

# 牛乳中反式脂肪酸在不同热处理条件下的含量变化及热杀菌工艺评价

刘 姣<sup>1</sup>, 葛武鹏<sup>1\*</sup>, 顾 晨<sup>1</sup>, 刘志宏<sup>2</sup>, 陈 瑛<sup>3</sup>, 张小军<sup>4</sup>

(1.西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100; 2.新疆农业职业技术学院, 新疆 乌鲁木齐 831100;  
3.陕西省质量技术监督局信息中心, 陕西 西安 710006; 4.西安伊利泰普克饮品有限公司, 陕西 西安 710068)

**摘 要:** 目的: 探讨牛乳中反式脂肪酸(TFA)在不同热处理条件下的变化规律, 为工艺参数确立提供依据。方法: 采用罗兹-哥特里法提取乳中脂肪, 经甲酯化反应后进行气相色谱分析, 对牛乳中的TFA含量进行分析比较。结果: 在85℃条件下, 随着加热时间的延长, 牛乳中TFA含量呈显著上升趋势( $P<0.05$ ); 相同时间内在超高温( $T>133^{\circ}\text{C}$ )条件下, 提高灭菌温度, 牛乳中TFA含量变化不大( $P>0.05$ ); 延长灭菌时间, TFA含量明显增加( $P<0.05$ )。结论: 以减少TFA生成量为主要依据确立的巴氏杀菌工艺参数是: 85℃、15s; UHT工艺参数为( $137\pm 2$ )℃、4s。  
**关键词:** 牛乳; 不同热处理; 反式脂肪酸; 气相色谱

## Variation of *Trans*-Fatty Acid Contents in Pure Milk Subjected to Different Heat Treatments and Optimization of Sterilization Process

LIU Jiao<sup>1</sup>, GE Wu-peng<sup>1\*</sup>, GU Chen<sup>1</sup>, LIU Zhi-hong<sup>2</sup>, CHEN Ying<sup>3</sup>, ZHANG Xiao-jun<sup>4</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China; 2. Xinjiang Agricultural Vocational Technical Colleges, Ürümqi 831100, China; 3. Information Center of Shaanxi Bureau of Quality and Technical Supervision, Xi'an 710006, China; 4. Xi'an Yili-Tipco Beverage Co. Ltd., Xi'an 710068, China)

**Abstract:** Objective: To explore the change rule of the TFA during the processing of pure milk under different heat treatments and to provide a theoretical reference for optimal process parameters. Methods: *Trans*-fatty acids are extracted with ethanol and petroleum ether from milk, and then methyl-esterified and analyzed by GC. Results: These results showed that TFA contents revealed an increase as the extension of heating time at 85 °C ( $P<0.05$ ). The sterilization temperature under UHT ( $T>133^{\circ}\text{C}$ ) condition during the same heating time did not reveal an obvious effect ( $P>0.05$ ). TFA revealed an obvious increase with increasing heating time ( $P<0.05$ ). Conclusion: The process parameters for controlling the content of TFA required heating temperature of 85 °C and heating duration of 15, and industrial pasteurization temperature of ( $137\pm 2$ ) °C, heating duration of 4 s under the UHT conditions.

**Key words:** milk; different heat treatments; *trans*-fatty acid; gas chromatography

中图分类号: TS252.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)06-0102-04

几乎所有的乳制品加工都离不开热处理环节。现代乳品工业中, 热处理的主要目的是通过杀死乳中微生物, 钝化相关酶类及一些化学组分的变化来延长保存期。热处理过程中发生的变化有利也有弊, 而高温条件下发生的化学变化则大多数是不利的<sup>[1]</sup>。特别是反式脂肪酸(*trans*-fatty acids, TFA)产生与各种热处理条件密切相关, TFA的危害已经越来越清晰, 已引起广泛关注。在油脂工业中研究表明, 加热温度、加热时间和食用油中脂肪酸组成均是影响反式脂肪酸形成和变化的因素, 而

反式脂肪酸受影响的程度因其种类的不同而变化<sup>[2-4]</sup>。牛乳、羊乳中自身反式脂肪酸含量占其总脂肪的3%~5%, 对人体不造成危害。牛乳、羊乳中的TFA以单烯键不饱和脂肪酸为主, 双键位置在 $\Delta 6$ - $\Delta 16$ , 并以反式11-十八碳单烯酸含量最多<sup>[5]</sup>。但不恰当的热处理加工可能造成TFA含量的升高, 甚至产生危害。研究表明, TFA摄入量达到一定程度就会危害人体的身体健康, 尤其危害老年人及婴幼儿<sup>[6-8]</sup>。目前国际上对各类食品中TFA的研究较多, 但针对乳制品中TFA的研究较少, 特别是牛、羊乳

收稿日期: 2011-12-17

基金项目: 西北农林科技大学人才基金项目(Z111020923)

作者简介: 刘姣(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为乳及乳制品科学。E-mail: liujiao061404@163.com

\*通信作者: 葛武鹏(1965—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为乳品科学及生物技术。E-mail: josephge@sina.com

经不同工艺加工后产品中的TFA是否对人体造成危害,未见相关分析评价。从发展趋势看,乳制品是人类不可或缺的食物,我国乳制品人均摄入量逐步增加,液态乳在中国人的膳食结构中比例越来越大,而液态乳制品中TFA的限量目前尚无定论。因此探讨不同热处理条件下牛乳中TFA含量变化及其规律,对于科学地选择不同热处理杀菌工艺显得尤为重要,为避免不合理的热处理工艺造成牛乳中TFA过多积累提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新鲜牛乳购自西北农林科技大学畜牧站,4℃冷藏保存;8种反式脂肪酸标准品由美国NU-CHEK公司原装进口,由武汉美泰克科技有限公司提供;氨水(体积分数为25%),乙醇(体积分数≥95%)、乙醚、石油醚、焦性没食子酸、三氟化硼均为分析纯;甲醇、正己烷为色谱纯;氢氧化钾为优级纯。

### 1.2 仪器与设备

GC-2014气相色谱仪(带FID检测器) 日本岛津公司;SPH-300A氢气发生器 北京中惠普分析技术研究所;实验室小型UHT杀菌机 上海雅程仪器设备有限公司;YXQ-LS-30SII高压灭菌锅 西安常仪仪器设备有限公司;DK-S26型电子恒温水浴锅 上海森信实验仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 样品前处理

巴氏杀菌:将冷藏的牛乳取出待其温度恢复至室温后震匀,把混匀的牛乳分别加入10mL试管中,85℃水浴条件下加热,加热时间分别为15、30、45、60、75、90s,拟合工业上85℃条件下的巴氏杀菌工艺。

超高温灭菌:采用实验室用小型UHT设备,通过程序控温将新鲜牛乳分别于133、135、137、139、141、143℃加热处理4s,尽量减少回流奶,用无菌锥形瓶盛装,密封放入冰箱冷藏待用。

高压灭菌锅灭菌:将新鲜牛乳通过高压灭菌锅进行灭菌处理,拟合旋转灭菌釜的二次灭菌工艺,在130℃高温下分别灭菌处理60、120、180、240、300s,与高温瞬时处理的牛乳进行比较。

#### 1.3.2 脂肪提取

脂肪的提取方法参照GB 5413.27—2010《婴幼儿食品和乳品中脂肪酸的测定》。

#### 1.3.3 脂肪的水解和甲酯化

在浓缩物中加入500μL焦性没食子酸甲醇溶液。浓缩干燥之后再加入5mL氢氧化钾甲醇溶液至于(80±5)℃水浴上回流5~10min。再加入2.5mL三氟化硼甲醇溶液,继

续回流15min,冷却至室温,将烧瓶中液体移入50mL离心管中,分别用3mL饱和氯化钠溶液清洗烧瓶3次,合并饱和氯化钠溶液于50mL离心管中,加入5mL正己烷。振荡后以5000r/min离心5min,取上清液待测。

#### 1.3.4 气相色谱检测条件

色谱柱:Rtx-1701毛细管柱(30m×0.25mm,0.25μm);载气(N<sub>2</sub>)柱流量:0.8mL/min,恒流模式,进样量1μL;分流比30:1;进样口温度250℃;检测器温度280℃;升温程序:180℃保留5min,4℃/min升至200℃,再以1℃/min升至210℃,最后以20℃/min升至230℃。

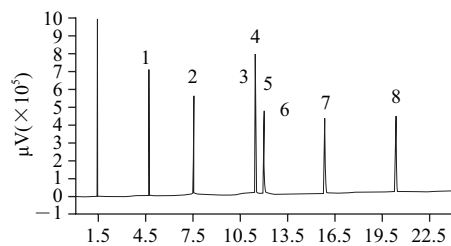
#### 1.3.5 定量分析

采用峰面积校正归一法定量各脂肪酸甲酯含量。数据统计分析采用DPS数据处理系统,所有样品进行3次平行,结果以平均值±标准差( $\bar{x} \pm s$ )表示。

## 2 结果分析

### 2.1 反式脂肪酸甲酯标样的色谱分离

8种反式脂肪酸甲酯色谱图见图1。



1. C<sub>14:1</sub> T; 2. C<sub>16:1</sub> T; 3. C<sub>18:1 n6</sub> T; 4. C<sub>18:1 n9</sub> T; 5. C<sub>18:1 n11</sub> T; 6. C<sub>18:2</sub> TT; 7. C<sub>20:1</sub> T; 8. C<sub>22:1</sub> T。

图1 反式脂肪酸标准品气相色谱图

Fig.1 Gas chromatogram of standard TFA

### 2.2 工作曲线和线性范围

以质量浓度(x, mg/mL)为横坐标,峰面积y为纵坐标作图,其线性方程、线性范围及线性相关系数见表1。

表1 目标物的线性方程、线性范围和相关系数

Table 1 Linear equations, linear ranges and correlation coefficients of target compounds

组分	线性方程	线性范围/(mg/mL)	r
C <sub>16</sub> T	$y=91222x-86191$	0.02~0.50	0.9987
C <sub>18</sub> T(总)	$y=3.2 \times 10^5 x - 2.2 \times 10^5$	0.08~2.00	0.9830

### 2.3 不同热处理条件下TFA生成量分析

#### 2.3.1 巴氏杀菌时间对乳中TFA含量的影响

由图2可以看出,巴氏杀菌温度85℃条件下,随着加热时间的延长,牛乳中C<sub>16</sub> T和C<sub>18</sub> T的含量均处于上升趋势。原奶中C<sub>16</sub> T含量为(0.04±0.01)mg/mL, C<sub>18</sub> T含量为(0.78±0.1)mg/mL,随着加热时间的延长,反式脂

肪酸含量不断增加, 90s TFA含量达到检测峰值, 分别为 $(0.15 \pm 0.01)\text{mg/mL}$ 和 $(1.82 \pm 0.04)\text{mg/mL}$ 。分析表明,  $85^\circ\text{C}$ 条件下加热时间对牛乳中TFA含量具有明显影响, 且差异显著( $P < 0.05$ )。

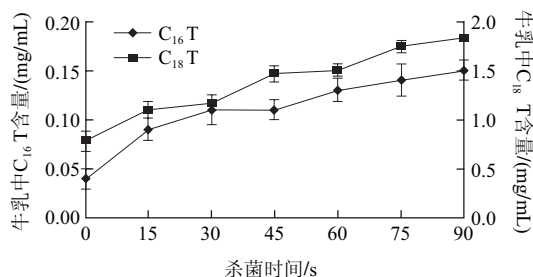


图2  $85^\circ\text{C}$ 条件下牛乳中 $\text{C}_{16}\text{T}$ 和 $\text{C}_{18}\text{T}$ 含量随时间变化趋势

Fig.2 Comparison of  $\text{C}_{16}\text{T}$  and  $\text{C}_{18}\text{T}$  contents in pure milk subjected to sterilization at  $85^\circ\text{C}$

### 2.3.2 超高温灭菌温度对乳中TFA含量的影响

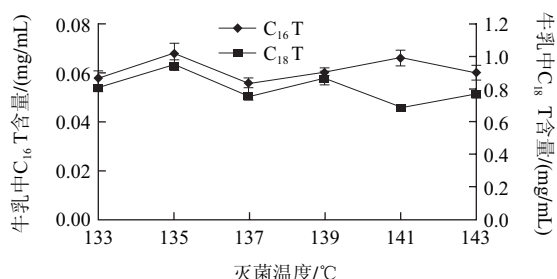


图3 加热温度对牛乳中 $\text{C}_{16}\text{T}$ 和 $\text{C}_{18}\text{T}$ 含量的影响

Fig.3 Comparison of  $\text{C}_{16}\text{T}$  and  $\text{C}_{18}\text{T}$  contents in pure milk at different ultra-high temperatures

由图3可以看出, 超高温条件下( $T > 133^\circ\text{C}$ ), 热处理时间统一为4s, 随着加热温度的升高, 牛乳中TFA含量波动不大。 $\text{C}_{16}\text{T}$ 含量 $(0.056 \pm 0.002) \sim (0.066 \pm 0.005)\text{mg/mL}$ 间波动, 无明显的变化规律;  $\text{C}_{18}\text{T}$ 含量在 $(0.8 \pm 0.04) \sim (0.95 \pm 0.08)\text{mg/mL}$ 间波动, 无明显的上升或下降趋势。即加热温度的升高对TFA含量的增加影响不大。但其含量均略高于原奶中 $(0.04 \pm 0.01)\text{mg/mL}$ 和 $(0.78 \pm 0.1)\text{mg/mL}$ , 说明超高温处理对乳中TFA含量存在影响, 但其作用效果不明显( $P > 0.05$ ), 表明在超高温条件下, 注意控制好加热时间, 并不会造成TFA的大量产生。

### 2.3.3 高压灭菌锅灭菌时间对乳中TFA含量的影响

由图4可以看出, 高温条件( $130^\circ\text{C}$ )下, 延长灭菌时间, 乳中TFA含量明显上升, 即高温条件灭菌时间对TFA含量的影响存在显著差异( $P < 0.05$ )。加热60s时, 乳中 $\text{C}_{16}\text{T}$ 含量由原奶中 $(0.04 \pm 0.01)\text{mg/mL}$ 增加到 $(0.12 \pm 0.008)\text{mg/mL}$ , 比加热4s时 $(0.056 \pm 0.002)\text{mg/mL}$ 增加了2倍多; 当加热时间延长到300s时, TFA含量增加到 $(0.18 \pm 0.01)\text{mg/mL}$ ,  $\text{C}_{18}\text{T}$ 也存在相同的增加趋势。300s时含量已高达 $(2.11 \pm 0.2)\text{mg/mL}$ 。以此灭菌方式生产的乳

制品, 饮用量超过100mL时TFA含量对人体健康可能造成危害。

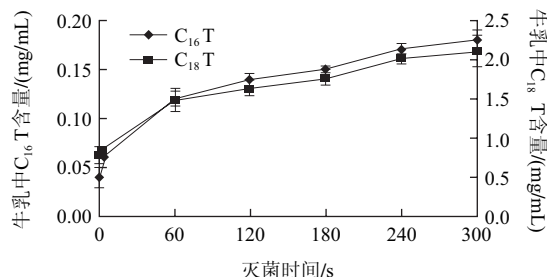


图4  $130^\circ\text{C}$ 条件下牛乳中 $\text{C}_{16}\text{T}$ 和 $\text{C}_{18}\text{T}$ 含量随时间变化趋势

Fig.4 Comparison of  $\text{C}_{16}\text{T}$  and  $\text{C}_{18}\text{T}$  contents in pure milk under different heating duration at  $130^\circ\text{C}$

### 2.4 检测精度评价

取等量样品5份, 按1.3节方法使之酯化完全后测定, 由回归方程计算得到脂肪酸甲酯的含量, 结果见表2。可以看出,  $\text{C}_{16}\text{T}$ 、 $\text{C}_{18}\text{T}$ 检测重现性良好, 相对偏差均较小, 检测可信度高。

表2 精密度实验结果( $n=5$ )  
Table 2 Results of precision tests ( $n=5$ )

反式脂肪酸	测定值/(mg/mL)					平均值/(mg/mL)	RSD/%
$\text{C}_{16}\text{T}$	0.088	0.089	0.089	0.090	0.101	0.0914	0.059
$\text{C}_{18}\text{T}$	1.057	1.077	1.073	1.084	1.083	1.075	0.010

## 3 结论与讨论

### 3.1 讨论

#### 3.1.1 不同热处理条件对牛乳中TFA含量的影响

在温和杀菌条件下( $85^\circ\text{C}$ 、15s), 牛乳中TFA含量为 $(1.2 \pm 0.1)\text{mg/mL}$ , 当工艺条件为 $137^\circ\text{C}$ 、4s时TFA的生成量为 $(0.82 \pm 0.1)\text{mg/mL}$ ; 均不会对人体健康造成危害。有研究表明, 超高温可以增加乳中反式脂肪酸含量<sup>[9]</sup>。由2.3节结果可以看出, 就加热温度而言, 即使在温和的杀菌条件下( $85^\circ\text{C}$ ), 加热时间对TFA的生成量影响也比较大, 超高温条件下( $T > 130^\circ\text{C}$ )也表现出同样的规律; 就加热时间而言, 超高温条件下, 加热时间控制在较短的范围内(4s), 即使温度增加, 其对TFA生成量影响也不明显, 其生成量远低于国家规定的摄入量限值<sup>[10]</sup>, 表明超高温灭菌工艺是可靠的、安全的。而超高温条件下当加热时间和温度均升高时, TFA含量变化则显著增加( $P < 0.05$ ), 甚至达到可能对人体造成危害的程度。综合以上分析, 杀菌工艺设计时应该引起足够重视, 工艺参数选择应做到产品安全、有效合理, 特别是超高温条件下, 必须严格注意控制加热时间, 以3~4s为宜。

#### 3.1.2 食物中TFA摄入量的评价

近年来, 随着快餐饮业的发展, TFA在膳食中的分

布越来越广,其所含比例也在不断地提高。由于各国居民的饮食习惯和食物结构的不同,TFA摄入量的变化范围较大。韩国人均摄入量约为0.6g/d,意大利为1.4~2.1g/d,德国为2.1~5.4g/d,澳大利亚为3~8g/d<sup>[11-12]</sup>。随着我国居民膳食模式的改变,反式脂肪酸的摄入量呈增加趋势<sup>[13]</sup>。目前世界上一些国家已立法限制食物里反式脂肪酸的含量,并要求在食品上标出反式脂肪酸含量<sup>[14-15]</sup>。世界卫生组织、联合国粮农组织在《膳食营养与慢性疾病》(2003年版)中建议“为了增进心血管健康,应该尽量控制膳食中的反式脂肪酸,最大摄取量不超过总能量的1%”。以每日摄入8371.7kJ能量的成人例如,如按1g脂肪提供37.7kJ能量的换算系数计算,反式脂肪酸的每日摄入量应少于2.2g<sup>[16]</sup>。中华人民共和国卫生部2011年10月12日发布《食品安全国家标准预包装食品营养标签通则》,其中强制标示内容提出:食品配料含有或生产过程中使用了氢化和(或)部分氢化油脂时,在营养成分表中还应标出反式脂肪(酸)的含量,其中要求反式脂肪酸含量不高于0.3g/100g或100mL。这一举措弥补了我国在反式脂肪酸监控上的空白,与国际法律法规接轨。目前尚无资料证实牛羊肉、乳制品中天然的反式脂肪酸对人体健康有不利影响。建立反式脂肪酸不同异构体的检测方法,对阐明反式脂肪酸的代谢特点及对人体的确切作用具有重要意义。

### 3.2 结论

3.2.1 85℃条件下,随着加热时间的延长,牛乳中C<sub>16</sub>T和C<sub>18</sub>T的含量呈明显上升趋势( $P<0.05$ )。故生产中要尽量减少热处理的时间,综合杀菌效率和TFA的生成量确立的巴氏杀菌工艺条件:85℃、15s为佳。

3.2.2 超高温条件下( $T>130^{\circ}\text{C}$ ),加热时间为4s时,在一定温度范围内,随着加热温度的升高,牛乳中TFA含量波动不大( $P>0.05$ );当延长加热时间时,乳中TFA含量显著升高( $P<0.05$ ),所以,UHT工艺条件:(137±2)℃,4s为佳。

### 参考文献:

- [1] 周光宏,彭增起,徐幸莲,等.畜产品加工学[M].北京:中国农业出版社,2002:200-202.
- [2] 苏德森,陈涵贞,林虬.食用油加热过程中反式脂肪酸的形成和变化[J].中国粮油学报,2011,26(1):69-73.
- [3] CERIANI R, COSTA A, MEIRELLES A. Optimization of the physical refining of sunflower oil concerning the final contents of *trans* fatty acids[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(3): 681-692.
- [4] MOYA MORENO C M, MENDOZA OLIVARES D, AMEZQUITA LOPEZ J V, et al. Determination of unsaturation grade and *trans* isomers generated during thermal oxidation of edible oils and fats by FTIR[J]. Journal of Molecular Structure, 1999, 482(1): 551-556.
- [5] 赵国志,刘喜亮,刘智锋.反式脂肪酸危害与控制[J].粮食与油脂,2007(1):7-13.
- [6] STENDER S, DYERBERG J. Influence of *trans* fatty acids on health[J]. Annals of Nutrition & Metabolism, 2004, 48(2): 61-66.
- [7] MOZAFFARIAN D, PISCHON T, HANKINSON S E, et al. Dietary intake of *trans* fatty acids and systemic inflammation in women[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2004, 79(4): 606-612.
- [8] 赵国志.反式脂肪酸标示的意义与控制技术[C]//中国粮油学会第三届学术年会论文选编.北京:中国粮油协会,2004:420-428.
- [9] HERZALLAH S M, HUMEID M A, ALISMAIL K M. Effect of heating and processing methods of milk and dairy products on conjugated linoleic acid and *trans* fatty acid isomer content[J]. Dairy Science, 2005, 88(4): 1301-1310.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB 28050—2011预包装食品营养标签通则[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [11] CRAIG-SCHMIDT M C. World-wide consumption of *trans* fatty acids[J]. Atherosclerosis Supplements, 2006, 7(2): 1-4.
- [12] WAGNER K H, PLASSER E, PROELL C, et al. Comprehensive studies on the *trans* fatty acid content of Austrian foods: convenience products, fast food and fats[J]. Food Chemistry, 2008, 108(3): 1054-1060.
- [13] 刘东敏.食物中反式脂肪酸异构体的分析及我国居民反式脂肪酸摄入量的调查[D].南昌:南昌大学,2008.
- [14] ASTRUP A. The *trans* fatty acid story in Denmark[J]. Atherosclerosis Supplements, 2006, 7(2): 43-46.
- [15] STENDER S, JORN D, ARNE A. Denmark's *trans* fat law: executive order No. 160 of 11 march 2003 on the content of *trans* fatty acids in oils and fats etc[EB/OL]. (2008-08-07). <http://www.tfx.org.uk/page116.html>.
- [16] 何仔颖.食品中反式脂肪酸的风险评估[J].食品与机械,2011,27(4):94-97.