

油脂精煉新技術

(New Technology in Refinery, Oils & Fats International, May 2005)

目前有兩個主要趨勢，將促進油脂精煉新技術發展。首要趨勢在於強烈需求更為可靠而有效的油脂精煉過程。精煉作業與維護成本須儘量予以減低並更為加強注意以利減少潛在的副反應與產生副產物，亦即減廢。第二個趨勢在於對食品油脂(Food Oils)，大幅需求其理化性質的改善以及強化營養品質為要。目前高品質食品油脂必須少含反型脂肪酸(Trans fatty acids)，多含天然抗氧化物(Natural antioxidant)及維生素，少含聚合及氧化三甘油酯(Polymeric & Oxidized Triglyceride)而且殆不含有污染物(Contaminants)，例如農藥(Pesticides)、多環芳香族碳氫化合物(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)，戴奧辛(Dioxins)以及多氯聯苯(Poly Chlorinated Biphenyls)為要。

於是，經予強調，食品油脂精煉的某些新穎過程革新，以利生產高品質而符合需求的油脂產品。

食品油脂所含少數成份物質:

通常在食用油脂所含有的少數物質，可分為三大類，即油脂劣化產品(Fat degradation products)，有價值的少數成份物質，以及污染物。

油脂劣化產品:

反型脂肪酸(Trans Fatty Acids, TFAs)可能係目前最熱門的油脂劣化產品。由於擁有潛在健康負面形勢的 TFAs，引起了有關整體的爭議而使得殆不含有 TFAs 的食品油脂，卻成為對烹調油及人造奶油的市場需求。在不同國家有關食品油脂的最高 TFAs 限量，這個需求係基於既存或期望訂定更為嚴格的法制而來。加之，大部份大型工業油脂使用者，其自有的規範有些均訂為比既存的規制更為嚴格。

因此，經改進的油脂精煉過程(Refining processes)，必須能夠生產殆不含有 TFAs 的油脂產品為要。部份氫化(Partial hydrogenation)作業可能逐漸被完全氫化(Full hydrogenation)作業取代，以生產零 TFAs(Zero TFAs or Zero trans)的固態油脂原料，並配合交酯化/區分(Transesterification/Fat

fractionation)作業，以利製造人造奶油與酥油(Margarine & Shortening)用的油脂原料。

在脫臭過程(Deodorization Process)中，其脫臭溫度在 220°C 以下時，通常幾乎不會副產反型脂肪。當其脫臭溫度提升到 220-240°C 時，逐漸產生反型脂肪，即可謂甚為嚴重而大幅副產。高度不飽和的油脂，例如，黃豆油與菜籽油對於TFAs的形成較為敏感，蓋因對於不同不飽和脂肪酸而言，其相對異構化速率(Isomerization rate)亦不同所致。其高低速率比為不飽和油脂C_{18:3}(以 100 為基準)>> C_{18:2} (10)>> C_{18:1} (1)。

目前要求黃豆油及菜籽油的 TFAs 含量層次必為 1%以下，玉米油與葵花油必為 0.5%以下。這種低層次(Lower level)含量，經予在脫臭過程中，予以掌握脫臭時間溫度最佳條件，在通常作業，可予達成。(例如，在較低脫臭溫度下，予以較長時間的脫臭條件，或在較高溫度下，予以較短時間脫臭)。

其他油脂劣化產品，例如聚合或氧化三甘油酯，亦會在食用油脂精煉的脫臭過程予以副產。與順型/反型(Cis/Trans)異構化反應(Isomerization reaction)相反，而聚合反應(Polymerization)係在儲存，提油以及粗油前處理過程中，亦會產生。氧化三甘油酯(Oxidized triglycerides)可當做催化劑予以作用。因此，氧化三甘油酯含量層次，必須經由在精煉各階段過程予以儘量避免產生或限制油脂與氧氣接觸，予以掌控在最低限度為要。

寶貴的少數成份物質:

植物固醇(Phytosterols)與生育酚(Tocopherols)，係在食用油脂裡，最具價值的少數成份物質。後者係擁有抗氧化作用及維生素活力而聞名。最近植物固醇的正面營養形勢引起大幅興趣，尤其成功地，經由強化植物固醇或飽和植物固醇(Stanols)而推出人造奶油及塗抹奶油(Spreads)產品。

生育酚及游離植物固醇，係為比較容易揮發的成份物質。通常在脫臭過程中，成為脫臭蒸餾物(Deodorizer distillate)予以分離而損耗。在脫臭過程中，影響蒸餾損耗的主要因素，係以溫度、壓力及汽提用水蒸氣為主。通常生育酚及游離植物固醇(Free phytosterols)在較低壓力(即高真空

度)，較多汽提水蒸氣以及高溫度的條件下，容易被蒸餾分離。經予開發改良型的脫臭技術以利掌控汽提(Stripping)分離生育酚與游離植物固醇，如是可使其得予以保留在最終油脂產品，乃為必需者。

在美國與歐洲，經由脫臭作業，使其能夠保留生育酚與游離植物固醇在最終油脂產品中的狀況迥異。在美國，其大部份的食用油脂係經由化學精煉(Chemical refining)，而在脫臭過程中，其生育酚與游離植物固醇幾乎被汽提予以分離。其被汽提分取的生育酚與游離植物固醇混合物，經由脫臭塔的分離設施(Scrubber)予以分取回收而成為寶貴的附加價值副產品供用。隨著不同種類的油脂原料與所採用的精煉技術而其脫臭蒸餾物中的生育酚與游離植物固醇濃度可能變化而通常分別各為 2~20%與 5~30%。

在歐洲方面，多採用物理精煉(Physical refining)，其應用技術在於使生育酚與游離植物固醇能夠以高量保留在油脂產品中，以利提升穩定性與營養性。

污染物(Contaminants):

大部份(但非全部)的粗製食品油脂含有一些所謂存留的有機污染物(Persistent organic pollutants, POPs)例如氯化農藥(Chlorinated pesticides)，多氯聯苯(Polychlorinated biphenyls, PCBs)，戴奧辛(Dioxins)以及多環芳香族碳氫化合物(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)。

這些污染物必須在精煉過程中，予以去除以利達成符合合理的最低存留量為要。實際上，可經採用適宜的吸附劑(Adsorbent)予以選擇吸附分離或在脫臭過程中予以去除。

氯化農藥，若其脫臭溫度高於 230°C 以上而且作業壓力低於 4 mbar 則在脫臭過程中，可予以完全去除。由於其揮發性較高而大部份的農藥可經由蒸餾予以去除。某些農藥(如 Captan 及 dichlorvos)，經加熱會分解而產生更易揮發的產物，以致可予以汽提去除。當採用適宜的脫臭條件，則存留在精製食品油脂中的農藥量，通常均在可鑑測的限度(10~50 ppb)以下。

在比較低溫度(低於 220°C)脫臭的所謂“溫和精煉”(Mild-refined)油脂產

品，通常其存留農藥量成為問題，不幸地，“溫和脫臭”不能經常保證可完全去除所含農藥，尤須予以注意。

通常多環芳香族碳氫化合物(PAHs)污染物，係由於直接採用煙霧烘乾(Smoke drying)油籽(Oilseeds，如油菜籽、椰子仁等)而來。於此，必須將所謂“輕級”與“重級”PAHs(Light & heavy PAHs)予以區別。輕級PAHs 係擁有 4 個或以下的苯環(例如，蔥 Anthracene 及 Chrysene)，由於較易揮發而在脫臭過程中予以被去除。

椰子油精煉採用的脫臭溫度(210~235°C)條件下，通常能夠充分汽提去除輕級 PAHs 而可降低其濃度到 20~25ppb 以下，此係一般使用在精製油脂規範的最高規格限量。重級 PAHs 只能經以活性碳予以吸附才能去除。有些廠商，特別研究開發這種用途的活性碳供用。

在粗製(Crude)食品油脂中，存留戴奧辛及 PCBs，係由於環境污染而來。燒棄各種不同來源的廢棄物，係為最重要的戴奧辛來源，然而 PCBs 的主要來源，係由變壓器的零碎及洩漏而來。

戴奧辛與PCBs污染，通常以毒性當量(Toxic Equivalencies, TEQ)標示之。食品的戴奧辛與PCBs污染，似可以TEQ來比較而通常均低於 5ppt TEQ(等於 5 picogram，即 5×10^{-12} g TEQ/g 油脂)。通常魚類及其加工產品可鑑測到高度污染達到大於 10ppt TEQ。

戴奧辛可經由活性碳(Active carbon)吸附方式予以有效(90%以上)去除。尤其在魚油的精煉關鍵重要。在歐洲，其導引 EU Commission Directive, 2002/69/EC 提示在粗製及精製魚油，其可接受高戴奧辛含量各為 6ppt-TEQ 及 2ppt-TEQ。從 2006 年起，這些規制將更為嚴格而分別為 4ppt-TEQ 及 1.5ppt-TEQ。從工業經驗而言，這些限制並無任何問題而可經適宜設計的活性碳吸附處理予以達成。所需活性碳量，係隨其起初的污染濃度而異，通常其使用量為 0.3-0.5%

PCBs 通常比較不容易被活性碳吸附(其去除率僅為 10~70%)。就其高揮發性而言，PCBs 在最佳脫臭條件下，可更有效予以汽提去除。其條件為脫臭壓力 3 mbar 以下及最佳脫臭時間與溫度的配合為要，以利避免不良副反應，例如，營養寶貴 ω -3 及 ω -6 脂肪酸的 TFAs 形成或聚合反應

的產生，尤其在魚油精煉甚為關鍵重要。目前 EU 委員會，正在訂定有關在食品油脂可接受的最高 PCBs 濃度層次，而它期望於 2005 年採用。

技術革新:

食用油脂經予技術革新而符合廠商的新需求，主要在於更為有效的吸附處理技術與經予改進的脫臭技術。

- 有效的吸附處理過程(Efficient adsorption process):

De Smet 公司，經予開發整合清潔過程(Combiclean process)，其起初的單段脫色過程(One-stage bleaching process)，經予以改為多段脫色過程(Multi-stage process)，亦即將前處理過程，脫色過程以及去毒過程(Detoxication process)予以組合者。這個吸附過程(Adsorption process)係由四個連續步驟予以構成：即(a)矽膠前處理(Silica pretreatment)。(b)經使用廢脫色白土，予以事先覆蓋的過濾機(Filter)，來做前置過濾。(c)實際脫色過程，以及(d)活性炭吸附處理過程。

其實際脫色過程，係為該整合過程的核心階段。經矽膠(Silica gel)予以前處理及先經廢白土覆蓋的前置過濾操作，從經濟與產品品質觀點而言，由於某些不希望之少數成份物質，例如磷脂(Phosphatides)及肥皂(Soap)，均可經予去除或由於可節省 20~30%的脫色白土為關鍵重要因素而有益於精煉效果。

若欲去除非揮發性污染物(Non-volatile contaminants)(例如重級 PAHs 及戴奧辛)，則唯一必需採用活性炭(Active Carbon)處理為要。整個脫色與活性炭處理的分離過程，經予獲得兩大類的廢物，即非毒性廢白土與擁有潛在毒性的廢活性炭。這種分離去除，對更進一步的回收利用或廢棄，係關鍵重要。

- 經予改進的脫臭技術(Improved deodorization technology):

脫臭技術的革新，係針對以最高量予以去除特定污染物(農藥、輕級 PAHs, PCBs 等)而且以最高量保留精製油脂所擁有的天然特性物質。為了達成這有點矛盾的目標，開發新穎真空系統而使得脫臭塔

(Deodorization tower)的作業，達成低壓力(1 mbar)，乃為關鍵重要。甚低的脫臭壓力(即高真空度)，可使脫臭過程的溫度降低，然而並未影響降低汽提分離效果。

由於脫臭溫度，會產生負面效應而可經由採用所謂兩段溫度脫臭塔(Dual temperature deodorizer)而予以降溫到最低限度。這種脫臭塔，可在不同的溫度，使得所需滯留時間(Residence time)在較低溫度經予較長時間與在較高溫度經予較短時間的最終汽提(Final stripping)與加熱脫色(Heat bleaching)兩項功能達到最佳境界。

結 言:

近年來，經予進行許多研究，以測試“精煉”對食用油脂的一般及營養品質，使得予以開發最佳而且經濟有效的精煉技術，以利生產製造高品質而無污染物的食品油脂供用，乃為其技術革新重點。