

脱胶对浓香菜籽油苯并芘去除的影响

胡朝瞰, 张 维, 李 湘, 朱可霞, 刘 雨, 张海龙

(怀化学院 生物与食品工程学院, 民族药用植物资源研究与利用湖南省重点实验室, 湖南 怀化 418008)

摘要:以苯并芘超标的浓香菜籽毛油为原料,通过单因素实验和正交实验研究低温脱胶过程中,脱胶静置时间、脱胶温度、加水量和磷酸添加量对浓香菜籽油中苯并芘去除效果的影响。结果表明,在脱胶静置时间 60 min、脱胶温度 20 ℃、加水量 3%、磷酸添加量 0.1% 的工艺条件下,浓香菜籽油中苯并芘去除率为 83%,苯并芘含量为 2.04 μg/kg,水分含量为 0.15%,所得浓香菜籽油风味浓郁醇厚,280 ℃加热试验合格。

关键词:浓香菜籽油;脱胶;苯并芘

中图分类号:TS225.1;TS224.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)08-0100-04

Effect of degumming on removal of benzopyrene in fragrant rapeseed oil

HU Zhaotun, ZHANG Wei, LI Xiang, ZHU Kexia, LIU Yu, ZHANG Hailong

(Key Laboratory of Hunan Province for Study and Utilization of Ethnic Medicinal Plant Resources, College of Biological and Food Engineering, Huaihua University, Huaihua 418008, Hunan, China)

Abstract: The crude fragrant rapeseed oil with excessive benzopyrene was selected as raw material. The effects of degumming standing time, degumming temperature, water dosage and phosphoric acid dosage on the removal of benzopyrene in fragrant rapeseed oil were analyzed in the low temperature degumming process by single factor experiment and orthogonal experiment. The results showed that the optimal conditions of the degumming process were obtained as follows: degumming standing time 60 min, degumming temperature 20 ℃, water dosage 3%, phosphoric acid dosage 0.1%. Under the optimal conditions, the removal rate, content of benzopyrene and water content in fragrant rapeseed oil were 83%, 2.04 μg/kg and 0.15% respectively. After degumming, the rapeseed oil had a strong flavor and the 280 ℃ heating test was qualified.

Key words: fragrant rapeseed oil; degumming; benzopyrene

随着人民生活水平的不断提高,具有传统浓郁香味的浓香菜籽油深受消费者喜爱^[1]。油菜籽在高温条件下发生美拉德反应和油脂氧化反应,生成醛、醇、酮和杂环类等小分子气味物质产生浓香菜籽油风味并使油脂颜色加深^[2]。加工工艺对浓香菜籽油风味影响显著,经高温蒸炒、压榨获得的预榨

毛油中杂环类物质种类和含量明显高于其他菜籽油^[3]。温度越高,炒制时间越长,获得风味物质也就越多,但随之也会产生致癌物苯并芘^[4-5]。

苯并芘(B(a)P),又名3,4-苯并芘,是世界公认的三大致癌物(亚硝胺、黄曲霉毒素和苯并芘)之一^[6],多项研究表明,苯并芘可以诱导白血病、肺癌、肝癌和乳腺癌的发生^[7-8]。苯并芘具有较强的亲脂特性,可通过加工、运输、贮存等途径进入油脂食品^[9-10]。食用植物油中苯并芘的形成机理研究尚未取得较大进展,但是对植物油中苯并芘产生的原因目前都集中在炒籽温度、炒籽时间、原料本身等因素^[11-12]。GB 2716—2005《食用植物油卫生标准》规定苯并芘含量不得超过 10 μg/kg。

目前,学者对植物油中苯并芘脱除研究,采用吸

收稿日期:2017-07-22;修回日期:2017-12-26

基金项目:2016年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目(201610548009)

作者简介:胡朝瞰(1977),男,讲师,博士,主要从事食品生物化学教学与科研工作(E-mail) huzhaotun@163.com。

通信作者:张海龙,讲师,在读博士(E-mail) yinghexingshi@163.com。

附脱色工艺添加混合吸附剂(活性炭和活性白土)^[13]和碱炼脱酸工艺^[14],脱除效果明显,但是对于浓香型菜籽油中苯并芘去除工艺研究鲜有报道。为了保留浓香菜籽油的香味,一般不采用吸附脱色和碱炼脱酸工艺对其进行精炼处理,以防造成油脂中风味物质损失。本文以苯并芘含量超标的浓香菜籽油为原料,探索适合浓香菜籽油脱除苯并芘的工艺,为浓香菜籽油精炼工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

浓香菜籽毛油:怀化河西粮油市场榨油坊(苯并芘含量 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,水分含量 0.08%)。四氢呋喃、乙腈、甲醇、正己烷为色谱纯;磷酸为分析纯;苯并芘标准品:上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.1.2 仪器与设备

DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥器:上海精宏实验设备有限公司;AEY1024 电子分析天平:湘仪天平仪器设备有限公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器:河南巩义市仪器设备有限公司;Centrifuge 5804R 高速离心机:德国 Eppendorf 公司;高效液相色谱仪(RF-10AXL 荧光检测器):日本岛津公司;旋涡混合器:上海皓庄仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 苯并芘的脱除

采用低温脱胶精炼工艺,将刚从榨机出来的浓香菜籽毛油,降低到一定温度,搅拌速度为 50 r/min,以使胶杂在油中分布均匀;边快速搅拌,边加入磷酸,进行调质将非水化磷脂转化为水化磷脂后,加入一定量的热水,水温比油温高 5 $^{\circ}\text{C}$ 左右;添加完后迅速将搅拌速度降低至 20 r/min,搅拌 15 min,保温静置一段时间后离心得到脱胶油。

$$\text{苯并芘去除率} = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100\%$$

式中: M_1 为浓香菜籽毛油苯并芘含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$; M_2 为脱胶后浓香菜籽油苯并芘含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.2.2 苯并芘含量测定

样品经过脱胶处理后,称取样品 1 g 左右放入比色管,然后加入 5 mL 四氢呋喃,用乙腈定容到 10 mL 的比色管中充分摇匀后,旋涡振荡 1 min 取出,过有机滤膜,准备进样。液相色谱条件^[15]: Luna C18(2) 色谱柱(5 μm , 4.6 mm \times 250 mm)带保护柱;流速 1.0 mL/min;柱温 25 $^{\circ}\text{C}$;流动相甲醇;进样量 10 μL ;激发波长 384 nm,发射波长 406 nm。

准确称取 10 mg 苯并芘标准品用正己烷溶解定

容于 100 mL 容量瓶中,配制成质量浓度为 0.1 mg/mL 的标准储备液置于冰箱储藏,取一定体积的标准储备液用乙腈分别稀释成 20、10、5、2.5、1.25、0.625 ng/mL 的标准工作溶液,以苯并芘质量浓度(x)为横坐标,峰面积(y)为纵坐标,建立标准曲线的回归方程: $y = 79\ 394x + 18\ 244$, $R^2 = 0.999$ 。

1.2.3 水分含量的测定

水分含量按照 GB 5009.3—2016 干燥法测定。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 脱胶静置时间对浓香菜籽油中苯并芘去除效果

取浓香菜籽毛油 50 g,在脱胶温度 20 $^{\circ}\text{C}$,加水量 4%,不添加磷酸,脱胶静置时间分别为 20、30、40、50、60 min 条件下,脱胶静置时间对浓香菜籽油中苯并芘的去除效果见图 1。

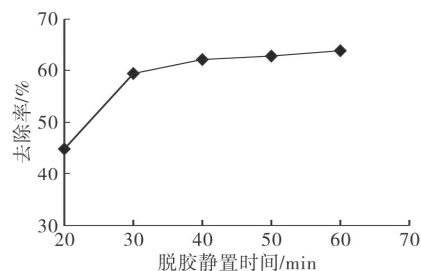


图 1 脱胶静置时间对苯并芘去除率的影响

在低温脱胶工艺中,脱胶静置时间是指在添加完水后,搅拌速度由快变慢到最终停止后的一段静置时间,这段时间是胶质絮凝团的形成和吸附油中杂质的过程。从图 1 可以看出,随着脱胶静置时间的延长,苯并芘的去除率逐渐增加,当脱胶静置时间延长至 40 min 后,苯并芘去除率增长缓慢,可能是吸附达到饱和。考虑生产成本,选择适宜脱胶静置时间为 50 min。

2.1.2 加水量对浓香菜籽油中苯并芘去除效果

取浓香菜籽毛油 50 g,在脱胶温度 20 $^{\circ}\text{C}$,脱胶静置时间 50 min,不添加磷酸,加水量分别为油质量的 2%、2.5%、3%、3.5%、4%、5% 条件下,加水量对浓香菜籽油中苯并芘的去除效果见图 2。

在低温脱胶工艺中,加水是为了将菜籽油中水化磷脂吸水析出,随着加水量的增加,易造成浓香菜籽油中水分含量超标,不利于生产,所以实验设计中,严控加水量。从图 2 可以看出,随着加水量的增加,苯并芘的去除率逐渐增加,当加水量大于 3.5% 后,苯并芘去除率缓慢降低。考虑生产成本和浓香菜籽油品质,选择适宜加水量为 3.5%。

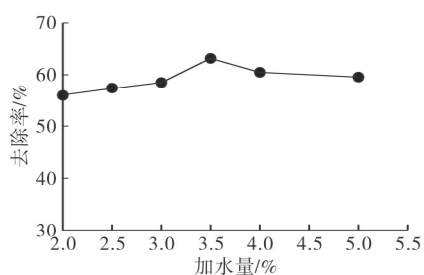


图2 加水量对苯并芘去除率的影响

2.1.3 脱胶温度对浓香菜籽油中苯并芘去除效果

取浓香菜籽毛油 50 g, 在脱胶静置时间 50 min, 加水量为油质量的 3.5%, 不添加磷酸, 脱胶温度分别为 10、15、20、25、30℃ 条件下, 脱胶温度对浓香菜籽油中苯并芘的去除效果见图 3。

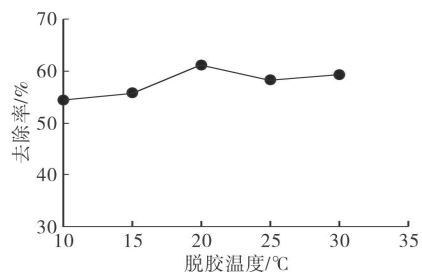


图3 脱胶温度对苯并芘去除率的影响

设计低温条件下进行脱胶实验, 主要考虑脱胶温度对风味物质保留和水分残留的影响: 脱胶温度高, 风味物质损失严重, 不利于浓香菜籽油中风味物质的保留, 降低了浓香菜籽油的品质; 脱胶温度越高, 水化脱胶静置后, 油越浑浊, 水与油不易分离, 容易造成浓香菜籽油水分不达标(四级菜籽油标准), 所以从以上因素考虑采用低温脱胶。从图 3 可以看出, 随着脱胶温度的升高, 苯并芘的去除率逐渐增加, 脱胶温度高于 20℃ 后, 苯并芘去除率变化不大。考虑生产成本和浓香菜籽油品质, 选择适宜脱胶温度为 20℃。

2.1.4 磷酸添加量对浓香菜籽油中苯并芘去除效果

取浓香菜籽毛油 50 g, 在脱胶静置时间 50 min, 加水量为油质量的 3.5%, 脱胶温度 20℃, 磷酸添加量分别为油质量的 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 条件下, 磷酸添加量对浓香菜籽油中苯并芘的去除效果见图 4。

添加磷酸, 主要使油脂中非水化磷脂转化为水化磷脂, 水化磷脂的量增多, 胶质凝聚沉淀增多, 这样有利于吸附苯并芘, 提高浓香菜籽油的品质。从图 4 可以看出, 随着磷酸添加量的增加, 苯并芘的去除率逐渐增加, 当磷酸添加量大于 0.2% 后, 苯并芘

去除率下降。考虑生产成本和浓香菜籽油品质, 选择适宜磷酸添加量为 0.2%。

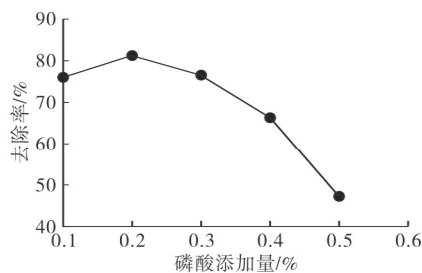


图4 磷酸添加量对苯并芘去除率的影响

2.2 正交实验

在单因素实验的基础上, 选用正交实验优化浓香菜籽油苯并芘去除工艺条件。选取脱胶静置时间(A)、加水量(B)、脱胶温度(C)、磷酸添加量(D) 4 个变量因素, 采用 $L_9(3^4)$ 进行正交实验设计, 以苯并芘去除率作为评价指标, 正交实验设计及结果和方差分析分别见表 1 和表 2。

表1 正交实验设计及结果

实验号	A/min	B/%	C/°C	D/%	去除率/%
1	40	3	15	0.1	75.26
2	40	3.5	20	0.2	72.10
3	40	4	25	0.3	60.30
4	50	3	20	0.3	83.20
5	50	3.5	25	0.1	70.00
6	50	4	15	0.2	75.92
7	60	3	25	0.2	75.52
8	60	3.5	15	0.3	81.67
9	60	4	20	0.1	82.46
k_1	69.22	77.99	77.62	75.91	
k_2	76.37	74.59	79.25	74.51	
k_3	79.88	72.89	68.61	75.06	
R	10.66	5.10	10.64	1.40	

表2 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	177.197	2.00	59.884	19.000	显著
B	40.471	2.00	13.677	19.000	
C	197.210	2.00	66.648	19.000	显著
D	2.959	2.00	1.000	19.000	
误差	2.960	2.00			

由表 1 可知, 各因素对浓香菜籽油苯并芘去除率影响的大小顺序为: 脱胶静置时间 > 脱胶温度 > 加水量 > 磷酸添加量; 由表 2 可知, 脱胶静置时间和脱胶温度对浓香菜籽油苯并芘去除率有显著影响。

浓香菜籽油苯并芘去除最佳工艺因素水平组合为 $A_3B_1C_2D_1$, 即脱胶静置时间 60 min、加水量 3%、

脱胶温度 20℃、磷酸添加量 0.1%，在此条件下进行验证实验得到浓香菜籽油苯并芘去除率为 83%，苯并芘含量为 2.04 μg/kg，水分含量为 0.15%，所得浓香菜籽风味浓郁醇厚，280℃加热试验合格。

3 结论

以苯并芘超标的浓香菜籽毛油为原料，采用低温脱胶工艺，在脱胶静置时间 60 min、加水量 3%、脱胶温度 20℃、磷酸添加量 0.1% 的条件下，苯并芘去除率为 83%，苯并芘含量为 2.04 μg/kg，水分含量为 0.15%，所得浓香菜籽油风味浓郁醇厚，280℃加热试验合格。该工艺可为粮油厂去除苯并芘提供参考。

参考文献:

- [1] 王振, 雷晓东, 马显军, 等. 浓香菜籽油制取工艺及参数的研究[J]. 农业机械, 2013(3): 38-40.
- [2] 胡健华, 何东平, 刘培林. 美拉德反应与浓香植物油生产[J]. 武汉轻工大学学报, 2015, 34(1): 10-14.
- [3] 杨涓, 刘昌盛, 周琦, 等. 加工工艺对菜籽油主要挥发性风味成分的影响[J]. 中国油料作物学报, 2010, 32(4): 551-557.
- [4] 王亚萍, 费学谦, 王开良, 等. 加工方式对油茶籽油苯并(a)芘污染的风险分析[J]. 中国油脂, 2013, 38(3): 64-67.
- [5] 黄燕芬, 田立. 食品中苯并芘的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2016(24): 8-9.
- [6] 徐文俊. 致癌物质对食物的污染及预防[J]. 成都大学学报(自然科学版), 1999, 18(2): 40-44.
- [7] GELHAUS S L, GILAD O, HWANG W T, et al. Multidrug resistance protein(MRP) 4 attenuates benzo[a] pyrene-mediated DNA-adduct formation in human bronchoalveolar H358 cells [J]. Toxicol Lett, 2012, 209(1): 58-66.
- [8] GU Q, HU C, CHEN Q, et al. Development of a rat model by 3,4-benzopyrene intra-pulmonary injection and evaluation of the effect of green tea drinking on p53 and bc1-2 expression in lung carcinoma [J]. Cancer Detect Prev, 2009, 32(6): 444-451.
- [9] 李进伟, 王兴国, 金青哲. 食用油中苯并(a)芘的来源、检测和控制[J]. 中国油脂, 2011, 36(6): 7-11.
- [10] 段小丽, 魏复盛. 苯并(a)芘的环境污染、健康危害及研究热点问题[J]. 世界科技研究与发展, 2002, 24(1): 11-17.
- [11] CEJPEK K, HAJSOVA J, KOCOUREK V, et al. Changes in PAH levels during production of rapeseed oil [J]. Food Addit Contam, 1998, 15(5): 563-574.
- [12] 刘国艳, 张振芳, 金青哲, 等. 食用植物油中苯并(a)芘来源及形成机理的研究进展[J]. 中国油脂, 2013, 38(4): 53-59.
- [13] 张小涛, 刘玉兰, 赵欢欢. 吸附法同时脱除菜籽油苯并芘及色泽最佳工艺条件研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 10-14.
- [14] 刘玉兰, 张小涛, 赵欢欢, 等. 碱炼对菜籽油苯并芘脱除及脱色效果的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(4): 53-56.
- [15] 吴海智, 周丛, 袁列江, 等. 高效液相色谱法快速测定植物油中苯并芘的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(10): 6075-6076.
- (上接第93页)
- [6] 马玉婷, 侯利霞, 刘玉兰, 等. 玉米油在油条煎炸过程中的品质变化[J]. 食品与机械, 2016(2): 16-19.
- [7] 夏季亮, 陈珂珂, 吴晶. 煎炸时间与煎炸温度对花生油脂脂肪酸组成的影响[J]. 中国油脂, 2013, 38(7): 76-81.
- [8] 刘玉兰, 高冠勇, 陈文娜, 等. 煎炸专用调和油的品质性能研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(9): 28-32.
- [9] 吴晓华. 棉籽油煎炸性能的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014.
- [10] 王莹辉, 刘玉兰, 李时军. 米糠油在油条煎炸过程中的品质变化研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(12): 28-32.
- [11] 冯承, 唐萍华. 调和煎炸油的研制及其煎炸性能[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 11-14.
- [12] CHE MAN Y B, LIU J L, JAMILAH B, et al. Quality changes of refined-bleached-deodorized(RBD) palm olein, soybean oil and their blends during deep-fat frying [J]. J Food Lipids, 1999, 6(3): 181-193.
- [13] 陈辉, 李光, 刘振林. 油炸食品添加迷迭香抗氧化实验[J]. 现代预防医学, 2007, 34(21): 4092-4093.
- [14] 王维涛, 李桂华, 赵芳, 等. 煎炸条件对油脂中反式脂肪酸及氧化物影响的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2011, 32(3): 21-25.
- [15] 刘玉兰, 王莹辉, 张振山, 等. 4种油脂煎炸过程中维生素E组分含量变化的研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(12): 48-52.
- [16] 刘玉兰, 石龙凯, 陈梦莹, 等. 3种油脂在煎炸过程中维生素E组分及理化指标变化研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(4): 32-36.