

食用油充氮保鲜

左青¹, 刘荣辉², 吕瑞³, 周勇³, 徐宏闯³, 左晖⁴

(1. 江苏丰尚油脂技术有限公司, 江苏扬州 225127; 2. 广州赛维斯机电技术有限公司, 广州 510730;
3. 中储粮东莞油脂工业有限公司, 广东东莞 523147; 4. 广州星坤机械有限公司, 广州 510460)

摘要:食用油充氮保鲜是油脂安全的需要。食用油在精炼后进成品油罐、输送管道、暂存小油罐、灌装时会接触空气产生氧化反应,可采用对油罐氮封,对输油管道、灌装充氮的方式对食用油进行充氮保鲜,但此过程中建议对油罐采取上下充氮,在灌装后滴液氮,同时不断完善充氮工艺设计,采取气液混合泵和小分子鼓泡系统,延长氮气留存时间,确保食用油 18 个月的质保期。

关键词:食用油;充氮;保鲜;溶氧量;含氧量

中图分类号:TS225;TS205.9 文献标识码:B 文章编号:1003-7969(2020)07-0106-04

Nitrogen filling for edible oil preservation

ZUO Qing¹, LIU Ronghui², LÜ Rui³, ZHOU Yong³, XU Hongchuang³, ZUO Hui⁴

(1. Jiangsu FAMSUN Oils and Fats Engineering Co., Ltd., Yangzhou 225127, Jiangsu, China;
2. Guangzhou Saiweisi Mechanical and Electrical Technology Co., Ltd., Guangzhou 510730, China;
3. Sino-grain Dongguan Oils and Fats Industry Co., Ltd., Dongguan 523147, Guangdong, China;
4. Guangzhou Xinmas Co., Ltd., Guangzhou 510460, China)

Abstract: Nitrogen filling in edible oil preservation is the requirement of edible oil safety. The finished oils in the finished oil tank, transfer pipes and oil filling lines can contact with air to produce oxidation reaction. The edible oil can be preserved with nitrogen by nitrogen sealing for oil tanks and nitrogen filling for transfer pipes, buffer tanks and oil filling lines. In order to ensure the 18 months' shelf life for edible oil, some suggestion were proposed, such as filling nitrogen on top and under the oil storage tanks respectively, filling liquid nitrogen to the oil bottles after filling oils, continuously improving the nitrogen filling process design, and adopting a gas-liquid mixing pump and a small molecule bubble system to extend the nitrogen retention time.

Key words: edible oil; filling nitrogen; preservation; dissolved oxygen level; oxygen content

粮油安全是食品安全的重要组成部分,关系着老百姓的生活健康。食用油在接触氧气、水分和污染物时会发生劣变反应,水和甘三酯反应生成甘二酯和游离脂肪酸,氧气和不饱和脂肪酸反应生成过氧化物,进一步降解为聚合物、短碳链酸、醛,导致油脂品质下降。为了保障油脂品质,通常向精炼食用油中添加人工合成抗氧化剂 TBHQ,但添加人工合成抗氧化剂存在安全风险。氮气能隔离水分和氧气,对油脂起保护作用^[1],防止空气与油脂接触产

生氧化降解反应,延长食用油的质保期。

目前食用油充氮的方式有油罐氮封、输油管道充氮、灌装充氮。本文对这 3 种充氮方式进行介绍,对充氮过程中存在的问题进行讨论,并列举了延长食用油货架期的措施,以供同行参考。

1 油罐氮封

油罐区内成品油罐容积大,放油油流量大,远大于小(中)包装灌装线的需要,需要配中间暂存罐。氮气因密度小于油气密度而浮在油气(雾)上面形成氮气层,所以把氮气吹入油罐上部空间进行氮封。

生产调和油要按市场对油品需求配置各种小品种油的油罐及调和油油罐,对各个小油罐和输油管充氮,控制油罐内部空间含氧量和储油溶氧量。

收稿日期:2019-09-29

作者简介:左青(1958),男,高级工程师,主要从事油脂企业的生产技术管理工作(E-mail)zuoqing_bj@163.com。

1.1 单罐氮封

罐体氮封在油罐顶部充氮气,根据内部气压自动补充氮气,隔离罐体内油脂与空气,延长油脂质保期。油罐氮封装置是在油罐罐顶分别安装氮封阀、泄压阀和呼吸阀。氮封阀安装在 DN25 ~ DN40 管道(按进出气置换时间计算管径),选用自力式压力调节阀和压力表,设定氮封阀的压力在 1 kPa;设定泄压阀的压力在 2 kPa;为了油罐安全,安装呼吸阀,设定压力在 1 kPa。在油罐内部油脂上面空间里维持 1 kPa 氮气层。

在进油时,油面上升气相空间减小,氮气压力上升,上升到 2 kPa 时供氮阀自动关闭,而泄压阀自动开启,排出多余的氮气,使氮气压力下降到设定值 1 kPa。

在放油时,放油速度快,氮气供应量不足,罐内压力下降,在达到 -290 Pa 时,呼吸阀自动开启吸入空气,避免油罐变形。

供氮阀带薄膜执行机构,控制阀后压力,利用阀后氮气压力为动力源,引入压力阀薄膜执行器来控制压力阀芯位置,改变流经阀门氮气流量,使阀后氮气压力保持恒定,调节供氮压力和流量,压力值设定在 1 kPa。在罐顶进氮气管道上安装一个调节阀,在罐顶另一个出口管安装在线取样器,并连接测氧分析仪和传感器,控制充氮管道阀门。

泄压阀选自自力式调节阀,控制阀前压力,调节弹簧的预压缩量来调节泄氮压力,避免氮封阀启闭频繁。

美国 PSM 管理要求油罐维持氮气压力在 -750 ~ 1 750 Pa、氮气浓度 95%,置换油罐存留空气,充氮排气经放空阀排出,一般在 5 ~ 8 min,置换完毕关闭阀门。呼吸阀压力在 128 Pa,在罐内压力达到 200 ~ 300 Pa 时,关闭充氮球阀和调节阀。对油罐系统观察 1 h 看压力是否下降,如果下降,要及时补充氮气。

1.2 罐区统一氮封

在成品油罐区所有油罐上方敷设一根 DN100 ~ DN150 管道(管径按照换气时间计算),一端和供氮阀连接,每个油罐供氮管与供氮主管联接,罐区全部油罐的气相联通在一套氮封系统中。

在油脂灌装线配置的暂存罐和调和罐,各个油罐同时进行不同接收和放油的作业,控制所有油罐处在一个氮封系统内,测定系统含氧量,控制含氧量在 5% 左右。

2 输油管道充氮

在输油管道上充氮,氮气与油进常温小分子充

氮鼓泡系统,该系统由压力调节器、流量控制器、流量计、过滤器、单向阀和强力混合器或小分子充氮鼓泡器组成。在线灌装前管道充氮,充氮鼓泡精度在食品级 0.5 μ ,控制进氮气压力比油压高 0.03 MPa,排出油脂所含氧气和微量水杂,在油脂灌装后,从油层内部上升的氮气逼走 PET 油瓶内空气,起到隔绝接触,提高 PET 油瓶内的压力。

3 灌装线上油瓶灌油完毕充氮

3.1 充氮气

从制氮机出来的氮气浓度在 99.9%,对灌装车间内油罐和管道充氮实际氮气浓度在 99.5% 左右。油瓶在灌装好油后剩余的空间存在少量空气,在压盖前快速用氮气吹入,氮气吹到瓶内在油表面上形成气旋涡带走空气,按含氧量 6% 操作,但是实际含氧量很难检测出。

3.2 滴液氮

在线灌油后对油瓶滴液氮,液氮浓度达到 99.99%。先按瓶内残留空间计算好滴液氮量,在液氮汽化膨胀后逼走空气,这样要求瓶坯强度高。

4 存在问题与讨论

4.1 灌装线温度和瓶坯质量

在 25 $^{\circ}$ C 以下滴液氮,瓶内显微正压;在 15 $^{\circ}$ C 以下瘪瓶、在 30 $^{\circ}$ C 胀瓶。一般灌装大豆油和葵花籽油温度在 25 ~ 28 $^{\circ}$ C,灌装调和油(棕榈油)温度在 (32 \pm 2) $^{\circ}$ C,瓶坯质量在 90 ~ 100 g。当灌装温度大于等于 30 $^{\circ}$ C 时有轻微的变形^[2],因此控制灌装油温不高于 28 $^{\circ}$ C。

PET 瓶因为牢固、轻质、低成本和透明成为油瓶的主流材质。原 5 L 的 PET 瓶坯标配质量在 110 g,考虑充氮和节省成本,逐渐降到 90 g。PET 材质中大分子含有酯基,对水分有亲和力,水分高时,制瓶后 PET 相对分子质量下降,带色、变脆。所以要求制瓶前进行高温(160 ~ 180 $^{\circ}$ C)干燥 3 ~ 4 h,回收料比例不能超过 25%。

PET 瓶的阻隔性能对油脂质保期有影响。PET 对氧气的透过系数是 50 ~ 90 $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})$,PET 的吸水率为 0.6%,氧气和水分的透过对油脂质保期 18 个月是一个挑战。因此,在没有发现替代材料前,使用 PET 瓶要避免桶壁过分减薄而降低阻隔性,从而缩短油脂质保期。

PET 吸收 315 nm 以下中短波段的紫外线^[3],对 320 ~ 400 nm 波长紫外线吸收性差,这样油脂吸收阳光产生光氧化,美国 TechmerPM 开发 TechsPercpTM12125p 添加剂,可以吸收阳光延长饮料的质保期。

为提升瓶盖和瓶口的密封性能,在使用前将瓶盖储存在高于 18 ℃ 温度下 24 h。

4.2 氮气源

(1) 钢瓶供氮^[4]: 容积 40 L, 装氮气 6 m³。一套充氮装置配套一台灌装机, 氮气经稳压后经流量控制器和流量计, 氮气和油在气液混合器混合, 迅速排出空气, 随着液位上升, 油中的氮气持续排出, 瓶内剩余氧气量减少, 要求注意调压。

(2) 液氮罐供氮: 液氮容量大, 单个液氮罐容量为 5 m³, 在标准装填下, 1 m³ 液氮可汽化为 643 m³ 的氮气。液氮在缓冲罐加入, 搅拌, 充氮效果好。

(3) 制氮机供氮: 要求氮气出口温度在 5 ~ 25 ℃。经过两次减压并通过汽水分离器, 充氮管道设置球阀和调节阀, 控制充氮压力在 0.3 ~ 0.5 MPa。

4.3 连续充氮存在问题

采取连续充氮存在氮气消耗量大; 罐内氮气流动汽提油层上空间的水汽, 增加工厂废气处理的负荷。如果罐内油层下降太快和排气速度过快, 空气可进入油罐上层空间。尽管存在这些问题, 由于没有更好的充氮系统替代, 所以连续充氮系统仍在使用。

4.4 油罐充氮位置

从油罐顶部充氮比底部充氮对油品影响小^[5]。从顶部充氮, 油脂处在静置状态, 杂质和水分及挥发物沉到底部, 表面与气体接触。底部充氮, 罐内油脂翻动, 与罐内气体接触面积大, 底部充氮后油脂过氧化值和酸价高于顶部充氮。因此, 考虑上下充氮。

5 延长食用油货架期措施

5.1 商业措施

从精炼车间出来的成品油酸价 (KOH) 为 0.05 ~ 0.06 mg/g、色泽 Y5 ~ 6/R0.6。在油罐和油管充氮, 制氮机供氮浓度 99.9%, 压力维持在 980 Pa。在灌装前检测油脂酸价 (KOH) ≤ 0.1 mg/g, 过氧化值 ≤ 5 mmol/kg。在灌装线灌油后直接对油瓶滴液氮, 按内部存留空间计算好滴液氮量, 在膨胀后赶走空气, 要求瓶坯有一定的强度。

在实际生产过程中, 氮气是不可能把油脂中全部溶解氧排出, 氧气在微量水杂下起水解反应。在生产中尽可能降低溶解氧和密封更好。油脂灌装线生产是以销定产, 对每批次包装油, 按 18 个月, 存留 12 瓶, 每个月跟踪化验酸价和过氧化值, 对超市货架上油脂在 6 个月后进行不定期的抽检, 在 12 个月后化验指标, 销售部门根据理化指标采取促销措施。有的公司在输油管道充氮, 在油脂灌装后不充氮, 在超市货架 3 ~ 6 个月, 3 个月后定期抽检, 6 个月后没

有销售的油下架。

5.2 完善充氮工艺设计

设计油脂包装线一定要注意灌装流程的连贯性、全自动化、避免环节缺失, 灌装线的产能按销售量的 3 倍, 达到高峰期销售的需求。

(1) 油罐氮封

对于储油时间较长, 在油罐顶部充氮压力为 0.15 MPa, 同时对油罐下部充氮, 充氮压力高于油压 0.05 MPa 及以上, 采取饱和充氮, 定期取样检测含氧量, 如果含氧量高, 补充氮气。

将呼吸阀压力设在 900 ~ 1 000 Pa, 氮气浓度达到 92% 以上, 在高温或低温下, 罐内压力太大而释放缓慢或压力过小空气补充不足极易出安全事故。所以把呼吸阀压力设置在 250 Pa, 罐内氮气浓度在 85% ~ 90% 安全。在高温或低温天气监测罐内的氮气浓度变化, 把呼吸阀的数量设置 2 ~ 4 个, 保证过高的压力通过呼吸阀排出及过低的压力下得到补充空气。

压力控制: 在罐顶安装传感器和调节阀, 注氮设置压力值为 125 Pa。在油罐放油时, 液面下降, 空间压力下降, 要充氮, 在进油时, 压力上升, 超过设置压力的氮气从排空阀排出。

浓度控制: 浓度控制适合无密封油罐, 用氧气分析仪直接测定油罐上层含氧量, 感应激活充氮。

对高端油脂如婴幼儿食品用油油罐, 油罐内含氧量控制在 5%, 要求油罐耐压好、连接件高度密封, 定期取样检测含氧量。如果油罐的密封性差, 无法做到含氧量在 5% 以下, 对分批进油的油罐, 为了控制含氧量在 5% 以内, 除顶部氮封外, 在油罐内设计氮气搅拌均质。

(2) 暂存罐

对灌装线配置的油罐, 存放油时间 1 ~ 2 d, 静置油脂氧化慢, 氮封要求不是很严或不加氮封。

(3) 强制性油管充氮

从精炼油厂或成品油罐出来的油, 在输油管道采取氮饱和系统或强制性充氮, 采取小分子鼓泡系统充氮, 控制压力 0.5 MPa 降低油中含氧量, 避免输送过程中氧气进入。在包装灌装前缓冲罐调温, 调温后在管道再次强制均质充氮, 进入缓冲罐, 如果缓冲罐体积大, 增加氮封, 如果体积小, 可以不加氮封。

(4) 瓶口添加

瓶口气旋充氮很难保证含氧量 5%。采取瓶口滴液氮, 能达到控制含氧量在 5% 以内。

(5) 氮封成本

采用钢瓶液氮, 在现场转化为气氮, 价格在 900

元/瓶,充氮成本液氮在1.8元/t,气氮在1.6元/t。但是气氮瓶压力在1.6 MPa,属于特种容器,使用费用增加。虽然液氮比气氮成本高0.2元/t,但是使用安全方便。这样确保油瓶内含氧量在5%以内,保证18个月的质保期。

(6) 油罐罐体处理

对油罐做好防腐处理,对管壁和罐底进行除锈达St3级;或用硼酸溶液喷涂,静置12 h,再用植物油刷两遍,第三遍用大豆油刷。用0.05% NaOH均匀喷洒在罐底内表面,静置24 h,用刷子刷,用清水冲洗,最后用风机吹干。完成后充压缩空气0.1 MPa,保持15 min做气密性实验。氮气管材质为无缝镀锌管或不锈钢无缝钢管,法兰垫片厚度20 mm,橡胶材质。

5.3 建议采取小分子气泡、微纳米气泡发生器

鉴于国产的气液混合器的混合效果不理想,进口的气液泵和小分子气液鼓泡系统价格高。采取旋回式气液混合型微纳米气泡发生器,进入发生器的气液混合流体进行高速旋转,在发生器中部形成负压轴,利用负压轴的吸力将液体中混合的气体或外部接入的气体集中到负压轴上,高速旋转的液体和气体在适当的压力下从特别设计的喷射口喷出时,

由于喷口处混合气液超高的旋转速度与气液密度比(1:1 000)的力学上的相乘效果,在气液接触界面产生高速强力的剪切和高频率的压力变动,生成大量微米级、纳米级气泡的同时具有打碎聚合分子团,形成小分子气泡,微纳米气泡是以气泡的方式长时间(上升速度6 cm/min)存留。这样氮气存留时间长,有利于高端油脂的储存,但是气液空化高负压,对混合器的强度要求高。这项研究还处在实验之中。

致谢:嘉吉黄骅李国荣经理、溢海集团李小雨总监、厦门银祥薛武军对本文的支持!

参考文献:

- [1] 程宏, 魏合贵, 李庆鹏, 等. 油脂充氮储藏技术的研究[J]. 食品科技, 2010, 35(3): 161-163.
- [2] 王高林. 食用油脂瓶体凹陷和变形原因及解决办法浅析[C]//中国粮油学会油脂分会第二十六届学术年会论文集. 北京: 中国粮油学会, 2017.
- [3] 王少振. 浅析PET食用油桶对油品保鲜的影响[C]//中国粮油学会油脂分会第二十四届学术年会论文集. 北京: 中国粮油学会, 2015.
- [4] 马明清. 食用油脂灌装充氮时应注意事项[J]. 粮食与油脂, 2009(8): 41-42.
- [5] 陆峰, 鲍凤军, 李晖, 等. 植物油罐底部充氮对储油品质的影响[J]. 粮食科技与经济, 2015, 40(2): 53-55.
- [6] 王波, 杨琳, 张宇昊, 等. 黄曲霉毒素去毒方法研究进展[J]. 中国油脂, 2011, 36(2): 60-63.
- [7] 吴高芬, 李慧敏. 柱后碘衍生法荧光检测黄曲霉毒素的方法探讨[J]. 中国药业, 2016, 25(18): 64-67.
- [8] 谢刚, 王松雪, 张艳. 超高效液相色谱法快速检测粮食中黄曲霉毒素的含量[J]. 分析化学, 2013, 41(2): 223-228.
- [9] 张鹏, 张艺兵, 赵卫东, 等. 花生中黄曲霉毒素B₁、B₂、G₁、G₂的多功能净化柱-高效薄层色谱分析[J]. 分析测试学报, 1999, 18(6): 62-64.
- [10] 张鹏, 张艺兵, 赵卫东, 等. 免疫亲和柱净化、在线电化学衍生化高效液相色谱法检测花生中的黄曲霉毒素[J]. 色谱, 2000, 18(1): 82-84.
- [11] 王勤, 刘辉, 李秋霞, 等. 固相萃取液相色谱-串联质谱法测定食品中6种黄曲霉毒素[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(22): 5888-5892.
- [12] 蔡增轩, 许娇娇, 王军淋. 氮吹对黄曲霉毒素回收率的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(2): 453-456.
- [1] 黄达明, 林琳, 林克龙. 加热对减少花生中黄曲霉毒素水平的作用[J]. 中国油脂, 2006, 31(7): 51-53.
- [2] Setting maximum levels for certain contaminants in food-stuffs; EC No. 1881/2006[S]. Brussels: Commission of the European Communities, 2006.
- [3] 尚艳娥, 杨卫民. CAC、欧盟、美国与中国粮食中真菌毒素限量标准的差异分析[J]. 食品科学技术学报, 2019, 37(1): 10-15.
- [4] 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量: GB 2761—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [5] 裴道国, 刘冰, 张立东. 测定花生及花生制品中黄曲霉毒素: 免疫亲和柱净化-光化学在线衍生-高效液相色谱-荧光[J]. 中国国境卫生检疫杂志, 2006, 29(6): 368-371.

(上接第105页)

参考文献: