

植物油脱臭馏出物的组成及品质分析

于紫薇,张亚茹,常明,刘睿杰

(江南大学食品学院,江苏无锡214122)

摘要:旨在为植物油脱臭馏出物(DD油)相关标准的制定以及产品的开发提供参考,收集了全球35个不同工厂来源大宗油料的DD油,对其理化指标、不皂化物和危害因子进行分析。结果表明:35个DD油样品的酸值(KOH)为68.1~191.3 mg/g,过氧化值为0.043~0.149 g/100 g,水分及挥发物含量为0.18%~1.98%,灰分含量均小于0.3 g/100 g,皂化值(KOH)为125.0~205.8 mg/g,不皂化物含量为2.80%~35.71%;DD油样品的植物甾醇含量为0.81%~18.23%,维生素E含量为0.13%~9.23%,角鲨烯含量为0.09%~2.56%;DD油样品中PAH4总含量为6.74~61.98 μg/kg,6种邻苯二甲酸酯(DEP、DMP、DIBP、DBP、BBP、DEHP)总含量为1.12~17.57 mg/kg。不同DD油理化指标、维生素E和植物甾醇含量存在较大差异,且样品中多环芳烃和塑化剂的污染水平较高,在DD油相关标准的制定及产品开发的过程中应给予必要的关注。

关键词:脱臭馏出物;理化指标;维生素E;植物甾醇;多环芳烃;塑化剂

中图分类号:TQ646;TS229

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2024)05-0037-05

Composition and quality analysis of vegetable oil deodorizer distillate

YU Ziwei, ZHANG Yaru, CHANG Ming, LIU Ruijie

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: In order to provide reference for the formulation of relevant standards and product development of vegetable oil deodorizer distillate (DD oil), DD oil from 35 different factories around the world was collected and its physicochemical properties, unsaponifiable matter and hazard factors were analyzed. The results showed that the acid value of DD oil samples was 68.1–191.3 mgKOH/g, the peroxide value was 0.043–0.149 g/100 g, the moisture and volatile matter content was 0.18%–1.98%, the ash content was less than 0.3 g/100 g, the saponification value was 125.0–205.8 mgKOH/g, and the unsaponifiable matter content was 2.80%–35.71%. The contents of phytosterol and squalene, vitamin E and squalene were 0.81%–18.23%, 0.13%–9.23% and 0.09%–2.56%, respectively. In addition, the total content of PAH4 in DD oil samples was 6.74–61.98 μg/kg, and the total content of six phthalates (DEP, DMP, DIBP, DBP, BBP, DEHP) was 1.12–17.57 mg/kg. The physicochemical properties, vitamin E and phytosterol contents of different DD oil are quite different, and the pollution level of polycyclic aromatic hydrocarbons and plasticizers in the samples is high. Therefore, necessary attention should be paid to the formulation of DD oil related standards and product development.

Key words: deodorizer distillate; physicochemical property; vitamin E; phytosterol; polycyclic aromatic hydrocarbon; plasticizer

收稿日期:2022-11-21;修回日期:2024-01-05

基金项目:国家重点研发计划“低廉生物质资源高值化炼制关键技术与产业示范”(2021YFC2103800);江苏省重点国别产业技术研发合作项目(BZ2022041)

作者简介:于紫薇(1999),女,在读硕士,研究方向为油脂加工与脂质营养(E-mail) yzw20210@163.com。

通信作者:常明,教授(E-mail) mingchang@aliyun.com。

中国是全球最大的植物油生产国,2020年中国主要植物油料总产量及总进口量共计17471.1万t^[1]。植物油中含有植物甾醇和维生素E等活性成分,这些活性成分具有降胆固醇、抗氧化、调节免疫力等生理功效,其相关产品被广泛应用在医药、食品、化工、保健品和化妆品等领域^[2-3]。

但在植物油精炼过程中,这些活性成分会随脱臭馏出物(以下简称 DD 油)馏出,据统计,DD 油中含有 1%~49.7% 的维生素 E 和 0.3%~20% 的植物甾醇^[4],因此 DD 油常作为提取维生素 E、植物甾醇的良好原料。DD 油中的主要成分还有游离脂肪酸和甘油酯^[5],因此 DD 油还用于制备脂肪酸甲酯、生物柴油等^[6]。DD 油组分较为复杂,其品质受植物原油品质和精炼工艺条件等因素影响。DD 油的生产特性导致许多危害因子,如多环芳烃(PAHs)^[7]和邻苯二甲酸酯(PAEs)^[8]等富集,从而为其产品的安全性带来了极大的隐患,但目前的研究缺乏对 DD 油污染水平的关注。因此,本研究收集了全球不同工厂来源的 35 个大宗油料的 DD 油样品,对其关键组成和品质进行了系统分析,以便为相关标准的制定以及开发和优化维生素 E 和植物甾醇的提取工艺提供指导,并且重点关注了 PAH4〔苯并(a)芘(BaP)、蒽(Chr)、苯并(a)蒽(BaA)、苯并(b)荧蒽(BbF)〕、PAEs 这两种易在油脂加工过程中污染的危害因子,以期为提高维生素 E 和植物甾醇产品的安全性提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

DD 油样品,来自全球不同厂家,主要以大豆、油菜籽、花生等大宗油料的 DD 油为主,共 35 个 DD 油样品。样品采集的厂家在油脂产品生产中均占据较大的市场份额,涵盖大宗油料的加工和生产过程,具有一定的代表性。所有样品密封且避光保存于 4℃ 冰箱中备用。

植物甾醇(43.42% β -谷甾醇、31.27% 豆甾醇和 23.81% 菜油甾醇),江苏科鼎生物制品有限公司;BSTFA + TMCS(99:1) 硅烷化试剂、生育酚混合标准品和 5 α -胆甾醇标准品,美国 Sigma 公司;15 种多环芳烃混合标准品,上海百灵威化学技术有限公司;甲醇、乙酸乙酯、乙腈和正己烷均为色谱纯,异丙醇、三氯甲烷、无水乙醇、石油醚、三氯乙酸、酚酞、氢氧化钾、碘化钾、可溶性淀粉和无水硫酸钠均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫代硫酸钠标准溶液和盐酸标准溶液,深圳市钺远科技有限公司。

1.1.2 仪器与设备

SPE 硅胶小柱、MIP-PAHs 多环芳烃专用 SPE 小柱、CNWBOND Si/PSA SPE 玻璃小柱,上海安谱实验科技股份有限公司;RE-52AA 型旋转蒸发器,上海贤德实验仪器有限公司;QGC-12T 氮气吹干

仪,上海泉岛公司;DF-101SZ 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市科华仪器设备有限公司;MAS7000 微波马弗炉,美国 CEM 公司;WH-101 旋涡振荡仪,上海熙扬仪器有限公司;TRACE ISQ 气相色谱质谱联用仪,Thermo Scientific 公司;高效液相色谱仪及荧光检测器、高效液相色谱仪及紫外检测器,美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 DD 油理化指标的测定

酸值测定参照 GB 5009.229—2016;过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016;水分及挥发物测定参照 GB 5009.236—2016;灰分测定参照 GB 5009.4—2016;皂化值测定参照 GB/T 5534—2008;不皂化物测定参照 GB/T 5535.1—2008。

1.2.2 DD 油不皂化物组成及含量的测定

参照 GB/T 25223—2010,采用气相色谱法测定植物甾醇含量;参照张友峰^[9]的方法,采用气相色谱-质谱联用法测定角鲨烯含量;参照 GB 5009.82—2016,采用正相高效液相色谱法测定维生素 E 含量。

1.2.3 DD 油危害因子组成及含量的测定

参照 GB/T 24893—2010,采用 HPLC 荧光法测定 DD 油中 PAH4 的含量;参照 GB 5009.271—2016,采用气相色谱-质谱联用法测定 DD 油中 PAEs 含量。

1.2.4 数据处理

所有实验进行 3 次重复,结果用“平均值 \pm 标准差”表示。采用 Excel 2013 进行数据处理,采用 SPSSAU 进行描述性统计分析,采用 Origin 2021 绘图。

2 结果与讨论

2.1 DD 油的理化指标

35 个 DD 油样品的理化指标(包括酸值、过氧化值、水分及挥发物、灰分、皂化值和不皂化物)测定结果如表 1 所示。

由表 1 可知:35 个 DD 油样品皂化值的变异系数较小,为 11.40%,说明不同样品的皂化值变异程度较小;灰分(72.23%)、水分及挥发物(59.84%)以及不皂化物(41.10%)的变异系数较大,可利用此差异为后续 DD 油的标准制定以及分级提供重要指标参考。在油脂脱臭过程中,游离脂肪酸被富集于 DD 油中,导致 DD 油样品酸值(KOH)较高,为 68.1~191.3 mg/g。DD 油样品过氧化值为 0.043~0.149 g/100 g,且 80% 以上样品的过氧化值低于 0.1 g/100 g,说明大部分样品的氧化程度不高,而

个别样品的过氧化值偏高,可能是因为样品的储存条件不当或储存时间较长等导致的。DD油样品的水分及挥发物(0.18%~1.98%)、灰分(<0.3 g/100 g)含量均较低,部分样品的水分及挥发物含量偏高,可能是在储存或装运过程中样品受潮所致。

DD油样品的皂化值(KOH)为125.0~205.8 mg/g。不同样品的不皂化物含量差异较大,其中不皂化物的最低水平为2.80%,最高为35.71%,约88%的样品中不皂化物含量超过10%。因此,可以根据不皂化物的含量,采取适合的提取工艺,提高其利用效率。

表1 35个DD油样品的理化指标

样品编号	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (g/100 g)	水分及 挥发物/%	灰分/ (g/100 g)	皂化值(KOH)/ (mg/g)	不皂化物/%
1	97.7±2.5	0.093±0.006	0.27±0.03	0.06±0.02	143.0±5.1	16.49±0.61
2	100.4±8.3	0.066±0.004	0.82±0.02	0.09±0.02	137.1±1.2	34.92±2.99
3	68.1±3.4	0.083±0.003	0.70±0.01	ND	162.1±2.1	30.66±1.60
4	113.9±2.2	0.094±0.006	0.42±0.01	ND	154.7±4.5	35.71±2.10
5	160.7±4.3	0.131±0.012	0.56±0.03	0.09±0.03	189.7±2.3	11.55±1.01
6	109.4±3.6	0.093±0.003	1.42±0.02	ND	139.6±4.7	28.92±1.22
7	158.0±1.2	0.076±0.006	1.23±0.02	0.24±0.04	173.5±4.6	13.92±0.97
8	114.6±1.5	0.091±0.004	1.51±0.03	0.10±0.02	155.5±2.8	22.07±1.16
9	79.1±3.6	0.052±0.003	0.62±0.01	ND	172.1±2.1	19.58±0.72
10	123.5±3.9	0.149±0.006	1.98±0.07	0.09±0.01	194.4±0.3	16.59±0.51
11	86.8±3.5	0.113±0.005	0.30±0.03	0.12±0.03	171.7±4.4	15.05±2.43
12	75.5±2.6	0.043±0.002	1.40±0.01	0.10±0.02	157.2±3.9	19.49±1.11
13	123.8±1.8	0.094±0.004	0.22±0.03	ND	170.3±2.9	15.57±1.20
14	93.8±1.0	0.116±0.006	0.56±0.02	0.11±0.01	143.9±4.0	28.14±0.68
15	191.3±2.3	0.112±0.003	0.58±0.02	0.13±0.03	205.8±4.1	2.80±0.42
16	83.4±2.8	0.148±0.002	1.83±0.04	0.09±0.02	154.7±3.6	17.06±0.69
17	133.9±1.4	0.078±0.002	0.94±0.01	0.07±0.02	156.5±1.5	17.56±0.41
18	111.8±2.1	0.062±0.003	1.02±0.02	0.12±0.02	162.8±2.3	19.91±0.82
19	103.7±4.8	0.063±0.001	0.19±0.01	0.08±0.01	140.8±3.8	26.72±0.45
20	103.8±1.3	0.066±0.003	1.79±0.02	0.13±0.02	153.7±1.9	24.86±0.86
21	177.5±3.7	0.095±0.004	0.41±0.04	0.22±0.04	187.9±2.9	9.93±0.74
22	148.2±3.5	0.071±0.001	0.18±0.02	0.09±0.01	167.6±3.5	14.92±0.92
23	128.9±0.9	0.067±0.001	0.96±0.02	0.10±0.03	158.3±4.2	20.12±0.72
24	99.1±7.2	0.061±0.004	1.24±0.03	0.08±0.02	144.1±4.5	26.55±0.73
25	131.3±2.1	0.079±0.001	0.53±0.01	ND	151.0±1.7	7.80±0.98
26	122.6±0.3	0.087±0.001	1.42±0.03	0.08±0.01	154.1±4.3	24.18±0.47
27	139.4±2.1	0.076±0.001	0.54±0.01	0.29±0.04	153.1±6.4	17.07±1.38
28	85.3±2.7	0.053±0.001	1.41±0.02	0.11±0.03	168.3±3.0	10.22±0.64
29	75.8±2.8	0.060±0.002	0.58±0.02	0.10±0.01	162.9±1.7	21.12±0.97
30	106.1±1.1	0.069±0.004	0.40±0.03	0.08±0.02	164.1±3.1	32.13±1.03
31	104.7±3.8	0.062±0.001	0.50±0.01	ND	125.0±2.8	30.82±1.40
32	107.4±2.0	0.059±0.002	1.92±0.02	0.08±0.01	140.1±1.9	22.46±0.51
33	110.7±3.1	0.074±0.007	1.66±0.02	0.09±0.03	141.8±0.9	23.71±0.80
34	103.9±4.7	0.067±0.003	0.78±0.02	0.11±0.01	166.4±3.9	13.60±1.25
35	154.6±2.3	0.087±0.003	1.53±0.03	0.07±0.01	196.4±3.8	5.05±1.08
最大值	191.3	0.149	1.98	0.29	205.8	35.71
最小值	68.1	0.043	0.18	0.06	125.0	2.80
平均值	115.1	0.083	0.93	0.09	160.6	19.92
标准差	29.3	0.026	0.57	0.07	18.3	8.19
变异系数/%	25.42	31.07	59.84	72.23	11.40	41.10

注:ND代表未检出

2.2 DD油的不皂化物组成及含量

植物甾醇、维生素E和角鲨烯是重要的不皂化物,具有较高的利用价值。通过分析DD油中不皂化物的组成及含量分布,可以为不皂化物的提取工艺优化提供指导。对35个DD油样品的角鲨烯、维生素E(V_E)、植物甾醇含量进行了检测,结果如图1所示。

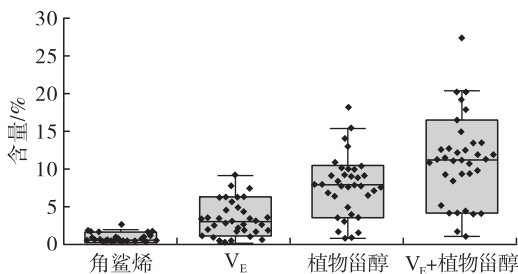


图1 35个DD油样品中角鲨烯、维生素E及植物甾醇含量

由图1可知,35个DD油样品中维生素E、植物甾醇和角鲨烯的含量存在较大差异。其中,维生素E含量为0.13%~9.23%,植物甾醇含量为0.81%~18.23%,角鲨烯含量为0.09%~2.56%。造成上述差异的原因与植物原油的品种紧密相关,有研究指出大豆原油和菜籽原油的DD油中通常含有较高水平的植物甾醇和维生素E^[10],因此大豆和油菜籽来源的DD油是工业生产植物甾醇和天然维生素E的主要原料。

DD油作为提取维生素E和植物甾醇的重要来源,其维生素E、植物甾醇含量对DD油的价值起着决定性作用。35个DD油样品中,维生素E与植物甾醇含量之和为0.94%~27.46%,其中80%的样品维生素E与植物甾醇含量之和高于5%,60%的样品维生素E与植物甾醇含量之和高于10%,20%的样品维生素E与植物甾醇含量之和在5%以下,由于含量较低,这些样品在后续提取维生素E与植物甾醇时可能会增加提取工艺的难度和成本。参考维生素E和植物甾醇主要生产厂家的工艺成本和技术水平,后续可以依据DD油中维生素E和植物甾醇的含量水平进行原料分级,起到规范行业发展的作用。

2.3 DD油危害因子污染水平

2.3.1 PAH4含量

PAHs是一类广泛分布于环境中的污染物,对生态环境和生物具有“三致”毒害性。我国现行标准GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》仅对于食品中苯并(a)芘的含量进行了限定,未涉及其他PAHs。根据欧盟(EU)No 835/2011《关于食品中多环芳烃最大限量的(EC)No 1881/

2006修正案》对于PAHs的限量标准,选择PAH4的含量作为评价DD油受PAHs污染的指标。35个DD油样品中PAH4的含量分布情况如图2所示。

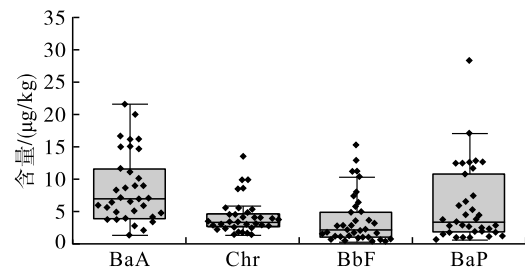
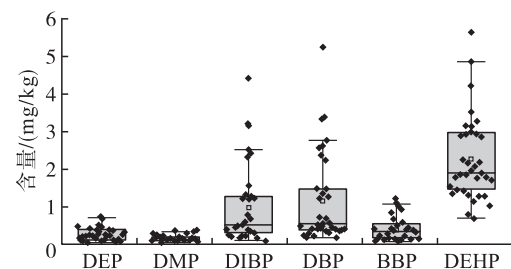


图2 35个DD油样品中PAH4含量

由图2可知,PAH4的总含量为6.74~61.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中BaA、Chr、BbF和BaP含量分别为1.36~21.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1.38~13.56 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、0.29~15.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.53~28.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在油脂精炼过程中,PAHs会转移到副产物中,一般成品植物油中的PAHs含量会显著低于其油料中的^[11-12],而DD油中PAHs的污染程度会显著增加,进而会导致DD油在后续产品开发过程中面临较高的安全风险。本研究中,部分DD油样品中PAH4的污染程度较高,一方面可能是因为在植物生长过程中PAHs从受污染的空气、水和土壤中迁移到油料种子内,导致用于油脂生产的原料污染程度高,另一方面可能是由于油脂的制取和精炼工艺不同,尤其是脱臭温度和时间会对PAHs的迁移有一定影响^[13]。因此,在DD油的加工过程中,对PAHs的控制尤为重要。

2.3.2 PAEs含量

PAEs是一类类激素污染物,在被污染的食用油脂中广泛存在,其具有致畸、致癌、致突变以及生殖毒性,给食品安全带来高风险^[14]。在油料加工中,一些加工助剂、塑料设备及零部件也会导致PAEs迁移污染^[15],从而在DD油中富集。因此,为了确认DD油中PAEs的污染水平,对35个DD油样品中6种常见的PAEs含量进行了分析,结果如图3所示。



注:DEP. 邻苯二甲酸二乙酯;DMP. 邻苯二甲酸二甲酯;DIBP. 邻苯二甲酸二异丁酯;DBP. 邻苯二甲酸二正丁酯;BBP. 邻苯二甲酸丁基苯基酯;DEHP. 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯

图3 35个DD油样品中PAEs含量

由图3可知,在35个DD油样品中,6种PAEs的总含量为1.12~17.57 mg/kg,其中DEHP、DEP、DMP、DIBP、DBP和BBP的含量分别为0.67~5.65 mg/kg、0.04~0.72 mg/kg、0.02~0.34 mg/kg、0.16~4.43 mg/kg、0.17~5.24 mg/kg和0.06~1.19 mg/kg,该含量远远高于油料和成品植物油中的水平^[16],可能是由于油脂脱臭时PAEs随着脂肪酸及其他挥发性组分迁移到DD油中,在DD油中富集所致^[17-18]。此外,油料的生长环境对DD油中PAEs含量有一定影响,一些废弃物中的PAEs会在油料生长过程中富集,在后续油脂加工过程中进入DD油中^[19]。因此,在DD油的后续加工过程中,PAEs的污染风险也应该予以足够的重视。

3 结论

对全球不同来源的35个大宗油料的DD油样品的理化指标、不皂化物和危害因子进行了分析。结果发现,不同来源的DD油在品质上存在显著差异。DD油中的维生素E和植物甾醇含量较高,最高可分别达9.23%和18.23%,因此DD油是提取维生素E和植物甾醇的良好原料。35个DD油样品中80%的样品维生素E与植物甾醇含量之和高于5%,60%的样品维生素E与植物甾醇含量之和高于10%,可以作为DD油产品分级的重要指标。由于受原料和油脂加工工艺的影响,PAH4和PAEs等危害因子极易在DD油中富集,进而影响相关产品的生产和开发,35个DD油样品中PAH4、PAEs(6种)总含量分别为6.74~61.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和1.12~17.57 mg/kg。因此,应从工艺上采取相应措施,严格控制植物甾醇和维生素E等产品中PAH4和PAEs的含量,以提高相关产品的安全性。

参考文献:

[1] 王瑞元. 2021年我国粮油产销和进出口情况[J]. 中国油脂, 2022, 47(6): 1-7.

[2] PIIRONEN V, LINDSAY D G, MIETTINEN T A, et al. Plant sterols: Biosynthesis, biological function and their importance to human nutrition [J]. J Sci Food Agric, 2000, 80(7): 939-966.

[3] ASL P J, NIAZMAND R, YAHYAVI F. Extraction of phytosterols and tocopherols from rapeseed oil waste by supercritical CO₂ plus co-solvent: A comparison with conventional solvent extraction [J/OL]. Heliyon, 2020, 6(3): e03592 [2024-01-05]. <http://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03592>.

[4] 朱振南. 菜籽油脱臭馏出物的维生素E和甾醇提取及共轭亚油酸甾醇酯的制备[D]. 武汉: 华中科技大学,

2013.

[5] LV W, WU C J, LIN S, et al. Integrated utilization strategy for soybean oil deodorizer distillate: Synergically synthesizing biodiesel and recovering bioactive compounds by a combined enzymatic process and molecular distillation [J]. ACS Omega, 2021, 6(13): 9141-9152.

[6] SHERAZI S T H, MAHESAR S A. Vegetable oil deodorizer distillate: A rich source of the natural bioactive components [J]. J Oleo Sci, 2016, 65(12): 957-966.

[7] 刘玉兰, 温运启, 刘春梅, 等. 油脂脱臭馏出物中多环芳烃含量及检测方法研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(5): 82-88.

[8] 王鑫. 食品中邻苯二甲酸酯类污染物分析方法及迁移规律的研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2008.

[9] 张友峰. 木榨菜籽油品质与安全控制技术研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2017.

[10] 朱定和, 方涛. 不同来源脱臭馏出物的组成分析[J]. 食品科技, 2010, 35(7): 188-191.

[11] SHI L K, ZHENG L, LIU R J, et al. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in deodorizer distillates obtained from soybean, rapeseed, corn and rice bran oils [J]. Food Chem, 2019, 275: 206-213.

[12] SHI L K, ZHANG D D, LIU Y L. Incidence and survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oils in China [J]. Food Control, 2016, 62: 165-170.

[13] SHI L K, ZHANG D D, LIU Y L. Survey of polycyclic aromatic hydrocarbons of vegetable oils and oilseeds by GC-MS in China [J]. Food Addit Contam A, 2016, 33(4): 603-611.

[14] 李康雄. 油茶籽油中邻苯二甲酸酯的来源及防控措施研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2016.

[15] 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.

[16] HU A P, LIU Y L, SHI L K. Widespread occurrence of phthalic acid esters in raw oilseeds in China used for edible vegetable oil production [J]. Food Addit Contam A, 2016, 33(9): 1421-1427.

[17] 张明明, 刘玉兰, 杨金强, 等. 油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂的吸附脱除研究[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(5): 32-36.

[18] HE L Z, GIELEN G, BOLAN N S, et al. Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: A review [J]. Agron Sustain Dev, 2015, 35(2): 519-534.

[19] 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.