

炼制条件对牛油中塑化剂及风味物质的影响

殷永玲¹, 邓维泽², 袁永俊¹

(1. 西华大学 食品与生物工程学院, 粮油工程与食品安全四川省高校重点实验室, 成都 610039;

2. 四川航佳生物科技有限公司, 四川 德阳 618300)

摘要:为保障牛油的食用安全和风味品质,以被邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)污染的生牛脂为原料,对其进行炼制,考察炼制条件对牛油中DBP和DEHP含量的影响,采用电子鼻分析炼制条件对牛油风味的影响。结果表明:牛油中DBP、DEHP含量随炼制温度、炼制时间、炼制压力和加水量的变化表现出不同的变化规律,适宜炼制条件为炼制温度120~140℃、炼制时间10~15 min、炼制压力-0.02 MPa、加水量2 mL/100 g,在此条件下炼制的牛油DBP和DEHP含量较低且稳定;氮氧化合物、硫化物、萜类化合物、短链烷类、醇醚醛酮类化合物是牛油的主要风味成分。通过线性判别分析可知,加水量、炼制压力、炼制时间对牛油风味影响较大。

关键词:牛油;炼制条件;DBP;DEHP;电子鼻;风味物质

中图分类号:TS225.2;TQ646.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)12-0020-05

Effects of refining conditions on plasticizers and flavor substances in tallow

YIN Yongling¹, DENG Weize², YUAN Yongjun¹

(1. Key Laboratory of Grain and Oil Engineering and Food Safety of Sichuan Province, School of

Food and Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China; 2. Sichuan

Hangjia Biological Technology Co., Ltd., Deyang 618300, Sichuan, China)

Abstract: In order to ensure the edible safety and flavor quality of tallow, the refining of raw beef fat contaminated with di-*n*-butyl phthalate (DBP) and di(2-ethyl)hexyl phthalate (DEHP) was carried out to investigate the effects of refining conditions on the contents of DBP and DEHP in tallow, and the effects of refining conditions on the flavor of tallow were analyzed by electronic nose. The results showed that the contents of DBP and DEHP in tallow changed differently with the changes of refining temperature, refining time, refining pressure and water-adding amount. The suitable refining conditions were refining temperature 120-140 °C, refining time 10-15 min, refining pressure -0.02 MPa, water-adding amount 2 mL/100 g. Under these conditions, the contents of DBP and DEHP were low and stable. Nitrogen oxides, sulfides, terpenoids, short chain alkanes, alcohol, ethers, aldehydes and ketones were the main flavor components of tallow. Through linear discriminant analysis, it could be seen that the water-adding amount, refining pressure and refining time had a greater impact on the flavor quality of tallow.

Key words: tallow; refining condition; DBP; DEHP; electronic nose; flavor substance

牛油(tallow)是由生牛脂经提炼加工而成的一

类动物油脂,常温下呈固态^[1],具有特殊的动物油脂风味,被广泛用于火锅、烘焙制品等食品加工领域^[2-3]。塑化剂即邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs),具有生殖毒性、生长发育毒性以及致癌风险^[4-6],而农用地膜、塑料袋等塑料制品的广泛使用,使其中的塑化剂迁移至水体、土壤中,可被作

收稿日期:2021-10-09;修回日期:2022-08-05

作者简介:殷永玲(1995),女,硕士研究生,主要从事粮油加工研究(E-mail)597820432@qq.com。

通信作者:袁永俊,教授,博士(E-mail)yyja9791@sina.com。

为饲料的植物吸收,进而迁移至牛体内^[7-9],造成生牛脂原料中 PAEs 含量超标,从而带来牛油食用安全隐患。目前对于食用油中塑化剂的防控主要集中在食用植物油中,且主要为塑化剂的来源、油脂生产过程中塑化剂的迁移及脱除方法等^[10-13],而生产条件对动物油脂中塑化剂的防控研究较少,另外,研究生产条件对牛油风味的影响也较少。基于此,本文以被塑化剂邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)污染的生牛脂为原料,开展了炼制条件对牛油中塑化剂含量的影响研究,同时借助电子鼻技术考察炼制条件对牛油风味物质的影响,以期牛油炼制工艺参数的控制提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

生牛脂(DBP和DEHP含量分别为0.68、0.65 mg/kg),四川航佳生物科技有限公司提供。

正己烷、二氯甲烷,均为色谱纯,天津科密欧化学试剂有限公司;乙腈,色谱纯,阿拉丁试剂有限公司;BBP、DBP、DEHP、DIDP、DINP、DNOP混标,上海安谱实验科技股份有限公司。

GCMS-QP2020GX气相色谱-质谱联用仪,岛津企业管理有限公司;玻璃PSA固相萃取柱(1 g/6 mL),上海安谱科学仪器有限公司;PEN3电子鼻,德国Airsense公司;Vortex Genius 3涡旋混匀器,艾卡(广州)仪器设备有限公司;WTL超微台式离心机,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;油浴锅、循环水式多用真空泵,郑州长盛实验仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 牛油的提取

将生牛脂解冻、斩拌并混合均匀,准确称取100 g置于圆底烧瓶中,加入一定量水,然后将圆底烧瓶置于油浴锅中,在设定的炼制温度、炼制时间和炼制压力条件下进行炼制,炼制完毕后过滤,得到牛油样品,冷却后备用。

1.2.2 DBP和DEHP含量的测定

参照GB 5009.271—2016《食品安全国家标准食品中邻苯二甲酸酯的测定》进行牛油中塑化剂DBP和DEHP含量的测定。

1.2.3 挥发性风味物质分析

参考文献[3]的方法并略作改变,采用电子鼻分析牛油挥发性风味物质。电子鼻分析条件:准确量取6 mL牛油样品于20 mL螺旋塞样品瓶中,加盖

密封,60℃加热平衡15 min;电子鼻数据采集时间80 s,传感器清洗时间100 s,载气流速300 mL/min;每组3个平行。实验所用电子鼻的10个传感器及其对应的灵敏物质如表1所示。

表1 电子鼻各传感器及其对应的灵敏物质

序号	传感器名称	敏感物质
R1	W1C	芳烃化合物,苯类
R2	W5S	氮氧化合物
R3	W3C	氨类,芳香成分
R4	W6S	氢化物
R5	W5C	短链烷烃,芳香成分,烯烃
R6	W1S	短链烷类
R7	W1W	硫化物,萜类化合物
R8	W2S	醇醚醛酮类化合物
R9	W2W	芳香成分,有机硫化物
R10	W3S	长链烷烃

1.2.4 数据处理与分析

采用Origin 2018软件进行实验数据处理和图形绘制,电子鼻实验数据采用配套的WinMuster软件进行主成分分析和线性判别分析,通过IBM SPSS Statistics 26进行显著性分析,各因素在相同条件下平行测定3次。

2 结果与分析

2.1 炼制温度对牛油中DBP和DEHP含量的影响

在炼制时间15 min、加水量2 mL/100 g、炼制压力(表压)-0.02 MPa条件下,炼制温度分别为120、130、140、150、160℃时,牛油中DBP和DEHP含量的变化如图1所示。

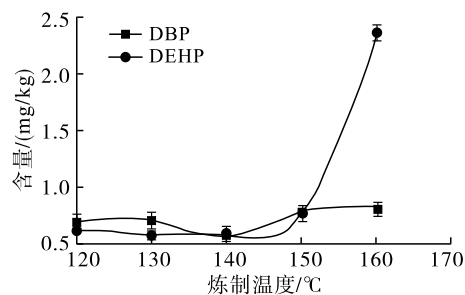


图1 炼制温度对牛油中DBP和DEHP含量的影响

由图1可知,DBP含量随炼制温度升高先降低后增加,DEHP含量随炼制温度升高先略有下降然后快速增加,140℃时DBP、DEHP含量均最低,分别为0.54、0.55 mg/kg,160℃时DBP、DEHP含量均最高,分别为0.79、2.38 mg/kg。牛油炼制过程中,脂肪、塑化剂(DBP、DEHP)和水分从牛脂组织向外扩散迁移的速率不同,随着炼制温度升高,水分向外扩散迁移速率大于脂肪,从而阻碍了脂溶性的DBP、

DEHP 的溶出,使得牛油中 DBP、DEHP 含量降低,当炼制温度超过 140 °C 时,牛脂组织中水分含量快速降低,主要为脂肪向外扩散迁移,从而附带大量的 DBP、DEHP 溶出,使得牛油中 DBP、DEHP 含量增加。综合考虑,选择适宜的炼制温度为 120 ~ 140 °C。

2.2 炼制时间对牛油中 DBP 和 DEHP 含量的影响
在炼制压力(表压) - 0.02 MPa、加水量 2 mL/100 g、炼制温度 140 °C 条件下,炼制时间分别为 10、15、20、25、30 min 时,牛油中 DBP 和 DEHP 含量变化如图 2 所示。

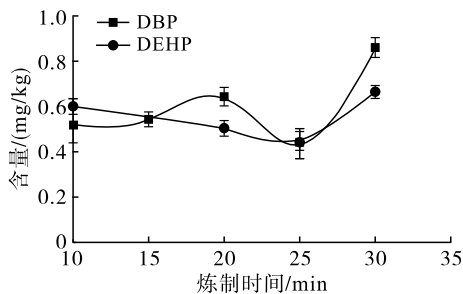


图 2 炼制时间对牛油中 DBP 和 DEHP 含量的影响

由图 2 可知:DBP 含量随炼制时间延长先逐渐升高至 0.64 mg/kg 后逐渐降低,再快速增高至最高点(0.86 mg/kg),25 min 时含量最低,为 0.43 mg/kg;DEHP 含量随炼制时间延长先逐渐降低后快速增高,25 min 时含量最低,为 0.45 mg/kg。随着炼制时间的延长,油渣对牛油中 DBP、DEHP 的吸附作用和脂肪对 DBP、DEHP 的解吸作用,使得 DBP 含量先升高后逐渐降低,DEHP 含量则逐渐降低至最低点。DBP 和 DEHP 在水中的溶解度小^[14],随着炼制的继续进行,水分含量降低,脂肪扩散迁移速率加快,被油渣吸附的 DBP、DEHP 被扩散出来的脂肪解吸而重新进入牛油中,使得炼制 25 min 后 DBP、DEHP 含量快速增加。由于 DBP 含量在 20 min 时又升至次高点,因此选择适宜的炼制时间为 10 ~ 15 min。

2.3 炼制压力对牛油中 DBP 和 DEHP 含量的影响

在炼制温度 140 °C、加水量 2 mL/100 g、炼制时间 15 min 条件下,炼制压力(表压)分别为 0、-0.02、-0.04、-0.06、-0.08 MPa 时,牛油中 DBP 和 DEHP 含量变化如图 3 所示。

由图 3 可知,DBP、DEHP 含量随炼制压力(表压)降低而呈先降低后增高再降低的波动变化,在 -0.02 MPa 时均最低,分别为 0.54、0.55 mg/kg,在 -0.04 MPa 时均最高,分别为 1.04、1.00 mg/kg。随着炼制压力降低,水分扩散迁移速率加大,脂肪扩散迁移时水分含量较高,影响了 DBP、DEHP 的溶

出,使得牛油中 DBP、DEHP 含量降低;当炼制压力小于 -0.02 MPa 时,水分扩散迁移速率进一步加大,随着牛脂组织中水分含量的快速降低,脂肪扩散迁移时因水分含量较低而使得牛油中 DBP、DEHP 含量逐渐增高;当炼制压力小于 -0.04 MPa 时,由于油渣对牛油中 DBP、DEHP 的吸附大于脂肪对 DBP、DEHP 的解吸,使得牛油中 DBP、DEHP 含量又逐渐降低。因此,适宜的炼制压力(表压)为 -0.02 MPa。

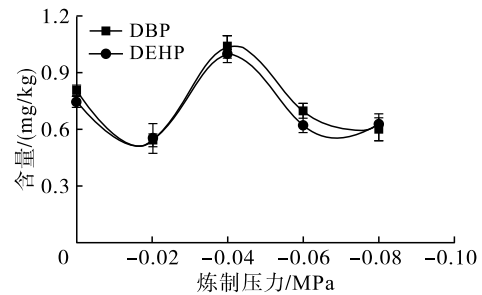


图 3 炼制压力对牛油中 DBP 和 DEHP 含量的影响

2.4 加水量对牛油中 DBP 和 DEHP 含量的影响

在炼制温度 140 °C、炼制压力(表压) - 0.02 MPa、炼制时间 15 min 条件下,加水量分别为 0、2、4、6、8 mL/100 g 时,牛油中 DBP 和 DEHP 含量变化如图 4 所示。

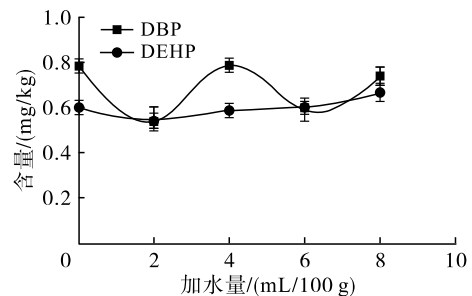


图 4 加水量对牛油中 DBP 和 DEHP 含量的影响

由图 4 可知:牛油中 DBP 含量随加水量增加上下波动且波动幅度较大,最大值为 0.79 mg/kg,最小值为 0.54 mg/kg;DEHP 含量随加水量增加总体上呈缓慢增加趋势,但增加幅度很小,加水量 8 mL/100 g 时最大,为 0.67 mg/kg,加水量 2 mL/100 g 时最小,为 0.55 mg/kg。炼制过程中加入的水在牛脂颗粒间和颗粒内的分布、结合状态以及油渣对 DBP 和 DEHP 的吸附、扩散出的脂肪对 DBP 和 DEHP 的解吸等可能是导致实验结果的主要原因,具体影响有待进一步研究。因此,适宜的加水量为 2 mL/100 g。

2.5 电子鼻测试结果分析

2.5.1 传感器载荷分析(LA)

LA 可以用来区分传感器的相对重要性。如果某个传感器响应值接近零,则表示该传感器对于样

品的识别程度可以忽略,如果传感器响应值较高,则该传感器对样品有一定的识别作用^[15]。牛油电子鼻 LA 结果如图 5 所示。

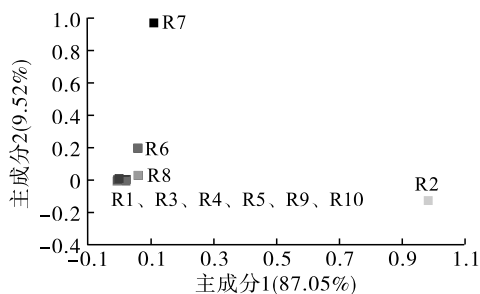


图 5 不同炼制条件的牛油电子鼻 LA 图

由图 5 可知,第一主成分和第二主成分贡献率分别为 87.05% 和 9.52%,总贡献率为 96.57%,说明牛油中挥发性气味整体区分度较好。R2 对第一主成分贡献最大,其次是 R7、R8 和 R6;R7 对第二主成分贡献最大,其次是 R6、R8。R2、R7、R6、R8 对应的化合物分别为氮氧化合物,硫化物、萜类化合物,短链烷类,醇醚醛酮类化合物,表明牛油中挥发性风味差异主要是氮氧化合物、硫化物、萜类化合物、短链烷类、醇醚醛酮类化合物的组成不同所致。

2.5.2 主成分分析(PCA)

PCA 是将所提取的传感器多指标信息进行数据转换和降维,对降维后的特征向量进行线性分类得到二维散点图,不同炼制条件下牛油样品的 PCA 结果如图 6 所示。

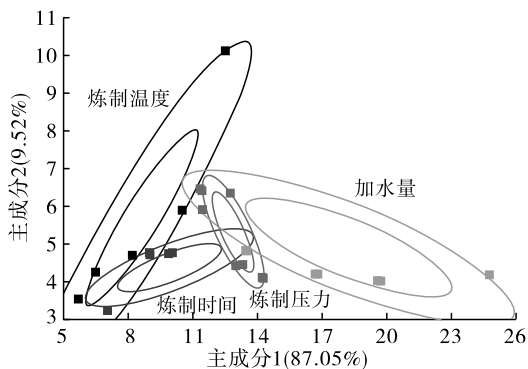


图 6 不同炼制条件的牛油电子鼻 PCA 图

由图 6 可知,不同炼制条件的牛油 PCA 中第一主成分(PC1)、第二主成分(PC2)的贡献率分别为 87.05%、9.52%,总贡献率为 96.57%,表明 PC1、PC2 能较好地反映样品的整体气味信息,但不同炼制条件(炼制温度、炼制时间、炼制压力、加水量)椭圆区域间相互重叠交叉,说明不同炼制条件的牛油其风味组成成分具有相似性,PCA 不能对各样品进行良好区分。

2.5.3 线性判别分析(LDA)

LDA 是有监督模式的降维分析方法,目的是将数据降维成不存在信息交叉的新数据并基本保留样品的全部信息,使不同类别的数据尽可能分开^[16]。不同炼制条件下牛油样品的电子鼻 LDA 结果如图 7 所示。

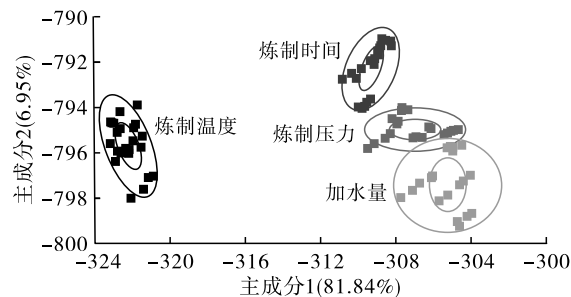


图 7 不同炼制条件的牛油电子鼻 LDA 图

由图 7 可知,第一主成分、第二主成分贡献率分别为 81.84% 和 6.95%,总贡献率为 88.79%,能较好地反映样品的整体气味信息。炼制温度、炼制时间的椭圆区域之间,以及其与炼制压力和加水量的椭圆区域互不重叠,且区分明显,说明不同炼制温度和炼制时间的牛油其风味成分存在差异,炼制压力与加水量的椭圆区域有重叠,说明不同炼制压力和加水量条件下得到的牛油气味具有相似性。从第一主成分上看各炼制条件的影响,加水量影响最大,炼制压力和炼制时间次之,炼制温度影响最小;从第二主成分上看,炼制时间影响最大,其次是炼制温度和炼制压力,最后是加水量。根据横纵坐标贡献率可知,炼制条件中加水量、炼制压力、炼制时间对牛油风味影响较大。

3 结论

(1)牛油中 DBP、DEHP 含量随炼制条件变化呈现不同的变化规律。随着炼制温度的升高和炼制时间的延长,牛油中 DBP、DEHP 含量总体呈现上升趋势;随着炼制压力的降低,牛油中 DBP、DEHP 含量呈先降低后增高再降低的波动趋势;随加水量的增加,牛油中 DBP 含量呈波动趋势,DEHP 含量总体缓慢增加,但增加幅度很小。适宜的炼制条件为炼制温度 120 ~ 140 °C、炼制时间 10 ~ 15 min、炼制压力(表压) -0.02 MPa、加水量 2 mL/100 g。

(2)不同炼制条件下的牛油具有相近的风味成分,氮氧化合物、硫化物、萜类化合物、短链烷类、醇醚醛酮类化合物是牛油的主要挥发性成分,炼制条件中加水量、炼制压力、炼制时间对牛油风味影响较大。在适宜的炼制条件下得到的牛油其 DBP 含量仍超过国家行政部门关于油脂中塑化剂最大残留量

规定(0.3 mg/kg),后续可通过精炼等工序进一步脱离。

参考文献:

- [1] 周胜利.牛油基起酥油品质缺陷及其改善的研究[D].江苏 无锡:江南大学,2011.
- [2] 王家升,张慧,丁秀臻,等.食用牛油的制备及深加工技术综述[J].粮油食品科技,2017,25(5):32-36.
- [3] 黄玉坤,田红媚,陈芳,等.三种香型食用牛油的挥发性风味物质分析及鉴定[J].食品与发酵工业,2019,45(3):196-205.
- [4] MIURA R, IKEDA - ARAKI A, ISHIHARA T. Effect of prenatal exposure to phthalates on epigenome - wide DNA methylations in cord blood and implications for fetal growth: the Hokkaido study on environment and children's health [J/OL]. Sci Total Environ, 2021,147035[2021 - 10 - 09]. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147035>.
- [5] GU Y, GAO M, ZHANG W, et al. Exposure to phthalates DEHP and DINP may lead to oxidative damage and lipidomic disruptions in mouse kidney [J/OL]. Chemosphere, 2021, 271:129740 [2021 - 10 - 09]. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129740>.
- [6] WANG Y, ZHU H K, KANNAN K. A review of biomonitoring of phthalate exposures [J/OL]. Toxics, 2019, 7(2):21 [2021 - 10 - 09]. <https://doi.org/10.3390/toxics7020021>.
- [7] 王冠,翁丽云,张红艳.不同使用类型红壤中 DEHP 的降解研究[J].农业与科技,2020,40(9):5-7,19.
- [8] 高海涛,李瑞仙,邸倩南,等.我国人群邻苯二甲酸酯类的暴露水平及风险[J].癌变·畸变·突变,2017,29(6):471-475.
- [9] 丁伟丽,刘琪,刘秋云,等.中国地膜产品塑化剂特点及风险评价[J].农业环境科学学报,2021,40(5):1008-1016.
- [10] 邹燕娣,包李林,周青燕,等.食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂来源和风险控制措施研究[J].中国油脂,2019,44(5):123-127.
- [11] 杨金强.食用油脂加工中 PAEs 变化规律的研究及设计[D].郑州:河南工业大学,2016.
- [12] 赵曼,马传国,陈小威,等.食用油脂生产过程中邻苯二甲酸酯类的迁移规律及其去除方法的研究进展[J].中国油脂,2019,44(4):80-84.
- [13] 刘玉兰,刘燕,胡爱鹏,等.芝麻中塑化剂含量及其在制油过程中的迁移规律[J].食品科学,2019,40(4):312-317.
- [14] 何泽.塑料餐盒中邻苯二甲酸酯的迁移规律研究[D].天津:天津科技大学,2017.
- [15] 孙灵霞,李苗云,靳春杰,等.基于电子鼻和气质联用技术分析不同品牌道口烧鸡的香气差异性[J].食品与发酵工业,2020,46(6):238-243.
- [16] 彭旭怡,郑经绍,刘宇航,等.基于电子鼻、顶空气相色谱-离子迁移谱分析比较不同杀菌处理紫米甜酒酿中的挥发性成分[J].现代食品科技,2021,37(7):259-268.
- [17] 翟天昶,胡冰川.消费习惯形成理论研究述评[J].经济评论,2017(2):138-149.
- [18] 贾男,张亮亮,甘犁.不确定性下农村家庭食品消费的“习惯形成”检验[J].经济学:季刊,2012,11(1):327-348.
- [19] 王小华,温涛,韩林松.习惯形成与中国农民消费行为变迁:改革开放以来的经验验证[J].中国农村经济,2020(1):17-35.
- [20] 韦森,张红伟.消费习惯形成视角下城镇化质量对农村居民消费的影响[J].农村经济,2020(4):83-90.
- [21] 王佳友.经济增长过程中的食用植物油消费变化研究[D].北京:中国农业大学,2016.
- [22] 左青,徐临玉.对我国油脂工业走势的探讨[J].中国油脂,1999,24(6):12-14.
- [23] 褚绪轩.国内外油料作物和食油产销现状及发展趋势[J].中国油脂,2002,27(1):85-90.
- [24] 褚绪轩.“十五”期间我国食用油的发展趋势[J].中国商办工业,2001(9):38-39.
- [25] 陈艳君.“非典”对我国粮油市场影响[J].粮食与油脂,2003(6):33-34.
- [26] 人民生活[EB/OL].(2019-12-02)[2022-03-13].http://www.stats.gov.cn/tjsj/zbjz/201912/t20191202_1713055.html.
- [27] 李国祥.确保初级农产品稳定供给 筑牢国家粮食安全根基[J].中国党政干部论坛,2022(2):59-62.
- [28] 如何统计居民人均食品消费量?[EB/OL].(2021-02-18)[2022-03-13].http://www.stats.gov.cn/ztjc/ztzd/sjtjr/d12kfr/tjzsqzs/202109/t20210902_1821611.html.
- [29] 房红芸,何宇纳,于冬梅,等.中国居民食用油摄入状况及变化[J].中国食物与营养,2017,23(2):56-58.
- [30] 周金星,徐方旭,匡立学,等.沈阳市食用油消费意识现状与分析[J].中国油脂,2012,37(9):1-5.
- [31] 何杰夫,张博.中国食用植物油的供应量和消费量究竟是多少?[J].中国农村经济,2011(4):87-92.
- [32] 严茂林,张洋,吴成亮.我国木本油料发展现状分析与供需问题的研究[J].中国油脂,2021,46(4):1-6.

(上接第14页)