

油脂加工

脱臭工艺条件对葵花籽油综合品质影响的研究

刘玉兰¹, 陈莉¹, 胡爱鹏¹, 刘春梅¹, 刘昌树², 王赛²

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 佳格投资(中国)有限公司, 江苏太仓 215400)

摘要:分析对比了在 220 ~ 270 °C、100 min 及 40 ~ 120 min、260 °C 脱臭条件下, 葵花籽油中邻苯二甲酸酯类塑化剂(PAEs)、多环芳烃(PAHs)、维生素 E(V_E)、甾醇、脂肪酸组成及酸值、过氧化值、烟点、色泽的变化, 考察脱臭工艺条件对葵花籽油综合品质的影响。结果表明:随着脱臭温度升高、脱臭时间延长, 葵花籽油中 PAEs、PAHs 各组分脱除率均逐渐升高; V_E、甾醇含量逐渐降低, 保留率分别由 94.6% 降至 63.2% 及 94.4% 降至 81.6%; 反式脂肪酸含量逐渐升高, 由 0.17% 升至 1.16%。综合不同脱臭条件对 PAEs、PAHs、V_E、甾醇、反式脂肪酸及其他质量指标的影响, 基于塑化剂和多环芳烃深度脱除的脱臭条件为 260 °C、80 ~ 100 min, 此条件下 V_E 保留率为 73% ~ 75%, 甾醇保留率 82% ~ 85%, 反式脂肪酸含量 0.88% ~ 0.90%; 保证 BaP 达标的适度脱臭条件为 260 °C、60 min 或 220 °C、100 min。260 °C、60 min 条件下, V_E 和甾醇保留率分别为 79.3% 和 85.4%, 反式脂肪酸含量 0.69%; 220 °C、100 min 条件下, V_E 和甾醇保留率均在 94% 以上, 反式脂肪酸含量 0.17%。可根据待脱臭油风险成分的含量不同以及对脱臭成品油的限量要求不同选择相应的优化脱臭条件, 采用精准的脱臭技术提升葵花籽油综合品质。

关键词:葵花籽油; 油脂脱臭; 邻苯二甲酸酯类塑化剂(PAEs); 多环芳烃(PAHs); 维生素 E(V_E); 甾醇; 反式脂肪酸

中图分类号: TS224.6; TS207 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)10-0001-07

Effect of deodorization conditions on comprehensive quality of sunflower seed oil

LIU Yulan¹, CHEN Li¹, HU Aipeng¹, LIU Chunmei¹, LIU Changshu², WANG Sai²

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Standard Investment(China) Co., Ltd., Taicang 215400, Jiangsu, China)

Abstract: The contents of phthalic acid esters(PAEs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), vitamin E (V_E) and sterols, and changes of fatty acid composition, acid value, peroxide value, smoke point, color of sunflower seed oil were analyzed and compared under the deodorization conditions of 220 - 270 °C, 100 min and 40 - 120 min, 260 °C to study the effects of deodorization conditions on the comprehensive quality of sunflower seed oil. The results showed that with the deodorization temperature increasing and deodorization time prolonging, the removal rates of each PAEs and PAHs component increased gradually, the contents of V_E and sterol decreased gradually with retention rates decreasing from 94.6% to 63.2% and 94.4% to 81.6%, and the content of *trans* fatty acids increased gradually from 0.17% to 1.16%. Synthesizing the effects of different deodorization conditions on PAEs, PAHs, V_E, sterol, *trans* fatty acid and other quality indexes, the appropriate deodorization conditions based on PAEs and PAHs removed deeply were 260 °C, 80 - 100 min. Under these conditions, the retention rates of V_E and sterol

were 73% - 75% and 82% - 85%, and the content of *trans* fatty acids was 0.88% - 0.90%. The appropriate deodorization conditions were 260 °C, 60 min or 220 °C, 100 min based on ensuring BaP content meet the national standard, and under the conditions of 260 °C, 60 min, the retention rates of V_E and sterol were 79.3% and 85.4%, re-

收稿日期: 2017-12-31; 修回日期: 2018-08-07

基金项目: “十三五”国家重点研发计划支持项目(2016YF D0401405)

作者简介: 刘玉兰(1957), 女, 教授, 硕士生导师, 研究方向为油料油脂加工技术与产品质量安全(E-mail) liuy17446@163.com。

spectively, and the content of *trans* fatty acids was 0.69%; while the retention rates of V_E and sterol were both above 94%, and the content of *trans* fatty acids was 0.17% under the deodorization conditions of 220 °C, 100 min. The optimal deodorization conditions could be selected according to the content of the risk ingredient of the bleaching oil and the requirement of the deodorization product oil, and the comprehensive quality of sunflower seed oil could be improved by using the precise deodorization technology.

Key words: sunflower seed oil; oil deodorizing; phthalic acid esters (PAEs); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); vitamin E (V_E); sterol; *trans* fatty acid

葵花籽油中不饱和脂肪酸含量 85% ~ 91%, 其中亚油酸含量占脂肪酸总量的 60% 以上, 且富含维生素 E 和植物甾醇, 利于人体消化吸收, 是一种优质的食用植物油^[1-2]。在葵花籽油的生产过程中, 可能会因原料、加工助剂、不当的工艺条件等因素使葵花籽油含有一些风险成分, 如邻苯二甲酸酯类塑化剂 (PAEs)^[3-4]、多环芳烃 (PAHs)^[5] 等, 这些成分均会对人体健康产生危害^[6-7], 科学合理的精炼工艺技术能将有害成分及其他杂质脱除^[8], 得到符合国标要求的成品葵花籽油, 但精炼过程尤其是不当的精炼条件也会造成油脂中营养成分的大量损失, 降低成品葵花籽油的营养品质。近年来有关油脂适度精炼以减少营养成分损失的研究备受关注, 已有不少的文献报道^[9-12]。但就葵花籽油精炼过程尤其是适度脱臭对葵花籽油综合品质影响的研究却少见报道。近年我国葵花籽油产量和消费量逐年增长, 因此研究葵花籽油适度精炼及品质提升对葵花籽油产业的发展有重要意义。

本文在不同脱臭条件下对葵花籽油进行水蒸气蒸馏脱臭, 然后对脱臭前后葵花籽油中 PAEs、PAHs、 V_E 和植物甾醇含量及质量指标变化情况进行对比分析, 以期对葵花籽油中 PAEs 和 PAHs 高效脱除、营养成分高效保留的适度脱臭工艺技术的发展提供支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

脱色葵花籽油, 取样于葵花籽油生产企业。

邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯 (BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP)、邻苯二甲酸正辛酯 (DNOP) 标准品 (纯度 $\geq 98.0\%$)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP) 标准品 (纯度 99.0%), PAH16 氘代同位素内标 (97%), 购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司; 7 种氘代同位素内标 (d4 - DMP、

d4 - DEP、d4 - DIBP、d4 - DBP、d4 - BBP、d4 - DEHP 和 d4 - DNOP) (纯度 $\geq 99\%$), 购自上海有机化学研究所; PAH16 (萘 (Nap)、蒽 (Acy)、蒽 (二氢蒽) (Ace)、芴 (Fl)、菲 (Phe)、蒽 (Ant)、荧蒽 (Flu)、芘 (Pyr)、苯并[a]蒽 (BaA)、蒽 (Chr)、苯并[b]荧蒽 (BbF)、苯并[k]荧蒽 (BkF)、苯并[a]芘 (BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘 (IcP)、二苯并[a,h]蒽 (DhA)、苯并[g,h,i]芘 (BgP)) 混标 (质量浓度为 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 纯度为 98%), 购自 O2si 公司; α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚和 α -、 β -、 γ -、 δ -生育三烯酚标准品 (纯度 $\geq 99\%$), 购自北京三区生物技术有限公司; 乙腈、正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲醇 (色谱纯), 购自美国 VBS 公司; 试验所用水均为超纯水 (18.25 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.1.2 仪器与设备

Trace1310 - ISQ 气相色谱 - 质谱 (GC - MS) 联用仪, 美国 Thermo Fisher 公司; e2695 液相色谱仪、2475 荧光检测器, 美国 Waters 公司; 7890B 气相色谱仪 - 氢火焰离子化检测器, 美国 Agilent 公司; PSA 固相萃取柱 (1 g, 6 mL), 上海安谱科学仪器有限公司; 硅胶固相萃取小柱 (500 mg, 3 mL), 购自美国 Supelco 公司; MTN - 2800W 氮吹浓缩仪, 天津奥特赛恩斯仪器有限公司; R - 201II 旋转蒸发器; MVS - 1 旋涡混合器; DF - 101S 恒温加热磁力搅拌器; PM - 4 麦氏真空表; LD5 - 10 低速离心机。

1.2 试验方法

1.2.1 脱色葵花籽油的水蒸气蒸馏脱臭

称取 700 g 脱色葵花籽油于 2 000 mL 三口烧瓶中, 然后将三口瓶放入事先架制好的水蒸气蒸馏脱臭装置中, 启动真空泵, 当整个系统绝对压力在 100 Pa 以下时, 打开加热器, 将油缓慢加热至所需脱臭温度, 然后开启直接蒸汽导管旋塞, 通入直接蒸汽, 在不引起油飞溅的情况下, 使通汽量最大且流量恒定, 一定时间后, 关闭直接蒸汽旋塞, 将油温降至室温后破除真空, 即得到脱臭油。对所得脱臭油中

PAEs、PAHs、 V_E 、甾醇含量以及脂肪酸组成、酸值、过氧化值、色泽、烟点进行测定。

油脂脱臭条件:①脱臭时间 100 min,脱臭温度分别为 220、230、240、250、260、270 °C;②脱臭温度 260 °C,脱臭时间分别为 40、60、80、100、120 min。

1.2.2 葵花籽油中 PAEs 组分含量测定

参照 GB 5009.271—2016《食品中邻苯二甲酸酯的测定》及文献[13],采用乙腈萃取、PSA 固相萃取柱净化、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)检测,氘代内标法结合外标法(DINP 为外标法)定量检测葵花籽油中 8 种 PAEs。

GC 条件: TG-5MS 气相毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为氦气(纯度 99.99%),载气流速 1 mL/min;进样口温度 300 °C;升温程序为初始温度 60 °C 保持 1 min,然后以 20 °C/min 升至 220 °C,保持 1 min,再以 5 °C/min 升至 280 °C,保持 4 min;进样量 1 μL;不分流进样。

MS 条件:电子轰击离子源;电子能量 70 eV;离子源温度 300 °C;传输线温度 300 °C;灯丝电流 25 μA;溶剂延迟 6 min,全扫描定性,选择离子扫描定量。

1.2.3 葵花籽油中 PAHs 组分含量测定

采用乙腈萃取、硅胶固相萃取柱净化、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)检测,内标法定量检测油脂中 16 种 PAHs^[14]。

GC 条件: DB-5MS 气相毛细管色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 250 °C;升温程序为 80 °C 保持 1 min,随后以 20 °C/min 速率升至 180 °C,3 °C/min 升至 200 °C,6 °C/min 升至 250 °C 并保持 3 min,再以 3 °C/min 升至 300 °C 并保持 16 min;脉冲不分流模式进样,进样量 2.0 μL;载气为氦气(纯度 ≥ 99.999%),恒流模式,流速 1.0 mL/min。

MS 条件:电子轰击离子源;电子能量 70 eV;离子源温度 300 °C;传输线温度 300 °C;灯丝电流 25 μA,全扫描定性,选择离子扫描定量。

1.2.4 葵花籽油中 V_E 含量测定

参照 GB/T 26635—2011《动植物油脂 生育酚及生育三烯酚含量测定 高效液相色谱法》并做部分改动。

高效液相色谱条件:2475 荧光检测器;Waters Spherisorb NH2 色谱柱(250 mm × 4.6 mm,5 μm);流动相为正己烷-异丙醇(体积比 99:1);流速 0.8 mL/min;柱温 40 °C;激发波长 298 nm,发射波长 325 nm。

1.2.5 葵花籽油中甾醇含量测定

参照 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》并对条件进行优化。

气相色谱条件: HP-5 毛细管色谱柱(30.0 m × 250 μm × 0.25 μm);进样口温度 300 °C;载气为高纯氮气,分流比 20:1,柱流速 1.0 mL/min;升温程序为 285 °C 保持 30 min,以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C,保持 5 min;FID 检测器温度 360 °C;进样量 1 μL。

1.2.6 葵花籽油的脂肪酸组成测定

参照 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》并对条件进行优化。

气相色谱条件:氢火焰离子化检测器(FID);HP-88 色谱柱(100 m × 0.25 mm × 0.25 μm);柱温采用程序升温,140 °C 保持 5 min,4 °C/min 升至 240 °C,保持 30 min;进样口温度 260 °C;检测器温度 280 °C;分流比 50:1;进样量 1 μL。

1.2.7 葵花籽油的质量指标测定

酸值测定:参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值测定:参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;色泽测定:参照 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》;烟点测定:参照 GB/T 5531—2008《粮油检验 植物油加热试验》。

2 结果与分析

2.1 脱臭条件对葵花籽油中 PAEs 脱除效果的影响

采用不同脱臭条件对葵花籽油进行水蒸气蒸馏脱臭,对不同脱臭条件下葵花籽油中 PAEs 组分含量的检测结果见表 1。

从表 1 可以看出,8 种 PAEs 组分中 DIBP、DNOP 在所有样品中均未检出,其余 6 种均有检出。在脱臭时间 100 min 条件下,脱臭温度 220 °C 时, DBP、DEHP、DINP 脱除率分别为 9.4%、61.9%、61.8%;脱臭温度升高至 240 °C 时, DBP、DEHP、DINP 脱除率分别为 18.7%、95.2%、92.1%,DMP、DEP、BBP 几近完全脱除;继续升高脱臭温度至 260 °C, DBP、DEHP、DINP 脱除率分别达到 35.7%、100%、99%,残留量分别为 0.151 mg/kg、未检出、0.001 mg/kg。在脱臭温度 260 °C 下,缩短脱臭时间至 80 min, DBP、DEHP、DINP 脱除率分别为 23.4%、71.4%、75.3%,DMP、DEP、BBP 几近完全脱除;再缩短脱臭时间至 60 min, DBP、DEHP、DINP 脱除率分别为 7.7%、42.9%、36.0%,脱除效果不尽理想。

从上述分析可知, DBP、DEHP、DINP 较其他组分难高,且沸点较高,需要较高温度和较长时间的蒸馏才以脱除,原因可能是这 3 种组分在油脂中的含量较能被脱除,这与刘玉兰等^[15]得到的结论是一致的。

表 1 不同脱臭条件下葵花籽油中 PAEs 含量

脱臭温度/℃	脱臭时间/min	PAEs 含量/(mg/kg)							
		DMP	DEP	DIBP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	DINP
脱色油		0.035 ± 0.002	0.012 ± 0.001	ND	0.235 ± 0.008	0.007 ± 0.000	0.063 ± 0.002	ND	0.089 ± 0.006
220		0.002 ± 0.001	0.006 ± 0.000	ND	0.213 ± 0.002	0.003 ± 0.000	0.024 ± 0.001	ND	0.034 ± 0.003
230		0.001 ± 0.000	0.002 ± 0.000	ND	0.206 ± 0.001	0.001 ± 0.000	0.013 ± 0.000	ND	0.023 ± 0.002
240	100	ND	ND	ND	0.191 ± 0.001	ND	0.003 ± 0.000	ND	0.007 ± 0.000
250		ND	ND	ND	0.186 ± 0.001	ND	ND	ND	0.002 ± 0.000
260		ND	ND	ND	0.151 ± 0.000	ND	ND	ND	0.001 ± 0.000
270		ND	ND	ND	0.142 ± 0.001	ND	ND	ND	ND
		40	0.003 ± 0.000	0.004 ± 0.000	ND	0.229 ± 0.002	0.001 ± 0.000	0.041 ± 0.004	ND
	60	0.002 ± 0.000	0.002 ± 0.000	ND	0.217 ± 0.001	ND	0.036 ± 0.002	ND	0.057 ± 0.001
260	80	ND	ND	ND	0.180 ± 0.002	ND	0.018 ± 0.001	ND	0.022 ± 0.000
	100	ND	ND	ND	0.151 ± 0.000	ND	ND	ND	0.001 ± 0.000
	120	ND	ND	ND	0.128 ± 0.000	ND	ND	ND	ND

注:ND 表示未检出;数值表现形式为“平均值 ± 标准偏差”。下同。

2.2 脱臭条件对葵花籽油 PAHs 脱除效果的影响 臭,对不同脱臭条件下葵花籽油中 PAHs 组分含量分别采用不同脱臭条件对脱色葵花籽油进行检测,结果见表 2。

表 2 不同脱臭条件下葵花籽油中 PAHs 含量

PAHs	PAHs 含量(100 min)/(μg/kg)				PAHs 含量(260℃)/(μg/kg)		
	脱色油	220℃	240℃	260℃	40 min	60 min	80 min
Nap	89.518	67.756	19.380	14.619	61.926	28.048	18.859
Acy	3.760	2.260	1.733	0.670	2.059	1.413	0.959
Ace	7.585	4.512	2.184	1.104	4.346	2.065	1.502
Fl	19.724	6.071	5.442	4.116	9.019	6.827	5.004
Phe	102.166	83.669	53.485	39.211	81.051	65.029	45.236
Ant	17.924	12.397	7.515	3.984	12.142	7.152	5.290
Flu	81.507	74.024	55.467	28.009	71.970	50.370	35.785
Pyr	148.617	126.180	87.627	28.563	133.591	87.190	47.079
BaA	16.050	14.751	10.310	3.350	14.260	9.858	7.469
Chr	4.853	4.341	3.305	1.325	4.010	3.047	2.481
BbF	11.320	10.041	7.876	3.018	9.717	7.202	5.376
BkF	4.498	3.892	3.447	1.617	4.284	3.131	2.713
BaP	10.483	6.763	4.604	ND	9.585	7.244	3.550
IcP	7.595	7.116	4.860	2.258	7.162	4.079	2.441
DhA	1.178	0.747	0.517	ND	0.837	0.517	0.217
BgP	14.247	12.123	10.752	1.950	12.394	9.156	4.940
LPAHs	486.851	391.620	243.143	123.626	390.364	257.952	167.183
HPAHs	49.321	40.682	32.056	8.843	43.979	31.329	19.237
PAH4	42.706	35.896	26.095	7.693	37.572	27.351	18.876
PAH16	541.025	436.643	278.504	133.794	438.353	292.328	188.901

注:轻质多环芳烃(LPAHs):Nap, Acy, Ace, Fl, Phe, Ant, Flu, Pyr, BaA;重质多环芳烃(HPAHs):BbF, BkF, BaP, IcP, DhA, BgP;欧盟限量 PAH4:BaA, Chr, BbF, BaP;美国优控 PAH16 为上述 16 种 PAHs。

从表 2 可以看出,葵花籽油中 16 种 PAHs 含量均随脱臭时间延长和脱臭温度升高而呈现降低的趋势。在脱臭时间 100 min、脱臭温度 220℃时, BaP、PAH4 的脱除率分别为 35.5%、15.9%,残留量分别为 6.763、35.896 μg/kg, BaP 达到国标限量(10 μg/kg),但 BaP 和 PAH4 均超出欧盟限量(2、10

$\mu\text{g}/\text{kg}$);提高脱臭温度至 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$, BaP、PAH4 脱除率分别为 56.1%、38.9%, 残留量分别为 4.604、26.095 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BaP 优于国标, 但 BaP 和 PAH4 仍达不到欧盟限量;继续升高温度至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, BaP、PAH4 脱除率为 100% 和 82.0%, BaP 和 PAH4 残留量分别为未检出和 7.693 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 均达到欧盟限量。同时可看出, 脱臭温度在 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 即使脱臭时间在最短的 40 min 时, BaP 也达到国标限量。从上述分析可知, 可根据不同的限量标准选择相应的适度脱臭和深度脱臭条件, 以兼顾 PAHs 的有效脱除及营养成

分较少损失和能量消耗降低。整体上在不同脱臭条件下, LPAHs 脱除率高于 HPAHs 脱除率, 原因是 LPAHs 沸点更接近于脱臭温度, 更容易随水蒸气蒸馏逸出, 这与张东东^[16]的结论一致。

2.3 脱臭条件对葵花籽油中有益组分的影响

植物油中的 V_E 、甾醇均具有较强的抗氧化能力, 人体每天摄入足够量的甾醇(2~3 g)可有效降低消化道对胆固醇的吸收及血清中的胆固醇含量^[17], 有益于人体健康。对不同脱臭条件下葵花籽油中 V_E 、甾醇含量及保留率的检测结果如表 3、表 4 所示。

表 3 不同脱臭条件下葵花籽油中 V_E 含量及保留率

脱臭温度/ $^{\circ}\text{C}$	脱臭时间/min	V_E 含量/(mg/kg)							保留率/%	
		α -TP	α -TT	β -TP	γ -TP	$(\beta+\gamma)$ -TT	δ -TP	δ -TT		总量
脱色油		398.72	ND	68.90	37.49	52.82	19.92	15.86	593.71	-
220	100	395.75	ND	64.48	37.04	39.75	13.55	10.86	561.43	94.6
230		388.32	ND	63.75	35.01	37.83	11.08	6.42	542.41	91.4
240		360.90	ND	62.08	28.12	33.58	10.50	4.89	500.07	84.2
250		358.83	ND	49.13	22.43	17.67	8.35	3.52	459.93	77.5
260		333.34	ND	47.07	22.07	20.63	8.58	7.33	439.02	73.9
270		318.16	ND	28.38	14.43	20.01	8.08	4.24	393.30	66.2
		40	360.95	ND	59.61	29.94	33.10	18.01	16.70	518.31
	60	340.01	ND	49.17	25.07	24.87	15.30	16.31	470.73	79.3
260	80	334.00	ND	48.64	22.67	22.25	9.82	7.70	445.08	75.0
	100	333.34	ND	47.07	22.07	20.63	8.58	7.33	439.02	73.9
	120	300.10	ND	38.30	17.40	15.02	3.34	1.20	375.36	63.2

表 4 不同脱臭条件下葵花籽油中甾醇含量及保留率

脱臭温度/ $^{\circ}\text{C}$	脱臭时间/min	甾醇含量/(mg/kg)					保留率/%
		菜油甾醇	豆甾醇	β -谷甾醇	Δ^7 -豆甾烯醇	总量	
脱色油		206.23	351.24	1 971.59	404.60	2 933.66	-
220	100	200.49	312.70	1 919.01	337.85	2 770.05	94.4
230		188.71	300.57	1 903.62	247.30	2 640.20	90.0
240		188.82	319.04	1 855.47	265.11	2 628.44	89.6
250		201.21	313.49	1 801.27	196.71	2 512.68	85.7
260		189.46	292.04	1 780.66	161.55	2 423.71	82.6
270		188.06	301.36	1 772.27	155.25	2 416.94	82.4
		40	194.40	313.35	1 812.89	232.40	2 553.04
	60	197.65	290.34	1 793.95	224.02	2 505.96	85.4
260	80	195.44	288.91	1 802.85	198.72	2 485.92	84.7
	100	185.93	301.22	1 773.91	168.06	2 429.12	82.8
	120	184.68	283.37	1 760.55	164.78	2 393.38	81.6

从表 3 可以看出, 葵花籽油中 V_E 以生理活性最高的 α -生育酚含量最高, 约占 V_E 总量的 67%, 这与 Abedi 等^[18]的检测结果一致。脱臭时间为 100 min 时, 随脱臭温度升高 V_E 损失率增加, 脱臭温度低于 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, V_E 保留率大于 90%; 脱臭温度高于 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, V_E 保留率小于 90%, 脱臭温度升高至 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, V_E 保留率降至 66.2%。脱臭温度为

$260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随脱臭时间延长 V_E 损失率增加, 脱臭时间从 40 min 延长至 120 min 时, V_E 保留率从 87.3% 降至 63.2%。这可能是高温长时间的蒸馏脱臭造成一部分 V_E 的结构被破坏或随脱臭馏出物逸出所致^[11]。

从表 4 可以看出, 在所检测出的 4 种甾醇中, 葵花籽油中以 β -谷甾醇的含量最高。随脱臭温度升

高,葵花籽油中各甾醇组分含量总体均逐渐降低,这可能是由于高温使甾醇结构发生异构化^[19]、蒸馏损失以及与脂肪酸发生酯化后^[20]逸出而转移至脱臭馏出物中。脱臭时间 100 min、脱臭温度小于等于 230 °C 时,甾醇保留率大于等于 90%;脱臭温度大于等于 240 °C 时,甾醇保留率小于 90%,脱臭温度升高为 270 °C 时,甾醇保留率降至 82.4%。脱臭温度固定为 260 °C 时,随脱臭时间延长,甾醇各组分及保留率整体呈降低趋势。

2.4 脱臭条件对葵花籽油脂肪酸组成的影响

对不同条件脱臭前后葵花籽油的脂肪酸组成进行对比分析,结果如表 5 所示。从表 5 可以看出,葵花籽油中不饱和脂肪酸含量很高,尤以亚油酸含量最高,占脂肪酸总量的 60% 以上。在长时间的高温

脱臭条件下,不饱和脂肪酸会发生结构改变生成反式脂肪酸^[21-22]。在脱臭时间一定(100 min)时,反式脂肪酸(TFA)含量随脱臭温度的升高明显增加,特别是超过 250 °C 之后,反式脂肪酸含量快速增加,260 °C 时其含量是 250 °C 时的 1.8 倍,脱臭温度升高至 270 °C 时,反式脂肪酸含量升高至 1.16%,较脱色油中含量增加 22.2 倍,并且以反式亚油酸含量的升高最为显著。在脱臭温度一定(260 °C)时,随脱臭时间延长,反式脂肪酸含量显著升高,120 min 时反式脂肪酸含量是脱色油中含量的 21.2 倍。反式脂肪酸会降低食用油的营养价值,促进人体动脉硬化以及血栓的形成,影响生长发育^[23],因此应优化油脂脱臭条件,采用适度脱臭技术防范和控制反式脂肪酸的生成。

表 5 脱臭条件对葵花籽油脂肪酸组成的影响

脱臭温度/°C	脱臭时间/min	脂肪酸组成及含量/%									
		C16:0	C18:0	C18:1	<i>n</i> -18:2	C18:2	C20:0	<i>n</i> -18:3	C18:3	C22:0	ΣTFA
脱色油		6.33	3.38	28.63	0.00	60.48	0.23	0.05	0.22	0.68	0.05
220	100	6.34	3.39	28.64	0.11	60.25	0.26	0.06	0.20	0.75	0.17
230		6.33	3.41	28.65	0.24	60.15	0.24	0.07	0.19	0.72	0.31
240		6.35	3.38	28.61	0.29	60.10	0.25	0.09	0.17	0.76	0.38
250		6.37	3.40	28.74	0.39	60.01	0.23	0.11	0.13	0.62	0.50
260		6.39	3.41	28.76	0.78	59.58	0.24	0.12	0.11	0.61	0.90
270		6.39	3.39	28.74	0.98	59.22	0.23	0.18	0.09	0.74	1.16
		40	6.36	3.39	28.74	0.49	59.80	0.20	0.10	0.17	0.75
	60	6.37	3.40	28.72	0.57	59.71	0.23	0.12	0.15	0.73	0.69
260	80	6.39	3.41	28.70	0.75	59.66	0.23	0.13	0.14	0.59	0.88
	100	6.39	3.41	28.76	0.78	59.58	0.24	0.12	0.11	0.61	0.90
	120	6.38	3.40	28.73	0.89	59.31	0.29	0.17	0.10	0.73	1.06

2.5 脱臭条件对葵花籽油质量指标的影响

油脂脱臭不仅可除去油脂中的臭味物质,提高油脂的烟点,改善油脂的风味,还能使油脂的稳定

度、色泽和品质有所改善。对不同脱臭条件得到葵花籽油的酸值、过氧化值、色泽、烟点等质量指标进行对比分析,结果如表 6 所示。

表 6 不同脱臭条件下葵花籽油质量指标

脱臭温度/°C	脱臭时间/min	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	色泽(133.4 mm 槽)	烟点/°C
脱色油		0.290	3.04	Y16 R1.6	210
220	100	0.136	2.87	Y6.0 R0.4	216
230		0.134	2.63	Y5.0 R0.4	218
240		0.129	2.01	Y5.0 R0.4	220
250		0.127	1.84	Y4.0 R0.4	223
260		0.126	2.54	Y4.0 R0.2	225
270		0.123	2.83	Y4.0 R0.2	226
		40	0.133	2.58	Y5.0 R0.4
	60	0.132	2.33	Y5.0 R0.4	218
260	80	0.131	2.02	Y4.0 R0.3	219
	100	0.126	2.54	Y4.0 R0.2	220
	120	0.124	2.63	Y4.0 R0.2	221

从表 6 可以看出,随脱臭温度升高和脱臭时间

延长,葵花籽油的酸值逐渐降低,过氧化值先降低之

后又有所升高,烟点整体提高,色泽变浅,在本试验脱臭条件下,脱臭葵花籽油的质量指标达到 GB 10464—2003《葵花籽油》中一级成品油的质量要求。

3 结论

油脂蒸馏脱臭对提高油脂烟点、改善油脂色泽和风味有重要作用,同时脱臭过程还可以脱除油脂中的有害成分如塑化剂、多环芳烃、真菌毒素、残留农药等,但不当的脱臭或过度脱臭也会造成有害成分如反式脂肪酸的形成,造成营养成分如 V_E 、甾醇的损失。综合不同脱臭条件对 PAEs、PAHs、 V_E 、甾醇、反式脂肪酸及其他质量指标的影响,基于塑化剂和多环芳烃深度脱除的脱臭条件为 260℃、80~100 min,此条件下 V_E 保留率为 73%~75%,甾醇保留率 82%~85%,反式脂肪酸含量 0.88%~0.90%;保证 BaP 达标的适度脱臭条件为 260℃、60 min 或 220℃、100 min。260℃、60 min 条件下, V_E 保留率为 79%以上,甾醇保留率 85%以上,反式脂肪酸含量 0.69%;220℃、100 min 条件下, V_E 和甾醇保留率均在 94%以上,反式脂肪酸含量 0.17%。综上所述可知,可根据待脱臭油中塑化剂和多环芳烃含量不同及对脱臭成品油的限量要求不同选择相应的优化脱臭条件,采用精准的脱臭技术提升葵花籽油综合品质。

参考文献:

- [1] 柴杰,金青哲,薛雅琳,等. 制油工艺对葵花籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2016, 41(4):56-61.
- [2] 刘媛媛. 水媒法提取葵花籽油与蛋白质[D]. 江苏无锡:江南大学, 2016.
- [3] 曹九超. 食用油中邻苯二甲酸酯的测定及其迁移动力学的研究[D]. 江苏无锡:江南大学, 2014.
- [4] 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.
- [5] 刘玉兰,张东东,温运启,等. 葵花籽油中多环芳烃及色泽的吸附脱除研究[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(6):100-106.
- [6] WANG X, SHENG N, CUI R, et al. Gestational and lactational exposure to di-isobutyl phthalate via diet in maternal mice decreases testosterone levels in male offspring[J]. Chemosphere, 2017, 172:260-267.
- [7] SIFAKIS S, ANDROUTSOPOULOS V P, TSATSAKIS A M, et al. Human exposure to endocrine disrupting chemicals: effects on the male and female reproductive systems[J]. Environm Toxicol Pharmacol, 2017, 51:56-70.
- [8] 李康雄,罗凡,费学谦,等. 精炼对油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量的影响[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(3):48-53.
- [9] 张东生,薛雅琳,金青哲,等. 精炼过程对油茶籽油品质影响的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(9):18-22.
- [10] 柴杰,薛雅琳,金青哲,等. 精炼工艺对葵花籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2016, 41(2):12-15.
- [11] 谢丹,金青哲,王兴国. 精炼对菜籽油品质的影响[J]. 中国油脂, 2012, 37(1):1-5.
- [12] 丁新杰. 精炼对大豆油和菜籽油中有益微量组分的影响[D]. 郑州:河南工业大学, 2015.
- [13] 胡爱鹏,刘玉兰,张明明,等. 气相色谱-质谱联用法直接测定植物油料中邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 食品科学, 2016, 37(18):146-151.
- [14] 张东东,刘玉兰,马宇翔,等. SPE 净化-同位素稀释-GC-MS法检测食用油脂中 16 种多环芳烃[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(1):53-59.
- [15] 刘玉兰,张明明,杨金强. 水蒸汽蒸馏法对油脂中 DBP 和 DEHP 脱除效果的研究[J]. 现代食品科技, 2017(5):176-182.
- [16] 张东东. 炒香型油脂生产中多环芳烃的控制[D]. 郑州:河南工业大学, 2016.
- [17] CARMONA M A, JIMÉNEZ C, JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN C, et al. Isolation of sterols from sunflower oil deodorizer distillate[J]. J Food Eng, 2010, 101(2):210-213.
- [18] ABEDI E, SAHARI M A, BARZEGAR M, et al. Designing of high voltage electric field for soybean and sunflower oil bleaching[J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2016, 36:173-180.
- [19] KASIM N S, GUNAWAN S, JU Y H. Isolation and identification of steroidal hydrocarbons in soybean oil deodorizer distillate[J]. Food Chem, 2009, 117(1):15-19.
- [20] 金俊,张俊辉,金青哲,等. 植物油中甾醇含量、存在形式及其在掺伪检验中的作用[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(6):118-122.
- [21] 赵芳. 精炼过程对(n-3和n-6)型多不饱和油脂中反式脂肪酸的影响研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2012.
- [22] 梁少华,沈密,杨国龙,等. 脱臭工艺条件对不同油脂中反式脂肪酸含量的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2013, 34(3):19-24.
- [23] 马素敏,毕艳兰,张林尚,等. 脱臭工艺条件对牡丹籽油反式脂肪酸形成及品质的影响[J]. 中国油脂, 2014, 39(3):15-19.