

不同工艺制备植物油中金属元素迁移性的统计分析

彭英,冯含宇,刘洁,辛鹏,贾振福,苏小东,邱会东

(重庆科技学院 化学化工学院,重庆 401331)

摘要:为分析食用植物油原料及不同工艺制备的产品中金属元素迁移性规律,便于控制食用植物油品质,利用干法消解食用植物油原料及其产品,结合原子吸收光谱法测定植物油原料及其产品中7种微量金属元素。结果表明,有害金属铬元素在油中的迁移率最高,是影响食用植物油品质的关键控制元素。金属元素从原料中迁移到油中的迁移率均较低,主要残留于渣饼中。此外发现,整体上重金属元素含量与食用植物油的制备工艺之间的相关性不强。

关键词:植物油;渣饼;生产工艺;金属元素;迁移性

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)06-0072-04

Metallic elements migration property in vegetable oils produced by different processes

PENG Ying, FENG Hanyu, LIU Jie, XIN Peng, JIA Zhenfu,
SU Xiaodong, QIU Huidong

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

Abstract: In order to research the migration property of metallic elements in edible vegetable oil raw material and products produced by different processes, and control the quality of edible vegetable oil, the contents of seven metallic elements were determined using atomic absorption spectroscopy after dry digestion. The results showed that chromium was the key control element affecting the quality of edible vegetable oil because it had the highest migration rate in edible vegetable oils. Metallic elements mainly kept in meal and cake, and the migration rate from raw materials to oil was relatively low. In addition, the correlation between the metallic elements level and different preparation processes of edible vegetable oil was weak on the whole.

Key words: vegetable oil; meal and cake; preparation process; metallic element; migration property

食用植物油是从植物的果实、种子或胚芽中提取所得到的油脂,其赋予其他食材特有的营养及风味,成为家家户户的必备之物,而食用植物油的品质、质量安全及营养价值也成为民众关注的焦点^[1-2]。食用植物油中金属元素的含量是影响食用植物油品质、质量安全及营养价值的关键因素之一,如有益微量元素 Zn 含量较高时会干扰 Fe、Cu 和其

他微量元素的吸收和利用,Cr、Ni、Mn、Cd 等重金属元素存在会对人体产生有害影响。谭微^[3]、刘宏伟^[4]、邱会东^[5]、涂鸿^[6]等对食用植物油检测时发现,Fe、Zn、Cu、Cr、Ni、Mn、Cd 7 种微量金属元素在食用植物油中常被检出,但均未明确指出这些常见金属元素进入植物油中的途径,以及食用植物油种类及不同的制备工艺与金属元素迁移性是否存在相关性。

本文研究在不同的食用植物油制备工艺下其原料、油品与渣饼中常见金属元素的含量,以及金属元素在原料及其分离的产品中的迁移规律,从而进一步探究不同制备工艺对金属元素迁移性的影响,以

收稿日期:2019-12-16;修回日期:2020-03-23

基金项目:国家自然科学基金(51708075)

作者简介:彭英(1994),女,在读硕士,研究方向为化工安全与环保(E-mail)810737351@qq.com。

通信作者:邱会东,教授(E-mail)qhd324@163.com。

期对稳定有益金属元素含量、控制有害金属元素迁移提供一定的参考价值。

1 材料与方法

1.1 实验材料

花生、大豆、葵花籽,均购于超市;金属元素(Fe、Zn、Cr、Cu、Ni、Mn、Cd)储备液(100 mg/L),国家标准物质研究中心;过氧化氢(优级纯),硝酸(优级纯),正己烷(分析纯),氧化镁(分析纯),超纯水(Millipore 纯水器生产)。

ZYJ-9028 智能榨油机,江门市贝尔斯顿电器有限公司;DSX-90 恒速数显电动搅拌机,杭州仪表电机有限公司;SX2 箱式电阻炉,绍兴市上虞科析仪器厂;TAS-990 原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备

将花生、大豆和葵花籽3种食用植物油原料分别经干燥箱烘干后破碎、混匀、制样,以备样品中金属元素分析和不同生产工艺制油所用。

压榨法制油:称取一定质量的植物油原料,分别将样品放入榨油机中进行压榨,获得的植物油盛装到玻璃试样瓶中保存备用;同时,称量记录榨油过程中产生的渣饼质量,混匀,经干燥和破碎后保存于密封袋中,备用。

浸出法制油:称取一定质量的植物油原料,分别用粉碎机粉碎后过60目筛,取筛后原料各50g于烧瓶中,以正己烷作为浸出溶剂,在料液比1:5、浸出温度30℃、浸出时间2.5h条件下浸出制油,期间用搅拌机不断搅拌。所得到的混合物经抽滤分离,渣饼先自然挥发溶剂后,再经105℃干燥处理,保存待用,混合油液在电炉上低热脱除溶剂,得到浸出植物毛油样品,保存待用。

1.2.2 样品干法灰化

食用植物油原料(或渣饼)的灰化:将食用植物油原料(或渣饼)研磨好,准确称取5g置于50mL瓷坩埚中并置于封闭电炉上炭化至无烟,随后置于480℃马弗炉中灰化3h,取出后冷却。将灰化产物用5mL浓硝酸和2mL30%过氧化氢加热溶解,蒸干,用少量0.01mol/L硝酸溶解,趁热过滤,用超纯水将其定容在10mL比色管中待测;做3次平行实验,同时做试剂空白实验。

食用植物油的灰化^[7-8]:准确称取5g食用植物油样品于50mL瓷坩埚中,将2g氧化镁均匀覆盖于油样表面,置于封闭电炉上小火炭化至无烟,随后盖上坩埚盖将其放入480℃马弗炉中灰化4h,取

出后冷却,加入0.01mol/L硝酸溶解,用超纯水将其定容在10mL比色管中待测;做3次平行实验,同时做试剂空白实验。

1.2.3 工作曲线的绘制及金属元素含量测定方法

采用原子吸收光谱法分别对铁(Fe)、锌(Zn)、铬(Cr)、镉(Cd)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)7种金属元素含量进行测定,各金属元素的原子吸收光谱法工作条件如表1所示。此外,分别准确移取7种待测元素标准溶液于容量瓶中稀释定容,配制成不同质量浓度范围标准溶液,分别测定标准溶液及样品溶液的吸光度,根据扣除空白校正后的信号强度值绘制工作曲线(如表2所示),样品分析结果由线性回归方程获得。

表1 各金属元素的原子吸收光谱法工作条件

元素	波长/ nm	狭缝/ nm	灯电流/ mA	乙炔流量/ (L/min)	空气流量/ (L/min)	燃烧器 高度/mm
Fe	248.3	0.2	4.0	1.8	10.0	7.0
Zn	213.9	0.4	2.0	1.1	10.0	6.0
Cu	324.8	0.4	3.0	2.0	10.0	6.0
Cd	228.8	0.4	2.5	1.3	10.0	5.0
Cr	357.9	0.4	2.0	2.2	10.0	8.0
Mn	279.5	0.2	4.0	1.7	10.0	6.0
Ni	232.0	0.2	7.0	1.3	10.0	6.0

表2 金属元素线性范围及线性回归方程

元素	线性范围/ ($\mu\text{g/mL}$)	线性回归方程	相关系数 (R^2)
Fe	1.0~12.0	$A = 0.0862C + 0.1473$	0.9872
Zn	1.0~2.0	$A = 0.3595C + 0.0804$	0.9986
Cu	1.0~12.0	$A = 0.1267C + 0.1455$	0.9976
Cd	1.0~2.0	$A = 0.2880C + 0.0496$	0.9956
Cr	5.0~25.0	$A = 0.0056C + 0.0176$	0.9979
Mn	1.0~2.0	$A = 0.2280C + 0.0586$	0.9991
Ni	1.0~12.0	$A = 0.0620C + 0.1695$	0.9789

2 结果与讨论

2.1 大豆及其产品中金属元素迁移性

大豆制油工艺多为浸出法。大豆在生长过程中通过植物根茎、灌溉水或肥料等途径会吸收环境中的微量金属元素,这些金属元素可能以无机化合物或有机脂肪酸盐的形式存在于大豆原料中,为分析大豆油中是否存在大量金属元素,按照不同制备工艺获得大豆油及渣饼,并分析计算金属元素在大豆及相应产品中的含量及迁移率,结果如表3所示。

由表3可知,两种制油工艺中所检出的金属元素主要残留在渣饼中,油中金属元素迁移量较少,大豆原料及其产品中未检出镉元素。除镍元素之外,

其他金属元素在压榨大豆油中的迁移率均小于浸出大豆油中的迁移率;铬元素在大豆油中的迁移率高于其他金属元素。根据所测金属元素在大豆油中的

迁移率趋势比较小的情况分析,金属元素少部分可能以亚油酸、油酸等脂肪酸盐的形式进入大豆油中,大部分以无机盐形式存在的金属元素残留于渣饼中。

表3 不同工艺下大豆原料及其产品中金属元素的迁移性

元素	大豆中含量/ ($\mu\text{g/g}$)	压榨工艺				浸出工艺			
		毛油中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	渣饼中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	油中 迁移率/%	渣饼中 迁移率/%	毛油中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	渣饼中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	油中 迁移率/%	渣饼中 迁移率/%
Cr	4.428 6	1.214 3	3.104 3	27.42	70.10	1.571 4	2.357 1	35.48	53.22
Fe	17.046 4	2.591 6	14.099 8	15.20	82.71	3.009 3	13.619 5	17.65	79.90
Zn	5.321 8	1.015 9	4.459 7	19.09	83.80	1.329 7	4.123 2	24.99	77.48
Mn	4.293 0	0.635 1	3.580 7	14.79	83.41	0.643 9	3.214 0	15.00	74.87
Ni	2.919 4	0.338 7	2.486 5	11.60	85.17	0.048 4	2.790 3	1.66	95.58
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	1.949 5	0.150 0	1.728 5	7.69	88.66	0.181 5	1.554 7	9.31	79.75

注:“-”表示未检出;金属元素含量均以每克原料计。下同。

2.2 花生及其产品中金属元素迁移性

花生制油工艺多为压榨法。花生在生长过程中通过埋覆的土壤、灌溉水及肥料中所存在的微量金属元素,会在花生果实中形成金属无机化合物或有

机高分子金属化合物。为分析花生油中是否存在大量金属元素,按照不同制备工艺获得花生油及渣饼,并分析计算金属元素在花生及相应产品中的含量及迁移率,结果如表4所示。

表4 不同工艺下花生原料及产品中金属元素的迁移性

元素	花生中含量/ ($\mu\text{g/g}$)	压榨工艺				浸出工艺			
		毛油中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	渣饼中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	油中 迁移率/%	渣饼中 迁移率/%	毛油中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	渣饼中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	油中 迁移率/%	渣饼中 迁移率/%
Cr	3.000 0	1.214 3	1.728 6	40.48	57.62	0.857 1	2.357 1	28.57	78.57
Fe	7.696 1	0.921 1	6.236 7	11.97	81.04	1.199 5	6.543 4	15.59	85.02
Zn	5.828 1	0.209 2	5.371 9	3.59	92.17	0.239 3	5.422 0	4.11	93.03
Cu	5.138 1	0.055 2	4.891 4	1.07	95.20	0.165 7	4.654 1	3.22	90.58
Mn	5.898 2	0.626 3	5.633 7	10.62	95.52	1.012 3	3.266 7	17.16	55.38
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.058 3	0.016 7	0.039 2	28.64	67.24	0.023 6	0.036 6	40.48	62.78

由表4可知,两种制油工艺所检出的金属元素主要残留在渣饼中,原料及其产品中未检出镍元素。镉、铜、锌、铁和锰元素在压榨花生油中的迁移率小于浸出花生油中的迁移率,而铬在压榨花生油中的迁移率大于浸出花生油的迁移率;铬元素在压榨花生油中的迁移率较高,镉元素在浸出花生油中的迁移效率较高。此外,根据所测金属元素在花生油中的迁移率总体趋势偏少的情况分析,这部分金属元素可能以十八碳以上的饱和脂肪酸盐的形式进入到花生油中,大部分以无机盐形式存在于渣饼中。

2.3 葵花籽及其产品中金属元素迁移性

葵花籽制油工艺多为压榨法。葵花籽在生长过程中通过大气环境及光合作用,植物根茎吸附土壤、肥料或灌溉水等多种途径,将环境中的微量金属元

素转移到葵花籽中,这些金属元素可能以无机化合物或有机脂肪酸盐的形式存在于葵花籽中。按照不同生产工艺获得葵花籽油及渣饼,并分析计算金属元素在葵花籽及相应产品中的含量及迁移率,结果如表5所示。

由表5可知,两种制油工艺中所检出的金属元素主要残留在渣饼中,原料及其产品中未检出镍元素。镉、锌、铜和锰元素在压榨葵花籽油中的迁移率小于浸出葵花籽油中的迁移率,而铬和铁元素在压榨葵花籽油中的迁移率大于浸出葵花籽油中的迁移率。此外,铬元素在压榨葵花籽油中的迁移率和在浸出葵花籽油中迁移率均较高。同大豆和花生类似,能够迁移到葵花籽油中的金属元素可能以亚油酸等不饱和脂肪酸盐的形式存在,以无机金属化合

物形式的主体残留于渣饼中。

表5 不同工艺下葵花籽原料及其产品中金属元素的迁移性

元素	葵花籽中 含量/($\mu\text{g/g}$)	压榨工艺				浸出工艺			
		毛油中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	渣饼中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	油中 迁移率/%	渣饼中 迁移率/%	毛油中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	渣饼中 迁移量/ ($\mu\text{g/g}$)	油中 迁移率/%	渣饼中 迁移率/%
Cr	3.357 1	1.571 4	1.782 9	46.81	53.11	1.214 3	2.042 9	36.17	60.85
Fe	10.387 5	2.153 1	7.102 0	20.73	68.37	0.201 9	9.942 0	1.94	95.71
Zn	5.978 3	0.337 1	5.467 9	5.64	91.46	0.684 3	5.017 2	11.45	83.92
Cu	0.513 0	0.023 7	0.491 3	4.62	95.77	0.039 5	0.387 2	7.70	75.48
Mn	3.573 7	0.222 8	3.164 3	6.23	88.54	0.608 8	3.187 7	17.04	89.20
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0.072 0	0.004 9	0.067 3	6.81	93.47	0.009 8	0.051 4	13.61	71.39

3 结 论

(1)对不同食用植物油原料及不同工艺制备的产品中金属元素含量进行统计。结果表明:镉在大豆原料及产品均未检出,镍在花生及葵花籽原料及产品均未检出;大豆压榨法制油工艺中所检出的6种金属元素油中迁移率在7.69%~27.42%之间,其浸出制油工艺6种金属元素油中迁移率在1.66%~35.48%之间;花生压榨法制油工艺中所检出的6种金属元素油中迁移率在1.07%~40.48%之间,其浸出制油工艺6种金属元素油中迁移率在3.22%~40.48%之间;葵花籽压榨法制油工艺中所检出的6种金属元素油中迁移率在4.62%~46.81%之间,其浸出制油工艺6种金属元素油中迁移率在1.94%~36.17%之间;各金属元素迁移率存在较大差异性。

(2)所检测的7种金属元素中有害金属元素铬元素在油中的迁移率最高,是影响食用植物油品质的关键控制元素,有益金属元素铁元素在不同植物油原料中含量均较高,但是植物油中迁移量较少,难以通过增加食用植物油用量来增加人体对铁元素的需求,其余金属元素油中的迁移率均较低,主要残留于渣饼中。

(3)金属元素在食用植物油中含量较低,且金属元素在植物油中的含量主要受生长环境影响,一

旦生产原料固定后,除镍外,食用植物油中重金属元素含量与其制备工艺的相关性不高。

参考文献:

- [1] 白新鹏. 食用植物油生产的质量安全因素分析[J]. 食品安全导刊, 2008(1):88-91.
- [2] 刘玉兰, 胡爱鹏, 马宇翔, 等. 植物油料和食用油脂加工质量安全控制[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(11):185-193,198.
- [3] 谭微, 李敏一, 郭丽艳, 等. 13种食用植物油中矿物质元素含量的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(2):152-155,159.
- [4] 刘宏伟, 谢华林. ICP-MS法直接测定氢化植物油中的重金属元素[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(8):132-135.
- [5] 邱会东, 赵波, 张红, 等. 食用植物油中重金属分析及健康风险评价[J]. 中国油脂, 2017, 42(3):91-94.
- [6] 涂鸿, 秦礼康, 梁艺馨. 基于不同提油工艺的薏米糠重金属流向及安全评价[J]. 中国油脂, 2018, 43(7):92-96,112.
- [7] 何兵兵, 乔晴, 王向军, 等. 超级微波消解-ICP-MS法测定食用油中铅、砷、铜[J]. 中国油脂, 2018, 43(11):140-143.
- [8] 邱会东, 董鑫, 彭英, 等. 食用植物油原料及其产品中金属元素迁移性的统计分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(5):53-57.



节能减排, 提质增效!

《中国油脂》宣