

# 食用植物油中痕量砷检测的萃取 协同干灰化前处理方法

邹燕娣,周青燕,周双全,董慧,王艳

(道道全粮油股份有限公司 国家油菜籽加工技术研发中心,湖南 岳阳 414000)

**摘要:**建立了一种萃取协同干灰化前处理检测植物油中痕量砷的方法。通过方法检出限、定量限、方法精密度、方法重复性、样品的加标回收率和样品对比实验对方法的准确性进行了验证。结果表明:方法的检出限为0.25 μg/L,定量限为0.80 μg/L;方法精密度相对标准偏差为4.94%;方法重复性相对标准偏差为8.54%;方法回收率为87.00%~111.00%;样品对比结果相对标准偏差在6.33%以下。建立的方法能应用于植物油中痕量砷的测定,且结果准确可靠。

**关键词:**植物油;砷;痕量萃取;协同;干灰化;检测

中图分类号:TS225.1;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)03-0131-04

## Determination of trace arsenic in edible vegetable oil by extraction combined with dry ashing pretreatment

ZOU Yandi, ZHOU Qingyan, ZHOU Shuangquan, DONG Hui, WANG Yan

(National R & D Center for Rapeseed Processing, Daodaoquan Grain & Oil Shares Co., Ltd., Yueyang 414000, Hunan, China)

**Abstract:** A method for the determination of trace arsenic in vegetable oil by extraction combined with dry ashing pretreatment was developed. The accuracy of the method was verified by the detection limit, quantitative limit, method precision, method repeatability, standard recovery rate and sample comparison experiments. The results showed that the detection limit and quantitative limit of the method were 0.25 μg/L and 0.80 μg/L respectively. The relative standard deviation of method precision was 4.94%. The relative standard deviation of method repeatability was 8.54%. The recovery rate was 87.00% - 111.00%. The relative standard deviation of sample comparison results was less than 6.33%. The method established could be applied in the determination of trace arsenic in vegetable oil and the results were accurate and reliable.

**Key words:** vegetable oil; arsenic; trace extraction; synergism; dry ashing; determination

砷是食品中污染和危害性较为严重的有毒元素之一<sup>[1]</sup>,是食品卫生监测的重要指标。GB 2716—2018《食品安全国家标准 食用油》对总砷作了限量要求(≤0.1 mg/kg)。由于植物油中的砷含量很低,通常以微克级别衡量,样品的前处理极为关键,直接关系到检测结果的准确性。因此,植物油中砷含量测定的前处理方法尤为重要。

目前,GB 5009.11—2014对食品中砷含量测定的前处理方法主要有微波消解法<sup>[2-10]</sup>、高压密闭消解法<sup>[11]</sup>、湿法消解法<sup>[12-13]</sup>和干灰化法<sup>[14-15]</sup>,其中微波消解法和高压密闭消解法使用的仪器是电感耦合等离子体质谱仪,价格昂贵,使用不广泛;而湿法消解法需要高纯度酸试剂,且消耗量大,不但污染环境而且会使样品空白值偏高,不利于植物油中低浓度砷含量的准确测定。干灰化法由于过程简单,结果较准确,可大批量处理,且其使用的仪器是原子荧光分光光度计,价格相对便宜,因而被广泛应用。但是,目前普遍采用的干灰化法耗时长,对操作者要求

收稿日期:2020-06-05;修回日期:2020-06-30

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

高。本文根据砷化合物的性质,采用相似相溶的原理,对油脂中砷进行萃取富集,再利用干灰化法的优势将有机砷转化为无机砷,采用氢化物-原子荧光对无机砷进行测定,以期建立一种操作简便、耗时短、准确度高的检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

一级芝麻油(河南正康);一级花生油(青岛品好);菜籽原油(道道全粮油);一级油茶籽油(湖南山润油茶科技有限公司);棕榈油(道道全粮油);一级大豆油(道道全粮油);核桃油(金龙鱼);葵花籽油(山东兴泉);一级玉米油(山东兴泉);无机砷标准储备液(1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),国家标准物质中心;砷甜菜碱标准储备液(0.518  $\mu\text{mol}/\text{g}$ ),上海科兴检测中心;硝酸、盐酸,优级纯,上海国药;HCl(6 mol/L);HNO<sub>3</sub>(6 mol/L);高纯氩气(99.999%)。

50 g/L 硫脲-抗坏血酸溶液:称取硫脲和抗坏血酸各5 g溶于100 mL超纯水中,混匀,用时现配。

2.0% KBH<sub>4</sub> 的 0.5% KOH 溶液:称取0.5 g KOH溶于适量超纯水中,加入2.0 g KBH<sub>4</sub>并使之溶解,用超纯水稀释至100 mL,用时现配。

F6-2 非散色双道原子荧光光度计、空心阴极灯(砷灯),北京普析通用仪器有限公司;ECH-II型微机控温加热板;KSW-40-11 马弗炉。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品前处理

##### 1.2.1.1 水溶性砷萃取

称取5~10 g(精确至0.01 g)食用植物油于100 mL离心管中,向离心管中先加入10 mL石油醚,再加入15 mL 6 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液,置于旋涡混匀器中于2 500 r/min混匀15 min,而后将样品转移至分液漏斗中,静置待分层后,将下层萃取液转移至100 mL锥形瓶中,将上层油脂返回到离心管中,再次向其加入15 mL 6 mol/L HNO<sub>3</sub>溶液,重复上述萃取步骤3次,合并3次萃取液于锥形瓶中。将萃取液置于110℃的加热板中,加热浓缩至0.5~1.0 mL,得到萃取液1。

##### 1.2.1.2 非水溶性砷萃取

将萃取3次后的油脂旋转蒸发除去石油醚后,加入30 mL 1.5 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液,置于70℃恒温水浴锅中加热搅拌皂化至溶液澄清透明。待皂化溶液温度降至室温时,向离心管中加入5~10 mL超纯水后,再加入15 mL正己烷,并置于旋涡混匀器中于2 500 r/min混匀15 min,而后将样品转移至分液漏斗中,静置待分层后,将下层皂化物返回

到离心管中,将上层萃取液转移至250 mL磨口平底烧瓶中,再次向离心管中加入15 mL正己烷,共重复上述皂化后的萃取步骤3次,最后合并于平底烧瓶中。将平底烧瓶中萃取液真空旋转蒸发分离正己烷后,向平底烧瓶中分2次共加入5 mL石油醚,转移至100 mL坩埚中,并置于70~90℃水浴下挥发掉石油醚,得到萃取液2。

##### 1.2.1.3 干灰化

将萃取液1与萃取液2转移至坩埚,并加入0.5 g硝酸镁和若干个防爆沸玻璃珠,置于电炉中于90~110℃下将水分蒸干,再加入0.5 g氧化镁完全覆盖在干渣表面,置于马弗炉中从室温开始升温至500℃后继续煅烧1 h,之后关闭马弗炉待其降温后,将样品灰分取出。

##### 1.2.1.4 测定

先用2~3 mL超纯水润湿灰分,再加入2.7 mL 6 mol/L HCl溶解灰分后,移至25 mL容量瓶中,再加入5 mL 6 mol/L HCl和2 mL 50 g/L 硫脲-抗坏血酸溶液,用超纯水定容至刻度。待样品放置30 min后,按照仪器分析条件进行原子荧光检测,采用外标法计算样品中砷含量。其中空白样品为未检出砷含量的食用植物油。

#### 1.2.2 标准曲线的绘制

先移取1.0 mL质量浓度为1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 无机砷标准储备液于100 mL容量瓶中,用1.0 mol/L盐酸溶液定容至刻度,配制成质量浓度为10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的砷标准中间液1,进一步用1.0 mol/L盐酸溶液配制成质量浓度为1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的砷标准中间液2。分别移取0、25、50、100、150、200  $\mu\text{L}$ 和250  $\mu\text{L}$ 的砷标准中间液2于25 mL容量瓶中,用1.2 mol/L盐酸溶液稀释,分别配制成质量浓度为0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 和10.0  $\mu\text{g}/\text{L}$ 砷系列标准溶液,同时定容前分别加入2 mL 50 g/L 硫脲-抗坏血酸溶液,于室温(25℃)放置30 min后进行原子荧光检测,以砷标准溶液的质量浓度( $x$ )为横坐标、荧光强度( $y$ )为纵坐标绘制标准曲线。得到标准曲线的线性方程为 $y = 263.74x + 42.286$ , $R^2 = 0.9995$ 。

#### 1.2.3 仪器分析条件

元素灯As,原子化器温度200℃,高度8 mm,光电倍增管高压280 V,灯电流50 mA,载气(氩气)流量400 mL/min,屏蔽气(氩气)流量600 mL/min,氩气压力0.02 MPa,读数时间12 s,延迟时间2 s。在进行原子荧光检测时,有效测量2次,重复2次。

#### 1.2.4 样品中总砷含量的计算

样品中总砷含量按式(1)计算。

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times 1\,000}{m \times 1\,000 \times 1\,000} \quad (1)$$

式中: $X$ 为试样中砷的含量,mg/kg; $C$ 为试样被测定液中砷的测定质量浓度, $\mu\text{g/L}$ ; $C_0$ 为试样空白消化液中砷的测定质量浓度, $\mu\text{g/L}$ ; $V$ 为试样消化液总体积,mL; $m$ 为试样质量,g;1 000为换算系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法检出限和定量限

将质量浓度为1.0  $\mu\text{g/L}$ 的标样逐步稀释加入到样品中,按照1.2.1方法进行前处理后,方法的检出限为基线3倍噪声所对应的质量浓度,该方法的检出限为0.25  $\mu\text{g/L}$ ;方法定量限为基线10倍噪声

所对应的质量浓度,该方法的定量限为0.80  $\mu\text{g/L}$ 。

### 2.2 方法精密度和重复性

取同一菜籽原油按照1.2.1方法进行前处理后,在1.2.3仪器分析条件下连续进样6次,计算方法的精密度。取同一菜籽原油按照1.2.1方法进行前处理后在1.2.3仪器分析条件下测定,进行6次平行实验,计算方法的重复性。方法的精密度和重复性结果见表1。

由表1可知,方法精密度相对标准偏差(RSD)为4.94%,方法重复性RSD为8.54%,表明本实验方法的精密度和重复性良好,满足方法学要求。

表1 方法的精密度和重复性

项目	不同实验次数的砷含量/(mg/kg)							RSD/%
	1	2	3	4	5	6	平均值	
精密度	0.037	0.035	0.035	0.032	0.034	0.036	0.034 8	4.94
重复性	0.036	0.040	0.031	0.034	0.037	0.037	0.035 8	8.54

### 2.3 方法的加标回收率

对9种不同植物油进行砷含量测定,并进行无机砷和有机砷不同加标量的加标实验,计算回收率,结果见表2。

无机砷加标样配制:分别移取2.0  $\mu\text{g/mL}$ 无机砷标准溶液12.5、75  $\mu\text{L}$ 和125  $\mu\text{L}$ 至菜籽油、芝麻油和玉米油中,按1.2.1样品前处理,当定容至25 mL时可形成质量浓度分别为1.0、6.0  $\mu\text{g/L}$ 和10.0  $\mu\text{g/L}$ 的无机砷加标样。

有机砷加标样配制:先将浓度为0.518  $\mu\text{mol/g}$ 砷甜菜碱有机砷标准储备液稀释成2.0  $\mu\text{g/mL}$ 标

准中间液。分别移取2.0  $\mu\text{g/mL}$ 有机砷标准中间液12.5、75  $\mu\text{L}$ 和125  $\mu\text{L}$ 至花生油、葵花籽油、油茶籽油中,按1.2.1样品前处理,当定容至25 mL时可形成质量浓度分别为1.0、6.0  $\mu\text{g/L}$ 和10.0  $\mu\text{g/L}$ 的有机砷加标样。

混合砷加标样配制:分别移取2.0  $\mu\text{g/mL}$ 无机砷标准溶液6.5、38  $\mu\text{L}$ 和63  $\mu\text{L}$ ,2.0  $\mu\text{g/mL}$ 砷甜菜碱有机砷标准中间液6.5、38  $\mu\text{L}$ 和63  $\mu\text{L}$ 至棕榈油、大豆油和核桃油中,当定容至25 mL时可形成质量浓度为1.04、6.08  $\mu\text{g/L}$ 和10.08  $\mu\text{g/L}$ 的不同形态砷的加标样。

表2 样品加标实验结果

项目	无机砷加标			有机砷加标			不同形态砷加标		
	菜籽油	芝麻油	玉米油	花生油	葵花籽油	油茶籽油	棕榈油	大豆油	核桃油
样品本底值/( $\mu\text{g/kg}$ )	3.50	6.80	8.50	1.20	2.40	1.60	2.30	10.20	0.35
样品称样量/g	5.687 1	6.879 1	8.956 4	9.256 8	9.687 4	9.578 9	5.698 7	8.587 4	9.126 9
加标量/( $\mu\text{g/L}$ )	1.0	6.0	10.0	1.0	6.0	10.0	1.04	6.08	10.08
加标样测定值/( $\mu\text{g/L}$ )	1.91	7.26	14.06	1.31	7.10	9.84	1.67	9.10	9.51
回收率/%	111.00	89.83	110.10	87.00	102.83	92.30	110.58	92.11	93.06

由表2可知,本方法对无机砷加标、有机砷加标和不同形态砷加标的回收率为87.00%~111.00%,表明该方法能够满足食用植物油中砷含量的测定。

### 2.4 对比实验

将3个油样分别标识为1号、2号和3号送至SGS通标标准技术服务有限公司进行砷含量的测定,与本方法测定结果的对比见表3。

表3 对比实验结果

样品	SGS检测机构测定值/(mg/kg)	本方法测定值/(mg/kg)	RSD/%
1号	0.035	0.032	6.33
2号	0.068	0.073	5.01
3号	未检出	未检出	

(下转第141页)

- Effect of branched - chain fatty acids on fatty acid biosynthesis of human breast cancer cells [J]. *J Nutr Sci Vitaminol*, 2004, 50(2):137 - 143.
- [8] 袁锦莹. 牦牛酥油中脂肪酸纯化及其功能特性研究 [D]. 西宁:青海大学,2019.
- [9] YU J, YANG L N, WU Y Y, et al. 13 - Methyltetradecanoic acid mitigates cerebral ischemia/reperfusion injury [J]. *Neural Regen Res*, 2016, 11(9):1431 - 1437.
- [10] YAN Y, WANG Z, GREENWALD J, et al. BCFA suppresses LPS induced IL - 8 mRNA expression in human intestinal epithelial cells [J]. *Prostag Leukotr Essen*, 2017, 116:27 - 31.
- [11] 何宏星, 翁绳美, 胡潇, 等. 13 - 甲基十四烷酸对大鼠局灶性缺血脑组织的保护作用 [J]. *福建医科大学学报*, 2018, 52(2):80 - 84.
- [12] 余涓, 胡桂芳, 翁绳美, 等. 13 - 甲基十四烷酸对氧反常诱导大鼠胚胎皮质神经元凋亡和形态学损伤的保护作用 [J]. *解剖学报*, 2015, 46(1):25 - 31.
- [13] 赵微, 张峰, 张和平, 等. 植物乳杆菌 p - 8 转化亚油酸为共轭亚油酸的研究 [J/OL]. *食品科学*, 2020; 1 - 17 [2020 - 05 - 09]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200427.1451.012.html>.
- [14] ZOU X, JIANG X, WEN Y, et al. Enzymatic synthesis of structured lipids enriched with conjugated linoleic acid and butyric acid: strategy consideration and parameter optimization [J]. *Bioprocess Biosys Eng*, 2019, 43(2):273 - 282.
- [15] MUNDAY J S, THOMPSON K G, JAMES K A C. Dietary conjugated linoleic acids promote fatty streak formation in the C57BL/6 mouse atherosclerosis model [J]. *Br J Nutr*, 1999, 81(3):251 - 255.
- [16] ARUNABH B, JAMEELA B, MIZANUR R, et al. Biological effects of conjugated linoleic acids in health and disease [J]. *J Nutr Biochem*, 2006, 17(12):789 - 810.
- [17] MARK E C, MICHAEL P. The role of conjugated linoleic acid (CLA) in health [J]. *Int Dairy J*, 1998, 8(5):459 - 462.
- [18] BLIGH E G, DYER W J. A rapid method of total lipid extraction and purification [J]. *Can J Biochem Physiol*, 1959, 37(8):911 - 917.
- [19] 孙万成, 罗毅皓, 刘祥军. 不同泌乳期牦牛乳中奇数与支链脂肪酸的分布 [J]. *食品科学*, 2015, 36(6):198 - 201.
- [20] 魏雅萍, 徐惊涛, 童子保, 等. 青海高寒牧区犏牛挤乳量及乳成分分析 [J]. *中国牛业科学*, 2008(5):31 - 34.

(上接第 133 页)

由表 3 可知,本方法测定结果与第三方 SGS 检测机构测定结果基本吻合,说明本实验方法测定数据准确可靠,可应用于植物油中砷含量的测定。

### 3 结论

本文建立了一种植物油中痕量砷检测的萃取协同干灰化前处理方法。该方法的检出限为 0.25  $\mu\text{g/L}$ ,定量限为 0.80  $\mu\text{g/L}$ ;方法精密度相对标准偏差为 4.94%;重复性实验相对标准偏差为 8.54%;方法回收率为 87.00% ~ 111.00%;样品对比结果相对标准偏差在 6.33% 以下。本方法能应用于植物油中痕量砷的测定,且结果准确可靠。

### 参考文献:

- [1] 王永芳. 氢化物发生原子荧光法在食品分析中的应用 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2000, 10(5):633 - 634.
- [2] 王秀荣, 孙立波, 张桂芳. 微波消解 - 原子荧光法测定食用植物油中的总砷 [J]. *预防医学论坛*, 2004, 10(4):413 - 414.
- [3] 任海林, 吕建明. 微波消解 - 氢化物原子荧光法测定植物油中砷含量 [J]. *预防医学*, 2009, 38(7):648.
- [4] 周鹏, 李沛清, 王忠. 微波消解 - 氢化物原子荧光光度法测定食用植物油中的总砷含量 [J]. *粮油加工(电子版)*, 2015(8):20 - 22, 25.
- [5] 张毅新, 尚刚. 微波消解 - 原子荧光法测定食用油中总砷的方法优化 [J]. *中国油脂*, 2011, 36(6):72 - 75.
- [6] 林惠群. 微波消解 - 原子荧光法测定食用植物油中的总砷 [J]. *粮食与食品工业*, 2007, 14(3):48 - 50.
- [7] 毛振宇. 微波消解 - 原子荧光法测定食用油中的总砷 [J]. *广西质量监督导报*, 2010(6):45 - 46.
- [8] 王炫征, 朱国英. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定酱油中总砷 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2008(7):87 - 88.
- [9] 陈玉宏, 陈炳灿, 李春华. 微波消解 - 原子荧光光谱法测定乳粉中总砷 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(6):685 - 686.
- [10] 安建博, 沈讷敏, 张祎玮, 等. 原子荧光法中微波消解、干灰化前处理法测定食品中总砷的结果对比 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2015(11):1746 - 1748.
- [11] 朱自平, 赵学文, 睢小军, 等. 高压密闭消解 - 原子荧光法测定酱油的总砷含量 [J]. *轻工科技*, 2016(8):15 - 16.
- [12] 吕国良. 湿法消解 - 原子荧光光谱法同时测定食品中砷和汞 [J]. *中国酿造*, 2008(9):122 - 123.
- [13] 李文廷, 欧利华, 洪雪花, 等. 湿法消解 - 原子荧光光谱法同时检测海产品中的总砷与总汞 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2017(10):108 - 112.
- [14] 黄本芬, 吕小艇. 改良干灰化 - 原子荧光光谱法测定食品中总砷方法 [J]. *食品与发酵科技*, 2014(2):76 - 79.
- [15] 陈学海. 干灰化 - 原子荧光光谱法对食品总砷含量的测定分析 [J]. *食品安全导刊*, 2014(29):57 - 58.