

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.04.012

荷兰独立实验室在食用油脂工业和贸易中的作用

Mar Verhoeff

(荷兰 Agrolab 集团公司, 荷兰 鹿特丹 3024AC)

摘要: 在食用油脂贸易中, 独立实验室主要负责货物质量检测。在装卸时对货物样品进行采样, 随后按照合同约定的质量条款及分析方法进行测试。独立实验室由贸易组织认定, 并且每年评估其检验资质。此外, 基于贸易国和国际法规的强制要求, 农药残留等污染物的分析检测需求日益增加。独立实验室应配备最先进的仪器, 采用最新的分析方法, 以满足低水平污染物的检测需求。综述荷兰独立实验室概况、油脂贸易协定中约定的检测指标、重要品质参数、重点污染物(包括农药残留、多环芳烃、矿物油、塑化剂、二噁英、氯丙醇等)以及三大类指标的分析方法, 以期为读者呈现国际标准化组织(ISO)和欧盟(EU)等组织对油脂贸易中货物质量的品质控制和技术进展, 为促进技术交流提供参考。

关键词: 独立实验室; 食用油脂; 贸易; 主要指标; 品质参数; 关键污染物; 荷兰

中图分类号: TS227 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2020)04-0072-05

网络首发时间: 2020-06-17 14:35:25

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20200617.1036.009.html>

The role of an independent Netherlands laboratory in the trade and industry of edible oils and fats

Mar Verhoeff

(Dutch Agrolab Group Company, 3024 AC Rotterdam, Zuid-Holland, Netherlands)

Abstract: The task of an independent laboratory within the trade of edible oils and fats is to determine the quality of shipped goods. Samples of the cargo are taken upon loading and discharge of a vessel and tested for the contractual quality specifications. The testing is performed according to contractual agreed methods of analyses. The laboratory should be recognised by the trade organisations and be tested every year on its performance. Also there is an increasing demand for analyses on contaminants, e.g. pesticide residues. This is enforced by national and international legislation. Therefore the laboratory should be equipped with the newest analytical instruments in order to detect the requested low levels of contaminants and should keep up with the latest methods of analyses. A brief introduction of the independent laboratory in the Netherlands, the main analytical indexes agreed in the contract in the oil and fat trade, the important quality parameters, the key pollutants (including pesticide residues, polycyclic aromatic hydrocarbons, mineral oil, phthalate, dioxin, monochloropropane, etc.) are summarized in this paper, in order to make readers understand the quality control and technical progress of the goods in the oil and fat trade by the International Organization for Standardization (ISO) and the European Union (EU), provide some references for facilitating technology

收稿日期: 2020-02-24

作者简介: Mar Verhoeff, 男, 1951 年出生, 高级项目经理, 研究方向为植物/动物油脂、油料种子、油料粉、香料. Email: mar.verhoeff@drverwey.nl. 详见本期第 C6-C7 页“国际约稿”介绍。

exchange.

Key words: independent laboratory; edible oils; trade; main indicators; quality parameters; key contaminants; Netherlands

荷兰鹿特丹港曾经是世界上最大的港口，如今位列全球第十（见图 1），已被中国多个港口远远超越，但它依然是液体散装货物转运领域的最大港口。

1901 年，荷兰独立实验室由 A.Verwey 博士在鹿特丹港创立，以其在植物油脂、动物油脂、油料、谷物和香料质量分析领域的专业性而闻名全球，也开展上述商品中污染物的分析工作。2011 年，该实验室被德国 Agrolab 集团整合收并；Agrolab 是一家立足于欧洲运营的实验室集团，20 多家网点实验室遍布欧洲，在农业、环境、水和食品分析领域是欧洲市场的标杆企业。

油脂通过买卖双方商定的合同进行交易。贸易组织为某些商品设计了规范合同，其中设置了商品质量和数量等基本要求。如果一种商品到港时不能满足约定条款时，将执行规范合同里的违约条款。

货物的装卸程序和体积或数量都要经过一家独立检测实验室检验；同时通过采样对货物质量进行检测。这些检测公司和实验室必须被贸易组织认可，且每年都要对他们的检验能力进行考核。

如果第三方公司或独立实验室不遵守贸易组织的要求，贸易组织将不再认可其资质^[1-2]。

最熟知闻名的贸易组织有两家：一个是位于伦敦的国际油料油脂协会（简称 FOSFA），业务范围包括植物油脂、动物油脂和油料等。另一个是也位于伦敦的国际谷物与饲料贸易协会（简称 GAFTA），业务范围包括谷物和饼粕类饲料等。两个组织主要是用国际标准化组织（ISO）的检测分析方法。同样的分析方法也应用在船运方和接收方的货物质量检测上^[3]。独立实验室用特定的分析方法来检测确定商品的各方面质量，油脂贸易主要检测能力介绍如下。

1 常规分析指标

在油脂贸易中，常规分析指标有：游离脂肪酸（FFA）、水分及挥发物、不溶性杂质、闪点、比重。

1.1 游离脂肪酸

游离脂肪酸含量是反映油脂“新鲜度”的一个标志性指标。游离脂肪酸是甘油三酯分子（TAG）水解为甘油一酯和甘油二酯时产生的。

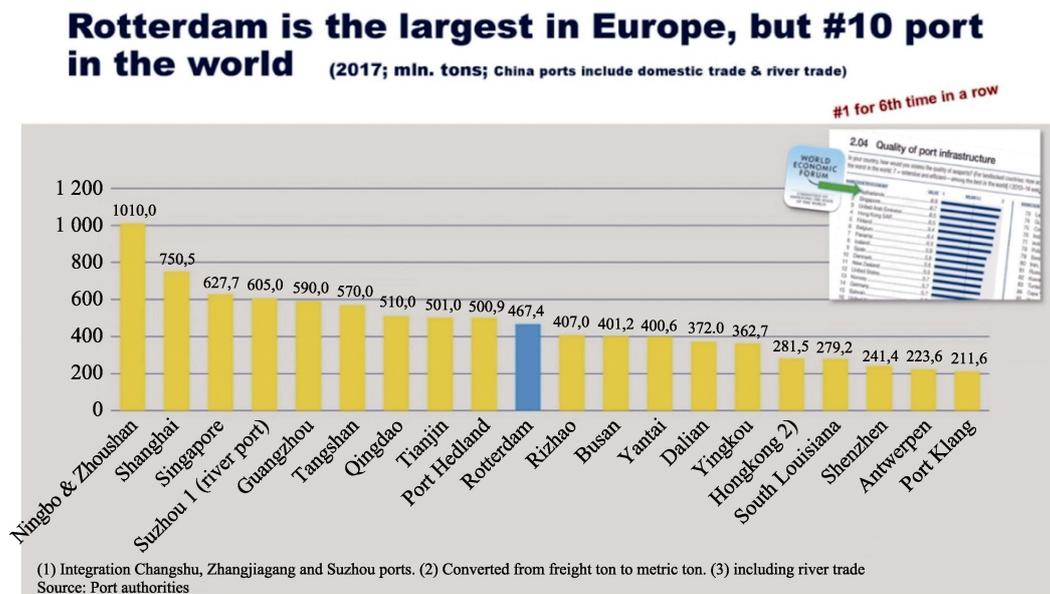


图 1 世界上最大的港口排名

游离脂肪酸含量越低, 油脂质量越好。

甘油三酯+水→甘油二酯+游离脂肪酸

甘油二酯+水→甘油一酯+游离脂肪酸

游离脂肪酸含量的测定: 将油脂(约 5 g)溶解于预先中和好的有机溶剂中, 然后用已知浓度的碱液(NaOH)滴定至完全中和, 并记录消耗碱液的毫升数。游离脂肪酸含量的计算公示如下:

$$\frac{\text{NaOH体积} \times \text{浓度} \times \text{摩尔分子量}(282)}{\text{油脂质量}(g)} \times 100\%$$

上述计算中使用了油酸的分子量(282), 因为这是大多数油脂中游离脂肪酸的平均分子量。然而, 在棕榈油和棕榈油产品中, 游离脂肪酸的平均分子量为 256(棕榈酸)。在椰子油或棕榈仁油中, 游离脂肪酸的平均分子量为 200(月桂酸)。这些平均分子量应用于计算对映油脂中的游离脂肪酸含量。

1.2 水分、挥发物和不溶性杂质

水分、挥发物和杂质都是由浸提后残留在油脂中的油料残留物引起的。水分及挥发物的百分含量是通过先将油脂加热至 130 °C、冷却后记录油脂质量损失而计算得到。不溶性杂质是通过将油脂溶解在有机溶剂(如正己烷)中来确定的, 混合物过滤后, 计算滤纸质量的增加从而确定杂质含量。

1.3 闪点

闪点是检测浸出溶剂残留是否存在的一个参数。如果油脂中残留了过多的浸出溶剂, 油脂在 121 °C 出现闪燃。样品在闪点测定仪(例如彭斯基·马滕斯闭杯)中加热到 121 °C 时, 插入测试火焰, 残留溶剂(如果存在的话)会被点燃; 如果没有点燃现象, 表明“121 °C 没有闪燃”, 这是我们希望看到的结果。

1.4 比重

在特定温度下, 需要用比重将装卸油脂的体积换算成质量。一般用 ISO6883 或 ISO18301 方法来测定, 通过使用一个已知重量和体积的标准玻璃瓶来确定, 叫做比重瓶法。将油倒入比重瓶中, 并将温度调至指定温度。稳定后, 测定比重瓶和样品的质量, 然后进行计算。还有一种更现代、更快的方法是使用密度计(振荡管)。

2 重要品质指标

2.1 过氧化值

过氧化物是脂肪酸(包括游离脂肪酸和脂肪酸酯)的初级氧化产物, 主要由毛油和精炼油在储藏、加工、运输过程中与空气接触而形成。分析过氧化物时, 先将样品溶解于有机溶剂中, 然后加入碘化钾溶液, 避光保存 10 min, 反应过程中形成了碘。以淀粉溶液为指示剂, 用已知浓度的硫代硫酸钠溶液滴定可以测得碘含量。一般认为过氧化值低于 1.0 meq/kg 的精炼油脂质量好, 而较高的过氧化值可能表明进一步的氧化和酸败的形成。

2.2 磷

磷来源于植物组织, 以多种磷脂(统称为卵磷脂)形式存在。磷在“脱胶”过程中从毛油中去除, 因此不再存在于精炼油中。可以使用几种方法来测定, 以下是其中的一个例子: 将 0.1~10.0 g 的油脂样品与碳酸镁混合燃烧, 然后用盐酸溶解灰分, 加入硫酸钡溶液后, 避光一段时间后形成蓝色, 可在 720 nm 处测试, 将吸光度值与校准曲线进行比对, 并计算出数量。电感耦合等离子体(ICP)这种更自动化的测试方法也是常用的。

2.3 脱色能力指数(DOBI)

脱色能力指数这个参数仅适用于棕榈毛油, 是其脱色能力的指标。数值越高, 毛油的脱色能力越好。参数范围在 3.5(很好)至小于 1.0(很差)之间。DOBI 值计算方法如下: 将样品称量后溶解在环己烷中, 用分光光度计分别在 446 nm 和 269 nm 处测试, 得到的两个紫外吸收(UV)值, 在 446 nm 处获得的值除以在 269 nm 处获得的值, 即得 DOBI 值。

2.4 色泽

植物毛油的色泽在红色、黄色、棕色到绿色之间变化。这些色素在毛油精炼过程中被脱去。一般来说, 精炼油或多或少是无色的。最熟知常用的颜色测量方法是罗维朋比色仪, 将油脂样品装入 1 英寸或 5/4 英寸的比色皿中, 透射法测量后与标准滤色片进行比对, 结果用红色和黄色的颜色单位表示, 当用未成熟油料制取的油脂发绿时也使用蓝色表示。目前也有自动化测试方法。

2.5 沉淀物

沉淀物是葵花籽毛油的一项重要测试指标,包括油料残留物、卵磷脂、蜡和水,所有这些物质都与葵花籽油生产过程有关。沉淀物是通过在校准管中离心确定数量的样品来测定的;校准管底部分离出沉淀物后,记录其体积。

2.6 脂肪酸组成

每种油脂都有其特有的脂肪酸组成。基于此,可以识别一种油脂是纯的还是与另一种植物油脂混合的。例如,在棕榈毛油生产过程中、需要分离其中的棕榈仁,而棕榈仁油的脂肪酸组成与棕榈油的脂肪酸组成完全不同,棕榈仁油的特点是月桂酸(C12)含量很高(约45%),棕榈油生产公司也生产棕榈仁油,在物流操作中棕榈仁油有可能混入到棕榈油中,这可以很容易地通过分析样品的脂肪酸组成检测出来,如果检测到的月桂酸(C12)含量在0.25%以上,就可得出结论:棕榈油中存在棕榈仁油。利用脂肪酸组成分析,也可以区分高油酸和高亚油酸的葵花籽油。

CODEX 标准中的 CXS210 和 CXS211 分别列举了植物油脂和动物油脂的脂肪酸组成和其它特性^[4]。

2.7 总氯

由于用于生物能源的动植物油脂巨量增长,使得测试总氯越来越重要。尤其是食用废弃油(中国俗称“地沟油”)也越来越多的用于生物能源。如果有任何一点氯存在其中,将可能最终进入生物燃料,形成盐酸,进而腐蚀发动机。总氯可用微电量计测定,其原理是样品燃烧后用库仑(电位)滴定法分析。

2.8 总硫

相对于上述指标,油脂中的硫可能会导致二氧化硫(SO₂)的生成,这对环境不友好。测定总硫用的分析方法也是微电量计法。

3 污染物指标

3.1 农药残留

农药可以在油料作物生长过程中减少杂草,也可以在储存和运输过程中保护油料。农药有两类主要成分:极性(水溶性)和非极性(脂溶性)。对于农药的允许使用,引入了“最大残留限量(MRLs)”的概念,这些限制是针对特定农药和特定作物的。最大残留限量是根据良好的农业实

践做法,在农药使用后发现的残留物的基础上来规定的。欧洲立法详情可查阅欧盟官方网站^[5]
<http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>。

农药残留的检测主要采用两种技术,即用于极性农药检测的液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)和用于非极性农药检测的气相色谱-串联质谱法(GC-MS/MS)。测试时需要先把目标化合物从基质(油脂样品)中分离出来,净化后方可上机分析。

农药的可持续使用问题:2009/128/EC 指令旨在通过降低农药对人类健康和环境的风险和影响,促进害虫综合治理(IPM)、可替代的方法和技术的应用,如农药的非化学替代物,以期在欧盟实现农药的可持续使用。欧盟国家已经制定了国家行动计划,以执行指令中规定的一系列行动。主要行动涉及对农药使用者、顾问和经销商进行培训、检查农药应用设备、禁止空中喷洒、限制敏感地区的农药使用、以及增加对农药风险的信息和科普。欧盟国家也必须推进害虫综合治理,为此,该指令的附件三规定了适用通则^[5]。

3.2 多环芳烃(PAHs)

多环芳烃是油料在不受控制的干燥过程中形成的。人类通过吸入(如果他们是吸烟者)和食用被污染的食物而接触多环芳烃。在精炼过程中的脱色阶段,可以通过使用活性炭(Norit)来去除多环芳烃。2015年10月27日,欧盟委员会条例(EU)^[5] No1881/2006 规定了多环芳烃在油脂中的最大限量,苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽和蒽(1,2-苯并菲)含量的总和不超过10 μg/kg,其中苯并(a)芘的含量应低于2 μg/kg。

多环芳烃的分析可采用气相色谱-串联质谱(GCMS)或高效液相色谱(HPLC)。欧洲最广泛使用的是二元液相串联系统(DACC系统),由两台HPLC组成,其中第一台HPLC用于样品净化,第二台HPLC用于样品分析。

3.3 矿物油(矿物油饱和烃和矿物油芳香烃)

由于加工过程中(指润滑油和液压油)的污染、运输和储藏过程中来自以前货物的残留物、欺诈性掺假和环境污染等,矿物油在食用油毛油中是可能存在的。短链碳氢化合物(<C10)具有易挥发性,并且贸易合同中用毛油闪点这个指标

对其进行了限定。

由于矿物油包括约 75% 的石蜡烃 (MOSH) 和约 25% 的芳香烃 (MOAH), 因此, 人们曾经主要关注主要化合物成分, 即矿物油 MOSH 的污染物。然而, 当发现矿物油芳香烃的毒性远大于石蜡烃时, 这种情况发生了改变。目前这两类烃类化合物受到了油脂行业同等重视。位于布鲁塞尔的欧洲植物油工业联盟 (FEDIOL) 已经推荐其成员将重点目标聚焦于两类物质的最大限量值: 2.0 mg/kg MOSH 和 0.5 mg/kg MOAH^[6]。不过, 欧盟至今还没有相关的官方立法。

矿物油 (矿物油饱和烃和矿物油芳香烃) 使用在线 HPLC/GC-FID 系统进行分析, 分析方法详见 EN16995, 其中, HPLC 用于样品净化, GC-FID 用于样品分析。

3.4 塑化剂

塑化剂是一类化合物, 从中选择大约 10 种化合物用来分析, 其中邻苯二甲酸二辛酯 (DEHP) 和邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 就是两个例子。主要来源有包装材料/标准集装箱/传送带等。由于塑料使用的大量增长, 这些塑化剂在我们身边比比皆是。样品制备应在非常洁净的环境中进行, 以避免其受到污染。一瓶打开的溶剂放在实验室桌上, 次日就显示塑化剂含量已增加。塑化剂通常用气相色谱-质谱 (GC-MS) 来测试分析。当前, 由 ISO TC34 SC 11、法国和澳大利亚专家组成的工作组开发了一种分析方法, 正在进行协同验证实验。

3.5 二噁英、类二噁英多氯联苯、非类二噁英多氯联苯

这类化合物是一个环境问题, 它们分布在室外空气中, 之后落在作物上。由于其脂溶性, 油料经过浸提后, 这些化合物聚集在油脂里。欧盟在食品和饲料中设定了非常严格的最大限量值。二噁英和呋喃 (WHO-PCDD/F-TEQ) 最大限量总和为 0.75 pg/g 脂肪; 类二噁英多氯联苯 (WHO-PCDD/F-PCB-TEQ) 最大限量总和为 1.25 pg/g 脂肪; 多氯联苯 28、52、101、138、153 和 180 (ICES-6) 最大限量总和为 40 ng/g 脂肪^[5]。在样品多次净化后, 采用气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 或高分辨气相色谱-串联质谱 (HRGC-MS/MS) 进行分

析。(注: WHO 即 World Health Organization, 世界卫生组织; PCDD 即 polychlorinated dibenzodioxin, 多氯二苯并二噁英; PCDF 即 polychlorinated dibenzo-p-furans, 多氯二苯并呋喃; TEQ 即 toxic equivalent quantity, 毒性当量; PCB 即 polychlorinated biphenyl, 多氯联苯。)

3.6 3-氯丙醇、2-氯丙醇和缩水甘油酯

3-氯丙醇、2-氯丙醇和缩水甘油酯是在植物油毛油精炼过程中形成的过程污染物。由联合利华公司、瑞士通用公证行 (SGS) 和德国油脂科学协会 (DGF) 研发的三种检测方法, 被纳入了国际标准化组织 (ISO) 体系, 在 AOCSCd 29a-13/ISO 18363 的第 1~3 部分有详尽介绍。由于提升食用油脂生产和流通效率的急需, 位于荷兰沃莫维尔的 Bunge LodersCroklaan 公司的 Ralph Zwagerman 研发成功了一种快速可行的分析方法, 即第四法, 即将纳入 ISO 18363 的第 4 部分。该方法已被欧洲食品安全局 (EFSA) 批准使用, 且有望在 2020 年成为 ISO 的官方方法^[7]。其所使用的仪器是 GC-MS/MS, 仪器顶端配有一个样品制备机器人, 也可以使用手动样品制备来运行该方法。现在, 欧盟已立法规定了食用油脂中缩水甘油酯的最大限量, 也期望其它污染物的有关法规尽快颁布。

4 小结

通过对荷兰独立实验室概况、油脂贸易协定中约定的检测指标、重要品质参数、重点污染物以及三类指标的分析方法, 希望为读者呈现国际标准化组织 (ISO) 和欧盟 (EU) 等组织对油脂贸易中货物质量的品质控制和技术进展, 为促进技术交流提供参考。

参考文献:

- [1] www.fosfa.org
- [2] www.gafta.com
- [3] www.iso.org
- [4] www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/en/
- [5] <http://ec.europa.eu>
- [6] www.fediol.eu
- [7] www.efsa.europa.eu 

备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。

(组稿: 谭洪卓、伍松陵; 英译中/审修: 谭洪卓; 专业校对: 段章群、伍松陵)