

压榨植物油溶剂残留量超标问题研究

陈同强,李 灿,邓 鸣,王亮亮

(湖南省食品质量监督检验研究院,长沙 410000)

摘要:压榨植物油在生产加工过程中不加六号溶剂,但抽检时发现,有些压榨植物油会出现六号溶剂超标的检测结果。通过对不同温度加热 30 min 的不含溶剂残留的压榨植物油研究发现,超过 120 °C 加热处理的压榨植物油会检出溶剂,经 GC-MS 分析确证为戊烷。在实际检验工作中很容易将该烷烃类物质误认为是六号溶剂残留。

关键词:物理压榨;溶剂残留;戊烷

中图分类号:TS224;TS227

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)10-0104-04

Excessively residual solvent in pressed vegetable oil

CHEN Tongqiang, LI Can, DENG Ming, WANG Liangliang

(Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410000, China)

Abstract: Pressed vegetable oil was produced by pressing without No. 6 solvent, but excessively residual solvent was found in some vegetable oils. The pressed vegetable oil without No. 6 solvent residue was heated for 30 min at different temperatures, and then was used to detect the residual solvent. The result showed that the solvent could be detected in the oil heated at more than 120 °C, and the solvent was confirmed as pentane by GC-MS, which was easily to be considered as No. 6 solvent residual in the test.

Key words: physical pressing; solvent residue; pentane

目前,食用植物油的制取一般有两种方法:压榨法和浸出法。其中,压榨法是采用物理压榨方式从油料中榨取油的方法,压榨法制油不加溶剂,也不需要脱溶;浸出法则是应用萃取的原理,选用溶解油脂的有机溶剂(六号溶剂),通过与油料的接触(浸泡或喷淋),使油料中的油脂被萃取出来。理论上,压榨法生产的食用植物油没有溶剂残留,只有浸出法生产的植物油可能会有溶剂残留。我国的食用油产品标准(如 GB/T 1536—2004《菜籽油》、GB/T 1537—2003《棉籽油》等标准)对溶剂残留进行了规定,采用浸出工艺生产的植物油溶剂最大允许残留量小于等于 50 mg/kg;采用压榨工艺生产的植物油溶剂最大允许残留量为不得检出(压榨法中溶剂残留量 10 mg/kg 时即视为未检出)^[1-2]。然而,在

实际检验工作中发现,完全采用压榨法生产的食用植物油也有出现溶剂残留超标的问题。张风梅等^[3]研究发现,压榨植物油中溶剂残留可能是由于生产过程中脱水干燥环节温度偏高造成的。本研究为了进一步确认温度对压榨植物油中溶剂残留的影响,以未检出溶剂残留的压榨植物油为原料,通过不同温度加热冷却后检测溶剂残留,并采用气质联用技术(GC-MS)对该溶剂残留物进行定性分析,以为压榨食用植物油的品质提供技术保障。

1 材料与方法

1.1 试验材料

压榨植物油;六号溶剂标准溶液[BW3599], 10 mg/mL;Trace 1310 ISQ 气相色谱-质谱联用仪;岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪;FID 检测器。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

称取按参考文献[4]检测不含溶剂残留的压榨植物油样品共 24 份,各 10.0 g(精确到 0.01 g),每 3 份为 1 组,共分成 8 组。其中 1 组直接进行检测;

收稿日期:2018-01-12;修回日期:2018-07-05

作者简介:陈同强(1985),男,工程师,硕士,研究方向为食品检测技术(E-mail)361155452@qq.com。

通信作者:李 灿,助理工程师(E-mail)491291349@qq.com。

其他7组分别在50、70、90、100、120、150、180℃加热30 min,冷却后待分析。

1.2.2 标准工作溶液配制

称量10.0 g(精确到0.01 g)不含溶剂残留的基体植物油8份于20 mL顶空进样瓶中,再用微量注射器迅速加入0.5、10、20、30、40、50、100 μL的六号溶剂标准品,密封后,得到含量分别为0.5、10、20、30、40、50、100 mg/kg的基体植物油标准溶液。

1.2.3 分析条件

参考文献[4-8]并进行改进。

1.2.3.1 顶空分析条件

待测样:10 mL;平衡温度:50℃;定量环温度:100℃;传输温度:110℃;循环时间:6 min;平衡时间:30 min;加压时间:0.05 min;定量环充满时间:0.15 min;定量环平衡时间:0.10 min;进样时间:1.00 min;进样体积:1 mL。

1.2.3.2 气相色谱分析条件

柱温70℃;进样口温度200℃;氢火焰电离(FID)检测器,检测器温度250℃;CD-624弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为高纯氮气,流速1.0 L/min;氢气流速40 mL/min;空气流速400 mL/min;尾吹气流速15 mL/min;分流比1:20。

1.2.3.3 气-质联用仪分析条件

柱温:70℃;进样口温度:250℃;四极杆温度:150℃;离子源温度:230℃;HP-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);He流速:1 mL/min;分流比:1:20;溶剂延迟:3 min;信号采集模式为选择性扫描模式(SIM)。

2 结果与讨论

2.1 六号溶剂标准溶液 GC 谱图及标准曲线

六号溶剂标准溶液 GC 谱图见图1。

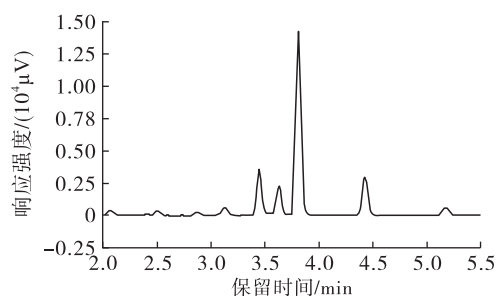


图1 六号溶剂标准 GC 谱图

由图1可以看出,六号溶剂呈现出特征“五指”峰,峰型较好,且分离效果佳。将不同含量的六号溶

剂标准工作溶液进行GC分析,以六号溶剂含量为纵坐标,GC谱图中5个峰面积之和为横坐标绘制标准曲线。结果发现,六号溶剂含量与5个峰面积之和在0~100 mg/kg范围内线性关系良好,得到标准曲线方程为 $Y = 1.74 \times 10^{-4}X + 0.892$, $r = 0.9995$ 。

2.2 样品处理前后变化

2.2.1 GC 结果分析

图2~图9为样品加热处理前后GC谱图。从图2~图6可看出,样品加热前以及在50~90℃加热处理后,样品中溶剂残留均为未检出,而100℃加热样品中出现少量溶剂残留峰,但含量小于10 mg/kg,视为未检出,从图7~图9可看出,120~180℃条件下加热样品中溶剂残留量随着温度升高明显增加,含量远大于10 mg/kg,同时溶剂峰数量有所增加。但通过与六号溶剂标准谱图进行比较发现,这些加热后新出现的峰出峰时间先于六号溶剂,因此可判断其并非六号溶剂峰,但由于其处于六号溶剂峰附近,实际检验过程中,如果色谱条件选择不当,很容易形成干扰,造成误判。

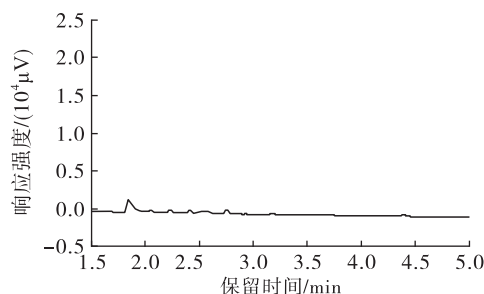


图2 未经加热处理样品 GC 谱图

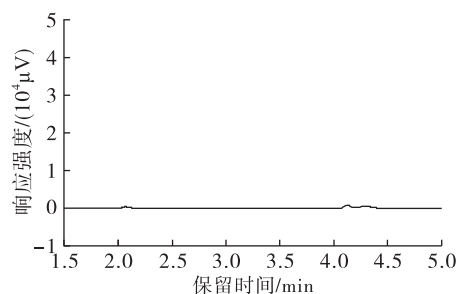


图3 50℃加热处理后样品 GC 谱图

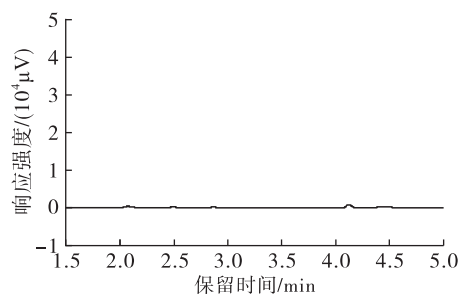


图4 70℃加热处理后样品 GC 谱图

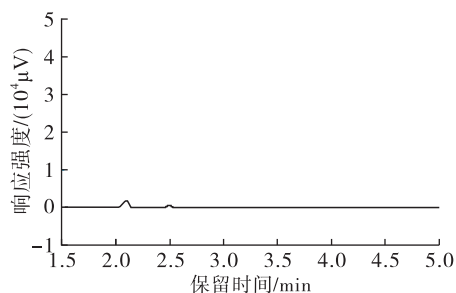


图5 90℃加热处理后样品 GC 谱图

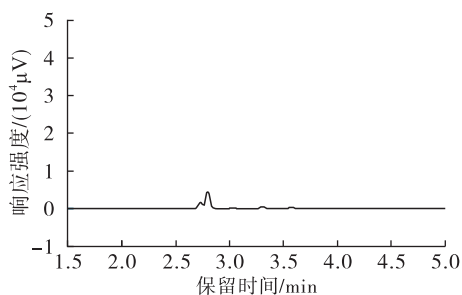


图6 100℃加热处理后样品 GC 谱图

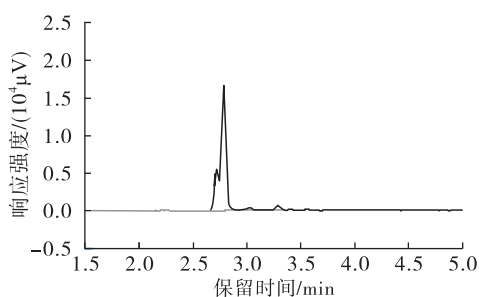


图7 120℃加热处理后样品 GC 谱图

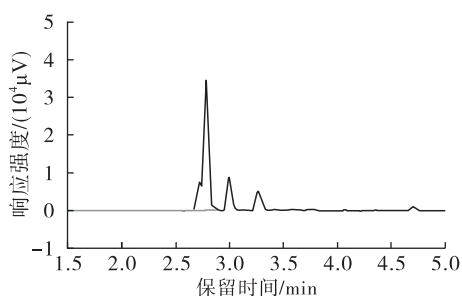


图8 150℃加热处理后样品 GC 谱图

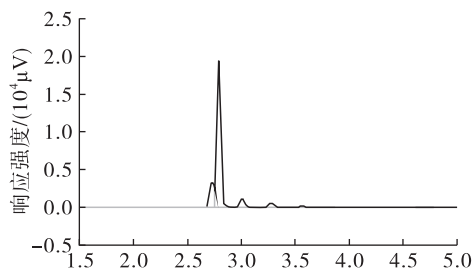


图9 180℃加热处理后样品 GC 谱图

2.2.2 GC-MS 定性分析

对六号溶剂以及 180℃ 加热处理后出现的溶剂残留新组分进行 GC-MS 分析, 结果见图 10 ~ 图 13。由图 10 ~ 图 13 对比可看出, 该组分的确不属

于六号溶剂, 但六号溶剂的离子碎片峰在该组分中几乎均存在, 只是丰度比存在差异, 说明其结构与六号溶剂具有一定相似性, 经与化合物谱库匹配, 该化合物主要成分化学式为戊烷 (C_5H_{12}), 相似匹配度高达 95%。

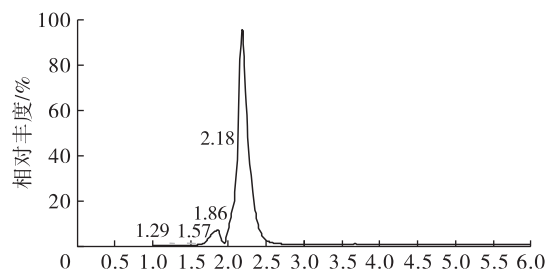


图10 六号溶剂 SIM 谱图

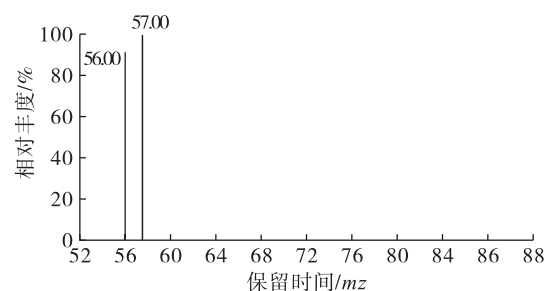


图11 六号溶剂质谱图

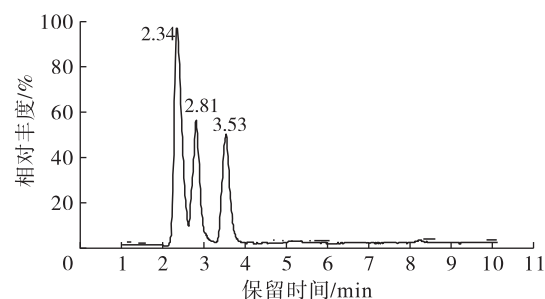


图12 180℃加热处理后样品 SIM 图

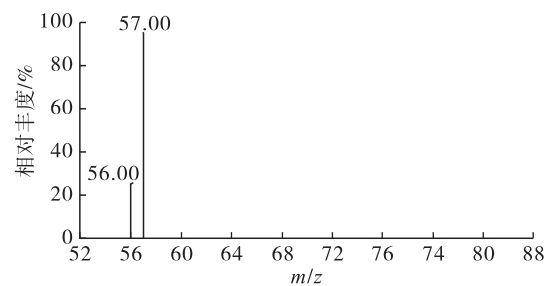


图13 180℃加热处理后样品质谱图

3 结论

植物油在一定温度下受热容易生成脂肪酸过氧化物, 并进一步生成烷烃类物质, 由于这些挥发性烃类物质的存在, 在压榨油的质量鉴定中, 很容易将其误认为浸出油的六号溶剂残留, 因而压榨油出现残留溶剂超标的事件时有发生。本研究发现, 压榨植
(下转第 111 页)

- 备的研究[J]. 农业化研究, 2011(6): 95-98.
- [2] 刘麒麟, 李赛男, 白妍双, 等. 反复煎炸对4种食用植物油品质的影响[J]. 中国食品卫生杂志, 2014(3): 274-277.
- [3] 石龙凯, 刘玉兰, 王莹辉, 等. 油脂煎炸过程中多环芳烃含量的变化[J]. 现代食品科技, 2015(4): 311-315.
- [4] SCHILTER B, SCHOLZ G, SEEFELDER W. Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food; toxicological aspects[J]. Eur J Lipid Sci tech, 2011, 113(3): 309-313.
- [5] HABERMEYER M, GUTH S, EISENBRAND G. Identification of gaps in knowledge concerning toxicology of 3-MCPD and glycidol esters[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(3): 314-318.
- [6] SEEFELDER W, VARGA N, STUDER A, et al. Esters of 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD[J]. Food Add Contam, 2008, 25(4): 391-400.
- [7] BAKHIA N, ABRAHAM K, GÜRTLER R, et al. Toxicological assessment of 3-chloropropane-1, 2-diol and glycidol fatty acid esters in food[J]. Mol Nutr Food Res, 2011, 55(4): 509-521.
- [8] HAINES T D, ADLAF K J, PIERCEALLI R M, et al. Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(1): 1-14.
- [9] HAMLET C G, ASUNCION L, VELÍSEK J, et al. Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1, 2-diol (3-CPD) in foods: what we know and what we assume[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(3): 279-303.
- [10] 傅武胜, 吴永宁. 食品中氯丙醇测定方法研究进展[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 353-357.
- [11] 欧阳剑, 王维曼, 胡志雄, 等. 油脂精炼工艺条件对3-MCPD形成的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(7): 58-61.
- [12] PUDEL F, BENECKE P, FEHLING P, et al. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2011, 113(3): 368-373.
- [13] WONG Y H, MUHAMAD H, ABAS F, et al. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips[J]. Food Chem, 2017, 219: 126-130.
- [14] DAVIDEK J, VELISEK J, KUBELKA V, et al. Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid[J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1980, 171(1): 14-17.
- [15] LI C, LI L, JIA H, et al. Formation and reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in peanut oil during physical refining[J]. Food Chem, 2016, 199: 605-611.
- [16] COLLIER P D, CROMIE D D O, DAVIES A P. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates[J]. J Am Oil Chem Soc, 1991, 68(10): 785-790.
- [17] HAMLET C G, SADD P A, GRAY D A. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 2. Unleavened doughs[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(7): 2067-2072.

(上接第106页)

物油经120℃加热处理30min即有溶剂峰出现,加热温度越高,溶剂残留量越多,经GC-MS确证该组分不是六号溶剂,而是主要成分为戊烷的烷烃类物质。为了保证压榨植物油品质,生产过程中要严格控制温度。

参考文献:

- [1] 钱小妹. 食用植物油残留溶剂测定方法探讨[J]. 江苏大学学报(医学版), 2003(2): 166-167.
- [2] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中溶剂残留量的测定: GB 5009.262—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [3] 张风梅, 郭晓霖. 压榨食用植物油溶剂残留量超标分析[J]. 农产品加工, 2011(12): 73-74.
- [4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 进出口动植物油及油脂溶剂残留量检验方法: SN/T 0801.23—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [5] 郑鹏然, 周树南. 食品卫生全书[M]. 北京: 北京红旗出版社, 1996: 1013.
- [6] 连锦明, 童庆松, 胡光辉. 毛细管气相色谱法测定油中溶剂残留量[J]. 现代科学仪器, 2000(3): 48.
- [7] 于渤, 张素春. 不同产地的六号溶剂对溶剂残留测定结果的影响[J]. 粮食储藏, 1997, 26(2): 49-50.
- [8] 曹占文, 史玮, 衣春雨, 等. 不同厂家六号溶剂油对植物油中溶剂残留量测定结果影响的研究[J]. 粮食储藏, 2000, 29(5): 48-50.