面积之和作为 6 号溶剂的总峰面积,而 N,N-二甲基乙酰胺出峰时间为 9.45 min。

2.3 标准曲线回归方程

本试验的标准曲线回归方程为 $y = 19.002x + 35.186$, R^2 为 0.999 6,表明线性关系良好。以 3 倍信噪比所对应的溶剂质量分数为检出限(LOD),检出限为 5 mg/kg。

2.4 溶剂残留准确定量测定的影响因素

要准确测定豆粕中的溶剂残留量,主要有两个关键条件:一是标准曲线的准确建立,即加入的标样要得到充分挥发;二是样品中有机溶剂的充分挥发。影响标样和样品中有机溶剂充分挥发(用总峰面积表示)的因素主要为加热平衡温度、加热平衡时间、加水量。

2.4.1 加热平衡温度对标样测定结果的影响

配制 6 号溶剂质量分数为 552.5 mg/kg 的基准

豆粕标准溶液 7 份,分别放入 50、60、70、80、90、100、120℃的烘箱中加热 40 min,研究加热平衡温度对标样测定结果的影响,结果如表 1 所示。

表 1 加热平衡温度对标样测定结果的影响

加热平衡温度/℃	50	60	70	80	90	100	120
结果/(mg/kg)	469	517	552	554	564	543	546

由表 1 可知,加热平衡温度低于 70℃时,标样测定结果偏低,而加热平衡温度为 70℃以上时,标样测定结果与理论值相差不大。原因是加热平衡温度较低,未达到 6 号溶剂的沸点(约 68℃),使得汽化不完全,造成测定结果偏低。

2.4.2 加热平衡时间对标样测定结果的影响

配制 6 号溶剂质量分数为 555.5 mg/kg 的基准豆粕标准溶液 6 份,放入烘箱中于 80℃下分别加热 20、30、40、60、120、180 min,研究加热平衡时间对标样测定结果的影响,结果如表 2 所示。

表 2 加热平衡时间对标样测定结果的影响

加热平衡时间/min	20	30	40	60	120	180
结果/(mg/kg)	436	543	554	541	558	536

由表 2 可知:当加热平衡时间为 20 min 时,标样测定结果较低,为 436 mg/kg;而当加热平衡时间超过 30 min 时,标样测定结果变化不大,为 536 ~ 558 mg/kg,与理论值(555.5 mg/kg)接近。原因是加热平衡时间短,顶空瓶中的有机溶剂未彻底挥发,造成结果偏低。

2.4.3 加水量对标样测定结果的影响

配制 6 号溶剂质量分数为 552.5 mg/kg 的基准豆粕标准溶液 7 份,分别加入 0、200、400、600、800、1 200、1 600 μL 蒸馏水,放入烘箱中于 80℃下加热 40 min,研究加水量对标样测定结果的影响,结果如表 3 所示。

表 3 加水量对标样测定结果的影响

加水量/ μL	0	200	400	600	800	1 200	1 600
结果/(mg/kg)	543	554	554	558	549	537	533

由表 3 可知,随着加水量的增加,标样测定结果变化不大。原因是标样是人为定量加入的,停留在基准豆粕表面,在 80℃的密闭环境中会全部扩散到气相中,因而标样测定准确性与加水量关系不大。

2.4.4 加热平衡温度对样品测定结果的影响

取 7 份相同样品(含水量 13%),按照样品前处

理过程(只改变烘箱加热平衡温度,其余步骤不变),加入 200 μL 蒸馏水,分别放入 50、60、70、80、90、100、120℃的烘箱中加热 120 min,研究加热平衡温度对样品测定结果的影响,结果如表 4 所示。

表 4 加热平衡温度对样品测定结果的影响

加热平衡温度/℃	50	60	70	80	90	100	120
结果/(mg/kg)	179	428	517	833	985	1 159	1 158

由表 4 可知,当加热平衡温度低于 100℃时,样品测定结果偏低,而大于等于 100℃时,结果较稳定。原因是豆粕样品(含水量 13%)自身水分在温度超过 100℃时才能完全挥发,从而带动有机溶剂充分挥发,使得样品测定结果准确而稳定。本试验选择加热平衡温度为 120℃。

2.4.5 加热平衡时间对样品测定结果的影响

取 6 份相同样品(含水量 13%),按照样品前处理过程(只改变烘箱加热平衡时间,其余步骤不变),加入 200 μL 蒸馏水,在 120℃烘箱中分别加热 30、40、60、90、120、180 min,研究加热平衡时间对样品测定结果的影响,结果如表 5 所示。

表 5 加热平衡时间对样品测定结果的影响

加热平衡时间/min	30	40	60	90	120	180
结果/(mg/kg)	829	991	1 051	1 158	1 156	1 157

由表 5 可知,当加热平衡时间短于 90 min 时,样品测定结果偏低,当加热平衡时间大于等于 90 min 时,样品测定结果较稳定。本试验选择样品加热平衡时间为 120 min。

2.4.6 加水量对样品测定结果的影响

取 16 份相同样品(含水量 13%),每 8 份一组,分别向其加入 0、200、400、500、600、800、1 200、1 600 μL 蒸馏水,两组分别在 80℃下加热 8 h 和 120℃下加热 2 h,研究加水量对样品测定结果的影响,结果如表 6 所示。

由表 6 可见,当加热温度为 80℃时,加水量对样品测定结果影响较大,加水量低于 500 μL 时,样品测定结果偏低,而当加水量为 500 ~ 1 600 μL 时,测定结果相对误差在 10% 以下,样品测定结果较稳定。原因是加热温度 80℃未能达到水的沸点,水分不能有效挥发,随着加水量从 0 增大至 500 μL 时,水蒸气也增多,从而带动样品中更多有机溶剂挥发,但是当继续增大加水量时,样品测定结果趋于稳定。

当加热温度为 120℃时,加水量对样品测定结

果影响很小。原因是豆粕本身含有一定量的水分(13%),3 g 豆粕中含水量约为 390 μL ,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 120 min 基本能完全挥发,同时带动有机溶剂充分挥发,因而再加入水,对结果影响不大,但是样

品中水分多,挥发后水蒸气也较多,对仪器有一定损害。如果样品自身含水量较少,则需要加入水分,作为有机溶剂的提取剂,使样品中有机溶剂充分挥发,才能得到准确而稳定的结果。

表 6 加水量对样品测定结果的影响

温度/ $^{\circ}\text{C}$	不同加水量的结果/(mg/kg)							
	0 μL	200 μL	400 μL	500 μL	600 μL	800 μL	1 200 μL	1 600 μL
80	101	409	987	1 156	1 157	1 158	1 159	1 158
120	1 160	1 160	1 159	1 156	1 158	1 157	1 158	1 159

综合加热平衡温度、加热平衡时间和加水量对标样和样品测定结果的影响,本试验选择加热平衡温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 、加热平衡时间 120 min、加水量 200 μL 作为样品和标样的前处理条件。

2.5 样品重复性试验

取 3 个不同样品(含水量均约 13%),每个样品分为 2 组,每组分别按照本试验方法和国标方法(GB 5009.262—2016)进行平行试验测定,研究本试验方法和国标方法测定样品的重复性,结果如表 7 所示。

表 7 本试验方法和国标方法测定样品的重复性试验

项目	样品 1		样品 2		样品 3	
	1	2	1	2	1	2
本试验方法						
结果/(mg/kg)	524	548	510	500	1 160	1 160
精密度/%	4.5		2.0		0	
国标方法						
结果/(mg/kg)	238	248	235	226	465	454
精密度/%	4.1		3.9		2.4	

由表 7 可知,采用本试验方法和国标方法测定

同一样品时,平行两次测定的结果,精密度均在 10% 以下,符合国标要求($\leq 10\%$),说明本试验方法和国标方法重复性较好。但是当采用两种方法测定同一样品时,本试验测定结果较高,而国标方法测定结果较低。原因是相比本试验方法,国标方法中样品加热平衡温度(60 $^{\circ}\text{C}$)较低,达不到水的沸点(100 $^{\circ}\text{C}$),且时间较短(30 min),致使水蒸气较少,不能充分带动样品中有机溶剂的挥发,造成测定结果偏低。

2.6 样品测定

取 10 个不同生产日期的豆粕样品,其中前 5 个样品是经过高温脱溶后第一道工序的样品,后 5 个样品是先经过高温脱溶再经过低温脱溶的样品,均按照本试验方法进行测定。结果如表 8 所示。

从表 8 可知,经过第一道工序的样品,溶剂残留在 584 ~ 602 mg/kg,而经过两道工序的豆粕,溶剂残留在 1 104 ~ 1 150 mg/kg,均比较高。因此,通过准确测定豆粕中溶剂残留量,可以用于指导生产,优化工艺,节能减排,保证产品质量安全。

表 8 样品测定结果

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
结果/(mg/kg)	584	602	601	592	588	1 115	1 150	1 104	1 110	1 129

3 结论

本试验通过研究基准豆粕的制作方法和标样、样品前处理影响因素,建立了能准确测定豆粕中溶剂残留量的方法。本试验结果表明:制作基准豆粕时,加入适量水,有助于残留的有机溶剂充分挥发,得到合格的基准豆粕;标样测定结果稳定性与加水量关系不大;选择标样与样品的加热平衡温度均为 120 $^{\circ}\text{C}$,加热平衡时间均为 120 min,加水量均为 200 μL ,样品重复性试验的精密度为 0 ~ 4.5%;对同一样品,采用本试验方法与国标方法进行测定比较,本方法的测定结果较国标方法的高,更能准确反映豆粕的质量,同时利于指导生产,改进工艺。

参考文献:

- [1] 付忠华,任红波. 顶空-气相色谱法检测植物油中六号溶剂的残留量[J]. 粮食流通技术,2010(4):34-35.
- [2] 曹芳红. 食用植物油中残留溶剂测定方法的改进[J]. 浙江预防医学,2005,24(1):91-93.
- [3] 邓目华,何河. 豆粕残留溶剂正己烷的毒性及对动物机体安全性的影响[J]. 湖南饲料,2012(4):36,30.
- [4] 丁宏标. 有机溶剂残留对饲料安全性的影响[C]//全国动物生理生化第七届全国代表大会暨第十三次学术交流会议论文集. 北京:中国畜牧兽医学会,2014.
- [5] 付梅轩,姜珍意. 国内浸出粕残留溶剂的测定报告[J]. 粮油食品科技,2005,13(6):16-18.
- [6] 耿聪. 粕中残留溶剂测定实践[J]. 粮食与食品工业,2006(13):50-51.