

精炼过程中大豆油及其脱臭馏出物中生育酚的变化

孙玉萍¹, 胡金华¹, 仇长璐¹, 杨亚¹, 周敏¹, 詹亚名¹,
姚永佳¹, 刘祥²

(1. 中粮(东莞)粮油工业有限公司 广东 东莞 523145; 2. 中粮东海粮油工业(张家港)有限公司, 江苏 苏州 215600)

摘要:旨在为大豆油的精准适度加工以保留微量营养成分提供参考,对巴西和美国大豆原油、中和油、脱色油、脱臭油、脱臭馏出物的生育酚含量及其异构体占比进行了分析,探讨和研究生育酚在精炼各工段的变化及生育酚异构体的占比规律。结果表明:大豆油中生育酚在精炼各工段均有损失,脱臭工段损失最多,生育酚和 α -、 γ -、 δ -生育酚异构体损失率分别为11.68%~19.37%、6.10%~17.64%、11.56%~19.68%、17.29%~25.51%,在脱臭和整个精炼过程中3种生育酚异构体的损失率均表现为 δ -生育酚> γ -生育酚> α -生育酚;与原油相比较,精炼后大豆油中 α -、 γ -生育酚占比分别增加了0.4~2.1个百分点和0.1~1.2个百分点, δ -生育酚占比减少了1.3~2.7个百分点,说明大豆油中的 δ -生育酚更容易被高温分解或挥发而被汽提蒸汽夹带进脱臭馏出物中;美国大豆原油酸值(KOH)在1.5 mg/g以下,其脱臭馏出物中生育酚含量在97 419~109 123 mg/kg,为原油的80~89倍,巴西大豆原油酸值(KOH)在1.5~3.3 mg/g,其脱臭馏出物中生育酚含量在34 678~83 803 mg/kg,为原油的59~84倍,美国和巴西的大豆油脱臭馏出物中 α -、 γ -、 δ -生育酚占比分别为6.5%~9.3%、61.0%~62.4%、26.7%~31.4%和8.4%~9.9%、58.0~61.8%、28.0%~30.4%,与对应脱臭油相比较,美国和巴西的大豆油脱臭馏出物中 α -、 γ -生育酚占比分别减少了0.1~2.5百分点、4.5~6.7百分点和0.5~2.9百分点、2.9~6.9百分点, δ -生育酚占比分别增加了5.5~8.2百分点和5.6~7.8百分点,说明脱臭工段生育酚因挥发而被汽提蒸汽夹带的速率大小为 δ -生育酚> α -生育酚> γ -生育酚。因此,应该优化脱臭工段的工艺条件,以最大程度避免生育酚的过度损失。

关键词:大豆油;脱臭馏出物;精炼过程;生育酚;生育酚异构体;损失率;占比

中图分类号:TS224.6;TS227 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)05-0030-08

Changes of tocopherol in soybean oil and its deodorized distillate during refining process

SUN Yuping¹, HU Jinhua¹, QIU Changlu¹, YANG Ya¹, ZHOU Min¹,
ZHAN Yaming¹, YAO Yongjia¹, LIU Xiang²

(1. COFCO (Dongguan) Grain and Oil Industry Co., Ltd., Dongguan 523145, Guangdong, China;
2. COFCO Donghai Grain and Oil Industry (Zhangjiagang) Co., Ltd., Suzhou 215600, Jiangsu, China)

Abstract: Aiming to provide a reference for accurate and moderate processing of soybean oil to retain micronutrients, the content of tocopherol and its isomers proportion in crude oil, neutralized oil, decolorized oil, deodorized oil, and deodorized distillate processed with the soybean from Brazil and the United States was determined to study the changes rule of tocopherol in various refining stages and the

proportion rule of tocopherols isomers. The results showed that tocopherol was lost in all refining stages, and the loss in deodorization stage was the largest with the loss rates of tocopherol and α -

收稿日期:2023-02-14;修回日期:2024-01-09

作者简介:孙玉萍(1980),女,工程师,主要从事油脂品质控制工作(E-mail)1251866712@qq.com。

通信作者:刘祥,工程师(E-mail)lxiang@cofco.com。

γ - , δ - tocopherol were 11.68% - 19.37% , 6.10% - 17.64% , 11.56% - 19.68% , and 17.29% - 25.51% , respectively , and 3 isomers in deodorization stage and the whole refining both showed the following loss rates ; δ - tocopherol > γ - tocopherol > α - tocopherol . Compared with crude oil , the proportion of α - , γ - tocopherol in refined soybean oil increased by 0.4 - 2.1 percentage points and 0.1 - 1.2 percentage points , respectively , and the proportion of δ - tocopherol decreased by 1.3 - 2.7 percentage points , indicating that δ - tocopherol was more easily decomposed or volatilized at high temperatures , and was carried into the deodorized distillate by the stripping steam . The acid value of US crude soybean oil was below 1.5 mgKOH/g , and the content of tocopherol in deodorized distillate was 97 419 - 109 123 mg/kg , which was 80 - 89 times that of crude oil . The acid value of Brazilian crude soybean oil was 1.5 - 3.3 mgKOH/g , and the content of tocopherol in deodorized distillate was 34 678 - 83 803 mg/kg , which was 59 - 84 times that of crude oil . The proportion of α - , γ - , δ - tocopherol in US and Brazilian deodorized distillate were 6.5% - 9.3% , 61.0% - 62.4% , 26.7% - 31.4% and 8.4% - 9.9% , 58.0 - 61.8% , 28.0% - 30.4% , respectively . Compared with the corresponding deodorized oil , the proportion of α - tocopherol and γ - tocopherol decreased by 0.1 - 2.5 percentage points , 4.5 - 6.7 percentage points and 0.5 - 2.9 percentage points , 2.9 - 6.9 percentage points , respectively , and the proportion of δ - tocopherol increased by 5.5 - 8.2 percentage points and 5.6 - 7.8 percentage points , indicating that the rate of tocopherol trapped by stripping vapor was δ - tocopherol > α - tocopherol > γ - tocopherol . Therefore , the process conditions of the deodorization stage should be optimized to avoid excessive loss of tocopherol to the greatest extent possible .

Key words: soybean oil ; deodorized distillate ; refining process ; tocopherol ; tocopherol isomer ; loss rate ; proportion

维生素 E 作为天然脂溶性抗氧化剂,具有促进生育、降低有害胆固醇和清除自由基的功能^[1],在大豆油中含量丰富。维生素 E 具有 8 种异构体,分别为 α - 、 β - 、 γ - 、 δ - 生育酚和 α - 、 β - 、 γ - 、 δ - 生育三烯酚,其中生育酚最为常见,生育三烯酚在大豆油中几乎没有^[2]。大豆油在经过脱胶、脱酸、脱色、脱臭精炼工段后,生育酚会发生不同程度的损耗,进而影响成品油的营养价值。研究和探明维生素 E 在油脂加工过程中的变化迁移规律,对于大豆油的精准适度加工具有重要意义。

本文以美国和巴西大豆为原料制取大豆油,通过对大豆原油、中和油、脱色油、脱臭油(成品油)和脱臭馏出物进行分析,研究 4 种生育酚异构体(α - 、 γ - 、 β - 、 δ - 生育酚)含量的变化以及占比情况,以期为大豆油精准适度加工、双温脱臭等新工艺的开发及成品油和脱臭馏出物中生育酚的价值取舍问题提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

不同批次的大豆原料生产的大豆原油、中和油、脱色油、脱臭油、脱臭馏出物,由厂家购买的美国和巴西产的转基因大豆原料经预榨、浸出后再经精炼

车间(3 个车间)自行精炼获得。无水甲醇、无水乙醇,均为色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司; α - 生育酚(纯度 $\geq 97.2\%$)、 β - 生育酚(纯度 $\geq 99.42\%$)、 γ - 生育酚(纯度 $\geq 96.4\%$)、 δ - 生育酚(纯度 $\geq 95.0\%$)标准品,坛墨质检科技股份有限公司;超纯水(电阻率 $\geq 18 \Omega$),实验室自制。

Alliance E2695 高效液相色谱仪,美国沃特世科技有限公司; UV1800 紫外可见分光光度计,日本岛津仪器有限公司; EPED - 20TH 纯水仪,南京易普易达科技发展有限公司; KQ - 100DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 生育酚含量的测定

采用高效液相色谱法测定生育酚含量。

称取 0.50 g 油样或 0.10 g 脱臭馏出物于 25 mL 容量瓶中,用无水乙醇超声溶解、定容,摇匀后过 0.45 μm 有机滤膜进高效液相色谱仪分析。将测定结果代入由生育酚标准品制作的标准曲线方程中计算生育酚含量。

高效液相色谱条件: YMC 类胡萝卜素专用柱(250 mm \times 4.6 mm \times 5 μm); 流动相甲醇溶液,流速 0.8 mL/min; 梯度洗脱程序为 0 ~ 9.0 min 96% 甲醇

溶液,9.0~14.0 min 96% 甲醇溶液→100% 甲醇溶液,14.0~16.0 min 100% 甲醇溶液,16.0~16.1 min 100% 甲醇溶液→96% 甲醇溶液,16.1~20.0 min 96% 甲醇溶液;进样量 10 μL ;荧光检测器;激发波长 294 nm,发射波长 329 nm。

1.2.2 生育酚损失率的计算

不同精炼工段生育酚的损失率及生育酚总的损失率分别按式(1)~式(4)计算。

$$A = (a - b) / a \times 100\% \quad (1)$$

$$B = (b - c) / b \times 100\% \quad (2)$$

$$C = (c - d) / c \times 100\% \quad (3)$$

$$D = (a - d) / a \times 100\% \quad (4)$$

式中: A 、 B 、 C 分别为中和、脱色、脱臭工段生育酚的损失率; D 为精炼过程(原油→脱臭油)生育酚总的损失率; a 、 b 、 c 、 d 分别为原油、中和油、脱色油、脱臭油中生育酚含量。

1.2.3 数据处理

采用 Excel 2016 对实验数据进行分析与处理。

2 结果与分析

2.1 大豆原油中生育酚含量分析

表1为不同批次大豆原油中4种生育酚异构体含量及占比。

表1 大豆原油中4种生育酚异构体含量及占比

产地	酸值(KOH)/ (mg/g)	含量/(mg/kg)				合计	占比/%			
		α -生育酚	β -生育酚	γ -生育酚	δ -生育酚		α -生育酚	β -生育酚	γ -生育酚	δ -生育酚
巴西	2.4	66.34	10.54	560.48	210.89	848.26	7.82	1.24	66.07	24.86
	2.4	78.14	8.06	584.97	214.29	885.46	8.82	0.91	66.06	24.20
	2.4	90.55	11.83	542.39	191.30	836.06	10.83	1.41	64.87	22.88
	2.3	79.42	10.06	528.17	194.65	812.30	9.78	1.24	65.02	23.96
	1.5	126.07	19.04	632.42	211.38	988.92	12.75	1.93	63.95	21.37
	2.8	95.66	14.72	544.78	189.68	844.84	11.32	1.74	64.48	22.45
	2.2	92.32	15.51	571.43	211.17	890.44	10.37	1.74	64.17	23.72
	2.3	80.86	13.02	532.84	200.92	827.63	9.77	1.57	64.38	24.28
	2.0	92.89	16.60	592.99	215.14	917.62	10.12	1.81	64.62	23.45
	2.0	88.34	13.11	574.22	207.91	883.58	10.00	1.48	64.99	23.53
	2.1	89.95	13.38	565.90	214.32	883.54	10.08	1.41	64.71	23.79
	2.1	94.23	10.66	573.57	216.59	895.06	10.18	1.51	64.05	24.26
	2.0	65.38	9.62	374.75	143.44	593.19	10.53	1.19	64.08	24.20
	2.1	67.45	10.23	357.73	147.56	582.98	11.57	1.76	61.36	25.31
美国	1.20	145.32	25.95	850.80	272.91	1 294.97	11.22	2.00	65.70	21.07
	1.20	127.54	23.32	780.95	251.01	1 182.83	10.78	1.97	66.02	21.22
	0.93	111.35	24.23	836.25	282.34	1 254.18	8.88	1.93	66.68	22.51
	0.66	115.14	27.73	808.67	271.81	1 223.34	9.41	2.27	66.10	22.22
	1.10	113.02	17.75	752.66	245.51	1 128.95	10.01	1.57	66.67	21.75
	1.40	151.14	25.82	780.58	280.28	1 237.82	12.21	2.09	63.06	22.64
	1.30	150.26	27.67	749.60	272.75	1 200.28	12.52	2.31	62.45	22.72
	0.91	76.54	16.45	708.01	292.14	1 093.13	7.00	1.50	64.77	26.73
	0.83	71.18	14.79	689.76	285.05	1 060.78	6.71	1.39	65.02	26.87
	0.77	85.50	18.90	689.28	255.38	1 049.06	8.15	1.80	65.71	24.34
	0.71	84.47	24.91	688.86	255.78	1 054.02	8.01	2.36	65.36	24.27
	0.77	87.54	16.29	681.53	243.60	1 028.95	8.51	1.58	66.24	23.67
	0.74	82.48	15.10	657.62	237.43	992.62	8.31	1.52	66.25	23.92
	0.74	113.68	18.82	785.81	271.11	1 189.41	9.56	1.58	66.07	22.79

由表1可知,巴西大豆原油中生育酚含量为582.98~988.92 mg/kg,美国大豆原油中生育酚含量为992.62~1 294.97 mg/kg,巴西大豆原油中生育酚含量整体低于美国的。另外,巴西大豆原油酸值(KOH)为1.5~2.8 mg/g,美国大豆原油酸值(KOH)为0.66~1.40 mg/g,巴西大豆原油的酸值均高于美国的。2个产地的原油中生育酚均以 γ -生育酚和 δ -生育酚为主,并含有少量的 α -生育酚

和极少量的 β -生育酚。巴西大豆原油中 α -、 β -、 γ -生育酚和 δ -生育酚占比分别为8%~13%、1%~2%、61%~66%、21%~25%;美国大豆原油中这4种生育酚异构体占比分别为7%~13%、1%~2%、62%~67%、21%~27%。两个产地的大豆原油中4种生育酚异构体占比略有差异。

2.2 大豆油精炼过程中总生育酚变化分析

表2为大豆油精炼过程中总生育酚变化情况。

表2 大豆油精炼过程中总生育酚变化情况

产地	生育酚含量/(mg/kg)				生育酚损失率/%			
	原油	中和	脱色	脱臭	中和	脱色	脱臭	原油→脱臭
巴西	848.26	820.89	833.33	683.34	3.23	-1.52	18.00	19.44
	885.46	854.77	853.38	732.79	3.47	0.16	14.13	17.24
	812.30	773.99	790.21	692.00	4.72	-2.10	12.43	14.81
	988.92	962.63	954.01	826.29	2.66	0.90	13.39	16.45
	844.84	827.86	825.25	713.80	2.01	0.31	13.50	15.51
	890.44	865.77	852.46	731.42	2.77	1.54	14.20	17.86
	827.63	809.10	812.25	693.42	2.24	-0.39	14.63	16.22
	917.62	900.66	880.73	745.86	1.85	2.21	15.31	18.72
	883.58	822.42	824.22	716.85	6.92	-0.22	13.03	18.87
	883.54	863.73	868.38	734.11	2.24	-0.54	15.46	16.91
	895.06	873.18	878.55	744.47	2.44	-0.61	15.26	16.82
	593.19	584.21	571.77	488.69	1.51	2.13	14.53	17.62
	603.99	565.40	583.24	493.74	6.39	-3.16	15.35	18.25
	582.98	571.51	549.30	473.65	1.97	3.89	13.77	18.75
美国	1 294.97	1 285.77	1 261.99	1 065.23	0.71	1.85	15.59	17.74
	1 182.83	1 153.86	1 136.96	950.86	2.45	1.46	16.37	19.61
	1 254.18	1 231.14	1 237.21	1 020.11	1.84	-0.49	17.55	18.66
	1 223.34	1 213.48	1 209.27	1 014.84	0.81	0.35	16.08	17.04
	1 128.95	1 101.21	1 097.74	921.76	2.46	0.31	16.03	18.35
	1 200.28	1 164.14	1 146.81	1 010.68	3.01	1.49	11.87	15.80
	1 093.13	1 081.97	1 077.86	904.54	1.02	0.38	16.08	17.25
	1 060.78	1 032.34	1 073.71	918.64	2.68	-4.01	14.44	13.40
	1 049.06	1 022.70	1 023.60	849.29	2.51	-0.09	17.03	19.04
	1 054.02	1 034.08	1 025.22	855.00	1.89	0.86	16.60	18.88
	1 028.95	1 010.55	990.90	799.00	1.79	1.94	19.37	22.35
	992.62	946.50	944.15	833.90	4.65	0.25	11.68	15.99
	1 189.41	1 181.06	1 172.00	1 004.98	0.70	0.77	14.25	15.51

由表2可知,巴西和美国大豆油中生育酚在中和、脱色、脱臭工段和整个精炼过程损失率分别为0.70%~6.92%、-4.01%~3.89%、11.68%~19.37%和13.40%~22.35%,说明生育酚在精炼各工段均有损耗,各工段损失率大小顺序为脱臭>中和>脱色,脱臭工段为生育酚损失的主要工段。脱臭后,巴西和美国大豆油中生育酚含量分别在473.65~826.29 mg/kg和799.00~1 065.23 mg/kg。因此,可以将脱臭工段作为提高大豆油中生育酚保留率的关键环节,通过调整脱臭温度、脱臭时间、汽提蒸汽压力等工艺参数使生育酚最大化保留。目前行业内已经有一些工厂采用双温脱臭工艺以最大程度实现去除有害、无益的脂肪伴随物,同时保留生育酚等有益脂肪伴随物。

2.3 大豆油精炼过程中生育酚异构体变化分析

由2.1和2.2可知,大豆原油中 β -生育酚含量不超过30 mg/kg,而生育酚在中和、脱色工段损

失率相对较小,因此本文只针对脱臭工段及整个精炼过程中 α -、 γ -、 δ -生育酚损失率进行分析,结果见表3。

表3 大豆油精炼过程中3种生育酚异构体变化情况 %

产地	脱臭损失率			总损失率		
	α - 生育酚	γ - 生育酚	δ - 生育酚	α - 生育酚	γ - 生育酚	δ - 生育酚
巴西	7.92	13.66	19.36	6.13	17.01	24.59
	8.88	12.60	18.61	6.03	16.54	23.04
	11.31	13.20	17.66	9.13	17.16	22.90
	8.06	14.86	20.64	7.71	18.05	25.27
	11.77	11.56	17.29	7.53	17.93	25.45
	16.39	19.68	25.51	14.23	23.54	30.61
	13.47	14.88	19.82	7.67	16.34	23.32
	7.56	14.19	20.52	5.91	16.73	23.96
	8.89	13.60	18.88	9.60	16.54	23.21
	10.92	12.67	17.87	13.96	17.46	24.32

续表 3

产地	脱臭损失率			总损失率		
	α -生育酚	γ -生育酚	δ -生育酚	α -生育酚	γ -生育酚	δ -生育酚
美国	13.40	14.24	20.94	8.89	16.67	24.23
	17.64	14.40	21.35	7.71	19.21	26.09
	11.89	16.34	22.80	8.79	17.45	24.21
	8.98	14.87	21.78	5.98	16.21	23.17
	7.82	15.20	21.38	8.25	17.91	23.88
	8.47	14.63	21.52	8.79	15.63	23.05
	6.10	16.52	22.63	13.03	17.57	24.23
	15.40	18.18	24.35	18.60	21.25	27.30
	14.13	12.74	18.27	11.35	14.21	20.65

由表 3 可知, α -、 γ -、 δ -生育酚在脱臭工段和整个精炼过程中损失率分别为 6.10% ~ 17.64%、

11.56% ~ 19.68%、17.29% ~ 25.51% 和 5.91% ~ 18.60%、14.21% ~ 23.54%、20.65% ~ 30.61%, 在脱臭和整个精炼过程中损失率总体均表现为 δ -生育酚 > γ -生育酚 > α -生育酚。脱臭工段大豆油中生育酚的损失主要是由两个因素造成的: 一是高温导致生育酚发生了氧化分解; 二是高温下生育酚汽化蒸发, 被直接蒸汽捕集到脱臭馏出物中。

2.4 大豆油精炼过程中生育酚异构体占比分析

精炼过程中大豆油的 α -、 γ -、 δ -生育酚损失率不同, 导致其占比发生不同程度的变化, 而损失主要发生在脱臭工段, 导致在脱臭工段其占比变化较大, 因此本文仅对大豆原油和脱臭工段大豆油中 3 种生育酚异构体占比及其整个精炼过程变幅进行统计分析, 结果见表 4。

表 4 大豆油精炼过程中生育酚异构体占比情况

产地	α -生育酚			γ -生育酚			δ -生育酚		
	原油	脱臭	变幅	原油	脱臭	变幅	原油	脱臭	变幅
巴西	7.8	9.9	2.1	66.1	67.1	1.0	24.9	22.2	-2.7
	8.8	10.6	1.8	66.1	66.3	0.2	24.2	22.1	-2.1
	10.8	12.3	1.5	64.9	65.3	0.4	22.9	20.9	-2.0
	9.8	11.8	2.0	65.0	65.3	0.3	24.0	21.8	-2.2
	10.4	11.5	1.1	64.2	64.7	0.5	23.7	22.3	-1.4
	9.8	11.0	1.2	64.4	64.7	0.3	24.3	22.6	-1.7
	10.1	11.5	1.4	64.6	65.2	0.6	23.4	21.6	-1.8
	10.0	11.4	1.4	65.0	65.7	0.7	23.5	21.6	-1.9
	10.1	11.4	1.3	64.7	65.4	0.7	23.8	21.8	-2.0
	10.2	11.3	1.1	64.0	64.5	0.5	24.3	22.4	-1.9
	10.5	11.9	1.4	64.1	64.2	0.1	24.2	22.1	-2.1
	11.0	12.1	1.1	63.2	64.0	0.8	24.2	22.5	-1.7
	10.9	12.0	1.1	63.0	64.0	1.0	24.4	22.6	-1.8
	11.6	12.3	0.7	61.4	62.3	0.9	25.3	23.6	-1.7
	11.1	12.4	1.3	61.4	61.8	0.4	25.2	23.9	-1.3
美国	11.2	12.4	1.2	65.7	66.6	0.9	21.1	19.4	-1.7
	10.8	12.4	1.6	66.0	66.4	0.4	21.2	19.5	-1.7
	8.9	10.0	1.1	66.7	67.7	1.0	22.5	21.0	-1.5
	9.4	10.7	1.3	66.1	66.8	0.7	22.2	20.6	-1.6
	10.0	11.3	1.3	66.7	67.0	0.3	21.7	20.3	-1.4
	7.0	7.7	0.7	64.8	66.0	1.2	26.7	24.9	-1.8
	6.7	8.1	1.4	65.0	65.6	0.6	26.9	24.9	-2.0
	8.1	8.8	0.7	65.7	66.9	1.2	24.3	22.8	-1.5
	8.5	8.9	0.4	66.2	67.2	1.0	23.7	22.2	-1.5
	8.3	9.6	1.3	66.3	66.6	0.3	23.9	22.1	-1.8
9.6	10.0	0.4	66.1	67.1	1.0	22.8	21.4	-1.4	
8.8	9.9	1.1	66.3	67.0	0.7	23.4	21.6	-1.8	

由表 4 可知, 与大豆原油相比较, 脱臭大豆油中 α -、 γ -、 δ -生育酚异构体占比变幅分别为 0.4 ~ 2.1 百分点、0.1 ~ 1.2 百分点、-2.7 ~ -1.3 百分

点, 其中 α -、 γ -生育酚占比发生了递增, δ -生育酚占比发生了递减, 变化幅度基本为 δ -生育酚 > α -生育酚 > γ -生育酚, 说明 δ -生育酚更容易被

高温破坏,或者挥发度更高,易被汽提蒸汽夹带至脱臭馏出物中。

2.5 大豆油脱臭馏出物中总生育酚变化分析

脱臭馏出物是含生育酚、甾醇、角鲨烯、甾醇酯、混合脂肪酸甘油酯和其他杂质的复杂脂肪酸混合物^[3-4]。不同的原料油脂脱臭馏出物中生育酚浓度和种类不同,脱臭馏出物的质量取决于原料油的组

成、加工设备和操作条件。其中脱臭塔的操作条件对脱臭馏出物的组成和质量有直接的影响,一般较高的脱臭温度和汽提压力将增加脱臭馏出物量,而减少油中生育酚的含量。经统计分析,3个车间脱臭馏出物得率约为0.1%。表5为大豆油脱臭馏出物中总生育酚变化情况。

表5 大豆油脱臭馏出物中总生育酚变化情况

产地	进油温度/℃	板塔汽提压力/MPa	后脱臭塔汽提压力/MPa	大豆原油		脱臭馏出物生育酚含量/(mg/kg)	脱臭馏出物生育酚对比原油变化倍数
				酸值(KOH)/(mg/g)	生育酚含量/(mg/kg)		
美国	246	0.010	0.050	0.9	1 254	101 705	81
	246	0.005	0.030	1.2	1 239	106 641	86
	244	0.004	0.030	1.2	1 226	109 123	89
	246	0.010	1.000	1.4	1 219	105 493	87
	246	0.005	0.050	1.4	1 219	97 419	80
巴西	246	0.005	0.050	1.5	989	82 843	84
	240	0.005	0.050	1.8	1 125	83 803	74
	244	0.004	0.029	2.0	884	60 442	68
	242	0.010	0.050	2.0	593	41 735	70
	240	0.010	0.030	2.0	918	57 378	63
	242	0.010	0.050	2.1	889	65 158	73
	228	0.005	0.030	2.1	733	52 531	72
	223	0.005	0.030	2.1	731	51 225	70
	222	0.005	0.040	2.1	761	52 476	69
	242	0.005	0.050	2.2	577	40 241	70
	242	0.005	0.032	2.2	882	60 746	69
	242	0.008	0.054	2.3	859	63 328	74
	242	0.008	0.034	2.3	859	57 211	67
	246	0.002	0.020	2.4	641	45 805	71
	240	0.005	0.050	2.5	803	54 066	67
	233	0.005	0.050	2.5	803	52 507	67
	233	0.005	0.030	2.5	803	51 748	66
240	0.004	0.035	2.6	638	42 798	67	
244	0.003	0.030	3.3	589	34 678	59	
242	0.005	0.020	3.3	598	35 139	59	

注:按酸值由低到高顺序排列

由表5可知,原料油的生育酚含量和酸值对脱臭馏出物的生育酚含量和得率有较大的影响,其中:原油中生育酚含量越高,则脱臭馏出物中生育酚含量越高;原油酸值升高时,脱臭馏出物中生育酚含量反而降低。同样的操作条件下,美国大豆油脱臭馏出物的生育酚含量为97 419~109 123 mg/kg,为原油中生育酚含量的80~89倍;巴西大豆油脱臭馏出物的生育酚含量为34 678~83 803 mg/kg,为原油中生育酚含量的59~84倍。脱臭馏出物的价值是

基于其生育酚含量。因此,对精炼加工厂来说,脱臭馏出物成为体现精炼厂经济效益的重要产品。

2.6 大豆油脱臭馏出物中生育酚异构体占比分析

脱臭油中生育酚的损失主要来源于220~260℃脱臭高温的破坏作用和汽提蒸汽的夹带作用,而3种生育酚异构体在脱臭工段由于损失率不同,导致其在脱臭馏出物中的占比与在脱臭油中的也不同。表6为大豆油脱臭馏出物中3种生育酚异构体占比情况。

表6 大豆油脱臭馏出物中3种生育酚异构体占比情况

产地	α -生育酚			γ -生育酚			δ -生育酚		
	脱臭油	脱臭馏出物	变幅	脱臭油	脱臭馏出物	变幅	脱臭油	脱臭馏出物	变幅
美国	10.0	9.3	-0.6	67.7	61.0	-6.7	21.0	28.0	7.0
	10.7	8.7	-2.0	66.8	61.7	-5.1	20.6	27.7	7.1
	11.3	8.7	-2.5	67.0	62.4	-4.6	20.3	27.4	7.1
	11.1	9.3	-1.8	67.0	61.9	-5.2	20.0	26.7	6.7
	7.7	7.6	-0.1	66.0	60.4	5.6	24.9	30.4	5.5
	8.1	6.7	-1.4	65.6	60.5	5.1	24.9	31.4	6.5
	8.8	6.5	-2.3	66.9	61.3	5.6	22.8	31.0	8.2
	6.9	6.6	-0.4	67.2	61.5	5.6	23.4	30.4	7.1
	8.9	6.9	-2.0	67.2	62.4	4.8	22.2	29.3	7.1
	9.6	7.1	-2.5	66.6	62.1	4.5	22.1	29.3	7.2
	10.0	8.7	-1.4	67.1	61.0	-6.0	21.4	28.6	7.2
	9.9	7.8	-2.1	67.0	61.7	5.3	21.6	29.1	7.6
巴西	9.9	9.4	-0.5	67.1	60.2	6.9	22.2	29.4	7.2
	12.3	9.4	-2.9	65.3	61.8	-3.5	20.9	27.7	6.8
	11.5	8.5	-2.9	64.7	61.0	-3.7	22.3	28.8	6.5
	11.0	8.4	-2.6	64.7	60.9	-3.8	22.6	29.2	6.6
	11.5	8.6	-2.9	65.2	60.6	-4.5	21.6	29.2	7.7
	11.4	9.0	-2.4	65.7	61.0	-4.7	21.6	28.4	6.8
	11.4	9.0	-2.5	65.4	61.2	-4.2	21.8	28.4	6.6
	11.3	9.5	-1.8	64.5	60.8	-3.7	22.4	28.0	5.6
	11.9	9.5	-2.4	64.2	60.1	-4.0	22.1	28.4	6.2
	12.1	9.8	-2.3	64.0	58.0	-6.0	22.5	30.4	7.8
	12.0	9.9	-2.1	64.0	58.3	-5.7	22.6	29.9	7.3
	12.3	9.9	-2.4	62.3	58.6	-3.7	23.6	29.5	6.0
12.4	9.7	-2.7	61.8	59.0	-2.9	23.9	29.8	5.9	

由表6可知,与脱臭油相比,脱臭馏出物中 α -、 γ -、 δ -生育酚异构体占比均发生了变化, α -、 γ -生育酚和 δ -生育酚变幅分别为-2.9~-0.1百分点、-6.9~-2.9百分点和5.5~8.2百分点。脱臭馏出物中 α -、 γ -生育酚占比较脱臭油发生了减小,其中 γ -生育酚减小幅度更大,而 δ -生育酚占比发生了增大。这说明3种生育酚异构体在脱臭工段脱臭温度为240~246℃时,其挥发度从高到低排序为 δ -生育酚> α -生育酚> γ -生育酚。

3 结论

本文对大豆油精炼厂的大豆原油、中和油、脱色油、脱臭油、脱臭馏出物中生育酚含量进行了跟踪分析,结果发现:经过3个精炼工段后巴西和美国大豆油中生育酚含量分别由582.98~988.92 mg/kg和992.62~1 294.97 mg/kg降至473.65~826.29 mg/kg和799.00~1 065.23 mg/kg,大豆原油酸值(KOH)分别在1.5~2.8 mg/g和0.66~1.40 mg/g,巴西大豆原油中生育酚含量整体低于美国的,而酸值高于美国的,两产地 α -、 γ -、 β -、 δ -生育酚占比略有

差异,但相对固定在一定范围内,均以 γ -生育酚和 δ -生育酚为主,含少量的 α -生育酚和极少量的 β -生育酚;生育酚在精炼各工段均有损耗,但主要集中在脱臭工段,损失率在11.68%~19.37%,其中 α -、 γ -、 δ -生育酚损失率均表现为 δ -生育酚> γ -生育酚> α -生育酚,整个精炼过程 α -、 γ -生育酚占比发生了增大, δ -生育酚占比发生了减小,说明 δ -生育酚更容易被高温分解或蒸汽夹带进入脱臭馏出物中。

美国大豆原油酸值(KOH)在1.5 mg/g以下,其脱臭馏出物中生育酚含量在97 419~109 123 mg/kg,为大豆原油的80~89倍,巴西大豆原油酸值(KOH)在1.5~3.3 mg/g,其脱臭馏出物中生育酚含量在34 678~83 803 mg/kg,为大豆原油的59~84倍;脱臭馏出物中 α -、 γ -、 δ -生育酚占比与脱臭油存在差异,其中 α -和 γ -生育酚占比在减少, δ -生育酚占比在增大,因挥发而被蒸汽夹带的速率大小为 δ -生育酚> α -生育酚> γ -生育酚。

(下转第132页)

- [10] Animal and vegetable fats and oils – determination of the composition of fatty acids in the 2 – position of the triglyceride molecules; ISO 6800: 1997 [S]. Geneva: ISO, 1998.
- [11] BROCKERHOFF H. A stereospecific analysis of triglycerides[J]. J Lipid Res, 1965, 6: 10 – 15.
- [12] BOTTINO N R, VANDENBURG G A, REISER R. Resistance of certain long – chain polyunsaturated fatty acids of marine oils to pancreatic lipase hydrolysis[J]. Lipids, 1967, 2(6): 489 – 493.
- [13] ZHANG Y, WANG X, XIE D, et al. Synthesis and concentration of 2 – monoacylglycerols rich in polyunsaturated fatty acids[J]. Food Chem, 2018, 250: 60 – 66.
- [14] WILLETT S A, AKOH C C. Application of taguchi method in the enzymatic modification of menhaden oil to incorporate capric acid[J]. J Am Oil Chem Soc, 2018, 95(3): 299 – 311.
- [15] GOUK S W, CHENG S F, ONG A S H, et al. Rapid and direct quantitative analysis of positional fatty acids in triacylglycerols using ¹³C NMR[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2012, 114(5): 510 – 519.
- [16] YU J, WEI W, WANG F, et al. Evaluation of total, sn – 2 fatty acid, and triacylglycerol composition in commercial infant formulas on the Chinese market: A comparative study of preterm and term formulas[J/OL]. Food Chem, 2022, 384: 132477 [2023 – 02 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132477>.
- [17] TENGKU – ROZAINA T M, BIRCH E J. Positional distribution of fatty acids on hoki and tuna oil triglycerides by pancreatic lipase and ¹³C NMR analysis[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2014, 116(3): 272 – 281.
- [18] SUÁREZ E R, MUGFORD P F, ROLLE A J, et al. ¹³C – NMR regioisomeric analysis of EPA and DHA in fish oil derived triacylglycerol concentrates [J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87(12): 1425 – 1433.
- [19] MOCHIZUKI M, WATANABE Y, TAHA A Y, et al. Advances in characterization of triacylglycerols: Expansion of materials used in Joint JOCS/AOCS Official Method Ch 3a – 19[J]. J Am Oil Chem Soc, 2022, 99(6): 535 – 540.
- [20] GUIL – GUERRERO J L, RAMOS – BUENO R P, GÓMEZ – MERCADO F, et al. Positional distribution assessment of essential fatty acids in several fats and oils including plant, fish, and microbial sources and subcutaneous fat of Galician horse[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2014, 117(5): 701 – 709.
- [21] CHIUVE S E, RIMM E B, SANDHU R K, et al. Dietary fat quality and risk of sudden cardiac death in women[J]. Am J Clin Nutr, 2012, 96(3): 498 – 507.
- [22] ROBLES, A, JIMÉNEZ M J, ESTEBAN L, et al. Enzymatic production of human milk fat substitutes containing palmitic and docosahexaenoic acids at sn – 2 position and oleic acid at sn – 1,3 positions[J]. LWT – Food Sci Tech, 2011, 44(10): 1986 – 1992.
- [23] WATANABE Y, SATO S, ASADA M, et al. Enzymatic analysis of positional fatty acid distributions in triacylglycerols by 1(3) – selective transesterification with *Candida antarctica* lipase B: A collaborative study[J]. J Oleo Sci, 2015, 64(11): 1193 – 1205.
- [24] 张惠君, 王兴国, 金青哲. 3 种海洋鱼油脂脂肪酸组成及其位置分布[J]. 食品与机械, 2017, 33(9): 59 – 63.
- [25] LI G, SINCLAIR A J, LI D. Comparison of lipid content and fatty acid composition in the edible meat of wild and cultured freshwater and marine fish and shrimps from China [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(5): 1871 – 1881.
- [26] CARNIELLI V P, LUIJENDIJK I H, VAN GOUDOEVER J B, et al. Structural position and amount of palmitic acid in infant formulas: Effects on fat, fatty acid, and mineral balance [J]. J Pediatr Gastr Nutr, 1996, 23(5): 553 – 560.
- [27] 王楠, 于宏威, 李军国, 等. 鱼油品质光谱检测技术的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(11): 147 – 151.

(上接第 36 页)

生育酚是植物油中天然的抗氧化剂,也是人体所必需的功能活性物质,脱臭作为生育酚损失的关键工段,如何优化工艺参数,提高或降低某种生育酚异构体,是提高成品油中生育酚还是脱臭馏出物中生育酚,以最大程度上提高产品的经济价值,还需要不断探索。

参考文献:

- [1] 潘开林,杨峻豪. 生育酚与生育三烯酚在油脂中稳定性研究[J]. 中国食品添加剂, 2018(1): 159 – 164.
- [2] 温运启,刘玉兰,王璐阳,等. 不同食用植物油中生育酚组分及含量研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 35 – 39.
- [3] 甘欢华,张斌,刘钟栋,等. 气相色谱法同时快速测定大豆油脱臭馏出物中的生育酚、植物甾醇和角鲨烯含量[J]. 中国油脂, 2021, 46(5): 39 – 42, 70.
- [4] 张莉华,许新德,邵斌,等. 油脂加工副产物脱臭馏出物的综合利用[J]. 中国食品添加剂, 2015(1): 157 – 164.