油脂加工

DOI: 10.19902/j.cnki.zgyz.1003－7969.240540

大豆油脱臭过程中风险因子减控与功能成分保留的工艺模型构建

高　彤[1],刘　瑶[1],王　彬[2],孙尚德[1,3],毕艳兰[1,3],张　浩[1],李　军[1],张林尚[1],陈小威[1,3]

(1.河南工业大学 粮油食品学院,郑州 450001;2.丹东大豆科技有限公司,辽宁 丹东 118300;3.中原食品实验室,河南 漯河 462300)

摘要:旨在为油脂生产过程中风险因子的强力减控及营养物质的高效保留提供参考,以脱色大豆油为原料,进行高温脱臭试验,利用响应面法建立了以脱臭温度、脱臭时间、蒸汽用水中氯离子含量为自变量,脱臭大豆油基本理化指标(酸值和过氧化值)、风险因子〔3－氯丙醇酯(3－MCPDE)、缩水甘油酯(GE)〕含量和功能成分(生育酚和植物甾醇)含量为响应值的模型。利用建立的工艺模型,分析了脱臭油中风险因子消减和功能成分保留情况。结果表明:脱臭温度 240 ℃、脱臭时间 50 min、蒸汽用水中氯离子含量 74 mg/L 为最优脱臭条件,在此条件下脱臭大豆油的酸值(KOH)为 0.119 mg/g,过氧化值为 1.113 mmol/kg,生育酚和植物甾醇的保留率分别达到了 93.50% 和 88.45%,3－MCPDE 和 GE 的含量分别为 179.37 μg/kg 和 326.69 μg/kg,与某市售大豆油(3－MCPDE 含量 630.4 μg/kg,GE 含量 617.3 μg/kg)相比,3－MCPDE 和 GE 分别消减了 71.55% 和 47.08%;生育酚和植物甾醇作为内源抗氧化剂对 3－MCPDE 和 GE 的生成具有一定的抑制作用。综上,所建立的脱臭工艺模型可用于脱臭大豆油理化指标、风险因子和功能成分的预测。

关键词:大豆油;脱臭;3－氯丙醇酯;缩水甘油酯;功能成分;模型构建

中图分类号:TS224.6;TS201.6　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1003－7969(2025)12－0023－08

Process model construction of risk factors reduction and functional components retention in soybean oil deodorization process

GAO Tong[1], LIU Yao[1], WANG Bin[2], SUN Shangde[1,3], BI Yanlan[1,3], ZHANG Hao[1], LI Jun[1], ZHANG Linshang[1], CHEN Xiaowei[1,3]

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Dandong Soybean Technology Co., Ltd., Dandong 118300, Liaoning, China; 3. Food Laboratory of Zhongyuan, Luohe 462300, Henan, China)

Abstract: To provide a reference for the effective reduction and control of risk factors and the efficient retention of nutrients during the oil production process, using bleached soybean oil as the raw material, high－temperature deodorization experiments were conducted. A model was established using response surface methodology, with deodorization temperature, deodorization time, and chloride ion content in the steam water as independent variables, and the basic physicochemical indicators of deodorized soybean oil (acid value and peroxide value), contents of risk factors (3－chloropropane－1,2－diol esters (3－MCPDE), and glycidyl esters (GE)), and contents of functional components (tocopherol and phytosterol) as response values. Using the established process model, the reduction of risk factors and the retention of functional components in the deodorized oil were analyzed. The results

收稿日期:2024－09－06;**修回日期:**2025－07－02

基金项目:国家"十四五"重点研发项目(2021YFD2100302－5);河南省自然科学基金面上项目(232300420017);河南工业大学自科创新基金项目(2021ZKCJ02)

作者简介:高　彤(1999),女,硕士研究生,研究方向为油脂加工与品质控制(E-mail)g13849240248@163.com。

通信作者:陈小威,副教授,博士(E-mail)fexwchen@haut.edu.cn。

showed that the optimal conditions for deodorization were a deodorization temperature of 240 ℃, a deodorization time of 50 min, and a chloride ion content of 74 mg/L in the steam water. Under these conditions, the acid value of the deodorized soybean oil was 0.119 mgKOH/g, the peroxide value was 1.113 mmol/kg, the retention rates of tocopherol and phytosterol reached 93.50% and 88.45%, respectively. The contents of 3 - MCPDE and GE were 179.37 μg/kg and 326.69 μg/kg, respectively. Compared with a commercially available soybean oil (3 - MCPDE content 630.4 μg/kg, GE content 617.3 μg/kg), the contents of 3 - MCPDE and GE were reduced by 71.55% and 47.08%, respectively. In addition, tocopherol and phytosterol were found to have a certain degree of inhibitory effects on 3 - MCPDE and GE as endogenous antioxidants. In summary, the established deodorization process model can be used to predict the physicochemical indicators, risk factors, and functional components of deodorized soybean oil.

Key words: soybean oil; deodorization; 3 - chloropropane - 1,2 - diol esters; glycidyl esters; functional components; model construction

大豆油是我国第一大消费油脂,市场占比30%以上,因此其加工过程的安全性和质量控制至关重要[1]。然而,在工业化生产中,为满足油脂色泽、稳定性及货架期要求,常采用高温、长时间脱臭等过度精炼工艺,这不仅会造成生育酚、甾醇等大量营养物质的损失,还会诱发3 - 氯丙醇酯(3 - MCPDE)和缩水甘油酯(GE)等风险因子的大量生成。3 - MCPDE和GE的水解产物3 - 氯丙醇(3 - MCPD)和缩水甘油(Gly)具有潜在的致癌性,已被国际癌症研究机构(IARC)分别列为2B类和2A类致癌物[2]。欧盟EU 2020/1322规定,多数植物油中3 - 氯丙醇酯的含量(以3 - MCPD计)不得超过1 250 μg/kg,缩水甘油酯的含量(以Gly计)不得超过1 000 μg/kg[3]。我国GB 2762—2022规定了调味品中3 - MCPD的限量要求(如固态调味品,3 - MCPD含量≤1.0 mg/kg),但尚未对食用油脂中3 - MCPDE的限量作出规定。市场调研表明,大豆油中3 - MCPDE和GE的检出率较高,有的甚至高达100%[4-6],严重威胁着居民饮食健康与安全。研究表明,油脂精炼过程特别是长时间高温脱臭工艺是诱发3 - MCPDE及GE生成的主要原因[7]。氯离子作为3 - MCPDE生成的必要前体物质,往往随着精炼过程中不同加工助剂及工艺用水的引入而升高,从而使3 - MCPDE生成的风险大大增加[8-9]。因此,控制工艺用水中氯离子含量对控制油脂中3 - MCPDE的形成尤为关键。目前,对于3 - MCPDE和GE等风险因子的减控研究少有同步考察脱臭工艺及蒸汽用水中氯离子含量对油脂中3 - MCPDE和GE的影响。

本文以大豆油为研究对象,针对油脂精炼过程中最易形成3 - MCPDE和GE的脱臭工段,以脱臭温度、脱臭时间、蒸汽用水中氯离子含量为因素,通过响应面法优化考察不同工艺条件下大豆油中风险因子及营养物质的变化,建立脱臭关键工艺参数下大豆油精准精炼模型,以期为大豆油生产过程中风险因子的强力减控以及营养物质的高效保留提供策略指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

脱色大豆油,河南某油脂厂;3 - MCPD棕榈酸二酯标准品(纯度99%)、d5 - 棕榈酸缩水甘油酯(纯度99%),上海安谱公司;d5 - 3 - MCPD棕榈酸二酯(纯度99%)、棕榈酸缩水甘油酯(纯度99%),加拿大TRC公司;大豆甾醇(纯度95%),武汉远成共创科技有限公司;5α - 胆甾烷醇(纯度≥95%)、α - 生育酚(纯度≥ 99%)、β - 生育酚(纯度≥99%)、γ - 生育酚(纯度≥ 99%)、δ - 生育酚(纯度≥ 99%)、N,O - 双(三甲基硅基)三氟乙酰胺(BSTFA)(纯度>98%),Sigma Aladdin公司;正己烷、甲醇、异辛烷、丙酮、甲基叔丁基醚、吡啶等均为色谱纯;苯基硼酸(PBA)、甲醇钠、溴化钠、硫酸、乙醚、冰乙酸、三氯甲烷、硫酸氢钠、硫代硫酸钠、氢氧化钾、乙醇等均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

GC8890 - MS5977气质色谱 - 质谱联用仪、7890A气相色谱仪,美国Agilent公司;ICS - 2100离子色谱仪,美国Thermo Fisher公司;高效液相色谱仪,美国Waters公司;IKA型旋转蒸发仪,艾伦仪器设备有限公司;MTN - 2800W氮吹仪,天津奥特赛

恩斯仪器有限公司;TD4C 数显台式离心机,江苏天力医疗器械有限公司;AUY200 分析天平,日本 Shimadzu 公司。

1.2　试验方法

1.2.1　大豆油脱臭

称取 50 g 待脱臭油(脱色大豆油)于三口烧瓶中,连接实验室组装的真空水蒸气脱臭装置(真空度 < 100 Pa,其中工艺用水中氯离子含量在 20 ~ 200 mg/L),升温使其产生过热蒸汽,然后加热油样至所需温度(220、240、260 ℃),同时打开真空泵,待温度和真空恒定后,打开蒸汽阀门,通入过热蒸汽对油样脱臭一定时间(50 ~ 130 min)后,依次关闭磁力控温搅拌器、加热电炉,将油温冷却至 60 ℃以下后,取下三口烧瓶,关闭冷凝管和真空泵,对油样进行冷藏保存,待测。

1.2.2　大豆油中 3 - MCPDE 和 GE 的测定

参照文献[10]的方法并进行了改进,采用气相色谱 - 质谱联用法(GC - MS)同时检测 3 - MCPDE 和 GE 含量,其中 3 - MCPDE 和 GE 的定量限分别为 20 μg/kg 和 50 μg/kg。

GC 条件:DB - 5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%),流速 1 mL/min;进样口温度 280 ℃;柱温箱升温程序为初始温度 50 ℃,以 20 ℃/min 升温至 170 ℃,以 10 ℃/min 升温至 210 ℃,以 20 ℃/min 升温至 280 ℃并保持 5 min;脉冲不分流进样;进样量 1 μL。

MS 条件:电子轰击离子源(EI);电离能量 70 eV;离子源温度 260 ℃;传输线温度 280 ℃;离子扫描模式(SIM);溶剂延迟时间 4.5 min。

1.2.3　大豆油基本理化指标的测定

酸值的测定,参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值的测定,参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;反式脂肪酸(TFA)的测定,参照 GB 5009.257—2016《食品安全国家标准 食品中反式脂肪酸的测定》。

1.2.4　大豆油中功能成分的测定

植物甾醇的测定,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》。

生育酚的测定参照 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》并稍作改动。称取 0.5 g(精确至 0.000 1 g)油样于 10 mL 容量瓶中,用色谱纯正己烷定容,过 0.22 μm 有机滤膜后待测。高效液相色谱条件:Waters Spherisorb C18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm × 5 μm);柱温箱温度 40 ℃;流动相为正己烷 - 异丙醇(体积比 99.2∶0.8);流速 1 mL/min。

1.2.5　数据分析

使用 Design Expert 13.0 软件进行响应面设计与分析,使用 SPSS 21.0 软件分析数据间差异显著性,采用 Origin 2021 软件进行试验数据处理与图表制作。所有试验及测定值均重复 2 次,结果以“平均值 ± 标准偏差”表示。

2　结果与讨论

2.1　蒸汽用水中氯离子含量对脱臭大豆油中 3 - MCPDE 和 GE 生成的影响

研究表明,氯离子含量高的软水精炼所得脱臭油中 3 - MCPDE 含量约是氯离子含量低的软水精炼所得脱臭油中 3 - MCPDE 含量的 7 倍[11],说明油脂精炼工艺用水中氯离子存在向油中迁移的现象。因此,在脱臭温度 260 ℃、脱臭时间 90 min、脱臭压力小于 100 Pa 的条件下,考察了蒸汽用水中氯离子含量对脱臭大豆油中 3 - MCPDE 和 GE 含量的影响,结果如图 1 所示。

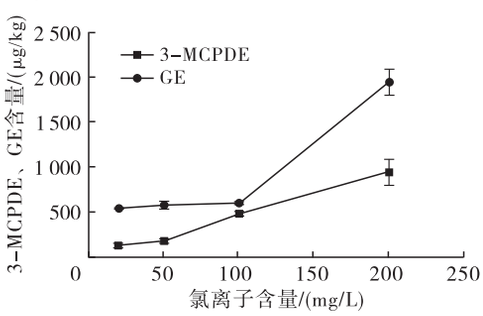

图 1　蒸汽用水中氯离子含量对脱臭大豆油中 3 - MCPDE 和 GE 含量的影响

Fig. 1　Effect of chloride ion content in steam water on the levels of 3 - MCPDE and GE in deodorized soybean oil

由图 1 可见,脱臭大豆油中 3 - MCPDE 和 GE 的含量均随着蒸汽用水中氯离子含量的增加而增加。当蒸汽用水中氯离子含量小于 100 mg/L 时,3 - MCPDE 的生成速率高于 GE 的;而当蒸汽用水中氯离子含量超过 100 mg/L 时,GE 的生成速率明显高于 3 - MCPDE 的。这可能是因为氯离子作为 3 - MCPDE 形成的必要前体物质,在较低含量下,可促进 3 - MCPDE 的形成,导致 3 - MCPDE 的生成速率较高,而随着氯离子含量的升高,氯结合位点逐渐趋于饱和,导致 3 - MCPDE 的生成受限;而 GE 的生成不需要氯离子,可由甘二酯(DAG)和单甘酯(MAG)经分子重排生成,因此高氯离子含量时有更

多的 MAG 和 DAG 用于生成 GE,使得 GE 的生成速率远超过 3 - MCPDE 的(与文献[12 - 13]结果一致)。此外,高温作用下体系内 3 - MCPDE 的耐热性不如 GE,在长时间加热过程中不稳定,其分解速率大于生成速率,甚至存在脱氯向 GE 转化的可能性[14 - 15],这也可能导致在高氯离子含量(>100 mg/L)时 GE 的生成速率远高于 3 - MCPDE 的。由图 1 还可知,在蒸汽用水中氯离子含量为 200 mg/L 时,脱臭大豆油中 GE 含量在 2 000 μg/kg 左右,已远超欧盟限量(1 000 μg/kg)要求,而 3 - MCPDE 含量虽然没有超过 1 250 μg/kg 的限量需求,但含量也较高。因此,改善脱臭阶段蒸汽用水中氯离子含量对减控脱臭油中3 - MCPDE和 GE 的生成具有重要作用。

2.2 大豆油脱臭过程中风险因子减控与功能成分保留的工艺模型构建

2.2.1 响应面试验设计及结果

在预试验及 2.1 试验的基础上,以影响 3 - MCPDE 和 GE 的关键因素脱臭温度(220、240、260 ℃)、脱臭时间(50、90、130 min)和蒸汽用水中氯离子含量(20、110、200 mg/L)为自变量,以脱臭大豆油基本理化指标(酸值、过氧化值)、风险因子(3 - MCPDE、GE、TFA)含量和主要功能成分(生育酚和植物甾醇)含量为响应值(Y),对脱臭工艺条件进行响应面优化。响应面试验设计及结果如表 1 所示。

表 1 响应面试验设计及结果

Table 1 Design and results of response surface methodology

试验号	脱臭温度/℃	脱臭时间/min	Cl^- 含量/(mg/L)	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	3 - MCPDE/(μg/kg)	GE/(μg/kg)	生育酚/(mg/100 g)	植物甾醇/(mg/kg)	TFA/%
1	220	50	110	0.098	1.002	191.86	281.02	112.58	2 124.59	0.03
2	260	50	110	0.113	0.692	444.30	1 307.28	74.49	2 002.17	0.65
3	220	130	110	0.104	0.738	331.39	271.02	104.40	1 948.83	0.14
4	260	130	110	0.098	0.730	475.92	1 801.38	35.58	1 866.42	1.35
5	220	90	20	0.140	0.916	274.70	359.75	115.24	1 962.48	0.10
6	260	90	20	0.103	0.850	501.20	1 337.57	49.95	1 889.38	1.02
7	220	90	200	0.127	1.172	463.91	295.47	87.84	1 881.36	0.13
8	260	90	200	0.166	0.987	615.47	1 868.79	80.19	1 812.33	1.16
9	240	50	20	0.147	1.055	308.31	308.24	72.43	2 066.28	0.27
10	240	130	20	0.089	0.682	320.32	566.04	68.32	1 712.00	0.49
11	240	50	200	0.107	0.993	308.90	293.47	87.40	1 812.18	0.09
12	240	130	200	0.154	1.102	541.43	604.30	80.44	1 791.49	0.52
13	240	90	110	0.158	0.750	264.39	458.28	92.50	1 911.60	0.36
14	240	90	110	0.154	0.756	275.79	402.48	81.06	1 921.71	0.38
15	240	90	110	0.147	0.737	252.12	497.50	89.94	1 941.29	0.33
16	240	90	110	0.152	0.750	266.55	485.14	81.98	1 931.00	0.39
17	240	90	110	0.148	0.759	282.30	423.20	84.76	1 871.20	0.31
对照		待脱臭油		0.222	2.612	-	-	105.98	2 321.25	-

注:- 表示未检出

Note: -. Not detected

由表 1 可知,脱臭大豆油的酸值(KOH)均在 0.2 mg/g 以下,过氧化值均小于 5 mmol/kg,满足 GB/T 1535—2017 中对一级大豆油的要求(酸值(KOH)≤0.5 mg/g,过氧化值≤5.0 mmol/kg)。脱臭大豆油的 3 - MCPDE 含量均在 EU 2020/1322 限量范围之内,而在脱臭温度 260 ℃下,GE 含量均超过 EU 2020/1322 限量范围。随着脱臭温度的升高、脱臭时间的延长和蒸汽用水中氯离子含量的增加,脱臭大豆油中 3 - MCPDE 的含量呈增加趋势。在脱臭时间 50 min、脱臭温度 220 ℃、蒸汽用水中氯离子含量 110 mg/L 时,3 - MCPDE 的含量最低(191.86 μg/kg);而当脱臭时间 90 min、脱臭温度 260 ℃、蒸汽用水中氯离子含量 200 mg/L 时,3 - MCPDE 的含量达到最高值(615.47 μg/kg)。基于表 1 数据分析发现:蒸汽用水中氯离子含量的增加给脱臭体系提供更多的有效氯源,从而导致 3 - MCPDE 的增加,但随着加热时间延长,3 - MCPDE 含量上升速率明显降低,这可能是由于 3 - MCPDE 热稳定性差,长时间加热发生了异构化、脱氯或去酰化反应降解[16];GE 的生成对脱臭温度更为敏感,这可能是由于温度升高加速了甘油三酯(TAG)的水解,为 GE 的生成提供了更多的酰基甘

油供体[17]；有趣的是，随着蒸汽用水中氯离子含量的升高，脱臭大豆油的过氧化值呈现先降低后升高的趋势，推测是体系内存在其他影响其氧化的化学反应，如 3 - MCPDE 和 GE 的生成，这与 Cheng 等[18]自由基类的脂质氧化有利于 3 - MCPDE 和 GE 的生成的结论相一致。

脱臭过程中植物甾醇和生育酚随着水蒸气被带入脱臭馏出物中，造成成品油中生育酚和甾醇不同程度的损失[19]。本研究发现，不同脱臭工艺条件下植物甾醇和生育酚的含量表现出显著性差异（$p < 0.05$）。在 17 组试验中，260 ℃高温下生育酚损失率最高达到 66.43%。大豆油中植物甾醇主要为豆甾醇、β - 谷甾醇和菜油甾醇，其中 β - 谷甾醇占比超过 52%。不同脱臭条件下植物甾醇的平均损失率为 17.77%，其中豆甾醇（20.51%）和菜油甾醇（20.41%）的损失较多，β - 谷甾醇损失率为 15.57%。基于表 1 数据分析发现，当蒸汽用水氯离子含量一定时，随着脱臭时间的延长和脱臭温度的升高，大豆油中生育酚和植物甾醇含量逐渐降低。值得注意的是，随着蒸汽用水中氯离子含量的升高，大豆油中生育酚含量存在先升高后降低的趋势，而植物甾醇含量的这种变化趋势更加明显，这可能是因为植物甾醇和生育酚作为自由基清除剂，更易通过清除环酰基氧鎓自由基中间体来抑制 3 - MCPDE 和 GE 的生成，从而发生自身损耗导致其含量降低[20-21]。本研究发现，大豆油高温脱臭后会产生 TFA，主要包括 C18∶1t、C18∶2t 和 C18∶3t，其中 C18∶3t 居多，这是因为高度不饱和的亚麻酸在高温下更易异构化[22-23]。随着脱臭时间的延长或脱臭温度的升高，TFA 含量显著升高，在脱臭温度 260 ℃、脱臭时间 130 min、蒸汽用水中氯离子含量 110 mg/L 时，TFA 含量高达 1.35%。只有进行适度脱臭，才能有效将 TFA 含量控制在 0.3% 内，从而达到标识“零反式脂肪酸”的标准。因此，从饮食健康角度考虑，适度加工是控制风险因子形成和保证食用油营养品质的关键。

2.2.2　大豆油精准脱臭模型的建立

TFA 是由脂肪酸异构化生成的，与 3 - MCPDE 和 GE 生成之间没有联系。考虑到 TFA 与脱臭蒸汽用水中氯离子含量关系不大，且本文研究重点在于 3 - MCPDE 和 GE 的减控，故未对 TFA 模型进行构建。根据表 1 试验结果，构建脱臭关键工艺参数与大豆油基本理化指标、风险因子和功能成分的响应面模型，结果如表 2 所示。

表 2　各指标模型的二次拟合方程

Table 2　Quadratic fitting equations of each index model

指标（Y）	模型方程	R^2	p	
			模型	失拟项
3 - MCPDE	$Y = 11\,651.156\,02 - 103.018\,26 \times A + 7.789\,28 \times B - 0.928\,292 \times C - 0.033\,719 \times A \times B - 0.010\,403 \times A \times C + 0.015\,313 \times B \times C + 0.233\,419 \times A^2 - 0.458 \times 10^{-3} \times B^2 + 0.012\,619 \times C^2$	0.98	<0.000 1	0.111 3
GE	$Y = 68\,793.285\,04 - 581.956\,85 \times A - 31.534\,05 \times B - 20.041\,58 \times C + 0.157\,594 \times A \times B + 0.082\,708 \times A \times C + 0.368\,1 \times 10^{-2} \times B \times C + 1.230\,41 \times A^2 - 0.018\,913 \times B^2 + 0.246\,2 \times 10^{-2} \times C^2$	0.98	<0.000 1	0.071 7
酸值	$Y = -2.582\,09 + 0.022\,66 \times A + 0.392\,8 \times 10^{-2} \times B - 0.314\,3 \times 10^{-2} \times C - 0.621\,875 \times 10^{-5} \times A \times B + 0.11 \times 10^{-4} \times A \times C + 0.722\,22 \times 10^{-5} \times B \times C - 0.48 \times 10^{-4} \times A^2 - 0.18 \times 10^{-4} \times B^2 + 0.202\,16 \times 10^{-5} \times C^2$	0.97	<0.000 1	0.345 1
过氧化值	$Y = 8.459\,58 - 0.048\,202 \times A - 0.028\,903 \times B - 0.341\,1 \times 10^{-2} \times C + 0.95 \times 10^{-4} \times A \times B - 0.17 \times 10^{-4} \times A \times C + 0.33 \times 10^{-4} \times B \times C + 0.79 \times 10^{-4} \times A^2 + 0.515\,469 \times 10^{-5} \times B^2 + 0.25 \times 10^{-4} \times C^2$	0.99	<0.000 1	0.100 9
生育酚	$Y = 650.481\,55 - 3.224\,05 \times A + 1.628\,56 \times B - 2.138\,02 \times C - 0.636\,3 \times 10^{-2} \times A \times B + 0.010\,001 \times A \times C - 0.337 \times 10^{-3} \times B \times C + 0.332\,8 \times 10^{-2} \times A^2 - 0.108\,4 \times 10^{-2} \times B^2 - 0.787 \times 10^{-3} \times C^2$	0.97	<0.000 1	0.468 7
植物甾醇	$Y = 11\,228.725\,89 - 70.848\,61 \times A - 9.198\,96 \times B - 0.335\,957 \times C + 0.012\,5 \times A \times B + 0.556 \times 10^{-3} \times A \times C + 0.022\,917 \times B \times C + 0.140\,625 \times A^2 + 0.859\,4 \times 10^{-2} \times B^2 - 0.010\,525 \times C^2$	0.95	<0.000 1	0.749 2

注：A 为脱臭温度，B 为脱臭时间，C 为氯离子含量

Note: A. Deodorization temperature; B. Deodorization time; C. Chloride ion content in process steam water

由表 2 可知，各响应值模型方程的 R^2 均在 0.95 以上，p 值均小于 0.000 1，说明模型具有良好的统计学意义。该模型的建立旨在弥补加工理论经验上的差异化，聚集油脂加工过程风险因子的形成、基本

理化指标的变化及功能成分高效保留等问题。基于上述建立的大豆油精准脱臭模型,开发了一款适用于油脂精炼的预测软件,旨在构建一种可控风险因子(3 - MCPDE、GE)生成,调节基本理化指标(酸值、过氧化值)动态变化,高效保留功能成分(生育酚、植物甾醇)的预测模型,推进大豆油脱臭从经验化向数字化的转变,实现科技与工业的双向链接。根据所构建的智能预测模型,得到高温短时(240 ℃、50 min、74 mg/L)和低温长时(220 ℃、90 min、85 mg/L)两种脱臭工艺条件下效果较优。对两种脱臭工艺条件进行了验证,对比预测值和实测值并进行 Wilcoxon 符号秩检验,结果见表 3。

表 3 模拟结果与实测结果的对比

Table 3 Comparison between simulated results and the measured results

指标	高温短时		低温长时	
	预测值	实测值	预测值	实测值
酸值(KOH)/(mg/g)	0.17	0.119 ±0.005	0.17	0.140 ±0.002
过氧化值/(mmol/kg)	0.85	1.113 ±0.043	0.83	0.945 ±0.013
3 - MCPDE/(μg/kg)	227.71	179.37 ±1.21	249.18	265.42 ±10.94
GE/(μg/kg)	275.32	326.69 ±10.34	332.78	361.02 ±4.13
生育酚/(mg/100 g)	84.61	99.09 ±0.40	111.09	102.96 ±1.41
植物甾醇/(mg/kg)	2 048.77	2 053.05 ±21.50	2 018.60	1 964.10 ±10.83
Z 值		-0.943		-0.105
p 值		0.345		0.917

由表 3 可知,两种脱臭条件下预测值与实测值检验的 *p* 值均大于 0.1,表明结果无统计学意义,说明该模型准确可信。综合考虑生产效率等因素,最终选择高温短时脱臭工艺条件,即脱臭温度 240 ℃、脱臭时间 50 min、蒸汽用水中氯离子含量 74 mg/L。在此条件下,脱臭大豆油的酸值(KOH)为 0.119 mg/g,过氧化值为 1.113 mmol/kg,生育酚和植物甾醇的保留率分别达到了 93.50% 和 88.45%,3 - MCPDE 和 GE 的含量分别为 179.37 μg/kg 和 326.69 μg/kg,与国内某知名油脂厂商成品油(3 - MCPDE 含量 630.4 μg/kg,GE 含量 617.3 μg/kg)相比分别消减了 71.55% 和 47.08%。

2.3 脱臭油中风险因子消减率和功能成分保留率的变化规律

基于所建立的模型,探究了生育酚和植物甾醇含量分别为 105.98 mg/100 g 和 2 321.25 mg/kg 的待脱臭大豆油脱臭后生育酚和植物甾醇的保留率,结果如图 2 所示。

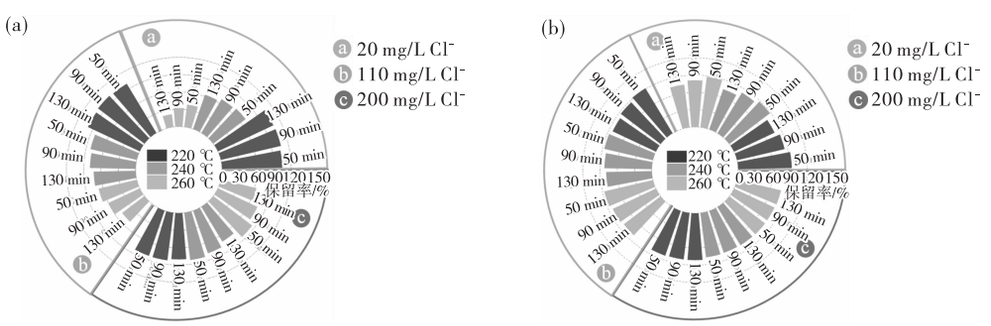

图 2 不同脱臭条件下生育酚(a)和植物甾醇(b)保留率的径向图

Fig. 2 Radial plots of retention rates of tocopherol (a) and phytosterol (b) under different deodorization conditions

由图 2 可知,植物甾醇保留率受蒸汽用水中氯离子含量变化的影响总体上没有生育酚的明显。当蒸汽用水中氯离子含量固定时,脱臭时间的延长和脱臭温度的升高都会使生育酚和植物甾醇保留率呈下降趋势,这表明高温加热过程必然会导致油脂中营养成分出现一定程度的损失。值得注意的是,当蒸汽用水中氯离子含量为 200 mg/L 时,生育酚的保留率变化不明显,植物甾醇保留率的变化也出现同样的现象。

以某市售大豆油中 3 - MCPDE(630.4 μg/kg)和 GE(617.3 μg/kg)含量为基准,基于所建立的模型,探究了脱臭过程中 3 - MCPDE 和 GE 的消减率,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,3 - MCPDE 得到有效消减(-8.98% ~70.64%),而 GE 消减率与脱臭温度的相关性较大,随着脱臭温度的升高,GE 含量逐步上

升。相同的是,在过度脱臭下(脱臭温度 260 ℃、脱臭时间 130 min,氯离子含量 200 mg/L),两种风险因子都出现增长,并且 GE 的增长更为急剧。在低温(220 ℃)下,随着氯离子含量的升高 GE 含量不断下降,而在 260 ℃下 GE 含量随着氯离子含量升高而升高。这是由于低温下脱臭温度和氯离子含量对 GE 含量的交互影响较大,固定脱臭温度与脱臭时间,高氯可能会促进 GE 向 3 – MCPDE 的转化从而导致 GE 含量有所下降。而极端温度下,GE 的生成受温度的影响远超氯离子含量的影响,GE 的不良增长现象严重。这表明氯离子含量和脱臭温度分别是影响 3 – MCPDE 和 GE 生成的关键因素,同时脱臭温度与氯离子的交互作用对 GE 也有一定的影响。为了确保食用油脂的安全性,油脂加工厂商更应注意工艺用水中氯离子的含量与脱臭温度。低氯、高温、长时脱臭 3 – MCPDE 和 GE 的消减率均高于高氯、高温、长时脱臭的。这可能是由于在高温长时这种极端脱臭条件下,低氯离子含量更有利于生育酚发挥清除自由基的能力去抑制中间体自由基的生成从而在不同程度上抑制 3 – MCPDE 和 GE 的生成[18,24]。

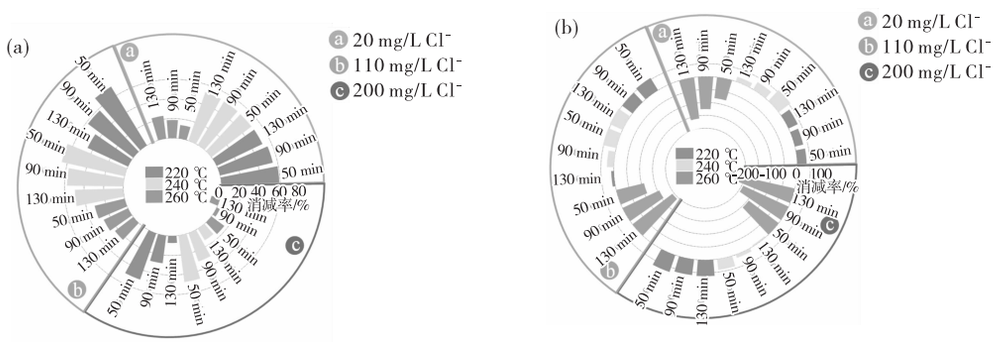

图 3　不同脱臭条件下 3 – MCPDE(a)和 GE(b)消减率的径向图

Fig. 3　Radial plots of 3 – MCPDE (a) and GE (b) reduction rates under different deodorization conditions

3　结　论

本研究通过响应面试验对脱臭工艺中主要参数脱臭温度、脱臭时间和蒸汽用水中氯离子含量进行优化,重点考察基本指标(酸值、过氧化值)、风险因子(3 – MCPDE、GE、TFA)和主要功能成分(生育酚和植物甾醇)的变化趋势。优化后最佳脱臭条件为脱臭温度 240 ℃、脱臭时间 50 min、氯离子含量 74 mg/L,在此条件下脱臭大豆油的酸值(KOH)为 0.119 mg/g,过氧化值为 1.113 mmol/kg,3 – MCPDE 和 GE 的含量分别为 179.37 μg/kg 和 326.69 μg/kg,与国内某知名油脂厂商成品油(3 – MCPDE 含量 630.4 μg/kg,GE 含量 617.3 μg/kg)相比,3 – MCPDE 和 GE 分别消减了 71.55% 和 47.08%,并且生育酚和植物甾醇的保留率分别达到了 93.50% 和 88.45%。基于各响应的动态变化及形成规律构建了一种适用于大豆油的精准脱臭模型,通过调整不同脱臭工艺参数,可有效预测脱臭油脂的基本指标(酸值、过氧化值)、风险因子和功能成分含量,这将有助于大豆油精炼的工业化和科学化的链接,实现更简捷高效的产能效益。

参考文献:

[1] SALEEM K, AZIZ T, ALI KHAN A, et al. Evaluating the *in – vivo* effects of olive oil, soya bean oil, and vitamins against oxidized ghee toxicity[J]. Acta Biochim Pol, 2023, 70(2): 305 – 312.

[2] SYED PUTRA S S, BASIRUN W J, ELGHARBAWY A A M, et al. 3 – Monochloropropane – 1, 2 – diol (3 – MCPD): A review on properties, occurrence, mechanism of formation, toxicity, analytical approach and mitigation strategy[J]. J Food Meas Charact, 2023, 17(4): 3592 – 3615.

[3] Commission regulation (EU) 2020/1322 of 23 September 2020 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3 – monochloropropanediol (3 – MCPD), 3 – MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods[J]. Off J Eur Union, 2020, L310: 2 – 5.

[4] 谷瑞丽, 宁亚萍, 刘璐, 等. 河南省市售食用植物油中氯丙醇酯污染状况分析[J]. 中国油脂, 2024, 49(1): 84 – 89.

[5] 张涵, 卫杨帆, 程胜, 等. 市售食用植物油中 3 – 氯丙醇酯污染水平分析[J]. 湖北理工学院学报, 2023, 39(6): 56 – 59.

[6] 侯靖, 卢跃鹏, 周晓婷, 等. 市售植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染水平研究[J]. 中国油脂, 2024, 49(9): 85 – 91.

[7] 刘壮, 刘萱, 罗日明, 等. 植物油精炼过程中缩水甘油酯和 3 – 氯丙醇酯的形成及脱除研究进展[J]. 中国油

脂, 2023, 48(3): 64 – 70.
[8] 黄会娜. 食用植物油中 3 – 氯丙醇酯和缩水甘油酯的控制与脱除研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2021.
[9] 王璐阳, 刘玉兰, 马宇翔, 等. 油脂脱臭过程氯离子含量对 3 – 氯丙醇酯和缩水甘油酯的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 320 – 325.
[10] 刘瑶, 高彤, 张浩, 等. 气相色谱 – 串联质谱法同时测定食用油脂中 3 – 氯丙醇酯和缩水甘油酯[J/OL]. 中国油脂, 1 – 8[2024 – 09 – 06]. http://doi. org/10. 19902/j. cnki. zgyz. 1003 – 7969. 230464.
[11] 黄会娜, 刘玉兰, 刘配莲, 等. 工艺软水中氯离子含量对油脂中氯离子、3 – 氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响[J]. 中国油脂, 2021, 46(7): 92 – 98.
[12] CHENG W W, LIU G Q, WANG L Q, et al. Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: A review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods [J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2017, 16(2): 263 – 281.
[13] OEY S B, VAN DER FELS – KLERX H J, FOGLIANO V, et al. Effective physical refining for the mitigation of processing contaminantsin palm oil at pilot scale[J/OL]. Food Res Int, 2020, 138: 109748[2024 – 09 – 06]. https://doi. org/10. 1016/j. foodres. 2020. 109748.
[14] WONG Y H, MUHAMAD H, ABAS F, et al. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3 – MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep – fat frying of potato chips[J]. Food Chem, 2017, 219: 126 – 130.
[15] OEY S B, VAN DER FELS – KLERX H J, FOGLIANO V, et al. Chemical refining methods effectively mitigate 2 – MCPD esters, 3 – MCPD esters, and glycidyl esters formation in refined vegetable oils[J/OL]. Food Res Int, 2022, 156: 111137[2024 – 09 – 06]. https://doi. org/10. 1016/j. foodres. 2022. 111137.
[16] AHMAD TARMIZI A H, KUNTOM A. The occurrence of 3 – monochloropropane – 1, 2 – diol esters and glycidylesters in vegetable oils during frying[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2022, 62(12): 3403 – 3419.
[17] HEW K S, KHOR Y P, TAN T B, et al. Mitigation of 3 – monochloropropane – 1, 2 – diol esters and glycidyl esters in refined palm oil: A new and optimized approach [J/OL]. LWT – Food Sci Technol, 2021, 139: 110612 [2024 – 09 – 06]. https://doi. org/10. 1016/j. lwt. 2020. 110612.
[18] CHENG W, LIU G, LIU X. Effects of Fe^{3+} and antioxidants on glycidyl ester formation in plant oil at high temperature and their influencing mechanisms[J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(20): 4167 – 4176.
[19] DURMAZ G, GÖKMEN V. Effect of refining on bioactive composition and oxidative stability of hazelnut oil[J]. Food Res Int, 2019, 116: 586 – 591.
[20] ZHENG Z, QIAO M, ZHANG Z, et al. Phytosterols inhibit the formation of 3 – monochloropropane – 1, 2 – diol esters in model reactions and the possible mechanism [J]. Food Sci Technol Res, 2021, 27(5): 789 – 796.
[21] KONG L, FAN X, GUO L, et al. Effects of stigmasterol on 3 – chloropropane – 1, 2 – diol fatty acid esters and aldehydes formation in heated soybean oil[J]. J Agric Food Chem, 2023, 71(32): 12280 – 12288.
[22] 李万平, 董华, 闫军剑, 等. 油脂精炼加工中反式脂肪酸和氯丙醇酯及缩水甘油酯风险因子防控技术的研究[J]. 现代食品, 2023(1): 183 – 187.
[23] GOTOH N, KAGIONO S, YOSHINAGA K, et al. Study of *trans* fatty acid formation in oil by heating using model compounds[J]. J Oleo Sci, 2018, 67(3): 273 – 281.
[24] 刘姗姗. 内源性抗氧化成分对热加工茶油中氯丙醇酯形成的影响及机理[D]. 南昌: 南昌大学, 2022.

(上接第 6 页)

[2] 2024 年中国大豆进口数量、进口金额及进口均价统计分析[EB/OL]. (2025 – 03 – 01)[2025 – 08 – 21]. https://www. huaon. com/channel/tradedata/1056283. html.
[3] 杨树果, 何秀荣. 中国大豆产业状况和观点思考[J]. 中国农村经济, 2014(4): 32 – 41.
[4] 张雅, 文启宇. 中美贸易摩擦下中国大豆产业发展现状与对策研究[J]. 农业经济, 2022(11): 128 – 130.
[5] 张昕. 中国大豆产业安全研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
[6] 王晓梅, 何微, 孔令博, 等. 我国大豆产业发展若干观点剖析与探究[J]. 农业经济, 2022(9): 20 – 21.
[7] 张瀚元, 殷晓鹏. 贸易壁垒对产业链下游寡头市场均衡的影响: 以大豆产业链为例[J]. 宏观经济研究, 2020(10): 42 – 57, 125.
[8] 张玉梅, 盛芳芳, 陈志钢, 等. 中美经贸协议对世界大豆产业的潜在影响分析: 基于双边贸易模块的全球农产品局部均衡模型[J]. 农业技术经济, 2021(4): 4 – 16.
[9] 谢淑华. 我国大豆产业安全综合评价研究[D]. 南昌: 江西财经大学,2015.
[10] 李孟刚. 产业安全理论的研究[D]. 北京:北京交通大学,2006.