

引发 PET 瓶装食用油变质的残氧量分析



济南兰光机电技术有限公司

摘要: 塑料瓶装食用油随处可见,但由于塑料本身的性能差异较大,由此包装的食用油在贮运期间的氧化变质问题愈发突出。根据食用油的变质机理,氧气是诱发瓶装食用油氧化变质的主因。经过对瓶装食用油顶空气中氧含量的测试和氧气来源分析,生产过程中的氧气残留和包装材料的氧气渗透在一定程度上加速了食用油的氧化进程,因此避免食用油生产过程中的氧气接触、提高瓶体整体的阻隔性及密封性、加强包装质量检测和控制在一定程度上能有效控制瓶装食用油的氧化变质。

关键词: 食用油、PET 瓶、氧气、渗透性

食用油主要用于日常菜肴的烹制,因其蕴含丰富的卵磷脂和不饱和脂肪酸,成为生活必需品被人们广泛的食用。但在流通贮藏过程中油脂易受光、空气的氧化作用而变质,失去食用价值。随着现代包装业的发达,形式多样的包装不仅能提高产品的卫生性和运输的便利性,通过采用不同的包装材料与包装技术,能有效抑制油脂变质,延长货架期。

1 PET 瓶装食用油

纵观食用油包装形式的演变轨迹可见,轻量化、低成本、小包装逐渐成为食用油包装的主流形式,当前尤以 PET 瓶最为普遍。PET 瓶是由聚酯材料为主制成的瓶类容器,具有无毒、透明、强度大、气密性好、质轻不易碎等特点,适合食用油的包装贮存和运输。对于抑制油脂氧化的作用方面,研究人员曾对 18 个月后密封 PET 瓶装食用油和密封玻璃瓶装食用油进行过氧化值 (POV) 的比对,发现针对不同类型的食用油,无色 PET 瓶装食用油的平均 POV 值较无色玻璃瓶高出 24.49%,这意味着无色 PET 瓶装食用油的氧化速率略高于无色玻璃瓶装食用油^[1]。由此看来,虽然 PET 瓶具有上述种种优势,但其减缓油脂氧化变质速度的能力逊于玻璃瓶。下面,将从油脂的变质机理层面上分析造成食用油氧化变质的主要因素。

2 油脂的变质机理

导致油脂发生酸败变质的因素很多,脂肪酸的构成、空气的含量、微量金属等助氧化剂,以及高温、光线等都会不同程度的促进油脂氧化的发展,总体呈现为三

种氧化方式: 自动氧化、光氧化和酶氧化。油脂的自动氧化是指室温下, 不饱和脂肪酸和空气中的氧在未经任何直接光照、未加任何催化剂等条件下的完全自发的氧化反应^[2]。油脂在灌装、贮藏中难以与氧气隔离, 因此自动氧化是导致油脂氧化的主要诱因, 这也成为现代食用油工业包装技术的一大难题。

3 密封 PET 瓶装食用油残氧量分析

3.1 密封 PET 瓶装食用油残氧量测试

从超市中选购生产日期相同的同品牌花生油 6 瓶, 容量 1L, PET 材质, 螺纹 PP 盖、封口膜密封, 将其置于室温避光处进行 300 天的贮存。每隔 60 天采用顶空气体分析的方法对其 PET 瓶顶部空气的氧含量进行测试, 以了解氧气的存在、变化趋势。顶空气体分析是指利用测试仪器中的氧气传感器定量分析密封 PET 瓶内的氧气含量, 该方法可以准确对氧气比例迅速的做出评价。试验仪器采用顶空气体分析仪(HGA-02, 济南兰光), 试验过程如下: 将橡胶密封垫紧贴在 PET 瓶上部空气层的部位, 使取样针头从橡胶密封垫中间部位刺穿瓶壁, 仪器自动开始样气采集与分析。测试数据见表 1:

表 1 六样品各阶段顶空气体含氧量测试

测试时间	0d	60d	120d	180d	240d	300d
样品代码	1#	2#	3#	4#	5#	6#
氧气含量比例%	1.90	1.87	1.86	1.89	1.96	2.05

上述数据反映了试验期间各样品在不同时期的 PET 瓶顶部空气的含氧量比例, 一方面验证了食用油经严格灌装、密封后, PET 瓶顶部空气中总会存在一定量的氧气, 这些残氧会持续的与油脂中的脂肪酸发生反应而被消耗, 推进油脂氧化进程。另一方面, 随着存放时间的延长, PET 瓶顶空气中氧含量呈现一种非显著性的上升趋势。这存在多方面的可能: (1) 六件样品的初始顶空气体含氧量存在较大的差异; (2) 若六件样品初始顶空气体含氧量较为一致, 那么外界氧气的侵入则是造成后期 PET 瓶顶空气中含氧量上升的重要原因。接下来, 将对 PET 瓶顶空气中残

氧的来源进行深入分析,以验证上述两种可能的现实性。

3.2 密封 PET 瓶装食用油顶空气中氧气来源分析

3.2.1 食用油加工密封过程中氧气的残留

食用油的加工通常分为榨制和精炼两个阶段,这一过程中输送泵不仅是油脂运输贮藏的通道,同时也是氧气融入油脂的主要途径。另外,食用油包装的“预留容量”也会使瓶内存在大量的空气。如果两方面的氧气残留量较大,那么就可能造成密封 PET 瓶装食用油初始顶空气中含氧量的上升。

3.2.2 包装的氧气渗透性

密封 PET 瓶装食用油通常采用 PET 材质为瓶身、PP 材质为瓶盖构成其与外部环境的阻隔屏障。从微观来看,所有物质都在不断进行着分子运动,气体分子也不例外。氧气原子或分子碰撞到聚合物表面,发生溶解,当其在聚合物的高浓度侧表面达到溶解平衡的时候,浓度梯度差会促使氧气向聚合物低浓度侧扩散,经过解吸完成氧气的渗透过程。整个渗透过程的快慢取决于两个因素:氧气分子对于聚合物材料的溶解度参数和扩散系数^[3]。由于 PET 和 PP 是两种不同性质的聚合物材料,因此其氧气的渗透性有所差别。下面借助 OX2/230 氧气透过率测试仪,针对 PET 材质为瓶身、PP 材质为瓶盖的食用油的氧气透过率展开了一番试验,试验情况及结果见表 2:

表 2 塑料食用油瓶氧气透过率测试结果

样品型号	样品规格	样品形式	氧气透过率 $\text{cm}^3/\text{pkg.d}$
1#	1L	PET 瓶, 无盖	0.0756
		PET 瓶, PP 盖	0.0813
2#		PET 瓶, 无盖	0.0806
		PET 瓶, PP 盖	0.0842

3#	PET 瓶, 无盖	0.0791
	PET 瓶, PP 盖	0.238

通过比对带 PP 盖和无盖的 PET 瓶整体氧气透过率的测试结果发现: 三件带盖样品的氧气透过率均大于无盖样品, 且各件样品的增幅有所差异。例如, 样品 1# 与样品 2#, 加盖 PET 瓶的氧气透过率仅比无盖瓶增加了少许, 而样品 3# 则增加了 2 倍。这是由于瓶盖所用 PP 材料对氧气有一定的透过性, 其氧气透过率大约为 PET 同等材质的 20-30 倍, 另外, 瓶盖处的泄漏问题也是导致样品 3# 两种形式氧气透过率差别较大的原因。这将对食用油贮存期间的氧化控制是一个严峻的挑战。

4 密封 PET 瓶装食用油残氧量的控制

4.1 生产过程中的控制手段

为了防止生产过程中氧气的残留, 基本的原则是在生产、储藏环节中最少限度的混入空气。为达到这一目的, 可以从以下几个方面着手: (1) 避免油脂经空气进入储罐; (2) 油脂中添加符合《食品添加剂使用卫生标准》规定的 TBHQ 抗氧化剂^[2]; (3) 油脂中添加天然抗氧化剂——维生素 E, 实现抗氧化效果的同时兼具良好的抗菌性; (4) 采用充氮保鲜工艺, 即在生产过程中将氮气持续充入储罐, 使食用油全程受到氮气的保护。氮气属惰性气体, 性质稳定, 当其被充入储罐后溶解在食用油中, 如此避免氧气的接触, 防止生产过程中的氧化反应。

4.2 包装过程中的控制手段

一方面, 灌装过程可以继续沿用充氮工艺, 将每瓶食用油充氮, 以减少瓶顶部空气中的氧气残留; 另一方面, 合理的包装选材和加强包装质量检测也是瓶装食用油残氧量控制的有效手段。PET 瓶带盖和无盖两种形式的氧气渗透性的测试已经证明, 不同包装材料的氧气渗透性差异很大, 而且瓶盖的透氧性将对瓶子整体的透氧性产生重要的影响, 因此除了采用高阻隔的材料做瓶身外, 瓶盖的阻隔性能也是选材的考虑要点。

除此之外, PET 瓶整体的密封性是保障食用油贮藏期间品质的基础, 也是包装材料发挥阻隔性能的前提, 日常包装中加强此方面的质量检测能从很大程度上避免

油品短期内大批量氧化变质的发生。当前包装密封性相关的检测标准主要有 GB/T 17374-2008 (执行 GB/T 17344-1998)、GB/T 17344-1998、ASTM D5094-2004、ASTM D4991-07 等。上述标准的原理较为一致,即采用技术手段使内装油脂的包装瓶内外形成一定的压力差,保持一定的时间后不应有渗漏,该包装密封性可算合格。但就目前企业的检测情况看来,仅有部分规模化食用油企业严格按照标准规定的方法进行密封性检测,大量中小企业仍采用简单的倒置验漏方法,如此低标准难以保证瓶装食用油在贮运过程中复杂条件下的密封稳定性,这为货架期内的食用油的品质埋下了安全隐患。

5 总结

目前,我国食用油包装逐渐走向轻量化的发展方向,塑料瓶装食用油随处可见,但由于塑料本身的性能差异较大,用此包装的食用油在贮运期间的氧化变质问题愈发突出。根据食用油的变质机理,氧气是诱发瓶装食用油氧化变质的主因。经过对瓶装食用油顶空气体中含氧量的测试和氧气来源分析,生产过程中的氧气残留和包装材料的氧气渗透在一定程度上加速了食用油的氧化进程,因此避免食用油生产过程中的氧气接触、提高瓶体整体的阻隔性及密封性、加强包装质量检测方能有效控制瓶装食用油的氧化变质。

参考文献

- [1]祖丽亚,张蕊,栾霞.食用油包装材料和储存条件对氧化指标的影响[J].粮油食品科技,2007,15(5):38-41.
- [2]穆同娜,张惠,景全荣.油脂的氧化机理及天然抗氧化物的简介[J].食品科学,2004,25:241-244.
- [3]曾忠斌,郝文静,周伟芳.腊肠真空热缩包装残氧量控制[J].中国包装,2013,5:56-58.