

普通食用油检验关键点分析

余晓琴,何绍志,钟慈平,陈小泉

(四川省食品药品检验检测院,成都610097)

摘要:以实际案例和文献资料收集为基础,主要围绕食用油检测从采样到结果判定一系列过程中可能涉及的操作风险点进行分析,并对部分典型检验指标(苯并(a)芘、塑化剂、抗氧化剂、残留溶剂、过氧化值、酸价、辣椒素、黄曲霉毒素 B_1)进行分析,介绍了分析过程中实验室环境、接触器具、试剂、样本本底、特殊基质干扰、指标稳定性等对实验结果有关键影响的因素,并针对具体问题提出解决措施,旨在为食用油检验风险防控提供技术支撑。

关键词:食用油;检验;关键点;影响因素;风险防控

中图分类号:TS225;TS227

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2020)10-0127-05

Analysis of key points in inspection of common edible oil

YU Xiaojin, HE Shaozhi, ZHONG Ciping, CHEN Xiaoquan

(Sichuan Provincial Food and Drug Inspection Institute, Chengdu 610097, China)

Abstract: Based on the actual cases from routine work and data collection, the possible operational risk points involved in a series of processes from sampling to result determination of edible oil detection, and some typical test indicators (benzo(a)pyrene, plasticizer, antioxidant, residual solvent, peroxide value, acid value, capsaicin, aflatoxin B_1) were analyzed. The key factors affecting the experimental results due to the laboratory environment, contact apparatus, reagents, sample background, special matrix interference, index stability, etc. were introduced. Solutions were proposed for the specific problems, aiming at providing technical support for risk prevention and control of edible oil inspection.

Key words: edible oil; inspection; key point; influencing factor; risk prevention and control

食用油作为人们生活中的必需品,也是日常监管中的重点食品。偶尔会见食用油不合格信息,但笔者在食用油检测实际工作和查阅文献资料中,发现食用油检测环节有一些关键操作点,若考虑不周,可能会造成程序不规范或结果不准确,给检验带来一定的风险。本文主要依据工作实际及文献查阅等积累的案例,研究可能会影响检验结果的一些重要风险点,旨在为食用油生产企业产品的质量控制和检验机构的风险防控提供技术支撑。

归纳这几年监管部门发布的抽检计划,食用油抽检项目涉及酸价、过氧化值、黄曲霉毒素 B_1 、苯并

(a)芘、重金属(铅)、抗氧化剂(TBHQ)、溶剂残留量等,抽检品种涉及大豆油、菜籽油、花生油、芝麻油、胡麻油、橄榄油、核桃油、调和油等。从2016年至今,由各地监管部门发布的抽检情况分析来看,食用油总体不合格率基本在2%~3%之间,食用油常见不合格指标为酸价、过氧化值、黄曲霉毒素 B_1 、苯并(a)芘、溶剂残留,偶见铅、抗氧化剂(TBHQ)等不合格情况。

1 食用油样品特性分析

食用油是各种不同熔点的脂肪酸甘油三酯的混合物,一些熔点较高的甘油三酯会随着温度的降低而产生晶体,使得原来澄清透明的液体油出现发朦、结晶甚至冻结。同时,食用油通常含有一些微量的高熔点成分,如蜡质、谷维素、植物甾醇、单甘酯等,这些成分在较低温度下会缓慢结晶析出,使油脂出现发朦。

食用油的冻结与品种、储存温度、时间、精炼程

收稿日期:2020-02-24;修回日期:2020-03-06

作者简介:余晓琴(1979),女,高级工程师,博士,研究方向为食品安全分析检测与标准研究(E-mail)113343838@qq.com。

通信作者:陈小泉,工程师(E-mail)1294018656@qq.com。

度等因素有关^[1-2]。不同油品的发朦、冻结现象会有所不同。一般含高熔点饱和脂肪酸酯较多的品种,会较容易凝固,如:花生油,一般在5℃左右时就可能开始凝固,所以常见花生油在冬季出现发朦、絮凝状沉淀物甚至结冻;玉米油、葵花籽油等含有较多蜡质,若精炼工艺中脱蜡不彻底,随着储存期的延长会出现浑浊现象,蜡晶体逐渐形成,并沉淀于容器底部,尤其低温下更容易出现发朦现象;芝麻油中含有一定量的蜡质和高熔点的脂肪酸酯,当温度足够低时,蜡质和高熔点的脂肪酸酯会析出,油品出现发朦的现象。

另外,食用油品种众多,同种原料可能因为生产和精炼工艺不同引起所含成分差异较大。食用油中含有丰富的脂类伴随物或其分解产物,如维生素、胡萝卜素、叶绿素等,这些因素的存在都可能对食用油中指标的测定产生一些特定的干扰。

2 检验过程影响分析

2.1 样品特性影响分析^[3-5]

由食用油样品特性分析可知,在冬季或气温稍低的区域,样品可能会因为冻结而出现包装间不均匀或包装内不均匀的现象,这可能会影响抽样和检验样品的均匀性问题,因此要特别注意。

GB/T 5524—2008《动植物油脂 扦样》中也特别强调,扦样和制备样品的特性要尽可能地接近所代表油脂的特性。扦样前应保证整个样品是均相的,且尽可能为液相。如果不同部位的相态组成有差异,可通过加热使油脂均匀。均相油脂扦样时,如果不是独立的桶、瓶等包装,而是散装的油桶、油罐等,需考虑从底部、顶部、中部抽取样品并混合成抽取样品。SMQ 食品检测(深圳市计量质量检测研究院微信公众号)刊载的一篇名为“一桶油的纠纷”文章,阐述了一起检验事件:春季阶段,一大桶棕榈油呈现了分层状态,上层为液态,下层为固态,采样人员在采样时,操作不规范,未摇匀或未加热均相化,而导致采样分装的样品为上层液体,致使棕榈酸含量测试结果不准确。

样品检验中,尤其低温季节或区域,也要特别注意样品的均匀性。笔者单位曾在初春接受一批次食用油中铅的复检时,出现结果重现性很差,参照 GB/T 5524—2008 推荐的温度条件加热并辅以超声处理后,结果重现性较好,满足方法允许的精密密度要求。

2.2 部分典型检验指标分析

2.2.1 苯并(a)芘

油料高温长时间蒸炒可获得愉悦的脂香味,提高出油率,同时,若温度控制不当或局部过热,会促

进料坯中碳水化合物、蛋白质、脂类等成分的热解和聚合,产生大量多环芳烃类化合物,特别是破碎产生的小颗粒碎料沉积在炒炉底部,更容易受热过度烧焦炭化产生多环芳烃^[6]。其中苯并(a)芘就是具有代表性的一种,也是食用油中常见的检测指标。苯并(a)芘检测方法一般采用 GB 5009.27—2016,样品采用正己烷提取。万建春等^[7]实验中发现,溶剂提取时,如使用聚丙烯材质的离心管,试剂空白有较高的响应值,会对结果的准确性计算和判定带来影响,经分析该本底干扰物可能来自实验器具。据查,聚丙烯加工生产时通常会加入抗氧化剂丁纳维 P(2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑),丁纳维 P 具有刚性共平面的大共轭结构,能吸收与其本身特征频率相同的光线而发射荧光,在荧光检测器上产生响应,而且丁纳维 P 和苯并(a)芘极性相当,在反相色谱分析中两者保留时间也无较大差异,极易对苯并(a)芘分析产生干扰。采用玻璃器具代替聚丙烯离心管后,试剂本底非常干净,干扰现象未再出现。实验中为规避该类问题,在开展苯并(a)芘项目检测时,尽量不使用塑料离心管,若使用,可对多个离心管进行空白实验考察,确证无干扰后方可批量实验,并且全过程控制中要对空白进行随机实验。

2.2.2 塑化剂^[8-10]

自从台湾塑化剂事件后,邻苯二甲酸酯类化合物成为食用油中高度关注的化合物。一般采用的检测方法是 GB 5009.271—2016,方法中特别强调避免接触塑料制品。因此,在测定塑化剂时所有接触器具要经高温烘干排除器具干扰。但在实际实验中,发现正己烷中含有邻苯二甲酸酯类化合物,主要为 DEHP、DMP、DEP 等,并且多个生产来源的正己烷中都含有。为减少试剂本底对测定结果产生的影响,笔者实验室一般会进行试剂空白筛选,尽量选择本底较低的,并且将该试剂作为塑化剂指标测定专用,通过样品测定扣除空白出具实验结果。

2.2.3 抗氧化剂

氧化是导致油脂劣变的重要因素之一,氧化会引起油脂色泽和气滋味的变化,食用油的质量和营养价值也会降低。因此,为了防止油脂氧化变质,延长产品的货架期,油脂中会添加适宜的抗氧化剂。丁基羟基茴香醚(BHA)、二丁基羟基甲苯(BHT)和特丁基对苯二酚(TBHQ)等是目前食品安全国家标准中规定的允许在食用油中使用的抗氧化剂。笔者综合文献报道、同行交流和实际实验中发现,食用油中的抗氧化剂检测可能会因为色谱干扰而产生误判,

尤其是在一些特有原料和工艺产品中影响会更大。

一般食品中抗氧化剂的测定采用 GB 5009.32—2016,测试方法有高效液相色谱法、高效液相色谱-质谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱法、比色法等。但在实际批量测定中发现,色谱方法会因为有些样品基质影响而存在干扰。

吴丽华^[11]在凝胶色谱-气相色谱法检测食用植物油中抗氧化剂 BHA、BHT 和 TBHQ 实验中发现,采用 HP-5 色谱柱进行色谱分离时,大部分三、四级菜籽油在 TBHQ 对照品色谱峰保留时间较近处都会出现一个较明显的峰(对照品保留时间 4.65 min、干扰峰 4.75 min)。通过对市场上 100 多份食用植物油中的抗氧化剂进行检测发现,只有在三、四级菜籽油样品中,并且三、四级菜籽油中 99% 的样品都含有这个与 TBHQ 出峰时间接近的可疑物质,并且该干扰峰响应较明显,通过调整程序升温等方式,也未改善分离,此时就可能会出现三、四级菜籽油中 TBHQ 的误判情况。对该物质进行了质谱定性分析,得到该物质分子式是 $C_{18}H_{20}O_5$,化学名称是 2H-(- 苯并呋喃-3,4-二醇)-2-(3,4-二甲氧基苯)-3,4-二氢-6-甲基-(2 α ,3 α ,4 α),初步认为该物质是菜籽油基质中的成分,可能是一种色素类物质,具有较强的抗氧化性。但选择 DB-35 色谱柱进行实验时,TBHQ 色谱峰和干扰峰分离度较好,一般不会产生误判。

笔者在信息查询和开展实际检测中也发现,液相色谱检测三、四级菜籽油中抗氧化物质也会存在 TBHQ 的干扰峰,并且 DAD 光谱图看不出明显差异,估计干扰物为气相色谱中同一物质,还需继续确证分析。在色谱分离较好情况下,保留时间 5.8 min 为 TBHQ,6.5 min 为干扰色谱峰。

另外,笔者采用液相色谱开展批量橄榄油中抗氧化剂检测时也发现,在色谱分离不好时,多批样品在对照品 TBHQ 色谱峰保留时间较近处出现干扰峰,DAD 光谱图也很接近,但查阅样品配料信息,都未标识使用 TBHQ 添加剂信息,疑似干扰物质。改变液相色谱流动相梯度比例后,能有效将干扰峰和目标峰进行分离,排除了干扰影响。

综上,也可采用其他标准方法或文献方法,若上述方法中提取溶剂及净化和 GB 5009.32—2016 有所差异,可换一种分析系统进行补充确证,也可在样品中加入对照品溶液看是否有分离的趋势,也可采取色谱质谱联用法进行进一步确证。

分析三、四级菜籽油及其他品种的食用油存在 TBHQ 的干扰情况,可能与食用油的品种、精炼工艺

有密切的相关性,三、四级菜籽油的精炼程度较低,存在的杂质可能都存在一定程度的干扰。

另外,GB 5009.32—2016 中标准溶液配制(3.4.1)要求混合储备液于 0~4℃ 避光保存,但未规定储备液的保存期限。笔者在实验中发现,TBHQ 溶液较为不稳定,在实际实验中需系统考察该标准溶液的稳定性,以确保实验结果的准确。

2.2.4 残留溶剂^[12-14]

食用植物油溶剂残留是指浸出法工艺制取的植物原油精炼后成品油中溶剂脱除不彻底所残存的微量生产性溶剂。因此,残留溶剂也常是食用油的检测指标。一般采用 GB 5009.262—2016 检测,采用顶空进样,毛细管气相色谱分离,氢火焰离子化检测器(FID)检测,以六号溶剂标准溶液为标准品,内标法定量。笔者在实际实验中发现,色谱柱的分离效果以及顶空进样的气密性对结果尤其重要。梁晓涵等^[12]探讨国标方法测定食用油中溶剂残留量的影响因素研究中,建议采用异辛烷代替正庚烷更为科学合理,原因是参考文献资料,发现六号溶剂除能检出 2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环戊烷等含量相对较高的组分,本身也能检出微量正庚烷、正戊烷等组分,还建议六号溶剂标准溶液最好现买现用、超低温存放、不宜放置过久。同时还发现不同品种、不同生产工艺下的食用油在国标方法的参考色谱条件下,可能会有极少组分与六号溶剂的分离度稍差,会将样品中这些低沸点组分的色谱峰包裹在六号溶剂峰中,进而影响测定结果,在这种情况下,可在样品中加入适量六号溶剂,判别其峰型是否叠加,提高定性准确度,排除干扰峰。同时也可借鉴质谱辅助定性。另外,也有研究指出,基油(尽量选择品种、工艺与测试样品一致的)及色谱柱选择、顶空条件优化等都会影响测定结果。

2.2.5 过氧化值和酸价

测定食用油过氧化值及酸价可判定食用油氧化变质的程度,这两个指标都与样品的储藏方式有密切的关系。在实际检测中,建议在样品开封时优先检测过氧化值和酸价,避免二次分样或过多地接触空气对结果产生影响。整包装样品在运输和储藏过程中,要注意做好有效的避光和阴凉储存。

当被检样品中酸性物质总量较低时,指示剂滴定法消耗的标准溶液体积与酸性物质总量不呈线性关系,因此称样量的多少会显著影响酸价检测的准确性,低酸价的样品称样量不足时,酸价测定值会明显偏高。GB 5009.229—2016 中试样称样表明了估计的酸价和试样的称样量以及称量的精确度要

求,并明确若检测后发现样品的实际称样量与该样品酸价所对应的应有称样量不符时,应调整称样量后重新检测。

GB 5009.229—2016 中 5.3 试样测定指出对于色泽深的油脂样品,可用百里香酚酞指示剂或碱性蓝 6B 指示剂替代酚酞指示剂,并特别强调米糠油(稻米油)的冷溶剂指示剂法测定酸价只能用碱性蓝 6B 指示剂,当然也可用自动电位滴定法,主要是消除米糠油中谷维素的干扰。对于其他色泽较深的油脂,如辣椒油,也可用自动电位滴定法消除本身色泽对滴定终点的干扰。

2.2.6 辣椒素

一些研究指出,辣椒素类物质可作为餐厨回收油的外来标志物^[15-16]。原国家食品药品监督管理局也发布了食品补充检验方法(BJS 2018001《食用油脂中辣椒素的测定》),判定规则指出所测定的样品中辣椒素(合成辣椒素、天然辣椒素和二氢辣椒素)总含量大于等于 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时,提示该油脂样品存在异常,存在使用餐厨回收油脂的可能,但不能仅以此结果进行行政处罚。笔者在食用油辣椒素检测中发现,辣椒素在检测系统中很容易受到污染,主要因日常实验室常有含有辣椒的产品检测,因此每次实验前需对实验室环境、接触器具、试剂、仪器等进行全空白验证。另外,参照 BJS 2018001 当辣椒素含量大于等于 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时可判为疑似,但赵琴^[16]、国振^[17]、毛丽莎^[18]等在相关研究中都指出,花生油中含有低含量本底的辣椒素,对结果进行综合判定时需排除原料因素,并且建议日常工作中可采用市面销售原料模拟榨油工艺,对相关品种食用油中辣椒素的本底进行系统摸底监测,如大豆油、芝麻油等。

2.2.7 黄曲霉毒素 B₁

由于真菌毒素污染的不均匀性,GB 5009.22—2016《食品安全国家标准 食品中黄曲霉毒素 B 族和 G 族的测定》样品制备中充分考虑了样品的均匀性要求,指出液体样品(植物油、酱油、醋)等采样量需大于 1 L,对于袋装、瓶装等包装样品需至少采集 3 个包装(同一批次或批号),将所有液体样品用匀浆机混匀后,取其中任意的 100 g(mL)样品进行检测。因此,检验中要特别注意多包装样品充分混匀后开展检测,也要充分考虑好复检备份样品涉及该项目的备份数量。

2.3 标准适用问题

GB 2716—2018 将原食用植物油卫生标准和油脂煎炸过程中的卫生标准整合为一个标准。针对餐

饮单位使用过的或转移盛装至某容器中的油品,样品采集时一定要核实信息和样品类型,避免盛装容器标签信息给标称的企业带来一定的影响。另外,要注意采样方式和采样容器,尤其检验项目和结果判定应严格按国家标准开展。

2.4 结果判定

食用油检验指标的结果判定影响因素较多,一般产品除执行食用油通用食品安全国家标准(GB 2716)外,还有不少产品明示执行各自对应品种的推荐性标准,如 GB/T 8233(芝麻油)、GB/T 8235(亚麻籽油)等,这类标准中针对不同级别指标限量设置上有所差异。因此,在对食用油检测结果进行判定时,需要充分了解食用油工艺(浸出或压榨,涉及残留溶剂判定),还需要了解等级信息等。另外,还要注意产品生产日期,这决定使用判定标准的版本号等问题。

3 风险防控建议

笔者以实际案例和文献资料收集为基础,围绕食用油检测从采样到结果判定一系列过程中可能涉及的操作风险点,着重介绍了几个典型检测指标分析中由于实验室环境、接触器具、试剂、样本本底、特殊基质干扰、指标稳定性等问题对实验结果的关键影响,可一定程度上避免花费大量精力去排查类似问题,也可提高检验机构和企业自检的质量控制和检验风险防控能力。我国目前还未制定针对某具体食品品种的检验如何避免关键性影响因素的质量保证措施的技术规范。针对食用油的检验提出以下防控建议:

(1)日常要加强实验室案例收集和强化检验关键点的识别,可加强同行交流和资料收集,并深入追踪本质原因和找出切实可行的解决方法。同时,需要针对具体品种检验制定作业指导书,加强培训使从采样到结果判定的各环节人员掌握关键点,从而提升预警和检验风险防控能力。

(2)结合食用油产品本身的特点,从采样、运输、储存等充分考虑样品的代表性和均匀性,与阴凉、避光保存等注意点,保证检测指标如过氧化值和酸价的稳定性。

(3)针对特殊基质中,如三、四级菜籽油中 TBHQ 的干扰情况,可借助其他手段,如更换色谱柱或调整色谱分离系统,或采用其他标准或文献方法进行补充验证。另外,也可采用质谱方法进一步辅助确证。

(4)检测项目由于实验室环境、器具、试剂等存在系统空白污染的情况,检测中需对实验室进行全

空白监控,并采取科学合理的控制措施减少污染,以保证最终得到准确可靠的分析结果。

4 结束语

食品检验是一项缜密的分析工作,食用油因原料、工艺、产品等自身特点和差异性等原因,也因检验指标本身如器具、环境本底等因素影响,在一定程度上给该品种食用油的检验带来一定的风险。科学识别食用油检验过程中潜在的风险来源并采取控制措施,对保证最终结果准确有特别重要的意义。另外,可开展相关的摸底研究,如针对不同原料的食用油中辣椒素的本底监测,还可以针对食用油检测项目,如抗氧化剂 TBHQ 在特殊品种食用油中存在干扰,对检测方法标准开展修订等工作。

参考文献:

- [1] 杨帆,薛长勇. 常用食用油的营养特点和作用研究进展[J]. 中国食物与营养,2013(3):66-66.
- [2] 许志国. 浅析粮油质量检测技术要点[J]. 黑龙江科技信息,2016(18):105.
- [3] 王颖. 粮油检验及检验技术的重要性[J]. 食品安全导刊,2019(13):13.
- [4] 叶海霞,王凯连. 粮油检验工作中存在的问题及对策[J]. 现代食品,2019(1):104-106.
- [5] 苏振国. 浅析提高粮油检测准确度的方法[J]. 食品安全导刊,2018(30):126.
- [6] 刘国艳,张振芳,金青哲,等. 食用植物油中苯并(a)芘来源及形成机理的研究进展[J]. 中国油脂,2013,38(4):53-56.
- [7] 万建春,郭平,占春瑞. 食品中痕量危害物分析过程污染的来源和控制[J]. 化学分析计量,2012(6):91-93.
- [8] 白羽,杨丹,惠菊. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂的分析[J]. 粮食与食品工业,2019(1):1-4.
- [9] 黄海智,叶兴乾,盛华栋. 食品中邻苯二甲酸酯的前处理及检测技术研究进展[J]. 分析试验室,2019(1):119-124.
- [10] 邹燕娣,包李林,周青燕,等. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂来源和风险控制措施研究[J]. 中国油脂,2019,44(5):123-127.
- [11] 吴丽华. 凝胶色谱-气相色谱法检测食用植物油中抗氧化剂 BHA、BHT 和 TBHQ[J]. 粮食与食品工业,2015(3):89-92.
- [12] 梁晓涵,吴月仙,李南,等. 探讨国标法测定食用油中溶剂残留量的影响因素[J]. 食品安全导刊,2018(27):97-99.
- [13] 陶银,陈国艳. 顶空-气相色谱法测定食用植物油中溶剂残留的方法研究[J]. 粮食科技与经济,2019(10):85-88.
- [14] 周洲,张中,张榴萍,等. 植物油中溶剂残留量测定影响因素探讨[J]. 食品工业,2014(10):183-186.
- [15] 张昆嫻. 利用液相-质谱法检测食用油中辣椒素的分析与探讨[J]. 食品安全导刊,2018(20):65-66.
- [16] 赵琴,胡艺凡,许静,等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱快速检测食用油和地沟油中辣椒素和二氢辣椒素[J]. 分析科学学报,2014(6):777-782.
- [17] 国振,李秀琴,高方园,等. 液相色谱-同位素稀释质谱法检测食用油中辣椒碱类化合物[J]. 化学世界,2016(6):491-495.
- [18] 毛丽莎,刘红河,康莉,等. 基于辣椒碱鉴别“地沟油”的有效性评估[J]. 卫生研究,2014(4):614-619.

· 广告 ·

上海久星导热油股份有限公司

上海股权托管交易中心挂牌 简称:久星股份 代码:E100341



久星导热油 导热永长久

10 多项导热油创新成果助推行业发展

20 多年精细化管理铸就久星品牌

30 多年专业积累汇集《导热油应用手册》

1 0000 多个用户使用数据完整建档

15 0000 多吨导热油销往全国和世界各地



久星官方微信 久星官方网站

油脂行业推荐产品

L-QB300导热油 (高新成果项目、适用于开式系统)

L-QC320合成高温导热油 (最高允许使用温度达320℃)

久星股份创始于20世纪90年代,是集研发、生产、销售和服务于一体的导热油和导热油节能清洗修复剂的专业厂商,中国锅炉水处理协会理事单位。公司荣获高新技术企业、上海五星级诚信创建企业等荣誉称号,通过GB/T 19001-2016/ISO 9001-2015质量体系认证,公司生产产品各项理化指标全部符合GB 23971-2009要求。

地址:上海茂兴路86号22D 总机:021-58708588 热线:4008 810 018 13331833379 生产基地:上海老港工业园良乐路229号