

油脂精炼

脂肪乳注射液用低甲氧基苯胺值的大豆油 精炼工艺研究

王法众^{1,2},朱靖博¹,加国义²,林茂森²,孙鹏飞²

(1.大连工业大学 食品学院,辽宁 大连 116034; 2.中粮日清(大连)有限公司,辽宁 大连 116610)

摘要:对脂肪乳注射液用低甲氧基苯胺值的大豆油精炼工艺进行研究。通过对大豆原料的选择进行分析,脱色工艺中脱色温度、脱色时间、活性白土添加量进行优化,脱臭工艺中脱臭温度进行分析,以甲氧基苯胺值为考察指标,确定了大豆油精炼工艺条件。结果表明:选择美国大豆为原料,脱色工艺条件为脱色温度90~100℃、活性白土添加量0.5%~1.0%、脱色时间20~25 min,脱臭温度230~240℃,在此精炼工艺条件下可以获得甲氧基苯胺值小于2.0的精炼大豆油。

关键词:甲氧基苯胺值;脂肪乳注射液;大豆油;精炼工艺

中图分类号:TS224.6;R15

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)12-0031-04

Refining of soybean oil with low methoxyaniline value for fat emulsion injection

WANG Fazhong^{1,2}, ZHU Jingbo¹, JIA Guoyi², LIN Maosen², SUN Pengfei²

(1. School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China;

2. COFCO NISSHIN(Dalian) Co., Ltd., Dalian 116610, Liaoning, China)

Abstract: The refining process of soybean oil with low methoxyaniline value for fat emulsion injection was studied. The raw material soybean, the bleaching temperature, activated clay dosage and bleaching time in bleaching process and deodorization temperature in deodorization process were analyzed with methoxyaniline value of the product as index to obtain the optimal refining conditions. The results showed that the optimal refining conditions were obtained as follows: with American soybean as raw material, bleaching temperature 90-100℃, activated clay dosage 0.5%-1.0%, bleaching time 20-25 min and deodorization temperature 230-240℃. Under the optimal refining conditions, the methoxyaniline value of refined soybean oil was below 2.0.

Key words: methoxyaniline value; fat emulsion injection; soybean oil; refining process

20世纪60年代初,瑞典 Wretlind 教授成功研制出以大豆油、蛋黄卵磷脂为基础的脂肪乳剂,结束了数十年来以高渗葡萄糖为非蛋白质能量的静脉营养的应用,开创了真正意义上的肠外营养的新纪元^[1]。国家药典委员会于2017年8月7日公布的关于脂肪乳注射液(C14~24)国家标准的第二次公示中公布的脂肪乳注射液(C14~24)征求意见稿中,对产品要求甲氧基苯胺值不超过5.0。脂肪乳注射液的主要原料是大豆油,天然大豆油通常含有

多种非甘油酯杂质,其中有些成分对人体有毒,如黄曲霉毒素等^[2]。油脂遇光、热、空气中的氧以及油脂中水分的共同作用,可分解成酸、酮类和氧化物等^[3]。因此,大豆油必须经过精制除去杂质后才用来生产脂肪乳注射液。国内诸多使用大豆油为原料生产脂肪乳注射液厂家,都将甲氧基苯胺值作为重要的控制指标。甲氧基苯胺值可以反映油品中的醛、酮类物质的情况^[4]。考察甲氧基苯胺值的现实意义在于,用于制备脂肪乳制剂的原辅料中,存在众多对环境敏感的不饱和结构,容易引发原辅料的质量变化,影响终产品质量。在氧的作用下,不饱和部分会产生过氧化物。这些过氧化物可进一步分解形成醛、酮等物质。测定甲氧基苯胺值,可以间接了解

收稿日期:2018-03-10;修回日期:2018-07-20

作者简介:王法众(1978),男,硕士研究生,研究方向为植物油生产加工与检验(E-mail)xlbatl@163.com。

上述原辅料在生产、储存及制剂过程中的氧化情况,从而确保终产品质量。一些脂肪乳剂的生产厂家将作为原料的大豆油的验收标准中,要求甲氧基苯胺值小于等于 2.0。但是,如何加工低甲氧基苯胺值的大豆油,国内未见其大豆油精炼工艺的报道。我们参考国家药典的质量指标与目前油脂加工厂成熟的食用油脂加工工艺,研究了脂肪乳注射液用低甲氧基苯胺值的大豆油的精炼工艺。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

大豆原油,取自大连某油脂加工厂,原料原产地分别为美国、巴西;活性白土,取自内蒙古某厂家,生产批号 20171010。

冰醋酸(优级纯)、异辛烷,对甲氧基苯胺为分析纯;0.25% 甲氧基苯胺醋酸溶液(本溶液需当天制备。异辛烷作参比,用 1.00 cm 比色池在 350 nm 处测定溶液吸光度。吸光度不得大于 0.200)。

1.1.2 仪器与设备

岛津 U1100 型紫外分光光度计(日本岛津公司);ME503TE 电子天平 0.001 g(梅特勒);加热套(龙口先科);温控器(AS-ONE)。

1.2 实验方法

1.2.1 脂肪乳注射液用大豆油的精炼

1.2.1.1 脱胶、中和

大豆原油中所含胶质主要由磷脂、糖、蛋白质、微量元素及其他杂质组成,利用脱胶工艺将胶质去除^[5]。将大豆原油(已除水化磷脂)加热至 93℃,根据大豆原油酸值添加 0.04% 磷酸混合搅拌 15 min,加入根据酸值计算的氢氧化钠溶液,离心分离。选取 6 个批次大豆原油(原料原产国美国 3 批次、巴西 3 批次)进行实验,分别测定原油及脱酸油的甲氧基苯胺值。

1.2.1.2 脱色

根据左秀凤^[6]、张佳宁^[7]、赵军^[8]、孙志芳^[9]等的研究,油脂脱色条件为脱色温度 80~130℃,脱色时间 15~40 min,活性白土添加量 0.5%~3.0%,分别对活性白土添加量、脱色温度、脱色时间等脱色条件进行实验,测定脱色油甲氧基苯胺值,对活性白土脱色工艺进行优化确定最佳的工艺条件。

1.2.1.3 脱臭

刘宝珍^[10]、王少振^[11]等的研究表明,油脂高温脱臭会产生对人体不利的反式脂肪酸,因此脱臭条件一般选择脱臭温度 230~240℃,脱臭时间 60~120 min。以工厂脱臭工艺进行实验,以美国大豆原

油为原料,按 1.2.1.1 脱胶、中和和 1.2.1.2 确定的脱色工艺,脱臭温度分别控制在 230、240、250℃,吹入蒸汽(压力 0.1 MPa),滞留时间 60 min,真空度 133 Pa。测定脱臭油的甲氧基苯胺值。

1.2.2 甲氧基苯胺值的测定

参照周丽梅等^[12]及欧洲药典(EP7.0)“甲氧基苯胺值”、国家药典委员会已公布的甲氧基苯胺值测定方法,建立大豆油甲氧基苯胺值检测方法。

(1) 精密称取 4.00 g 样品于 25 mL 容量瓶中,用异辛烷溶解并稀释至刻度,摇匀。

(2) 用 1.00 cm 比色池,在 350 nm 处以异辛烷作空白,测定样品溶液(1)的吸光度 A_0 。

(3) 取试管两支,各加入甲氧基苯胺溶液 1.00 mL,然后在其中一支试管(甲)中加入步骤(1)制备的样品溶液 5.00 mL,振摇使其混匀。在另一支试管(乙)中加入异辛烷 5.00 mL,振摇使其混匀。

(4) 将步骤(3)制备溶液于暗处放置 10 min(不超过 30 min)后,在 350 nm 处以乙管中的溶液作为空白,测定甲管中的样品溶液吸光度 A_s 。

按下式计算甲氧基苯胺值:

$$\text{甲氧基苯胺值} = 25 \times (1.2A_s - A_0) / W$$

式中:25 为(1)中样品溶液的体积, mL; W 为(1)中样品的质量, g; 1.2 为加入甲氧基苯胺溶液后的溶液稀释因子。

2 结果与讨论

2.1 不同原料油脱胶、中和后油品的甲氧基苯胺值

选取 6 个批次大豆原油(原料原产国美国 3 批次、巴西 3 批次)进行实验,分别测定原油,脱胶、中和后油品的甲氧基苯胺值,结果见表 1。

表 1 不同原料产地原油生产的脱酸油甲氧基苯胺值

| 原料产地 | 甲氧基苯胺值 | | 去除率/% |
|------|--------|------|-------|
| | 原油 | 脱酸油 | |
| 美国 1 | 2.24 | 1.95 | 12.9 |
| 美国 2 | 2.35 | 2.01 | 14.5 |
| 美国 3 | 2.38 | 2.15 | 9.7 |
| 美国平均 | 2.32 | 2.04 | 12.4 |
| 巴西 1 | 4.91 | 4.41 | 10.2 |
| 巴西 2 | 4.37 | 3.97 | 9.2 |
| 巴西 3 | 4.56 | 4.12 | 9.6 |
| 巴西平均 | 4.61 | 4.17 | 9.7 |

由表 1 看出,不同产地的原料所生产的原油,甲氧基苯胺值略有不同,美国原油比巴西原油甲氧基苯胺值低,在相同的脱酸条件下,脱酸油的甲氧基苯胺值去除率也不相同,美国原油的去除效果略好于巴西原油,使用原料产地为美国的大豆原油可以获

得较低的甲氧基苯胺值。

2.2 脱色工艺参数的影响

脱色工艺主要是通过吸附脱色剂脱除油脂中的色素、微量的皂、金属离子、过氧化物及环氧衍生物、农药残留、多环芳烃等^[13]。油脂工业大都采用活性白土作为吸附脱色剂^[14]，在一定温度下，添加活性白土，搅拌一定的时间进行脱色。

2.2.1 活性白土添加量对大豆油甲氧基苯胺值的影响

根据有关资料显示，随着活性白土用量的增加，油品中过氧化值(氢过氧化物)降低，茴香胺值(不饱和醛类)上升，即油品中的氢过氧化物减少，不饱和醛类增多^[15]。在脱色温度 110℃、脱色时间 30 min 条件下，考察活性白土添加量对大豆油甲氧基苯胺值的影响。结果见图 1。

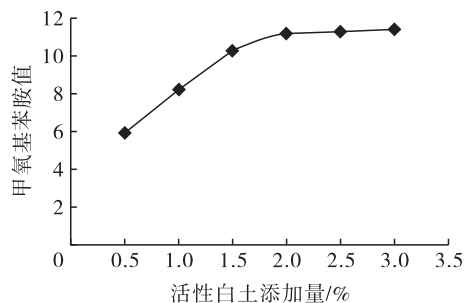


图1 活性白土添加量对甲氧基苯胺值的影响

由图 1 看出，随着活性白土添加量的增大，脱色油的甲氧基苯胺值逐步上升，当活性白土添加量达到 2.0% 后，甲氧基苯胺值上升不明显。

2.2.2 脱色温度对大豆油甲氧基苯胺值的影响

在活性白土添加量 0.5%、脱色时间 30 min 条件下，考察脱色温度对大豆油甲氧基苯胺值的影响。结果见图 2。

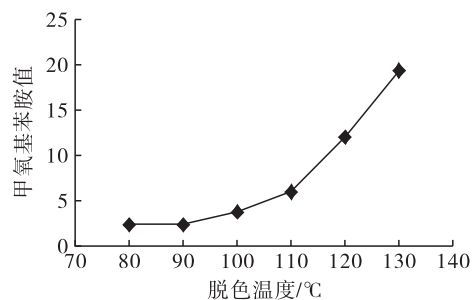


图2 脱色温度对甲氧基苯胺值的影响

由图 2 看出，随着脱色温度的升高，甲氧基苯胺值逐渐增大，脱色温度在 100℃ 以内时甲氧基苯胺值变化不大，当脱色温度高于 110℃ 时甲氧基苯胺值大幅增加。

2.2.3 脱色时间对大豆油甲氧基苯胺值的影响

在脱色温度 110℃、活性白土添加量 0.5% 条件

下，考察脱色时间对大豆油甲氧基苯胺值的影响。结果见图 3。

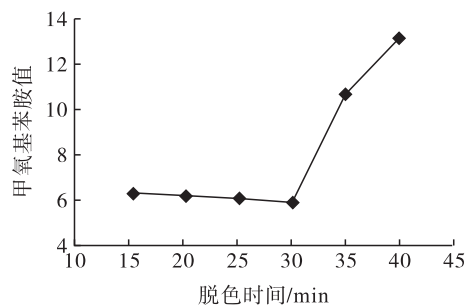


图3 脱色时间对甲氧基苯胺值的影响

由图 3 看出，当脱色时间在 30 min 之内时，甲氧基苯胺值变化不大，当脱色时间大于 30 min 时，甲氧基苯胺值有明显的升高。

2.2.4 脱色条件优化

将脱色过程中影响大豆油甲氧基苯胺值的主要因素脱色温度、脱色时间、活性白土添加量，进行 $L_9(3^3)$ 正交实验，每个实验做 3 次取平均值作为实验结果。因素和水平见表 2，正交实验结果与分析见表 3。

表2 因素和水平

| 水平 | A 脱色温度/℃ | B 脱色时间/min | C 活性白土添加量/% |
|----|----------|------------|-------------|
| 1 | 90 | 20 | 0.5 |
| 2 | 100 | 25 | 1.0 |
| 3 | 110 | 30 | 1.5 |

表3 正交实验结果与分析

| 实验号 | A | B | C | 甲氧基苯胺值 |
|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 2.25 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 3.45 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 4.17 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 7.35 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 3.53 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 6.95 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 8.06 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 10.27 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 6.15 |
| K_1 | 9.87 | 17.66 | 19.47 | |
| K_2 | 17.83 | 17.25 | 16.95 | |
| K_3 | 24.48 | 17.27 | 15.76 | |
| R | 14.61 | 0.41 | 3.71 | |

从表 3 看出，实验 $A_1B_1C_1$ 的甲氧基苯胺值最小，仅 2.25。各因素对甲氧基苯胺值影响的主次关系是脱色温度 > 活性白土添加量 > 脱色时间，即脱色温度影响最大，其次是活性白土添加量，脱色时间的影响最小。考虑到工业化生产的特点，脱色温度应控制在 90 ~ 100℃，活性白土添加量 0.5% ~

1.0%,脱色时间控制在20~25 min 比较适合。

2.3 脱臭温度的影响

目前大豆油精炼采用的脱臭工艺一般都是高温、真空水蒸气蒸馏法,即利用油脂中臭味物质与甘油三酯挥发度的差异,在高温和高真空条件下借助水蒸气脱除臭味物质^[16],也可以进一步降低大豆油的甲氧基苯胺值。

以工厂脱臭工艺进行实验,取美国大豆原油,按1.2.1.1 脱胶、中和工艺及脱色工艺(活性白土添加量0.5%,脱色温度95℃,脱色时间25 min),按1.2.3 条件,在不同温度下脱臭,测定脱臭油的甲氧基苯胺值。结果见表4。

表4 脱臭温度对甲氧基苯胺值的影响

| 批次 | 甲氧基苯胺值 | | |
|----|--------|------|------|
| | 230℃ | 240℃ | 250℃ |
| 1 | 1.26 | 1.15 | 1.07 |
| 2 | 1.12 | 1.09 | 1.09 |
| 3 | 1.09 | 1.17 | 1.15 |
| 4 | 1.17 | 0.97 | 1.00 |
| 5 | 1.17 | 1.08 | 1.10 |
| 平均 | 1.16 | 1.09 | 1.08 |

由表4看出,当脱臭温度在230~250℃时,成品油的甲氧基苯胺值基本一致,为了降低大豆油中对人体不利的反式脂肪酸含量,脱臭温度控制在230~240℃比较合适。

3 结论

(1)脂肪乳注射液用大豆油精炼时,选择原料原产地为美国大豆原油可以获得低甲氧基苯胺值的脱酸油。

(2)脱色工艺中脱色温度及活性白土添加量对甲氧基苯胺值影响较大;考虑到工业化生产的特性,最佳的脱色工艺条件是脱色温度应控制在90~100℃,活性白土添加量0.5%~1.0%,脱色时间控制在20~25 min 比较适合。

(3)脱臭环节可以大幅降低甲氧基苯胺值,脱臭温度对最终成品的甲氧基苯胺值影响不大,考虑到高温脱臭会产生对人体不利的反式脂肪酸,所以脱臭温度控制在230~240℃较好。

(4)通过大豆油精炼工艺条件的优化,最终获得甲氧基苯胺值小于2.0的精炼大豆油。

参考文献:

- [1] MACFIE J. The development of fat emulsions[J]. Nutrition, 1999, 15: 641-645.
- [2] 苏望懿. 油脂加工工艺学[M]. 武汉:湖北科学技术出版社, 1990:2-3.
- [3] 黄闻燕,钟小伶. 夏季食品中酸值、过氧化值含量的检测与调查分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(1): 132-133.
- [4] SIKORSKI Z E, KOLAKOWSKA A. Chemical and functional properties of food lipids[M]. New York: CRC Press, 2003.
- [5] 杨博,杨继国,孟庆博,等. *Lecitase Novo* 用于大豆油脱胶的研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(9): 19-21.
- [6] 左秀凤,朱永义,熊素敏. 吸附脱色条件对大豆油过氧化值影响的研究[J]. 食品工业科技, 2006, 27(9): 98-100.
- [7] 张佳宁,孙贺,胡立志,等. 大豆油凹凸棒脱色及其返色的研究[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 1-5.
- [8] 赵军. 影响油脂脱色效果的因素[J]. 中国油脂, 2003, 28(2): 20-22.
- [9] 孙志芳,高荫榆,洪雪娥. 植物油脱色研究进展[J]. 江西食品工业, 2005(1): 31-33.
- [10] 刘宝珍,徐振山,李万振,等. 大豆油精炼过程中反式脂肪酸的调控实践[J]. 粮食与食品工业, 2016(4): 21-26.
- [11] 王少振,孙淑华. 油脂精炼过程中反式脂肪酸控制的研究进展[J]. 粮食与食品工业, 2014(2): 18-21.
- [12] 周丽梅,曾韶辉,陈颖. 脂肪乳注射液中甲氧基苯胺值检测方法的探讨[J]. 中国医药工业杂志, 2013, 44(2): 185-188.
- [13] ZSCHAU W. Bleaching of edible fats and oils[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2001, 103(8): 505-551.
- [14] 陶玲,任珺,白天宇,等. 凹凸棒黏土的产品开发与利用[J]. 资源开发与市场, 2012, 28(5): 416-419.
- [15] 沈彩英. 精炼大豆油返色研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(11): 17-20.
- [16] 鲁志成,梁少华,马传国. 影响油脂脱臭效果因素的分析与探讨[J]. 中国油脂, 2003, 28(11): 22-25.