

大豆油中微量成分在精炼过程中的变化

孙玉萍, 胡金华, 仇长璐, 杨亚, 杨倩, 陈伟, 刘启东, 姚永佳

(中粮(东莞)粮油工业有限公司, 广东 东莞 523145)

摘要:旨在实现大豆油的精准适度加工和开发零反式脂肪酸的双温脱臭工艺,分析了大豆油常规单温脱臭(脱臭温度240~260℃)精炼的原油、中和油、脱色油、脱臭油和降温脱臭(脱臭温度240~260℃降至220℃左右)精炼的脱臭油中生育酚、甾醇等有益微量成分和反式脂肪酸、3-氯丙醇酯等有害微量成分的含量变化。结果表明:大豆油常规单温脱臭精炼工艺下,生育酚和甾醇在各精炼工段均有损失,总损失率分别为15.01%~22.35%、11.51%~21.54%,其中生育酚主要在脱臭工段损失,损失率达10.53%~19.85%,而甾醇在中和、脱臭工段损失严重,损失率分别为5.81%~13.17%、1.22%~9.18%;精炼大豆油中反式脂肪酸含量为0.761%~1.487%;3-氯丙醇酯含量在中和工段减少,在脱色工段波动,在脱臭工段明显上升,精炼大豆油中3-氯丙醇酯含量为0.300~1.048 mg/kg;随着脱臭温度的降低,反式脂肪酸含量递减,生育酚和甾醇含量总体有所提升,当脱臭温度降至220℃时,接近零反式脂肪酸目标(<0.3%)。综上,采用先低温长时脱臭,再高温短时脱臭的双温脱臭工艺,可在保证精炼大豆油质量的同时,接近零反式脂肪酸的目标。

关键词:大豆油;常规单温脱臭;降温脱臭;微量成分;零反式脂肪酸

中图分类号:TS222+.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)08-0036-06

Changes of trace components in soybean oil during refining

SUN Yuping, HU Jinhua, QIU Changlu, YANG Ya, YANG Qian,

CHEN Wei, LIU Qidong, YAO Yongjia

(COFCO (Dongguan) Grain and Oil Industry Co., Ltd., Dongguan 523145, Guangdong, China)

Abstract: Aiming to achieve accurate and moderate processing of soybean oil and develop a double-temperature deodorization process with zero *trans* fatty acid, the content changes of beneficial trace components such as tocopherol and sterol and harmful trace components such as *trans* fatty acid and 3-chloropropanol ester in crude oil, neutralized oil, decolorized oil and deodorized oil refined by conventional single temperature deodorization (deodorizing temperature 240–260 °C) and deodorized oil refined by cooling deodorization (deodorizing temperature 240–260 °C was reduced to about 220 °C) were analyzed. The results showed that under the conventional single temperature deodorization refining process, both tocopherol and sterol were lost in each refining section, with a total loss rate of 15.01%–22.35% and 11.51%–21.54%, respectively. Among them, tocopherol was mainly lost in the deodorization section, with a loss rate of 10.53%–19.85%, while sterol was severely lost in the neutralization and deodorization sections, with loss rates of 5.81%–13.17% and 1.22%–9.18%, respectively. The content of *trans* fatty acid in refined soybean oil ranged from 0.761% to 1.487%. The content of 3-chloropropanol ester decreased in the neutralization section, fluctuated in the decolorization section and significantly increased in the deodorization section. The content of 3-chloropropanol ester in the refined soybean oil was 0.300–1.048 mg/kg. The content of *trans* fatty acid decreased, and the

contents of tocopherol and sterol overall increased with the decrease of deodorizing temperature. When the deodorizing temperature decreased to 220 °C, the goal of zero *trans* fatty acid (<0.3%) of soybean oil was close to being

收稿日期:2023-03-30;修回日期:2024-04-22

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:陈伟,助理工程师(E-mail)496978002@qq.com。

realized. In conclusion, adopting double-temperature deodorization process of first low-temperature long-term deodorization and then high-temperature short-term deodorization can achieve the goal of zero *trans* fatty acid while ensuring the quality of refined soybean oil.

Key words: soybean oil; conventional single temperature deodorization; cooling deodorization; trace component; zero *trans* fatty acid

为提高油脂的产品质量,压榨原油或浸出原油通常需要经过脱胶、脱酸、脱色、脱臭等常规精炼工艺来脱除原油中的胶质、游离脂肪酸、色素、臭味成分等影响产品质量的物质,其中的微量成分也会在精炼过程中发生变化,包括生育酚、甾醇等有益成分和反式脂肪酸、3-氯丙醇酯(3-MCPDE)等有害成分。如何避免精炼过程中油脂的有益成分被过度损失,同时控制有害成分的生成,最终保证成品油的食用安全和营养价值,是油脂加工厂工艺改进的重点。

目前,对精炼过程中油脂微量成分的研究以常规精炼工艺为主,主要是选择一个生产批次的过程样进行研究,未结合实际生产的工艺参数进行具体分析,且样品数量不足,关于适度加工的相关新工艺的探索也较少,对指导车间生产缺少较为系统的研究。

本文结合车间生产实际工艺参数,研究常规单温脱臭精炼过程中的大豆原油、中和油、脱色油和脱臭油中生育酚、甾醇、反式脂肪酸、3-MCPDE等微量成分的变化,确定其损失或生成的关键工段,同时,探索降温脱臭对脱臭油中微量成分的影响,以期为大豆油的精准适度加工和双温脱臭工艺的开发提供参考,为实现大豆油零反式脂肪酸目标奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆原油、中和油、脱色油、脱臭油,来自国内某油脂加工厂3个精炼车间,包括常规单温脱臭(脱臭温度240~260℃)精炼工艺条件下的大豆原油、中和油、脱色油、脱臭油,以及降温脱臭(脱臭温度由240~260℃降至220℃左右)精炼工艺条件下的脱臭油。

甲醇、乙醇、正己烷、异辛烷、叔丁基甲醚、丙酮,均为色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;胆固醇(纯度≥99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钾、无水硫酸氢钠、无水硫酸钠、硫酸、碳酸氢钠、吡啶,均为分析纯,国药集团化学试剂有限

公司;α-生育酚标准品(纯度≥97.2%)、γ-生育酚标准品(纯度≥96.4%)、δ-生育酚标准品(纯度≥95.0%),坛墨质检科技股份有限公司;苯基硼酸(PBA,纯度≥97%)、1,2-二棕榈酸-3-氯丙醇酯(PP-3-MCPDE,纯度≥95%)、氘代1,2-二棕榈酸-3-氯丙醇酯(PP-3-MCPDE-d5,纯度≥95%),百灵威科技有限公司;N-甲基-N-三甲基硅基-三氟乙酰(MSTFA,纯度≥98.5%),Sigma化学试剂有限公司;超纯水(电阻率≥18Ω),实验室自制。

UV1800紫外可见分光光度计,日本岛津仪器有限公司;Agilent 7890B气相色谱仪、Agilent 7890B-5977B气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司;Alliance E2696高效液相色谱仪,美国沃特斯科技有限公司;EFAA-DC24氮吹仪,上海安谱实验科技股份有限公司;VM-O1U涡旋混匀仪,美国精琪有限公司;101-2型数显电热恒温鼓风干燥箱,上海锦屏仪器仪表有限公司;SHA-BA水浴恒温振荡器,江苏中大仪器科技有限公司;KQ-100DB型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;BPED-20TH纯水仪,中国南京易普易达科技发展有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 有益成分的测定

1.2.1.1 生育酚含量的测定

称取0.50g油样于25mL容量瓶中,用无水乙醇溶解、定容,混合均匀,采用高效液相色谱-荧光法进行分析。色谱条件:流动相为甲醇-水(体积比为98:2)溶液,流速1mL/min;激发波长和发射波长分别为294、329nm;Athena PAHs色谱柱(4.6mm×250mm,5μm)。参考GB 5009.82—2016绘制生育酚标准曲线,并根据标准曲线方程计算大豆油中生育酚含量。某精炼工段大豆油的生育酚损失率(X)按照式(1)计算。

$$X = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 为前一工段大豆油的生育酚含量,mg/kg; C_2 为该工段大豆油的生育酚含量,mg/kg。

1.2.1.2 甾醇的测定

参考 GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》进行甾醇含量的测定,并对该方法进行了部分修改。称取 0.20 g 油样,加入 0.5 mL 2 mol/mL 胆固醇内标液和 1 mL 2 mol/L KOH 溶液,超声 5 min,混合均匀,再补加 4 mL 2 mol/L KOH 溶液,60℃皂化 1 h 后加入 2 mL 水,加入 4 mL 正己烷进行萃取,重复萃取 2 次,向萃取液中加入 1 g 无水硫酸氢钠以除去水分,氮吹、浓缩至 1 mL,转移至 1.5 mL 样品瓶中,氮吹至干,加入 0.5 mL 吡啶和 0.1 mL MSTFA 涡旋混匀,105℃衍生化 15 min,冷却至室温,待气相色谱分析。

色谱条件:HP-5MS UI 色谱柱(30 m × 0.25 mm,0.25 μm);氮气流速 1 mL/min;氢气流速 30 mL/min;空气流速 400 mL/min;进样量 1 μL;分流进样,分流比 20:1;进样口温度 270℃;检测器温度 300℃;升温程序为 200℃保持 2 min,2℃/min 升温至 280℃,保持 10 min。

采用内标法对大豆油中的甾醇进行定量分析。甾醇在某精炼工段的损失率参考 1.2.1.1 中生育酚损失率的计算方式。

1.2.2 有害成分的测定

反式脂肪酸的测定参考 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》第三法归一化法中的酯交换法;3-MCPDE 含量的测定参考 SN/T 5220—2019《出口食品中 3-氯丙醇酯及缩水甘油酯的测定 气相色谱-质谱法》,3-MCPDE 在某精炼工段的变化率参考 1.2.1.1 中生育酚损失率的计算方式。

1.2.3 数据处理

所有数据采用 Excel 2016 进行统计与分析。

2 结果与分析

2.1 单温脱臭精炼过程中各工段大豆油有益成分和有害成分的变化

2.1.1 有益成分的变化

2.1.1.1 生育酚

在超量碱为 11%~13%,吸附剂添加量为 3~17 kg/t,脱臭温度为 240~246℃条件下,不同精炼工段大豆油中生育酚含量的变化情况如表 1 所示。

由表 1 可知,大豆原油中生育酚含量为 593.19~1 294.97 mg/kg,脱臭后精炼大豆油中生育酚含量为 488.69~1 065.23 mg/kg,大豆原油中生育酚含量存在差异,这或许与大豆品种、种植环境有关^[1-2]。大豆油在中和、脱色、脱臭工段的生育酚损失率分别为 0.50%~3.82%、0.16%~2.61%、

10.53%~19.85%,整个精炼过程生育酚总损失率为 15.01%~22.35%,脱臭工段为生育酚损失的关键工段。

表 1 不同精炼工段大豆油中生育酚含量和损失率

| | 含量/(mg/kg) | | | 损失率/% | | | |
|----------|------------|----------|----------|-------|------|-------|-------|
| | 原油 | 中和 | 脱色 | 脱臭 | 中和 | 脱色 | 脱臭 |
| 885.46 | 854.77 | 853.38 | 732.79 | 3.47 | 0.16 | 14.13 | 17.24 |
| 836.06 | 824.53 | 805.71 | 689.62 | 1.38 | 2.28 | 14.41 | 17.52 |
| 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 |
| 793.08 | 779.85 | 773.58 | 660.53 | 1.67 | 0.80 | 14.61 | 16.71 |
| 652.87 | 631.74 | 617.19 | 528.16 | 3.24 | 2.30 | 14.43 | 19.10 |
| 642.39 | 617.84 | 605.44 | 541.67 | 3.82 | 2.01 | 10.53 | 15.68 |
| 827.70 | 818.77 | 812.74 | 694.26 | 1.08 | 0.74 | 14.58 | 16.12 |
| 918.34 | 906.75 | 888.20 | 774.15 | 1.26 | 2.05 | 12.84 | 15.70 |
| 890.44 | 865.77 | 852.46 | 731.42 | 2.77 | 1.54 | 14.20 | 17.86 |
| 917.62 | 900.66 | 880.73 | 745.86 | 1.85 | 2.21 | 15.31 | 18.72 |
| 593.19 | 584.21 | 571.77 | 488.69 | 1.51 | 2.13 | 14.53 | 17.62 |
| 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 |
| 1 223.34 | 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 |
| 1 054.02 | 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 |
| 1 189.41 | 1 181.06 | 1 172.00 | 1 004.98 | 0.70 | 0.77 | 14.25 | 15.51 |
| 837.50 | 817.14 | 815.55 | 704.64 | 2.43 | 0.19 | 13.60 | 15.86 |
| 973.28 | 960.61 | 948.06 | 821.98 | 1.30 | 1.31 | 13.30 | 15.55 |
| 1 278.32 | 1 269.67 | 1 236.47 | 1 059.91 | 0.68 | 2.61 | 14.28 | 17.09 |
| 1 225.93 | 1 208.20 | 1 199.22 | 1 041.92 | 1.45 | 0.74 | 13.12 | 15.01 |
| 1 144.45 | 1 138.76 | 1 123.97 | 900.89 | 0.50 | 1.30 | 19.85 | 21.28 |

2.1.1.2 甾醇

本文分析的甾醇为 4-无甲基甾醇,主要包括豆甾醇、菜油甾醇、β-谷甾醇,在植物油中普遍存在^[3-4]。在超量碱为 11%~13%,吸附剂添加量为 3~14 kg/t,脱臭温度为 240~260℃条件下,不同精炼工段大豆油中甾醇含量的变化情况如表 2 所示。

由表 2 可知,大豆原油和脱臭油中甾醇含量分别在 2 903~3 549 mg/kg 和 2 393~3 000 mg/kg。大豆油中甾醇在各精炼工段均有损失,中和、脱色、脱臭工段的甾醇损失率分别为 5.81%~13.17%、0.10%~5.45%、1.22%~9.18%,整个精炼过程甾醇总损失率为 11.51%~21.54%,其在中和工段损失最为严重,其次是脱臭工段和脱色工段,说明碱炼中和导致部分甾醇随皂脚而流失,脱臭时游离甾醇被汽提至脱臭馏出物中,脱色工段吸附剂吸附对甾醇的影响相对较小。

表2 不同精炼工段大豆油中甾醇含量和损失率

| 原油 | 含量/(mg/kg) | | | 损失率/% | | | 总损失 |
|-------|------------|-------|-------|-------|------|------|-------|
| | 中和 | 脱色 | 脱臭 | 中和 | 脱色 | 脱臭 | |
| 3 368 | 2 990 | 2 911 | 2 809 | 11.22 | 2.64 | 3.50 | 16.60 |
| 3 549 | 3 127 | 3 035 | 2 887 | 11.89 | 2.94 | 4.88 | 18.65 |
| 3 355 | 3 093 | 3 058 | 2 969 | 7.81 | 1.13 | 2.91 | 11.51 |
| 3 059 | 2 656 | 2 607 | 2 496 | 13.17 | 1.84 | 4.26 | 18.40 |
| 3 409 | 3 211 | 3 153 | 2 891 | 5.81 | 1.81 | 8.31 | 15.20 |
| 3 291 | 2 926 | 2 861 | 2 826 | 11.09 | 2.22 | 1.22 | 14.13 |
| 2 903 | 2 664 | 2 630 | 2 568 | 8.23 | 1.28 | 2.36 | 11.54 |
| 3 050 | 2 770 | 2 635 | 2 393 | 9.18 | 4.87 | 9.18 | 21.54 |
| 3 204 | 2 868 | 2 823 | 2 641 | 10.49 | 1.57 | 6.45 | 17.57 |
| 3 427 | 3 198 | 3 191 | 3 000 | 6.68 | 0.22 | 5.99 | 12.46 |
| 3 306 | 3 047 | 2 997 | 2 827 | 7.83 | 1.64 | 5.67 | 14.49 |
| 3 254 | 2 991 | 2 828 | 2 724 | 8.08 | 5.45 | 3.68 | 16.29 |
| 3 406 | 3 043 | 2 911 | 2 745 | 10.66 | 4.34 | 5.70 | 19.41 |
| 3 277 | 2 907 | 2 904 | 2 841 | 11.29 | 0.10 | 2.17 | 13.30 |

2.1.2 有害成分的变化

2.1.2.1 反式脂肪酸

在汽提蒸汽压力为0.005~0.1 MPa,脱臭温度为240~246℃条件下,脱臭工段大豆油中反式脂肪酸含量的变化如表3所示。

表3 脱臭工段大豆油中反式脂肪酸含量

| 原油酸值 (KOH)/ (mg/g) | 脱臭 温度/℃ | 脱臭油中反式脂肪酸含量/% | | | |
|--------------------------|------------|---------------|-----------|-----------|------------|
| | | 反式 油酸 | 反式 亚油酸 | 反式 亚麻酸 | 总反式 脂肪酸 |
| 0.71 | 246 | 0.000 | 0.279 | 0.779 | 1.058 |
| 0.74 | 246 | 0.000 | 0.301 | 0.863 | 1.164 |
| 0.74 | 245 | 0.000 | 0.292 | 1.060 | 1.352 |
| 0.83 | 240 | 0.000 | 0.241 | 0.998 | 1.239 |
| 0.93 | 241 | 0.000 | 0.452 | 1.035 | 1.487 |
| 1.1 | 242 | 0.000 | 0.431 | 0.770 | 1.201 |
| 1.2 | 242 | 0.000 | 0.264 | 0.789 | 1.053 |
| 1.3 | 242 | 0.000 | 0.244 | 0.898 | 1.142 |
| 1.5 | 243 | 0.000 | 0.264 | 0.663 | 0.927 |
| 1.6 | 246 | 0.000 | 0.286 | 0.636 | 0.923 |
| 1.8 | 244 | 0.000 | 0.319 | 0.679 | 0.998 |
| 1.8 | 244 | 0.000 | 0.213 | 0.620 | 0.833 |
| 2.0 | 244 | 0.036 | 0.259 | 0.659 | 0.954 |
| 2.0 | 246 | 0.000 | 0.272 | 0.664 | 0.936 |
| 2.1 | 240 | 0.000 | 0.282 | 0.622 | 0.904 |
| 2.1 | 242 | 0.000 | 0.166 | 0.604 | 0.771 |
| 2.1 | 244 | 0.000 | 0.225 | 0.536 | 0.761 |
| 2.2 | 240 | 0.000 | 0.298 | 0.579 | 0.877 |
| 2.3 | 242 | 0.000 | 0.387 | 0.793 | 1.180 |
| 2.4 | 244 | 0.000 | 0.364 | 0.859 | 1.223 |
| 2.4 | 242 | 0.000 | 0.158 | 0.926 | 1.084 |
| 2.8 | 242 | 0.000 | 0.315 | 1.015 | 1.330 |
| 3.3 | 242 | 0.000 | 0.439 | 0.811 | 1.250 |
| 3.4 | 242 | 0.000 | 0.395 | 0.845 | 1.240 |
| 3.9 | 240 | 0.029 | 0.292 | 0.696 | 1.017 |

由表3可知,精炼大豆油中反式脂肪酸含量在0.761%~1.487%,主要以反式亚油酸、反式亚麻酸为主,其中后者含量明显高于前者。另外,从油脂工厂常规精炼工艺产品跟踪情况来看,精炼大豆油反式脂肪酸含量与原油酸值关联性不大。

2.1.2.2 3-MCPDE

不同精炼工段大豆油中3-MCPDE含量和变化率如表4所示。

表4 不同精炼工段大豆油中3-MCPDE含量和变化率

| 原油 | 含量/(mg/kg) | | | 变化率/% | | |
|-------|------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 中和 | 脱色 | 脱臭 | 中和 | 脱色 | 脱臭 |
| 0.108 | 0.090 | 0.090 | 0.451 | -16.67 | 0.00 | 401.11 |
| 0.149 | 0.098 | 0.269 | 0.980 | -34.23 | 174.49 | 264.31 |
| 0.224 | 0.176 | 0.266 | 0.446 | -21.43 | 51.14 | 67.67 |
| 0.231 | 0.197 | 0.229 | 0.422 | -14.72 | 16.24 | 84.28 |
| 0.231 | 0.190 | 0.216 | 0.303 | -17.75 | 13.68 | 40.28 |
| 0.235 | 0.084 | 0.239 | 0.588 | -64.26 | 184.52 | 146.03 |
| 0.245 | 0.089 | 0.150 | 0.765 | -63.67 | 68.54 | 410.00 |
| 0.251 | 0.139 | 0.109 | 0.317 | -44.62 | -21.58 | 190.83 |
| 0.418 | 0.094 | 0.151 | 0.300 | -77.51 | 60.64 | 98.68 |
| 0.459 | 0.168 | 0.238 | 0.462 | -63.40 | 41.67 | 94.12 |
| 0.493 | 0.260 | 0.404 | 0.646 | -47.26 | 55.38 | 59.90 |
| 0.527 | 0.405 | 0.381 | 1.048 | -23.15 | -5.93 | 175.07 |
| 0.540 | 0.162 | 0.104 | 0.441 | -70.00 | -35.80 | 324.04 |
| 0.543 | 0.310 | 0.366 | 0.772 | -42.91 | 18.06 | 110.93 |
| 0.586 | 0.345 | 0.204 | 0.504 | -41.13 | -40.87 | 147.06 |

由表4可知,大豆原油中3-MCPDE含量在0.108~0.586 mg/kg,说明未经过精炼的大豆油本身就存在3-MCPDE污染,可能与大豆种植过程中的土壤、农药残留等情况有关^[5]。3-MCPDE含量在整个精炼过程中不断发生变化,中和、脱色、脱臭工段中大豆油3-MCPDE的变化率分别为-77.51%~-14.72%、-40.87%~184.52%、40.28%~410.00%。大豆油中3-MCPDE在中和工段明显减少,可能是由于皂脚的吸附和水洗的脱除作用^[6];在脱色工段3-MCPDE含量既有增加又有减少,可能是存在于吸附剂中的氯离子给3-MCPDE的生成提供了前体物质,同时吸附剂又可以脱除部分3-MCPDE^[7];在脱臭工段3-MCPDE含量明显增加,可能是直接蒸汽中存在氯离子,同时高温的直接蒸汽又促进部分甘油三酯水解成甘一酯和甘二酯,这些加工过程中引入或产生的前体物质和高温环境加速了3-MCPDE的形成^[8]。精炼大豆油中3-MCPDE含量为0.300~1.048 mg/kg,在张家峰等^[9]报道的大豆油中3-MCPDE含量为0.22~1.22 mg/kg的范围内,符合欧盟(EU)2020/1322规定的大豆油中

3-氯丙醇(3-MCPD)和3-MCPDE总含量不超过1.25 mg/kg的限量要求。

2.2 降温脱臭精炼过程中大豆脱臭油中反式脂肪酸、生育酚、甾醇含量的变化

在脱臭工段中,通过温度计与气动调节阀进行连锁,由系统自动调节气动阀门的开度,以实现脱臭温度的精准控制,在保持中和工段、脱色工段及其他参数基本不变的条件下,调整脱臭温度,研究脱臭温度逐渐降低过程中所对应脱臭油中反式脂肪酸、生育酚、甾醇含量的变化,结果如表5所示。

表5 降温脱臭过程中大豆脱臭油中反式脂肪酸、生育酚、甾醇的含量及变化率

| 样品 | 脱臭温度/℃ | 总反式脂肪酸/% | 生育酚/(mg/kg) | 甾醇/(mg/kg) | 变化率/% | | |
|-----|--------|----------|-------------|------------|--------|-------|-------|
| | | | | | 反式脂肪酸 | 生育酚 | 甾醇 |
| 批次1 | | | | | | | |
| 1 | 244 | 0.833 | 525 | 2 828 | | | |
| 2 | 230 | 0.380 | 586 | 2 919 | -54.38 | 11.62 | 3.22 |
| 3 | 225 | 0.317 | 610 | 3 240 | -61.94 | 16.19 | 14.57 |
| 4 | 220 | 0.265 | 625 | 3 236 | -68.19 | 19.05 | 14.43 |
| 5 | 219 | 0.285 | 599 | 3 181 | -65.79 | 14.10 | 12.48 |
| 6 | 218 | 0.233 | 619 | 3 195 | -72.03 | 17.90 | 12.98 |
| 批次2 | | | | | | | |
| 1 | 240 | 0.904 | 714 | 2 810 | | | |
| 2 | 234 | 0.576 | 692 | 2 861 | -36.28 | -3.08 | 1.81 |
| 3 | 233 | 0.441 | 680 | 2 878 | -51.22 | -4.76 | 2.42 |
| 4 | 228 | 0.311 | 749 | 2 849 | -65.60 | 4.90 | 1.39 |
| 5 | 223 | 0.264 | 762 | 2 811 | -70.80 | 6.72 | 0.04 |
| 批次3 | | | | | | | |
| 1 | 260 | 2.090 | 651 | 2 855 | | | |
| 2 | 258 | 2.096 | 628 | 2 899 | 0.29 | -3.53 | 1.54 |
| 3 | 257 | 1.845 | 655 | 2 983 | -11.72 | 0.61 | 4.48 |
| 4 | 256 | 1.678 | 681 | 3 054 | -19.71 | 4.61 | 6.97 |
| 5 | 254 | 1.699 | 665 | 3 005 | -18.71 | 2.15 | 5.25 |
| 6 | 253 | 1.489 | 710 | 3 029 | -28.76 | 9.06 | 6.09 |
| 7 | 252 | 1.449 | 711 | 3 067 | -30.67 | 9.22 | 7.43 |
| 8 | 250 | 1.249 | 724 | 3 101 | -40.24 | 11.21 | 8.62 |
| 9 | 248 | 1.135 | 732 | 3 186 | -45.69 | 12.44 | 11.59 |
| 10 | 246 | 1.055 | 728 | 3 212 | -49.52 | 11.83 | 12.50 |
| 批次4 | | | | | | | |
| 1 | 240 | 0.834 | 941 | 3 150 | | | |
| 2 | 230 | 0.610 | 944 | 3 043 | -26.86 | 0.32 | -3.40 |
| 3 | 224 | 0.405 | 945 | 3 126 | -51.44 | 0.43 | -0.76 |
| 4 | 220 | 0.348 | 964 | 3 103 | -58.27 | 2.44 | -1.49 |
| 5 | 219 | 0.313 | 955 | 3 131 | -62.47 | 1.49 | -0.60 |

注:变化率均基于起始温度的含量计算

由表5可知,随着脱臭温度的降低,精炼大豆油中反式脂肪酸含量明显降低。当生产批次1脱臭温

度由244℃降至225℃、生产批次2的脱臭温度由240℃降至228℃时,精炼大豆油中反式脂肪酸含量分别由0.833%降至0.317%、0.904%降至0.311%,接近大豆油零反式脂肪酸的要求(<0.3%);而当生产批次3脱臭温度由260℃降至246℃时,精炼大豆油中反式脂肪酸含量由2.090%降至1.055%,尚不能满足大豆油零反式脂肪酸的要求;当生产批次4的脱臭温度由240℃降至219℃,精炼大豆油中反式脂肪酸含量由0.834%降至0.313%,说明当脱臭温度设置在220℃左右时,与实现大豆油零反式脂肪酸的要求较为接近。

由表5还可知,随着脱臭温度的降低,精炼大豆油中生育酚和甾醇含量总体有所提升。当生产批次1的脱臭温度降至225℃以下,大豆油中生育酚含量提高了14%~19%,甾醇含量提高了近14%;当生产批次3的脱臭温度由260℃降至250℃以下,生育酚含量提高了近12%,甾醇含量提高了近10%。因此,脱臭温度的降低在一定程度上可以减少大豆油中营养成分的损失。

3 结论

对常规单温脱臭精炼过程中大豆原油、中和油、脱色油和脱臭油及降温脱臭精炼过程中脱臭油的生育酚、甾醇等有益微量成分和反式脂肪酸、3-氯丙醇酯等有害微量成分的含量变化进行了分析,发现如下规律。

(1)常规单温脱臭精炼工艺下,生育酚和甾醇在各精炼工段均有损失,总损失率分别为15.01%~22.35%和11.51%~21.54%,其中生育酚主要在脱臭工段损失,损失率为10.53%~19.85%,甾醇主要在中和工段和脱臭工段损失,损失率分别为5.81%~13.17%和1.22%~9.18%;精炼大豆油中反式脂肪酸含量为0.761%~1.487%,无法满足油脂零反式脂肪酸要求(<0.3%);3-MCPDE含量在精炼过程中不断变化,其中在中和工段减少,在脱色工段波动,在脱臭工段明显增加,精炼大豆油中3-MCPDE含量为0.300~1.048 mg/kg,满足欧盟不得超过1.25 mg/kg的限量要求。

(2)降温脱臭精炼工艺下,随着脱臭温度的降低,精炼大豆油中反式脂肪酸含量降低,甾醇、生育酚保留率总体有所提升,当脱臭温度降至220℃时,精炼大豆油中反式脂肪酸含量接近零反式脂肪酸的要求(<0.3%)。

综上,由于某些臭味成分只能在高温下去除,为了保证精炼大豆油的质量指标满足国标要求,建议在

(下转第55页)

- [9] FANG Z Y, LI G Z, GU Y, et al. Flavour analysis of different varieties of camellia seed oil and the effect of the refining process on flavour substances [J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2022, 170: 114040 [2023 - 11 - 23]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114040>.
- [10] 刘登勇,周光宏,徐幸莲. 金华火腿主体风味成分及其确定方法[J]. 南京农业大学学报, 2009, 32(2): 173 - 176.
- [11] 刘玉兰,连四超,陈璐,等. 不同工艺制取油莎豆油中挥发性成分和特征风味成分的分析研究[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(7): 123 - 132.
- [12] 车莹,褚彦钧,田笑,等. 鸡蛋酱油原料熟制和制曲条件优化及挥发性成分分析[J]. 中国食品学报, 2023, 23(7): 289 - 306.
- [13] 王海波,钟丹,林芷欣,等. 基于 GC - IMS 分析 3 种红肉番石榴在绿熟期和黄熟期的挥发性成分差异[J]. 食品工业科技, 2023, 44(24): 301 - 310.
- [14] 孙旺斌,付琪,薛瑞林,等. 不同枣粉水平对陕北白绒山羊肉挥发性风味物质的影响[J]. 动物营养学报, 2021, 33(10): 5664 - 5676.
- [15] 连四超. 不同制油工艺对油莎豆制油效果和产品质量的影响[D]. 郑州:河南工业大学,2022.
- [16] 郭子妍,朱梦婷,余强,等. 基于 HS - SPME - GC/MS 和化学计量学的不同产地茶油香气成分的分析[J]. 南昌大学学报(理科版), 2023, 47(1): 32 - 39.
- [17] 奉美桃,刘千千,刘智辉,等. 预处理技术对压榨山茶油品质及挥发性风味成分的影响[J]. 中国油脂, 2023, 48(9): 15 - 23.
- [18] 刘俊霞,赵萍,金晶,等. 基于气相色谱 - 离子迁移谱结合化学计量学分析大鲵肉冷藏期间挥发性成分[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(22): 269 - 278.
- [19] 张倩,徐丽萍,高新鹏,等. 3 种不同加工方式对桑叶茶挥发性成分的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(2): 307 - 315.
- [20] 李振雨,梁月仪,吕渭升,等. 马鞭草药材 UPLC 指纹图谱建立及指标性成分的测定[J]. 天然产物研究与开发, 2023, 35(4): 551 - 561.
- [21] 于茜雅,鲁骞,吴昌正,等. 温度对广式高盐稀态酱油原油品质的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(22): 55 - 63.
- [22] 吴永康,林亲录,蒋志荣,等. 基于 GC - IMS 分析碾减率对籼米米饭挥发性物质的影响[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 26 - 31.
- [23] 张浩,易宇文,朱开宪,等. 基于 GC - IMS 结合化学计量法分析烧烤过程中温度对牦牛肉风味物质的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(22): 337 - 344.
- [24] 范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 李智宇,王凯,冒德寿,等译. 北京:科学出版社,2018.
- [25] JIA X, ZHOU Q, WANG J Q, et al. Identification of key aroma - active compounds in sesame oil from microwaved seeds using E - nose and HS - SPME - GC × GC - TOF/MS[J/OL]. J Food Biochem, 2019, 43(10): e12786 [2023 - 11 - 23]. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12786>.
- [26] JIA X, WANG L F, ZHENG C, et al. Key odorant differences in fragrant *Brassica napus* and *Brassica juncea* oils revealed by gas chromatography - olfactometry, odor activity values, and aroma recombination [J]. J Agric Food Chem, 2020, 68(50): 14950 - 14960.
- [27] 谢兆华,李洪军,王琴,等. 不同食用油制备酥肉挥发性风味物质的差异性分析[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(7): 259 - 268.

(上接第 40 页)

大豆油脱臭过程中,采用先低温长时脱臭(180 ~ 220 °C, 60 ~ 70 min),再高温短时脱臭(240 ~ 250 °C, 10 ~ 20 min)的双温脱臭工艺,可在保证成品大豆油质量的同时,接近零反式脂肪酸的目标。

参考文献:

- [1] 温运启,刘玉兰,王璐阳,等. 不同食用植物油中维生素 E 组分及含量研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(3): 35 - 39.
- [2] 代红丽,魏安池,李桂华. 不同来源大豆中生育酚含量的 HPLC 测定与比较[J]. 中国油脂, 2006, 31(2): 47 - 49.
- [3] 张志旭,昌超,刘东波. 天然植物甾醇的来源、功效及提取研究进展[J]. 食品与机械, 2014, 30(5): 288 - 293, 298.
- [4] 吕双双,李书国. 植物甾醇性质、功能、安全性及其食品的研究进展[J]. 粮食加工, 2014, 39(4): 40 - 44, 47.
- [5] 刘玉兰,王璐阳,黄会娜,等. 玉米油精炼过程氯离子含量变化及其对 3 - 氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 286 - 292.
- [6] 刘玉兰,张家枫,胡文娜,等. 玉米毛油酸价及碱炼脱酸对其甘油酯组成及 3 - 氯丙醇酯和缩水甘油酯的影响[J]. 中国油脂, 2020, 45(2): 81 - 85.
- [7] 刘玉兰,任我行,马宇翔,等. 吸附法脱除大豆油中 3 - 氯丙醇酯及缩水甘油酯的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 57 - 62.
- [8] 向晓玲,赵波,李春松,等. 食用油中 3 - 氯丙醇酯的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(7): 59 - 64.
- [9] 张家枫,刘玉兰,孙国昊,等. 不同食用油的甘油酯组成、3 - MCPD 酯和 GEs 含量研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(12): 38 - 43.