

顶空GC-MS法测定植物油中的6种挥发性苯系物

孙卫华, 马 卉, 李 泉, 孟文静, 顾蓓蓓
(泰州出入境检验检疫局, 江苏泰州 225300)

摘要:建立了植物油中6种挥发性苯系物的静态顶空气相色谱-质谱测定方法。植物油样品在80℃温度下平衡30min, 顶部气体采用气相色谱-质谱方法测定, 程序升温, HP-INNOWAX柱分离, 以EI离子源电离, 选择离子监测模式(SIM)定性, 外标法定量。六种挥发性苯系物在0.1~5μg/g范围内线性良好, 相关系数(r^2)为0.9910~0.9996, 方法检出限(S/N=3): 苯为0.006μg/g, 甲苯为0.012μg/g, 乙苯0.015μg/g, 对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯0.03μg/g; 添加水平在0.1~0.5μg/g时, 回收率为79.46%~103.38%, RSD=2.34%~8.76%(n=6)。

关键词:挥发性苯系物, 顶空, 植物油, 气相色谱-质谱法

Determination of 6 kinds of volatile benzene in vegetable oil by headspace GC-MS

SUN Wei-hua, MA Hui, LI Quan, MENG Wen-jing, GU Bei-bei

(Taizhou Entry-Exit Inspection Quarantine Bureau, Taizhou 225300, China)

Abstract: A method was developed for quantitative determination of 6 volatile benzenes in vegetable oil. Sample of vegetable oil was counterpoised for 30min in 80℃. Gas of headspace was determined by GC-MS. Column was risen by temperature programmed (TP). The analytes were separated on a HP-INNOWAX column. The separated compounds were ionized by EI, analyzed in selective ion monitoring (SIM) mode and quantified using the external standard method. The calibration curves were linear in the range of 0.1~5μg/g with the correlation coefficients (r^2) of 0.9910~0.9996. The methodological limits detection (S/N=3) of benzene was 0.006μg/g, toluene was 0.012μg/g, ethanol was 0.015μg/g, and xylenes was 0.03μg/g. The recoveries was 79.46%~103.38% with the relative standard deviations (RSD%) of 2.34%~8.76% (n=6) at the spiked levels of 0.1~0.5μg/g.

Key words: volatile benzenes; headspace; vegetable oil; GC-MS

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)05-0337-04

挥发性苯系物包括: 苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、苯乙烯和异丙苯, 现已发现苯具有一定的致癌性, 其他苯系物也具有一定的毒性作用^[1]。近期, 在植物油进口检验过程中, 发现了苯系物残留, 经调查发现, 植物油中挥发性苯系物主要来源于运输污染, 大宗植物油的进口一般采用船舶海运, 而用于运输植物油的船舶还运输包括挥发性苯系物在内的其他化工品, 从而带来污染。本文旨在探索建立一种快速、经济、简便、灵敏度较高的植物油脂中挥发性苯系物测定方法, 使之应用于检验检疫部门, 严守国门。微量挥发性苯系物测定方法包括有机溶剂萃取富集气相色谱法^[2-4]、静态顶空气相色谱法^[3, 5]、固相微萃取气相色谱法^[6]、顶空-液相微萃取气相色谱法^[7-8]、顶空-液相微萃取气相色谱法^[9], 也有GC-MS测定方法的报道^[9-13], 包括顶空-固相微萃取气相色谱质谱法^[14-15], 但以上测定方法中的基质大都局限于水、空气、土壤等, 而针对植物油中的挥发性苯系物的检测却未见报道。有机溶剂萃取富集灵敏度高, 但不适用植物油样品; 顶空气相色谱法干扰小, 对仪器污染少, 但灵敏度低。本文针对植物油基质无法萃取富集、挥发物少等特点建立了同时测定植物油中6种挥发性苯系物的静态顶空-气相色谱质谱法, 操作简便, 能有效消除基质对仪器污染, 减少干扰, 选择离子监测, 能有效消除干扰, 提高灵敏度, 简便快速地检测植物油中的挥发性苯系物。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

苯(CAS.No.[71-43-2])、乙苯(CAS No.100-41-4)、邻二甲苯(CAS.No.[95-47-6])、间二甲苯(CAS.No.[108-

收稿日期: 2011-04-06

作者简介: 孙卫华(1971-), 男, 本科, 研究方向: 食品安全分析。

38-3)、对二甲苯(CAS.No.[106-42-3]) 中国医药集团上海化学试剂公司-沃凯,标准品,纯度 $\geq 99.5\%$; 甲苯 色谱纯,纯度 $\geq 99.9\%$,Fisher; 精炼大豆色拉油(无苯) 益海粮油,溶剂残留 $\leq 5\text{mg/kg}$; 植物油样品 进口毛豆油、进口毛菜籽油,泰州出入境检验检疫局港口办卸货前取样; 标准储备液 分别准确称取6种挥发性苯系物0.05g加入50.00g无苯精炼大豆色拉油中,涡漩混合器30s混匀,配制成浓度为 $1000\mu\text{g/g}$ 混合标准储备液,临用时用无苯精炼大豆色拉油稀释为 $20\mu\text{g/g}$ 的标准工作混合液。

7890A/5975C气相色谱-质谱联用仪 配有电子轰击离子源(EI源),美国Agilent公司; Haake V26恒温水浴 美国Thermo公司; 250 μL 手动气密进样针 瑞士Hamilton; 20mL顶空瓶 配灰色丁基橡胶塞和银色铝盖封盖器,Agilent。

1.2 分析条件

1.2.1 色谱条件 HP-INNOWAX (60m $\times$ 0.32mm, 0.25 μm) 毛细管色谱柱; 柱温箱程序升温: 50 $^{\circ}\text{C}$ 保持4min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至80 $^{\circ}\text{C}$,保持3min,20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至150 $^{\circ}\text{C}$,保持1min; 进样口温度: 180 $^{\circ}\text{C}$; 载气及流速: 高纯氦气,纯度 $\geq 99.999\%$,1mL/min; 进样方式: 分流进样,分流比10:1,传输线温度: 230 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2 质谱条件 电离方式: 电子轰击(ED); 电离能量: 70eV; 四级杆温度: 150 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 检测方式: 选择离子监测模式(SIM); 溶剂延迟: 5min; 监测离子及丰度比见表1。

表1 6种挥发性苯系物保留时间、监测离子及丰度比

Table 1 Retention time, monitoring ion and abundance ratio of 6 kinds of volatile benzene

化合物	保留时间(t_R , min)	监测离子(m/z)			
		1*	2	3	丰度比
苯	7.306	78	51	63	100:18:4
甲苯	9.936	91	92	65	100:60:13
乙苯	13.123	91	106	77	100:32:8
对二甲苯	13.429	91	106	77	100:51:18
间二甲苯	13.694	91	106	77	100:50:13
邻二甲苯	15.611	91	106	77	100:48:13

注: *定量离子。

1.3 实验方法

准确称取5.00g植物油试样于20mL顶空瓶中,盖上灰色丁基橡胶塞(安捷伦)和银色铝盖,用封盖器封紧。将称有样品的顶空瓶置于温度为(80 $\pm$ 1) $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中,恒温加热30min,用手动气密进样针抽取100 μL 顶部气体进样,按1.2仪器条件测定。

2 结果与讨论

2.1 加热平衡温度

根据6种挥发性苯系物沸点、易挥发等特点,综合考虑植物油中挥发物,选择在50、60、70、80、90、100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行实验,平衡时间30min,根据不同温度条件下各组分的回收率绘制温度-回收率曲线,由于二甲苯的三种异构体的挥发特性基本相同,不同温度条件下的回收率变化趋势也大致相同,因此以间二甲苯为代表进行分析讨论。从图1可以看出,当

温度在70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,苯、甲苯达到平衡,乙苯和二甲苯不能达到平衡,当温度达到80 $^{\circ}\text{C}$ 以上时各组分的检出量并未明显提高,但由于温度升高,植物油中挥发物也增多,故选择80 $^{\circ}\text{C}$ 作为平衡温度。

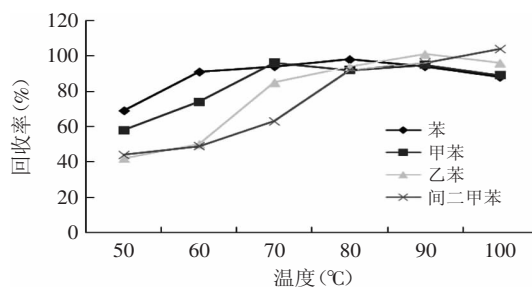


图1 4种苯系物温度-回收率曲线

Fig.1 Temperature and recovery rate curve of four kinds benzenes

2.2 加热平衡时间

平衡温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 时,选择15、20、25、30、35min进行实验,结果表明苯和甲苯在20min达到平衡,乙苯在25min时达到平衡,二甲苯在30min时达到平衡(如图2),因此选择30min为平衡时间。

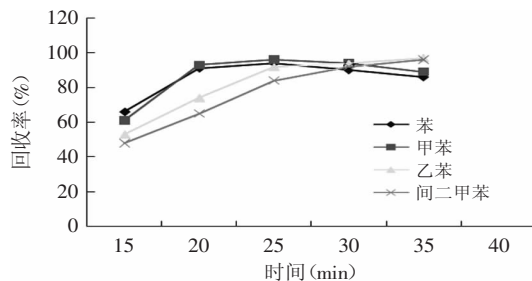


图2 4种苯系物时间-回收率曲线

Fig.2 Time and recovery rate curve of four kinds benzenes

2.3 色谱柱选择

研究了HP-5ms (30m $\times$ 0.25mm, 0.25 μm)和HP-INNOWAX (60m $\times$ 0.32mm, 0.25 μm)两种不同色谱柱对六种目标化合物的检测效果(图3)。由于HP-INNOWAX柱为极性柱能有效分离二甲苯不同异构体,而HP-5ms柱为非极性柱对分子量相同且沸点相近的二甲苯异构体不能有效分离。结果表明(图3)HP-5ms (30m $\times$ 0.25mm, 0.25 μm)柱能够分离除对二甲苯和间二甲苯外的其他所有目标化合物,基线稳定,噪声低,但对基质中部分挥发性杂质不能和苯、甲苯完全分离,干扰测定;HP-INNOWAX (60m $\times$ 0.32mm, 0.25 μm)柱能完全分离所有目标化合物,基线稳定,噪声低,基质中挥发物对目标物的测定无干扰。

2.4 线性范围、检出限

分别准确称取0.0250、0.0500、0.1250、0.2500、0.5000g的标准工作混合液(20 $\mu\text{g/g}$)用无苯精炼大豆色拉油稀释至5g,涡漩混合器30s混匀,分别配制成浓度为0.100、0.200、0.500、1.000、2.000、5.00 $\mu\text{g/g}$ 的标准系列,按1.3方法进行测定,每个浓度测定3次,以待测组分峰面积对质量浓度进行线性回归。从表2数据可以看出6种挥发性苯系物线性关系良好,线性相

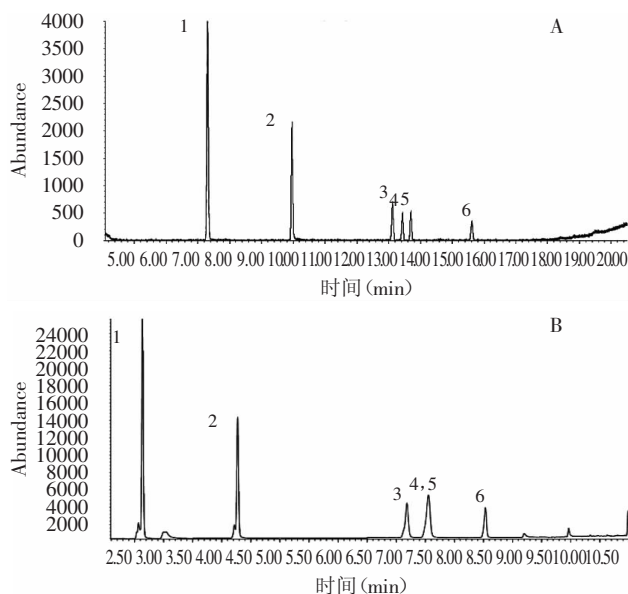


图3 两种不同色谱柱对6种挥发性苯系物分离总离子流图
Fig.3 Total ion chromatogram of two different chromatographic column isolated from 6 kinds of volatile benzene series compounds
注: A. HP-INNOWAX柱; B. HP-5ms柱;

1. 苯; 2. 甲苯; 3. 乙苯; 4. 对二甲苯; 5. 间二甲苯; 6. 邻二甲苯。
关系数 r^2 为0.9910~0.9996。根据3倍信噪比计算6种目标化合物方法检出限, 方法检出限: 苯为0.006 $\mu\text{g/g}$ 、甲苯为0.012 $\mu\text{g/g}$ 、乙苯0.015 $\mu\text{g/g}$ 、对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯0.03 $\mu\text{g/g}$ (结果详见表2)。

2.5 回收率及精密度

无苯精炼大豆色拉油中添加六种目标化合物, 添加3个浓度水平, 分别为0.1、0.2、0.5 $\mu\text{g/g}$, 按1.3方法测定, 实验结果详见表2, 结果表明方法回收率为79.46%~103.38%, $\text{RSD}=2.34\%\sim 8.76\%$ ($n=6$)。

2.6 样品检测

分别采用本法检测12个含甲苯、乙苯、对二甲

表2 6种挥发性苯系物线性关系*、平均回收率 $R(\%)$ 、精密度(RSD , $n=6$)和检出限(LOD)

Table 2 6 kinds of volatile benzene series linear relationship, the average recovery rate $R(\%)$, precision (RSD , $n=6$) and LOD

化合物	线性相关系数 r^2	加标浓度0.1 $\mu\text{g/g}$		加标浓度0.2 $\mu\text{g/g}$		加标浓度0.5 $\mu\text{g/g}$		检出限($\mu\text{g/g}$)
		$R(\%)$	$\text{RSD}(\%)$	$R(\%)$	$\text{RSD}(\%)$	$R(\%)$	$\text{RSD}(\%)$	
苯	0.9987	88.43	6.77	93.28	4.56	98.78	4.11	0.006
甲苯	0.9996	92.10	5.23	95.45	5.26	89.68	2.82	0.012
乙苯	0.9962	101.04	7.63	89.76	6.98	93.28	2.34	0.015
对二甲苯	0.9943	79.46	5.95	84.33	8.04	93.42	3.06	0.03
间二甲苯	0.9991	92.01	8.41	95.88	3.34	97.87	5.35	0.03
邻二甲苯	0.9910	103.38	8.76	98.74	4.06	93.23	6.28	0.03

注: *线性范围: 0.1~5.0 $\mu\text{g/g}$ 。

表3 植物油样品中6种挥发性苯系物检测结果

Table 3 Detection results of 6 volatile benzenes in vegetable oil sample

化合物	毛菜籽油测定结果($\mu\text{g/g}$)						毛豆油测定结果($\mu\text{g/g}$)					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
甲苯	0.27	0.06	0.04	0.09	0.09	0.18	0.06	0.15	0.12	0.10	0.05	0.09
乙苯	0.12	0.10	--	0.15	0.12	0.15	0.12	0.10	--	--	--	0.14
对二甲苯	0.19	0.13	0.10	0.20	0.17	0.22	0.21	0.18	0.12	0.16	0.16	0.24
间二甲苯	0.26	0.19	0.18	0.30	0.28	0.34	0.35	0.26	0.19	0.22	0.25	0.37
邻二甲苯	0.10	--	--	0.12	--	0.13	0.15	--	--	0.10	--	0.10

(下转第383页)

苯、邻二甲苯、间二甲苯、毛菜籽油和毛豆油(各6个)阳性样品(查航运记录, 该轮在装载植物油前有装载芳烃记录), 检测结果见表3, $\text{RSD}=1.17\%\sim 11.23\%$ ($n=3$)。

3 结论

本文建立的植物油中6种挥发性苯系物的静态顶空气相色谱-质谱测定方法采用顶空方法, 省去繁琐的样品前处理过程, 大大降低了样品基质干扰, 采用HP-INNOWAX极性柱能对二甲苯的三种异构体有效分离, 采用MS检测器, 提高了检测灵敏度, 方法精确度和稳定性良好, 测定结果准确可靠, 能满足植物油中的6种挥发性苯系物的准确测定。

参考文献

- [1] Manahan S E. Fundamentals of Environmental Chemistry[M]. 5th Edition Chelsea MI: Lewis Publishers, 1993: 373-378.
- [2] 夏雪艳, 朱冬红, 张洪林. 液-液萃取毛细管柱气相色谱法测定水体中苯系物[J]. 西南给排水, 2008, 30(5): 47-48.
- [3] 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所. GB/T 5750-0818.2-2006生活饮用水检验方法有机物指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [4] 熊双喜, 钟爱国. 土壤中苯的超声波提取及其快速检测[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2002, 24(4): 52-53.
- [5] 李平, 张涌飞. 浅谈气相色谱法测定污水中苯系物[J]. 科学之友, 2010(5): 24-25.
- [6] 张娟, 王永花, 孙成. 固相微萃取-气相色谱法测定空气样品中的苯系物[J]. 分析科学学报, 2010, 26(8): 379-382.
- [7] Tales Krämer Alkalde, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Claudia Alcaraz Zini, et al. Quantitative analysis of benzene, toluene, and xylenes in urine by means of headspace solid-phase microextraction[J]. Journal of Chromatography A, Issues 1-2, 2004, 1027: 37-40.
- [8] 魏恩棋, 李利荣, 王艳丽, 等. 顶空-固相微萃取-气相色谱法测定水体中痕量苯系物[J]. 城市环境与城市生态, 2010, 23(3): 41-43.

动着膜科学技术向纵深发展,新型材料的研究已成为最新发展动力;优化成膜工艺过程、改善成膜工艺条件有利于提高膜的分离性能和使用寿命,降低膜的成本。膜分离技术在大豆加工和副产品综合利用中具有广泛的前景和极大的潜力,大豆蛋白及其功能肽的制备以及大豆中各种功能性活性物质的分离、纯化、制备等高附加值产品的生产必须利用超滤、纳滤等膜分离高新技术。但浓度因素、浓差极化因素和料液中的其他微小颗粒的影响是不可忽视的,要彻底解决这些问题,除了采用机械动态过滤形式,还要通过对物料预处理、膜的改性、膜的清洗和再生、附加电场及改善流体力学条件等措施来解决浓差极化和膜污染问题,才能使膜技术在大豆加工中的升级换代发挥更大作用。

参考文献

- [1] 陈少州,陈芳.行膜分离技术与食品加工[M].北京:化学工业出版社,2005(2):1-11,64-77.
- [2] 陈全胜,杨晋.膜分离技术及其在农产品加工中的应用[J].安徽农业科学,2003,31(6):1028-1030.
- [3] 冷桂华,胡晖,李小华.现代膜分离技术及其在粮油工业中的应用[J].宜春学院学报:自然科学版,2006,28(4):110-112.
- [4] 郭宏,王熊.膜分离技术在我国食品工业中的应用[J].膜科学与技术,2003,23(4):197-208.
- [5] 徐朝辉,王华周,蓝剑强,等.膜分离技术在大豆精深加工中的应用[J].中国油脂,2007,32(2):82-85.
- [6] 朱秀清,江连洲,富校轶.国内外大豆加工利用的研究进展(二)[J].食品科技,2002(1):6-7.
- [7] Coutinho C D M,Chiu M C,Basso R C,et al. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils:A review[J]. Food Research International,2009,42:536-550.
- [8] Ribeiro A P B,Mouraa J M D,Goncalves L A G,et al. Solvent recovery from soybean oil/hexane miscella by polymeric membranes[J]. Journal of Membrane Science,2006,282:328-336.
- [9] Tres M V,Mohr S,Corazza M L,et al. Separation of n-butane from soybean oil mixtures using membrane processes[J]. Journal of Membrane Science,2009,333:141-146.
- [10] Ribeiro A P B,Bai N,Goncalves L A G,et al. The optimisation of soybean oil degumming on a pilot plant scale using a ceramic membrane[J]. Journal of Food Engineering,2008,87:514-521.
- [11] 汪勇,赵谋明,肖陈贵,等.无机陶瓷膜微滤制备食品级大豆浓缩磷脂的研究[J].中国粮油学报,2007,22(3):50-54.
- [12] 殷涌光,刘静波.大豆食品工艺学[M].北京:化学工业出版社,2005:142-146.
- [13] 朱明.食品工业分离技术[M].北京:化学工业出版社,2005:148-152.
- [14] 刘大川.对高新技术在油脂与植物蛋白工业中应用的评述[J].粮食与饲料工业,2003(12):11-13.
- [15] 陈山,杨晓泉,郭祀远,等.大豆肽超滤分离纯化过程的研究[J].食品与发酵工业,2002,29(1):49-52.
- [16] 程天德,冯小军,戴必胜.大豆低聚肽的膜分离研究[J].现代食品科技,2010,26(3):264-266.
- [17] 徐朝辉,万端极,崔朝亮,等.膜技术在处理大豆乳清废水中的应用[J].中国油脂,2007,32(1):68-70.
- [18] 李耕,吴大宇,戴智河.膜技术在浓缩天然大豆低聚糖中的应用[J].膜科学与技术,2002,22(1):29-31.
- [19] Chai X J,Mi Y L,Yue P L,et al. Bean curd wastewater treatment by membrane separation[J]. Separation and Purification Technology,1999,15:175-180.
- [20] 苏浩,余以刚,杨海燕,等.膜分离技术在水溶性大豆多糖提取中的应用[J].食品工业科技,2009,30(8):216-220.
- [21] 迟军,陈颖,吕斯濠.大豆蛋白废水超滤中化学清洗技术研究[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2005,21(4):444-448.
- [22] 江连洲,黄莉,朱秀清,等.大豆肽超滤分离过程膜清洗的研究[J].中国油脂,2004,29(8):45-46.

(上接第339页)

- [9] 吴宇峰,崔永胜,李利荣,等.正己烷萃取-顶空气相色谱法测定乳胶漆中苯系物含量[J].理化检验-化学分册,2008,44(6):339-341.
- [10] 何桂英.吹扫捕集与气相色谱-质谱联用测定水体中的芳烃化合物[J].光谱实验室,2005,22(3):502-505.
- [11] 张伟亚,李英,刘丽,等.顶空气质联用法测定涂料中12种卤代烃和苯系物[J].分析化学研究简报,2003,31(2):212-216.
- [12] 张占恩,罗三姗,张丽君,等.顶空液相微萃取-GC/MS法测定土壤中的苯系物[J].现代科学仪器,2010(3):64-67.
- [13] 鲁炳闻,韩春媚,周友亚,等.土壤中苯系物的顶空气相色谱-质谱联用测定方法研究[J].农业环境科学学报,2010,29(4):812-816.

- [14] 刘英莉,高红霞,阎红,等.造纸厂废水灌溉农田土壤中有有机污染物的GC/MS分析[J].现代预防医学,2008,35(17):3276-3277.
- [15] Stefania Vichi,Lorena Pizzale,Lanfranco S,et al. Simultaneous determination of volatile and semi-volatile aromatic hydrocarbons in virgin olive oil by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A,Issues 1-2,2005,1090:146-154.

欢迎光临我们的网站 www.spgykj.com