

油脂安全

食用植物油中矿物油污染物的分析进展

黄 华¹, 武彦文², 李冰宁², 刘玲玲², 王欣欣²

(1. 北京市食品安全监控与风险评估中心, 北京 100041; 2. 北京市理化分析测试中心 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京 100094)

摘要:矿物油是 $C_{10} \sim C_{50}$ 烃类化合物的总称, 包括直链、支链和环状烷烃以及烷基取代芳烃两大类, 化学成分复杂。食用植物油中普遍存在矿物油污染, 含量达到 $1 \sim 1\,000$ mg/kg, 矿物油污染来源广泛, 涉及原料的采收、运输、加工和油脂的精炼、包装与储存等过程。植物油中干扰矿物油分析的成分较多, 如甘油三酯、奇数碳正构烷烃、角鲨烯、甾烯、胡萝卜素等, 需要采用适当方法排除。由于矿物油组成复杂, 目前常用具有等碳响应的氢火焰离子化检测器分析含量, 其中液相色谱-气相色谱联用是测定矿物油的理想技术。考虑到普及性问题, 一些实验室开发了固相萃取结合大体积进样气相色谱法。综述了国内外近十年来食用植物油中矿物油的分析方法, 以期为我国油脂及其相关产品中矿物油的检测工作提供参考。

关键词:食用植物油; 矿物油; 液相色谱-气相色谱联用; 固相萃取柱; 大体积进样气相色谱仪

中图分类号: TS225.1; TQ646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2018)07-0097-05

Progress in analysis of mineral oil contaminants in edible vegetable oilsHUANG Hua¹, WU Yanwen², LI Bingning², LIU Lingling², WANG Xinxin²

(1. Beijing Municipal Center for Food Safety Monitoring and Risk Assessment, Beijing 100041, China;

2. Beijing Food Safety Analysis and Testing Engineering Research Center, Beijing

Center of Physical and Chemical Analysis, Beijing 100094, China)

Abstract: Mineral oils are general name of a large number of hydrocarbons ranging from C_{10} to C_{50} , including highly complex mixtures, principally straight, branched alkanes and alkyl-substituted cyclo-alkanes and aromatic hydrocarbon. Mineral oil contaminants were present in almost all edible vegetable oils with content at $1 \sim 1\,000$ mg/kg. The contaminants come from a variety of sources, including harvesting, transporting, processing of material and refining, packaging and storage of oil. Usually, vegetable oil samples contain triglycerides, endogenous odd-number n -alkanes, squalenes, sterenes and carotenes, all of which are miscible with the mineral oils. Thus, it is a challenging task to determine mineral oil contaminants in vegetable oils due to removing those interferences in sample matrix. In addition, because of the complexity of mineral oil composition, the common mean to measure their total amount is hydrogen flame ionization detector, in which the ideal analysis instrumentation for determining mineral oils is on-line liquid chromatography-gas chromatography. Considering the pervasive problem, off-line solid phase extraction combined with large volume injection-gas chromatography is developed. The analysis

methods of mineral oils in edible vegetable oil at home and abroad in recent ten years were systematically reviewed to provide references for domestic oil manufactures to determine mineral oil in oil products and oil-base food.

Key words: edible vegetable oil; mineral oil; high performance liquid chromatography-gas chromatography; solid phase extraction column; large volume injection-gas chromatography

收稿日期: 2017-10-10; 修回日期: 2018-05-02

基金项目: 北京市科技计划课题 (Z161100000616005); 北京市科学技术研究院财政专项资助 (PXM2018_178305_000005); 北京市自然科学基金资助项目 (2182020)

作者简介: 黄 华 (1978), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为食品安全检测 (E-mail) marshv@163.com。

通信作者: 武彦文, 研究员, 博士 (E-mail) wuyanwen@beijinglab.com.cn。

矿物油产生于石油原油的物理分离和化学转化以及煤、天然气或生物质液化等过程,我们日常接触的工业产品如柴油、润滑油、液压油、发动机油、变压器油等属于矿物油产品。从化学组成看,矿物油是 $C_{10} \sim C_{50}$ 的烃类化合物的总称,主要包括直链、支链和烷基取代的环状饱和烷烃(MOSH)以及烷基取代的芳香烃(MOAH)两个类型,同时含有极少量无烷基取代的多环芳烃(PAH)以及含硫、含氮化合物。由此可见,矿物油的组成复杂,数量巨大。一般情况下,工业级的矿物油中含有15%~35%的MOAH,而食品级的白油(液体石蜡)中几乎全部是MOSH^[1]。

针对掺假现象^[2],GB/T 5009.37—2003规定采用皂化法和荧光法定性检测食用油中的矿物油。欧盟食品安全委员会(EFSA)于2012年发布关于食品中矿物油的科学意见^[1],并于2015年出台植物油中烷烃矿物油(MOSH)的测定标准(ISO 17780)。

近年来,随着人们的食品安全意识的提高,人为掺假的现象越来越少,食用植物油中的矿物油污染主要源自油料的收割、晾晒、运输和加工过程中接触到的发动机油、润滑油,有的来自油脂精炼过程的导热油泄露,还有的源于储存过程的环境迁移以及塑料包装材料的润滑剂迁移等^[1,3]。GB 2760—2014中规定白油可以用作油脂加工工艺的助剂,包括润滑剂、消泡剂和脱模剂等,但欧盟对此并没有规定。近几年,欧盟对我国相关出口产品中的矿物油含量格外关注,许多食用油脂企业不得不自行建立矿物油的检测方法以保障产品质量。然而,由于矿物油的组成复杂,植物油基质干扰严重,加上实验操作过程不当,使得矿物油的准确测定困难重重。本文总结了国内外近十年来相关分析方法以及本课题组的研究经验,为相关企业和检测部门提供方法参考。

1 植物油中矿物油的分析原理及干扰排除

1.1 分析原理

由于矿物油是由数量众多的烃类化合物组成的,因而其定量分析不能以测定其中某个或某几个化合物实现,而是要测定其所有烃类化合物的总量。气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)是目前公认的矿物油检测方法,原因是FID对所有烃类化合物的响应几乎完全一致,可以无需标准品对照对矿物油进行准确定量^[4]。由于组成矿物油的烃类化合物属弱极性物质,且跨越较宽的沸程范围,因而矿物油的GC-FID谱图是一张按照沸点由低到高顺序出峰,具有一定时间范围(即沸程范围)的鼓包式的宽峰(见图1)。矿物油的含量计算方法是对宽

峰基线及其上端轮廓之间的面积进行积分,宽峰上端的色谱尖峰是植物油固有的天然烷烃,需要扣除^[1]。

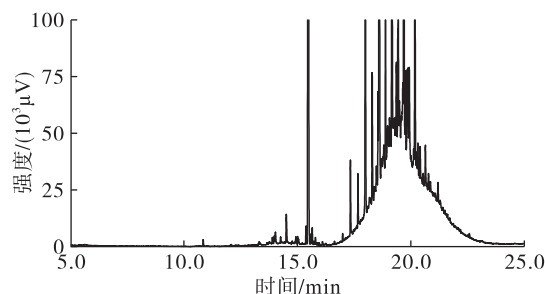


图1 油茶籽油中MOSH的GC谱图

有学者提出应用质谱(MS)检测器测定矿物油污染物^[5],实践证明此方法行不通。原因是不同烃类化合物在离子源(EI)下电离的碎片离子不一样,无论是MOSH还是MOAH均无法找到一个统一质荷比进行二者总量测定,因此FID是目前唯一能够对矿物油进行定量的检测器。然而,FID测定矿物油有两个缺点:①数以万计化合物形成的宽峰灵敏度大大低于单个化合物尖峰的,通常认为FID对宽峰的灵敏度仅为尖峰的百分之一^[6];②FID是通用检测器,对所有烃类化合物均有响应,即意味着其对植物油中所有烃类化合物均有响应,包括天然烷烃和烯烃,即FID的检测没有选择性,因此需要事先将矿物油污染物部分分离、浓缩后再进行FID检测。

1.2 分析策略

矿物油主要分为MOSH和MOAH两类。由于MOSH和MOAH均为石油炼制馏分,其沸程范围相同,因此在GC谱图上的出峰位置(即宽峰范围)重叠。为了区分MOSH和MOAH,需要事先将两类组分分离,顺序注入GC分析。分离方法可以采用装有硅胶填料的高效液相色谱柱(HPLC)^[6-8],也可以用装有硝酸银渍硅胶的层析柱或固相萃取柱(SPE)分离^[4,9-15]。与人工方法装填的层析柱和SPE柱相比,HPLC的填料颗粒小,耐受压力大,理论塔板数高,分离效率高,因此基本可以实现MOSH和MOAH的分离,有时为了提高分离效果,也可以采用银渍的HPLC柱^[16];普通方法装填的层析柱或SPE柱一般都需要借助硝酸银渍来提高MOAH和烯烃的保留能力,使得MOSH和MOAH分段流出。通常流出液中烃类物质的浓度较小,不能满足FID的检测灵敏度要求,需要适当浓缩、定容后注入GC分析。液相色谱-气相色谱联用仪器(LC-GC)则将分离、浓缩全部实现自动化,省却了人工操作,但缺点是仪器昂贵,普及性较差。

1.3 干扰排除

植物油中矿物油的干扰物主要是样品基质——甘油三酯、天然烷烃和烯烃化合物。植物油的主要成分是甘油三酯,矿物油与甘油三酯几乎能够以任何比例混溶,这也是食用油容易受到矿物油污染的主要原因。甘油三酯的沸点较矿物油高,其GC-FID谱图的出峰顺序靠后,对矿物油宽峰的影响较小(见图2)。但是,甘油三酯的沸点太高,即使高温也不易完全除去,造成色谱柱和检测器的污染,因此必须先先将甘油三酯分离除去。硅胶具有吸附甘油三酯的特性,而烃类化合物的极性较甘油三酯弱,不被吸附,因此硅胶成为分离食用油和矿物油的首选填料。通常的操作方法是让植物油稀释液通过硅胶柱,矿物油流出(MOSH先流出,增加洗脱溶剂极性,MOAH随后流出),甘油三酯则被吸附在硅胶柱上。这里需要注意食用油的添加量不要超过硅胶的吸附容量。

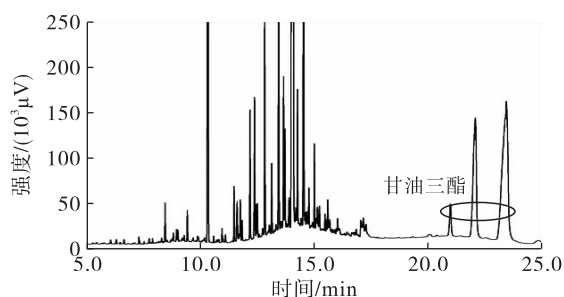


图2 调和油中MOSH的GC谱图(甘油三酯过载)

植物油大多含有天然奇数碳的正构烷烃,主要范围是 $C_{15} \sim C_{33}$,含量为 $7 \sim 166 \text{ mg/kg}^{[17]}$,由于其是植物油的固有烃类物质,不应当计算为矿物油污染物。天然烷烃的结构与MOSH类似甚至重合,因此分离去除比较困难。但天然烷烃均为奇数碳正构形式,在GC谱图上规律性地“竖立在”矿物油宽峰之上(图1中宽峰上端的尖峰即为天然烷烃),因而通过扣除宽峰轮廓上方的尖峰面积即可解决天然烷烃的干扰问题。如果天然烷烃的含量过高,影响到下方矿物油宽峰的定量,即无法勾勒出一个清晰的“鼓包”轮廓,这时需要通过前处理分离除去,常用的方法是活性氧化铝。刘玲玲等^[18]应用氧化铝除去了油茶籽油中碳数 C_{21} 以上的大部分正构烷烃,有效降低了烷烃对矿物油的干扰。但去除干扰的同时矿物油目标物也损失了20%左右。实际应用中可视具体情况决定是否使用氧化铝,即只有天然烷烃干扰矿物油定量时才使用氧化铝。

植物油中还含有烯烃类物质,如橄榄油中含有高达 $1\,000 \text{ mg/kg}$ 以上的角鲨烯,棕榈油中含有较

多胡萝卜素,经过精炼的葵花籽油,其中的甾醇脱水形成甾烯等。同样,如果这些烯烃化合物的含量过高会严重影响MOAH宽峰轮廓的勾勒,从而影响MOAH部分的定量准确性。解决办法是将烯烃化合物氧化,如溴醇反应和环氧化反应。目前,环氧化反应的应用较为普遍。其原理是采用过氧化物,如间氯过氧化苯甲酸(mCPBA)与烯烃反应使双键环氧化,环氧化烯烃的极性强于MOAH,从而增强了其在(银渍)硅胶上的保留能力,洗脱过程不再与MOAH共流出,从而达到烯烃与MOAH的分离^[19]。

2 食用植物油中矿物油的分析方法

2.1 联用方法

理想的矿物油分析方法是LC-GC联用,LC的作用是净化与分离,LC色谱柱一般采用硅胶正相柱,如LiChrospher Si60和Supercosil LC-Si。植物油的甘油三酯保留在色谱柱上,变换洗脱溶剂极性使MOSH和MOAH先后流出,依次注入GC测定。为了提高分析效率,有的LC-GC仪器同时配备两根GC色谱柱和两个FID检测器,使得从LC流出的MOSH和MOAH分别流入两根GC柱中分离测定。如果油脂中的天然烷烃和/或烯烃含量过高,影响到MOSH和/或MOAH的定量计算,则需要在注入LC-GC之前,用氧化铝和/或环氧化反应分别除去植物油中固有的烷烃和烯烃。

LC-GC联用仪器有三个优点:首先是灵敏度高,植物油稀释液(或经过净化的样品试液)注入LC分离净化,甘油三酯保留在色谱柱上(之后需要反冲除去,以便色谱柱的重复使用),MOSH和MOAH依次流出,通过LC-GC接口技术将全部矿物油流分送入GC。GC的进样系统均配备大体积进样系统(如柱上进样系统或程序升温系统),挥发除去流分中的溶剂,留下浓缩的MOSH和MOAH全部导入GC色谱柱分离,FID测定。LC-GC联用有效实现了全样品分析,保证了FID的灵敏度,降低了检出限。其次是自动化程度高,方法重现性好,LC-GC将分离、浓缩和测定联为一体,避免了人工操作,降低了样品损失和外来污染引入风险,提高了方法的可靠性和重现性。再次是环境友好,LC-GC联用是全样品分析,最大程度地减少了样品用量和有机溶剂用量,降低了实验消耗,有利于实验人员健康与环境保护。

2.2 离线方法

LC-GC联用仪器价格昂贵,维护与运行成本高,仅仅少数检测企业和研究机构拥有,因此廉价和普遍适用的离线方法需求更广。离线方法没有联用

方法的优点,但操作灵活,关键是净化步骤。净化步骤取决于 GC-FID 仪器的灵敏度。根据经验,只有 50~100 ng 的矿物油进入 FID 才能保证检测结果的可靠性与准确度^[6]。考虑到净化液浓缩体积不能低于 0.5 mL(浓缩体积小则准确度差),因此 GC 的进样体积就变得非常重要。如果 GC 的进样量只有 2 μL ,则植物油样品的定量限仅为 25 mg/kg,如果 GC 的进样量为 50 μL ,则植物油样品的定量限可以达到 1 mg/kg。因此,我们推荐采用配备大体积进样系统的仪器(LVI-GC)对植物油中的矿物油进行测定。

净化方法的关键是确定硅胶用量,硅胶的吸附能力大约为 3 g 硅胶能够保留 400 mg 油脂。为了同时保留 MOAH 和部分烯烃,一般需要对硅胶进行银渍。考虑到银渍后硅胶对油脂的吸附能力有所下降,一般推荐油脂减半,即采用 3 g 银渍硅胶吸附 200 mg 油脂^[12]。油脂一般较为黏稠,需要适当稀释后上样,如以 1:5 稀释。综上,植物油中矿物油的测定步骤:准确称量油脂 0.2 g,适当稀释,上样至 3 g 已平衡的银渍硅胶 SPE 柱,依次洗脱流出 MOSH 和 MOAH,浓缩至 0.5 mL,注入 LVI-GC-FID 检测^[13]。对于没有安装 LVI 的分析仪器,则需要成倍增加样品称取量,相应地,要增加相应倍数的硅胶用量和洗脱溶剂用量,也有增加浓缩倍数,使浓度更大的矿物油进入 FID 检测^[14]。同时注意操作步骤中切勿引入矿物油污染。

2.3 污染源分析

MOSH 和 MOAH 均由数以万计的烷烃和芳烃化合物组成,因此其 GC 谱图均为跨越一定沸程范围的宽峰,我们只能对其总量进行测定(内标法)。然而,不同矿物油产品的烃类组成是有差异的,例如,柴油和机油等燃油 MOSH 的谱图位于碳数 C_{25} 之前;润滑油 MOSH 的谱图在碳数 $C_{20} \sim C_{40}$ 之间,呈以 C_{29} 为中心的高斯对称分布(图 3)。此外,液压油、白油、印刷油墨等的 MOSH 谱图也有各自的碳数范围和形状特点。同样,不同矿物油产品的 MOAH 谱图也有区别。因此,可以结合 MOSH 和 MOAH 的谱图的碳数范围和轮廓形状判断矿物油的可能来源。

此外,随着仪器技术的发展,全二维气相色谱与质谱联用技术(GC \times GC-MS)实现了对矿物油组分的进一步细分。GC \times GC-MS 的第一维 GC 柱可以是非极性固定相,如二甲基硅氧烷,以沸点高低或挥发性实现矿物油分离;第二维分离柱则为极性柱,如苯基甲基聚硅氧烷,是对一定沸程范围(一般对 6

s 左右的一维流出物)的矿物油组分作进一步细分。根据分离效果也可以变换为第一维是极性柱,第二维是非极性柱。通过 GC \times GC-MS 可以实现 MOSH 的链烷烃与环烷烃以及不同环数 MOAH 的亚类细分,从而达到鉴定矿物油污染来源的目的^[20-23]。图 4 是柴油与润滑油(1:1)的 GC \times GC-MS 谱图,通过对比同样条件下食用油的相应谱图,可以判断食用油中矿物油的污染来源。

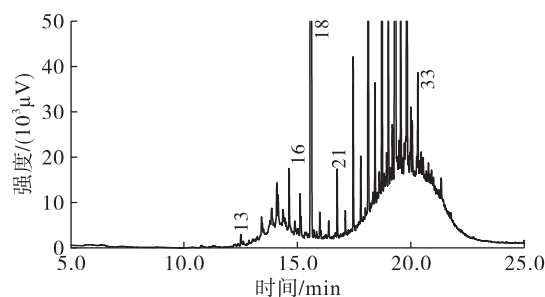


图 3 亚麻籽油中 MOSH 的 GC 谱图
(污染源可能是燃油和润滑油)

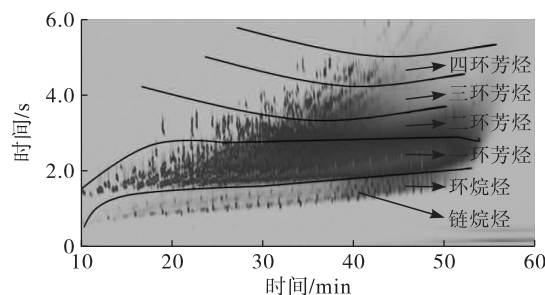


图 4 柴油与润滑油(1:1)的 GC \times GC-MS 谱图

3 结 语

由于矿物油产品的广泛应用,使其容易通过生产链迁移污染食用植物油,造成食用油中普遍存在矿物油污染物,含量达到 1~1 000 mg/kg。矿物油的化学组成复杂,数量巨大,只能通过 GC-FID 测定其总量。植物油的基质复杂,净化前处理是矿物油测定的关键。目前,正相 HPLC 和银渍硅胶 SPE 柱是常用的两种净化方法,进而衍生出 LC-GC 联用仪器和离线 SPE 净化结合 LVI-GC 两种分析方法,在实际检测中可以根据实际情况进行选择应用。

参考文献:

- [1] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific opinion on mineral oil hydrocarbons in food [J]. EFSA J, 2012, 10(6): 2704-2889.
- [2] 张闯,曹万新,史宣明,等. 食用油脂生产中矿物油污染及检测方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2015, 40(3): 62-65.
- [3] BRÜHL L. Occurrence, determination, and assessment of mineral oils in oilseeds and vegetable oils [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2016, 118: 361-372.

- [4] 武彦文, 王颖, 李冰宁, 等. 定量分析食品中的矿物油污染物[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(6): 2145-2150.
- [5] SPACK L W, LESZCZYK G, VARELA J, et al. Understanding the contamination of food with mineral oil: the need for a confirmatory analytical and procedural approach [J]. Food Addit Contam Part A, 2017, 34(6): 1052-1071.
- [6] BIEDERMANN M, GROB K. On-line coupled high performance liquid chromatography - gas chromatography for the analysis of contamination by mineral oil. Part 1: method of analysis[J]. J Chromatogr A, 2012, 1255: 56-75.
- [7] GHARBI I, MORET S, CHAARI O, et al. Evaluation of hydrocarbon contaminants in olives and virgin olive oils from Tunisia[J]. Food Control, 2017, 75: 160-166.
- [8] PURCARO G, ZOCCALI M, TRANCHIDA P Q, et al. Comparison of two different multidimensional liquid - gas chromatography interfaces for determination of mineral oil saturated hydrocarbons in foodstuffs [J]. Anal Bioanal Chem, 2013, 405: 1077-1084.
- [9] FIORINI D, PACIARONI A, GIGLI F, et al. A versatile splitless injection GC - FID method for the determination of mineral oil paraffins in vegetable oils and dried fruit [J]. Food Control, 2010, 21: 1155-1160.
- [10] MORET S, BARP L, GROB K, et al. Optimised off-line SPE - GC - FID method for the determination of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in vegetable oils [J]. Food Chem, 2011, 129: 1898-1903.
- [11] MORET S, BARP L, PURCARO G, et al. Rapid and sensitive solid phase extraction - large volume injection - gas chromatography for the analysis of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons in cardboard and dried foods [J]. J Chromatogr A, 2012, 1243: 1-5.
- [12] FISELIER K, GRUNDBÖCKA F, SCHÖNB K, et al. Development of a manual method for the determination of mineral oil in foods and paperboard [J]. J Chromatogr A, 2013, 1271(1): 192-200.
- [13] LIU L L, HUANG H, WU Y W, et al. Offline solid - phase extraction large - volume injection - gas chromatography for the analysis of mineral oil - saturated hydrocarbons in commercial vegetable oils[J]. J Oleo Sci, 2017, 66(9): 981-990.
- [14] LI B N, WU Y W, LIU L L, et al. Determination of mineral oil - saturated hydrocarbons (MOSH) in vegetable oils by large scale off - line SPE combined with GC - FID [J]. J Am Oil Chem Soc, 2017, 94: 215-223.
- [15] LACOSTE F. International validation of the determination of saturated hydrocarbon mineral oil in vegetable oils[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2016, 118: 373-381.
- [16] ZOCCALI M, BARP L, BECCARIA M, et al. Improvement of mineral oil saturated and aromatic hydrocarbons determination in edible oil by liquid - liquid - gas chromatography with dual detection[J]. J Sep Sci, 2016, 39: 623-631.
- [17] MCGILL A S, MOFFAT C F, MACKIE P R, et al. The composition and concentration of n - alkane in retail samples of edible oils[J]. J Sci Food Agric, 1993, 61: 357-362.
- [18] 刘玲玲, 武彦文, 李冰宁, 等. 固相萃取 - 大体积进样 - 气相色谱法定量分析油茶籽油中的矿物油[J]. 分析化学, 2016, 44(9): 1419-1424.
- [19] BIEDERMANN M, FISELIER K, GROB K. Aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in foods: method for determining the total concentration and first results [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57: 8711-8721.
- [20] BIEDERMANN M, GROB K. Comprehensive two - dimensional GC after HPLC pre-separation for the characterization of aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in contaminated sunflower oil [J]. J Sep Sci, 2009, 32: 3726-3737.
- [21] PURCARO G, TRANCHIDA P Q, BARP L, et al. Detailed elucidation of hydrocarbon contamination in food products by using solid - phase extraction and comprehensive gas chromatography with dual detection [J]. Anal Chim Acta, 2013, 773: 97-104.
- [22] BIEDERMANN M, GROB K. Comprehensive two - dimensional gas chromatography for characterizing mineral oils in foods and distinguishing them from synthetic hydrocarbons[J]. J Chromatogr A, 2015, 1375: 146-153.
- [23] BIEDERMANN M, BARP L, KORNAUTH C, et al. Mineral oil in human tissues. Part II: characterization of the accumulated hydrocarbons by comprehensive two - dimensional gas chromatography [J]. Sci Total Environm, 2015, 506/507: 644-655.