

精炼对菜籽油品质的影响

马齐兵,包李林,熊巍林,张谦益,李敏利,金 瑚

(道道全粮油股份有限公司 国家油菜籽加工技术研发分中心,湖南 岳阳 414000)

摘要:菜籽油在精炼过程中,其理化指标和微量成分会发生变化,而这些变化对菜籽油的品质具有决定性的影响。取同一批次各精炼工序中的4种菜籽油(毛油、中和油、脱色油、脱臭油),对其进行分析测定,研究精炼对油脂品质的影响。结果表明:精炼后的菜籽油酸值、过氧化值、色泽、含磷量均下降; V_E 、甾醇、多酚、角鲨烯含量显著降低,损失率分别为27.82%、25.34%、91.21%、79.69%;反式脂肪酸和3-氯丙醇含量变化不大。

关键词:菜籽油;精炼;理化指标;微量成分;品质

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)06-0016-04

Effect of refining on quality of rapeseed oil

MA Qibing, BAO Lilin, XIONG Weilin, ZHANG Qianyi, LI Minli, JIN Hu

(National R & D Center for Rapeseed Processing, Daodaoquan Grain & Oil Co., Ltd., Yueyang 414000, Hunan, China)

Abstract: During refining, the physicochemical indicators and trace elements in rapeseed oil will change. And these changes have a decisive influence on the quality of rapeseed oil. Four kinds of rapeseed oils (crude oil, neutralized oil, bleached oil and deodorized oil) of the same batch of refining procedure were analyzed and determined to study the effect of refining on oil quality. The results showed that after refining, the acid value, peroxide value, color and phosphorus content of rapeseed oil decreased, the contents of V_E , sterols, polyphenols and squalene reduced significantly with loss rates 27.82%, 25.34%, 91.21% and 79.69% respectively, while the contents of *trans* fatty acid and 3-chloropropanol changed little.

Key words: rapeseed oil; refining; physicochemical indicator; trace element; quality

菜籽油加工过程中为了去除其中的杂质、有害物质,延长货架期,通常会对菜籽油进行精炼。精炼有4个阶段:脱胶、脱酸、脱色、脱臭,其工艺条件较为苛刻,会造成菜籽油中 V_E 等微量营养成分的损失^[1]。如果能最大限度地保留这些营养成分,对提升菜籽油品质具有重要意义。通过研究掌握菜籽油品质随精炼过程的变化规律,以期确定适度精炼工艺提供基础数据和科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

同一批次菜籽毛油、中和油、脱色油和脱臭油。

甲醇、氢氧化钾、无水硫酸钠、氯化钠、无水乙醚、三氯甲烷、无水乙醇,均为分析纯;正己烷、异丙醇,均为色谱纯;三氟化硼、乙醚,均为化学纯;福林酚(Folin-Ciocalteu)试剂;高纯氮气、高纯氢气,纯度为99.999%。

1.1.2 仪器与设备

梅特勒-托利多ME304电子天平,安捷伦7890-5975C气质联用仪,安捷伦7890气相色谱仪,安捷伦1260液相色谱仪,水浴锅,旋转蒸发仪,分光光度计。

收稿日期:2017-09-11;修回日期:2017-09-29

基金项目:科技部“十三五”国家重点研发计划(2016YFD0401401)

作者简介:马齐兵(1992),男,助理工程师,硕士,主要从事食用植物油脂新技术研究工作(E-mail)418053935@qq.com。

1.2 试验方法

1.2.1 精炼各工序取样

在工厂精炼车间取同一批次的菜籽毛油、中和油、脱色油和脱臭油样品,收集精炼各工艺参数,毛油流量 42 m³/h,预热温度 78 ℃;脱胶:温度范围 78~83 ℃,磷酸质量分数 75%,磷酸添加量 10 L/h,脱胶时间 20 min;碱炼:温度范围 78~83 ℃,碱液质量分数 11.26%,碱液添加量 163 L/h,反应时间 30 min;水洗:水温 94 ℃,加水量 825 L/h,反应时间 15 min;干燥:真空度 13.3 kPa,油温 90.6 ℃,脱水时间 15 min;脱色:油温 105 ℃,白土添加量 1.3%,反应时间约 60 min,真空度 11 kPa,直接蒸汽压力 0.05 MPa;脱臭:进油油温 249.3 ℃,反应时间 60 min 以上,真空度 0.26 kPa,直接蒸汽压力 0.05 MPa,出塔油温 253.6 ℃。分析前密封避光保存。

表 1 菜籽油精炼过程中理化指标变化

项目	毛油	中和油	脱色油	脱臭油
酸值(KOH)/(g/100 g)	2.27	0.25	0.32	0.09
过氧化值/(mmol/kg)	3.28	3.56	2.42	0.13
色泽(25.4 mm 槽)	-	-	R6.0Y60.0	R1.1Y11.0
含磷量/(mg/kg)	96.56	4.96	2.05	0.89

由表 1 可以看出,中和工序对于酸值和含磷量的去除影响较大,脱色和脱臭工序对过氧化值和色泽的影响较大,菜籽毛油经精炼后,其酸值、过氧化值、含磷量的降幅均在 96% 以上,色泽下降明显,达到一级菜籽油标准,说明精炼对菜籽油理化指标的提升有着极其显著的作用。

2.2 菜籽油精炼过程中微量有益成分指标变化

2.2.1 精炼工序对菜籽油中 V_E 含量的影响

V_E 作为菜籽油中重要的微量生理活性成分及抗氧化剂,研究其在菜籽油精炼过程中的流向对精炼工艺的优化有重要意义。表 2 为各精炼工序菜籽油中 V_E 含量及精炼损失情况。

表 2 各精炼工序菜籽油中 V_E 含量及损失率

油样	含量/(mg/kg)	损失率/%
毛油	427.4	
中和油	396.1	7.32
脱色油	378.3	4.49
脱臭油	308.5	18.45

由表 2 可以看出,V_E 在整个精炼过程中的变化趋势是降低的,其中脱臭和中和是引起损失的主要工序,中和工序造成损失的原因可能是皂脚吸附和水洗脱皂时被废水带走;脱臭损失是受高温高真空影响,部分 V_E 进入了脱臭馏出物中,另外还有可能

1.2.2 指标的检测

酸值的测定,采用 GB/T 5530—2005;含磷量的测定,采用 GB/T 5537—2008;色泽的测定,采用 GB/T 22460—2008;过氧化值的测定,采用 GB/T 5538—2005;V_E 的测定,采用 GB/T 26635—2011;甾醇的测定,采用 GB/T 25223—2010;多酚的测定,参考陈萌^[2]总酚含量测定的方法;角鲨烯的测定,前处理参照朱晋萱等^[3]的方法,采用气相色谱法测定;反式脂肪酸含量的测定,采用 GB/T 22507—2008;3-氯丙醇含量的测定,采用 GB 5009.191—2016。

2 结果与讨论

2.1 菜籽油精炼过程中理化指标变化

分别对菜籽毛油、中和油、脱色油和脱臭油的酸值、过氧化值、色泽和含磷量进行测定,结果见表 1。

部分 V_E 在脱臭高温下分解或被破坏。完全精炼后 V_E 的总损失率为 27.82%。

2.2.2 精炼工序对菜籽油中甾醇含量的影响

植物油是人体摄入甾醇的重要渠道,甾醇具有较强的抗氧化能力,具有抗肿瘤、降胆固醇等生理功能^[4]。菜籽油中主要包括菜籽甾醇、菜油甾醇、β-谷甾醇等甾醇。表 3 为各精炼工序菜籽油中甾醇含量及精炼损失情况。

表 3 各精炼工序菜籽油中甾醇含量及损失率

油样	含量/(mg/kg)	损失率/%
毛油	3 420.1	
中和油	2 630.2	23.09
脱色油	2 581.0	1.87
脱臭油	2 553.3	1.07

由表 3 可以看出,甾醇在整个精炼过程中的变化趋势是逐步降低的,精炼过程中的总损失率为 25.34%,其中中和工序的影响最大,损失率为 23.09%,这部分损失主要是皂脚吸附所致。脱色工序除了白土吸附损失外,也有可能是甾醇受活性白土酸性位点的催化,转化成了其他物质。

2.2.3 精炼工序对菜籽油中多酚含量的影响

多酚是菜籽油中的一种重要的活性物质,具有抗肿瘤、降血糖、抑菌、抗氧化、清除自由基等多种生

物活性,应用前景广阔^[5]。表4为各精炼工序菜籽油中多酚含量及精炼损失情况。

表4 各精炼工序菜籽油中多酚含量及损失率

油样	含量/(mg/kg)	损失率/%
毛油	169.31	
中和油	106.12	37.32
脱色油	29.31	72.38
脱臭油	14.88	49.23

由表4可以看出,菜籽油中的多酚在精炼过程中逐步减少,并且精炼各工序对多酚含量的影响都非常显著,完全精炼后的总损失率达91.21%,因此采取适当的精炼工艺对多酚的保留很重要。多酚损失最多的是脱色工序,损失率为72.38%,可能是白土对多酚的吸附造成的。

2.2.4 精炼工序对菜籽油中角鲨烯含量的影响

菜籽油中含有一定量的角鲨烯,角鲨烯具有极强的抗氧化能力和生物活性,主要用于保健品、药品及化妆品等,具有促进血液循环、降低胆固醇和甘油三酯含量、保护皮肤等生理功能。表5为各精炼工序菜籽油中角鲨烯含量及精炼损失情况。

表5 各精炼工序菜籽油中角鲨烯含量及损失率

油样	含量/(mg/kg)	损失率/%
毛油	305.8	
中和油	214.1	29.99
脱色油	148.6	30.59
脱臭油	62.1	58.21

由表5可以看出,菜籽毛油中角鲨烯含量为305.8 mg/kg,脱臭油中仅为62.1 mg/kg,总损失率为79.69%,其中脱臭工序损失最多,达到58.21%。可能原因是脱臭工艺条件苛刻,温度过高、时间过长造成角鲨烯大量损失。刘存存等^[6]检测各工序油茶籽油角鲨烯含量,发现脱臭工序角鲨烯损失量达到55.4%,说明角鲨烯保留率受脱臭工艺条件影响明显。

2.3 菜籽油精炼过程中微量有害成分指标变化

2.3.1 精炼工序对菜籽油中反式脂肪酸含量的影响

植物油中含有的反式脂肪酸相对较少,大部分的反式脂肪酸是在加工过程中产生的。菜籽油含有较高的不饱和脂肪酸,在精炼过程中,只要吸收一定的能量,顺式不饱和脂肪酸就会转化为反式。反式脂肪酸对人体有一定的负作用,因此在菜籽油精炼过程中,应尽量减少反式脂肪酸的生成。表6为各精炼工序菜籽油中反式脂肪酸含量测定结果。

表6 各精炼工序菜籽油中反式脂肪酸含量

油样	含量/%
毛油	-
中和油	0.18
脱色油	0.25
脱臭油	0.43

注:“-”表示未检出。

由表6可以看出,菜籽毛油中未检出反式脂肪酸,而经过脱胶、碱炼和脱色工序后反式脂肪酸含量都略有上升。说明在精炼过程中,相应降低酸、碱、白土等辅料添加量,采用性能更优异的精炼设备,可以保证菜籽油精炼过程中的反式脂肪酸控制在安全范围内。脱臭后反式脂肪酸含量增至0.43%,可见脱臭是产生反式脂肪酸的关键步骤。

2.3.2 精炼工序对菜籽油中3-氯丙醇含量的影响

3-氯丙醇是近年来国际上较为关注的新型食品污染物,因为其在食品中的污染量大、毒性强,所以常常被用作氯丙醇的代表物质和毒性参照物,具有肾脏毒性、生殖毒性、神经毒性、免疫毒性和致突变性^[7],该物质并非人为添加,主要是在生产加工过程中产生。表7为各精炼工序菜籽油中3-氯丙醇含量测定结果。

表7 各精炼工序菜籽油中3-氯丙醇含量

油样	含量/(mg/kg)
毛油	0.125
中和油	0.277
脱色油	0.098
脱臭油	0.118

由表7可以看出,中和油的3-氯丙醇含量远高于其他工序,可能是加入的工艺水、磷酸、液碱中含有氯离子,氯离子在高温下与甘二酯反应产生3-氯丙醇导致结果偏高;但脱色油3-氯丙醇含量较中和油下降了64.6%,可能是白土吸附了3-氯丙醇,说明白土能显著降低3-氯丙醇的含量。

3 结论

(1)菜籽油经过精炼后,其酸值、过氧化值、含磷量、色泽都降低,这对菜籽油品质的提升具有很好的作用;但精炼后,菜籽油中的有益微量成分 V_E 、甾醇、多酚、角鲨烯都出现了大幅度下降, V_E 含量下降了27.82%,甾醇含量下降了25.34%,多酚含量下降了91.21%,角鲨烯含量下降了79.69%,这说明精炼工艺对菜籽油中有益成分具有很大影响。精炼后,反式脂肪酸含量略有上升,3-氯丙醇含量各精炼工序变化不大。

(下转第35页)

量、发酵温度、发酵时间对枯草芽孢杆菌发酵豆粕制备 ACE 抑制肽的影响,得出各因素较优值,确定了发酵时间为 48 h。通过 Box - Behnken 试验设计进行优化,得出各因素对 ACE 抑制率影响程度大小顺序为:发酵温度 > 起始物料含水率 > 接种量,确定枯草芽孢杆菌发酵豆粕制备 ACE 抑制肽的最优发酵条件为起始物料含水率 59.5%、接种量 4.7%、发酵温度 38 ℃、发酵时间 48 h,在此条件下 ACE 抑制率达到 61.43%。因此,利用响应面法可对枯草芽孢杆菌发酵豆粕制备 ACE 抑制肽进行优化。

参考文献:

- [1] 董非非,刘爱民,封志明,等.大豆传统产区粮食作物种植结构变化特征及原因分析术——以黑龙江省嫩江县为例[J].中国农业资源与区划,2017,38(3):79-85.
- [2] 刘忠堂.关于中国大豆产业发展战略的思考[J].大豆科学,2013,32(3):283-285.
- [3] 张连慧,熊小辉,惠菊,等.发酵豆粕及其在动物养殖行业中的应用研究进展[J].中国油脂,2017,42(3):108-112.
- [4] 王威,吴领祖,盛林霞,等.国内大豆加工产业现状及对策[J].粮食流通技术,2017(1):55-57.
- [5] 于志鹏,樊玥,赵文竹,等.海洋蛋白源 ACE 抑制肽研究进展[J].食品工业科技,2017,38(1):395-399.
- [6] KONTANI N, OMAE R, KAGEBAYASHI T, et al. Characterization of Ile - His - Arg - Phe, a novel rice - derived vasorelaxing peptide with hypotensive and anorexigenic activities[J]. Mol Nutr Food Res, 2014, 58(2): 359-364.
- [7] 王晓丹,薛璐,胡志和,等. ACE 抑制肽构效关系研究进展[J].食品科学,2017,38(5):305-310.
- [8] SAMARAKOON K W, O - NAM K, KO J Y, et al. Purification and identification of novel angiotensin - I converting

enzyme (ACE) inhibitory peptides from cultured marine microalgae (*Nannochloropsis oculata*) protein hydrolysate [J]. J Appl Phycol, 2013, 25(5):1595-1606.

- [9] XU Y, BAO T, HAN W, et al. Purification and identification of an angiotensin I - converting enzyme inhibitory peptide from cauliflower by - products protein hydrolysate [J]. Process Biochem, 2016, 51(9):1299-1305.
- [10] HUANG D D, MA L, CAI L Y, et al. Effect of pretreatments on release of collagen - derived angiotensin - converting - enzyme inhibitory peptide in enzymatic hydrolysis [J]. Mod Food Sci Technol, 2016,32(7):85-90.
- [11] WANG F J, YIN X Y, REGENSTEIN J M, et al. Separation and purification of angiotensin - I - converting enzyme (ACE) inhibitory peptides from walnuts (*Juglans regia* L.) meal [J]. Eur Food Res Technol, 2016,242(6):911-918.
- [12] 魏春燕.酪蛋白非磷肽酶膜耦合制备 ACE 抑制肽 [D].江苏无锡:江南大学,2011.
- [13] 崔洁,孔祥珍,周惠明,等.小麦面筋蛋白预处理及酶膜耦合连续反应研究 [J].食品工业科技,2011,32(6):188-191.
- [14] 余勃.枯草芽孢杆菌发酵豆粕生产大豆活性多肽的研究 [D].南京:南京农业大学,2006.
- [15] SCHALLMEY M, SINGH A, WARD O P. Developments in the use of *Bacillus* species for industrial production [J]. Can J Microbiol, 2004, 50(1):1-17.
- [16] 鲁伟,任国谱,宋俊梅.蛋白水解液中多肽含量的测定方法 [J].食品科学,2005,26(7):169-171.
- [17] BAO Z J, CHI Y J. In vitro and in vivo assessment of angiotensin - converting enzyme (ACE) inhibitory activity of fermented soybean milk by *Lactobacillus casei* strains [J]. Curr Microbiol, 2016, 73(2):214-219.

(上接第 18 页)

(2)因菜籽毛油中基本指标都在标准范围内,适当降低精炼条件可以增加菜籽油中有益成分,减少有害成分,而影响这些成分主要阶段在脱色和脱臭;现有的脱色工艺为油温 105 ℃、白土添加量 1.3%、反应时间约 60 min、真空度 11 kPa、直接蒸汽压力 0.05 MPa,建议减少白土添加量到 1.0%,缩短反应时间到 50 min。脱臭工艺为进油油温 249.3 ℃、反应时间 60 min 以上、真空度 0.26 kPa、直接蒸汽压力 0.05 MPa、出塔油温 253.6 ℃,建议缩短反应时间到 40 min。

参考文献:

- [1] 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.

- [2] 陈萌.微波预处理油菜籽对压榨饼浸出油品质的影响 [D].武汉:华中农业大学,2013.
- [3] 朱晋莹,朱跃进,张士康,等.茶叶籽油的脂肪伴随物成分分析初报 [J].中国茶叶加工,2011(4):47-50.
- [4] 谢心美,郝海鑫,何剑斌.植物甾醇的生理功能及其应用 [J].草业科学,2013,30(12):2105-2109.
- [5] 王瑛瑶,魏翠平,段章群,等.精炼对大豆油和菜籽油中主要微量成分的影响研究 [J].中国粮油学报,2014,29(10):47-50.
- [6] 刘存存,方学智,姚小华,等.油茶籽油精炼过程中主要营养成分的变化 [J].中国油脂,2011,36(2):36-39.
- [7] 向晓玲,赵波,李春松,等.食用油中 3 - 氯丙醇酯的研究进展 [J].中国油脂,2017,42(7):59-64.