进口油菜籽生产菜籽油过程中生育酚和植物甾醇含量的变化

于雷¹, 孙玉萍², 符文志², 詹亚名², 仇长璐², 周敏², 黎锶华²

(1. 中粮油脂控股有限公司, 北京 100020; 2. 中粮(东莞)粮油工业有限公司, 广东 东莞 523145)

摘要:为开发高品质菜籽油加工工艺,以进口加拿大油菜籽为原料,比较分析了压榨、浸出菜籽原油中生育酚和植物甾醇含量及其在精炼过程中的变化。结果表明:压榨菜籽原油中生育酚和植物甾醇含量分别为662~706 mg/kg和7 731~8 568 mg/kg,浸出菜籽原油中二者含量分别为774~885 mg/kg和9 177~10 136 mg/kg,两种菜籽原油中生育酚以 γ -生育酚和 α -生育酚为主;在菜籽油精炼过程中,生育酚和植物甾醇在各工段均有损失,总损失率分别为11.37%~18.84%和3.27%~11.89%,其中生育酚在脱臭工段损失最多,植物甾醇在中和工段和脱臭工段损失率较高;中和工段和脱臭工段菜籽油中生育酚各组分占比变幅大小顺序为 α -生育酚>(β + γ)-生育酚> δ -生育酚,其中中和工段 α -生育酚占比降低,(β + γ)-生育酚占比升高,脱臭工段与之相反;增加中和油的酸值,脱臭馏出物的酸值相应升高,生育酚含量降低。综上,浸出菜籽原油中生育酚和植物甾醇含量高于压榨菜籽原油,生育酚和植物甾醇在精炼各工段均有损失,通过适当控制脱酸程度,可减少菜籽油中生育酚损失。

关键词:菜籽油;生育酚;植物甾醇;油脂精炼;损失率;脱臭馏出物

中图分类号:TS225.1;TS201.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)06-0023-08

Changes in tocopherol and phytosterol contents during the production of rapeseed oil from imported rapeseed

YU Lei¹, SUN Yuping², FU Wenzhi², ZHAN Yaming²,
QIU Changlu², ZHOU Min², LI Sihua²

(1. COFCO Oils & Fats Holdings Limited, Beijing 100020, China; 2. COFCO (Dongguan) Grain and Oil Industry Co., Ltd., Dongguan 523145, Guangdong, China)

Abstract: In order to develop high-quality rapeseed oil processing technology, imported Canadian rapeseed was used as raw material to compare and analyze the contents of tocopherol and phytosterol in pressed and leached crude rapeseed oil, as well as the changes of these two indicators during the refining process. The results showed that the contents of tocopherol and phytosterol in the pressed crude rapeseed oil were 662–706 mg/kg and 7 731–8 568 mg/kg, respectively, and the contents of tocopherol and phytosterol in the leached crude rapeseed oil were 774–885 mg/kg and 9 177–10 136 mg/kg, respectively. The two types of crude rapeseed oil mainly contain γ -tocopherol and α -tocopherol. During the refining process, both tocopherol and phytosterol in rapeseed oil were lost in each section, with total loss rates ranging from 11.37% to 18.84% and 3.27% to 11.89%, respectively. Among them, tocopherol had the highest loss in the deodorization section, while phytosterol had higher loss rates in the neutralization and deodorization sections. The changes in the proportion of each component of tocopherol in rapeseed oil in the neutralization and deodorization sections were in the order of α -tocopherol > (β + γ)-tocopherol > δ -tocopherol. The α -tocopherol proportion in neutralization section decreased, and (β + γ)-

收稿日期:2024-05-08;修回日期:2025-02-27

作者简介:于雷(1982),男,工程师,主要从事油脂质量安全管理工 作(E-mail)yulei@cofco.com。

通信作者:孙玉萍,工程师(E-mail)1251866712@qq.com。

tocopherol proportion increased, and deodorization section was the opposite. Increasing the acid value of neutralized oil led to a corresponding increase in the acid value and decrease in tocopherol content of the deodorized distillate. In summary, the contents of tocopherol and phytosterol in leached crude rapeseed oil are higher than that in pressed crude rapeseed oil. Both tocopherol and phytosterol are lost in various refining sections. By appropriately controlling the degree of deacidification, the loss of tocopherol in rapeseed oil can be reduced.

Key words: rapeseed oil; tocopherol; phytosterol; oil refining; loss rate; deodorized distillate

油菜籽是十字花科草本植物栽培油菜长角果的小颗粒球形种子,种皮颜色有黑、黄、褐红等。世界主要的油菜籽生产国有中国、印度、加拿大以及欧盟中的一些国家。印度主要种植高芥酸、高芥子甘油菜籽,而加拿大、欧盟和澳大利亚主要种植转基因油菜籽。高芥酸、高芥子甘油菜籽和转基因油菜籽在物理和营养特性方面有很大不同,高芥酸油菜籽中的芥酸相对含量在40%~50%,而转基因油菜籽中的芥酸相对含量在2%以内,其亚油酸和亚麻酸等必需脂肪酸相对含量更高,有的高油酸油菜籽中的油酸相对含量甚至能够达到70%,且硫苷含量更低,其所得的菜籽粕无需脱毒处理即可直接用作饲料^[1]。

菜籽油的全球产量仅次于棕榈油和大豆油,位居世界第三。据联合国粮食及农业组织数据统计,2021年全球棕榈油产量为8 058万t,大豆油产量为6 157万t,菜籽油产量为2 658万t。近年来,我国菜籽油的产量与贸易量逐年上升,已成为菜籽油加工大国。中华粮网数据显示,2023年中国进口油菜籽约549万t,主要来自加拿大、俄罗斯、蒙古,其中加拿大占比为91.97%。

在菜籽油加工工艺方面,国内大型油厂基本采用大豆、油菜籽双榨线的生产方式,即先采用机械压榨法提取油菜籽中70%~76%的油脂,再采用溶剂浸出法从预榨饼中提取剩余的油脂。有些工厂可能会将压榨菜籽原油与浸出菜籽原油混合在一起进行精炼,或者根据客户需求分类存放以进行后续加工。目前对于菜籽油生产过程中生育酚和植物甾醇含量的研究,主要通过实验室模拟精炼过程或收集一批精炼过程样品进行分析^[2-5],结合实际生产的分析较少,同时对各工段生育酚占比的分析也鲜见报道。

本文以进口加拿大油菜籽为原料,对油菜籽质量指标进行测定,并对不同工艺菜籽原油及精炼过程中菜籽油中生育酚和植物甾醇含量变化进行分析,以期开发高品质菜籽油的加工工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油菜籽(4批次),产地加拿大;压榨菜籽原油(5批次)、浸出菜籽原油(5批次),自制,原料为进口加拿大油菜籽;菜籽原油、中和油、脱色油、脱臭油、脱臭馏出物(9批次),来自精炼车间,其中批次1~批次6中和工段超量碱量0.95~1.27 kg/t,脱色工段吸附剂添加量4.8~8 kg/t,脱臭工段脱臭温度243℃、前汽提蒸汽压力5 kPa、后汽提蒸汽压力20 kPa,批次7~批次9中和工段超量碱量1.08~1.10 kg/t,脱色工段吸附剂添加量11~16 kg/t,脱臭工段脱臭温度246℃、前汽提蒸汽压力6 kPa、后汽提蒸汽压力66 kPa。

无水甲醇、无水乙醇,均为色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;无水乙醚、石油醚、氢氧化钾、丙酮,均为分析纯,成都市科隆化学有限公司; α -生育酚(纯度 $\geq 97.2\%$)、 γ -生育酚(纯度 $\geq 96.4\%$)、 β -生育酚(纯度 $\geq 99.42\%$)、 δ -生育酚(纯度 $\geq 95.0\%$),坛墨质检科技股份有限公司;胆固醇(纯度 $\geq 99\%$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;超纯水(电阻率 $\geq 18 \Omega$),实验室提供。

1.1.2 仪器与设备

Alliance E2696 高效液相色谱仪、Agilence E2695 高效液相色谱仪,美国沃特世公司;UV1800 紫外可见分光光度计,日本岛津仪器有限公司;Agilent 7890B 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;EFAA-DC24 氮吹仪,上海安谱实验科技股份有限公司;VM-O1U 涡旋混匀仪,美国精琪有限公司;101-2 型 A 数显电热恒温鼓风干燥箱,上海锦屏仪器仪表有限公司;SHA-BA 水浴恒温振荡器,江苏中大仪器科技有限公司;KQ-100DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;BPED-20TH 纯水仪,中国南京易普易达科技发展有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油菜籽质量指标的测定

硫苷含量的测定参考 NY/T 1582—2007《油菜籽中硫代葡萄糖苷的测定 高效液相色谱法》;粗蛋白质含量的测定参考 GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》;水分含量的测定参考 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》;粗脂肪含量的测定参考 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》第一法;杂质含量、霉变率的测定参考 GB/T 5494—2019《粮油检验 粮食、油料的杂质、不完善粒检验》;不完善粒率、热损伤粒率、未熟率、青粒率的测定参考 SN/T 0800.7—2016《进出口粮食、油料及饲料不完善粒检验方法》;容重的测定参考 GB/T 5498—2013《粮油检验 容重测定》。

1.2.2 菜籽油品质指标测定

1.2.2.1 生育酚含量的测定

采用高效液相色谱-荧光法对生育酚含量进行测定。采用直接稀释法处理油样,称取0.5 g(精确至0.1 mg)植物油样品或0.1 g(精确至0.1 mg)脱臭馏出物样品于25 mL容量瓶中,用无水乙醇定容,过0.45 μm亲水相针式滤膜,进高效液相色谱仪,待测。

色谱条件:Athena PAHs C18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm × 5 μm);流动相为甲醇-水(体积比98:2),流速1 mL/min;柱温30℃;进样量10 μL;激发波长294 nm,发射波长329 nm。

采用外标法对菜籽油中生育酚进行定量。生育酚标准曲线绘制参考 GB 5009.82—2016《食品安全国家标准 食品中维生素 A、D、E 的测定》。

某精炼工段菜籽油中生育酚损失率(X)按照式(1)计算。

$$X = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 为前一工段菜籽油的生育酚含量,mg/kg; C_2 为该工段菜籽油的生育酚含量,mg/kg。

1.2.2.2 植物甾醇含量的测定

参考 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》并适当进行修改,测定植物甾醇含量。称取0.2 g(精确至0.1 mg)均匀油样于15 mL离心管中,加入500 μL胆固醇内标液,加入1 mL 2 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液,混匀后超声5 min。再补加4 mL 氢氧化钾-乙醇溶液,混匀后于60℃水浴加热1 h。皂化液中加入2 mL去离子水,4 mL正己烷,振荡1 min,静置分层后转移上层溶液于15 mL离心管中,再加入4 mL正

己烷提取1次,合并上层提取液。向上层提取液中加入1.5 g无水硫酸钠,振荡后将提取液转移至另一15 mL离心管中,氮吹至约1 mL,转移至进样小瓶中吹干。向进样瓶中加入500 μL吡啶和100 μL N-甲基-N-三氟乙酰胺(MSTFA),封盖后涡旋1 min,105℃反应15 min,取出后置于干燥皿中冷却至室温,待进样测定。

气相色谱条件:HP-5MS UI 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为氮气,流速1 mL/min;氢气流速30 mL/min;空气流速400 mL/min;进样量1 μL;分流进样,分流比20:1;进样口温度270℃;检测器温度300℃;升温程序为200℃保持2 min,以2℃/min升温至280℃,保持10 min。

采用内标法对菜籽油中的植物甾醇进行定量分析。

植物甾醇在某精炼工段的损失率参考1.2.2.1中生育酚损失率的计算方法计算。

1.2.2.3 酸值和含磷量的测定

酸值的测定参考 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;含磷量的测定参考 GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量测定》。

1.2.2.4 叶绿素含量的测定

使用紫外可见分光光度计测定叶绿素含量。具体操作:打开仪器开关,仪器自检并预热30 min,选择波长范围在620~720 nm,将丙酮倒入1 cm比色槽内做空白实验,将油样小心倾入1 cm比色槽内,注意勿使油样产生气泡,进行吸光度扫描,记录峰及峰谷的吸光度,按照式(2)计算叶绿素含量。

$$X = [A_{\max} - 0.5(A_{630} + A_{710})] \times 10 \quad (2)$$

式中: X 为叶绿素含量,mg/kg; $A_{\max}$ 为峰的吸光度; A_{630} 为630 nm附近峰谷的吸光度; A_{710} 为710 nm附近峰谷的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 进口加拿大油菜籽到港质量指标

GB/T 11762—2006《油菜籽》中对双低油菜籽要求硫苷含量不超过35 μmol/g。经检测,进口加拿大油菜籽硫苷含量普遍在27 μmol/g以下,其他质量指标如表1所示。

由表1可知,4批次到港油菜籽质量指标均符合 GB/T 11762—2006《油菜籽》中双低油菜籽1级标准。4批次油菜籽粗蛋白质含量范围为23.68%~25.22%,粗脂肪含量范围为45.35%~49.00%,不同批次粗蛋白质、粗脂肪含量存在一定的差异。加拿大油菜籽经过1个月运输到达中国口岸。从检测情况来看,虽然运输期间环境温差大,但是油菜籽热

损伤现象并不明显,4 批次油菜籽的热损伤粒率均在 0.10% 以内,霉变率也在 0.10% 以内。这说明相 比较其他油料,水分含量在 8% 以内的油菜籽在储存期,其呼吸作用较为缓慢,更适宜储存^[6]。

表 1 进口加拿大到港油菜籽质量指标

Table 1 Quality indicators of arrived rapeseed imported from Canada

批次	粗蛋白质 (干基)/%	粗脂肪 (干基)/%	水分/%	杂质/%	热损伤 粒率/%	霉变率/%	未熟率/%	青粒率/%	不完善 粒率/%	容重/ (g/L)
1	25.22	47.21	7.45	1.32	0.10	0.08	1.48	1.12	1.75	672
2	23.68	47.90	7.46	1.31	0.10	0.10	1.40	1.03	1.70	670
3	23.95	49.00	8.00	1.40	0.06	0.08	1.01	0.57	1.25	670
4	24.35	45.35	7.94	0.68	0.10	0.10	1.61	1.23	1.91	665

2.2 压榨菜籽原油和浸出菜籽原油的品质

油菜籽经加热软化、轧坯、蒸炒、机械压榨得压榨菜籽原油,此时预榨饼含油率 16% ~ 20%,有些工厂采用对预榨饼机械膨化的方法来改善溶剂浸出的性能。我们在生产实践中发现,将已成片状的预榨饼破碎再进行膨化、浸出,确实明显增加了浸出设

备的处理量,但是也存在不足之处:①膨化机动力大,易损件使用寿命短;②挤压膨化料浸出后粕中残油率偏高,为 1.2% ~ 1.5%^[7]。本方案选取 5 批次油菜籽原料,首先采用机械压榨得到压榨菜籽原油,然后未经膨化处理采用溶剂浸出工艺得到浸出菜籽原油,分析其酸值及微量成分含量,结果见表 2。

表 2 压榨菜籽原油与浸出菜籽原油的酸值及微量成分含量

Table 2 Acid value and trace component content of pressed crude rapeseed oil and leached crude rapeseed oil

批次	压榨菜籽原油					浸出菜籽原油				
	酸值(KOH)/ (mg/g)	叶绿素/ (mg/kg)	含磷量/ (mg/kg)	生育酚/ (mg/kg)	植物甾醇/ (mg/kg)	酸值(KOH)/ (mg/g)	叶绿素/ (mg/kg)	含磷量/ (mg/kg)	生育酚/ (mg/kg)	植物甾醇/ (mg/kg)
1	0.91	7.38	244	706	8 568	1.62	10.42	724	885	9 593
2	0.90	6.77	239	701	7 840	1.64	10.16	790	879	9 837
3	1.00	6.67	240	697	7 996	1.56	9.38	729	802	9 398
4	1.00	7.96	285	662	7 865	1.44	9.88	608	774	9 177
5	1.11	7.27	300	678	7 731	1.74	10.93	625	843	10 136

由表 2 可知,同一批原料所得压榨菜籽原油与浸出菜籽原油的酸值和微量成分含量存在较大差异。浸出菜籽原油植物甾醇含量(9 177 ~ 10 136 mg/kg)普遍高于压榨菜籽原油(7 731 ~ 8 568 mg/kg),同样浸出菜籽原油生育酚含量(774 ~ 885 mg/kg)均高于压榨菜籽原油(662 ~ 706 mg/kg)。这与植物甾醇、生育酚作为脂溶性物质,能够较好地溶于有机溶剂中,在浸出过程中,其易和油脂一同浸出有关^[8-9]。

由表 2 可知,与相应批次浸出菜籽原油相比,压榨菜籽原油的酸值、叶绿素含量、含磷量均较低,说明压榨菜籽原油质量优于浸出菜籽原油,因此可将压榨菜籽原油和浸出菜籽原油分开存放,选择不同的加工模式,叶绿素和酸值较低的压榨菜籽原油可采用酸-水脱胶精炼,取消碱炼,以提高脱臭油中生育酚、植物甾醇含量,并且提高精炼得率。

生育酚是天然抗氧化剂^[10],其由 α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚 4 种异构体组成。经实验室检测,菜籽原油中 β -生育酚含量为 13 mg/kg 左右,一级菜

籽油中 β -生育酚含量为 11 mg/kg 左右, β -生育酚在菜籽油总生育酚中占比不足 2%。采用 C18 柱方法,用甲醇-水(体积比 98:2)作流动相时, β -生育酚和 γ -生育酚色谱峰重叠,不能有效进行基线分离,但是此法具有检测耗时短的优势。鉴于菜籽油中 β -生育酚占比小,对整体趋势结果影响不大,因此分析压榨菜籽原油和浸出菜籽原油的 α -生育酚、($\beta + \gamma$)-生育酚、 δ -生育酚含量及占比,结果见表 3。

由表 2、表 3 可知,两种菜籽原油中总生育酚含量虽然有差异,但是各生育酚组分含量排序是一致的,均以 γ -生育酚和 α -生育酚为主,而 β -生育酚和 δ -生育酚含量均不足 20 mg/kg。压榨菜籽原油中 α -、($\beta + \gamma$)-、 δ -生育酚占比分别为 24% ~ 29%、69% ~ 74%、2%;浸出菜籽原油中 α -、($\beta + \gamma$)-、 δ -生育酚占比分别为 29% ~ 33%、65% ~ 69%、2%,两种菜籽原油中生育酚组分占比略有差异,其中浸出菜籽原油中 α -生育酚占比高, ($\beta + \gamma$)-生育酚占比低。

表3 压榨菜籽原油与浸出菜籽原油中各生育酚组分含量及占比
Table 3 Contents and proportions of various tocopherol components in pressed crude rapeseed oil and leached crude rapeseed oil

菜籽油	批次	含量/(mg/kg)			占比/%		
		α -生育酚	$(\beta+\gamma)$ -生育酚	δ -生育酚	α -生育酚	$(\beta+\gamma)$ -生育酚	δ -生育酚
压榨菜籽原油	1	186	506	14	26	72	2
	2	171	517	13	24	74	2
	3	164	519	14	24	74	2
	4	190	458	14	29	69	2
	5	181	483	14	27	71	2
浸出菜籽原油	1	288	579	18	33	65	2
	2	279	582	18	32	66	2
	3	231	555	16	29	69	2
	4	235	523	16	30	68	2
	5	280	546	16	33	65	2

2.3 精炼过程中菜籽油的生育酚含量变化

2.3.1 总生育酚含量变化

工厂一般会将压榨菜籽原油与浸出菜籽原油混合在一起进行生产加工。菜籽原油中含有大量的杂质(磷脂、游离脂肪酸、色素等),不仅影响油脂品质,还促使油脂氧化酸败,不利于其长期保存,故需

精炼(脱胶、脱酸、脱色、脱臭)后才可食用^[11]。在碱炼脱酸过程中,去除游离脂肪酸外,添加的超量碱及皂化反应生成的皂脚也会对其中的微量营养成分造成损失^[3]。精炼过程中菜籽油的总生育酚含量变化见表4。

表4 精炼过程中菜籽油的总生育酚含量变化

Table 4 Changes in total tocopherol content of rapeseed oil during refining process

批次	原油含磷量/(mg/kg)	总生育酚含量/(mg/kg)				总生育酚损失率/%			
		原油	中和	脱色	脱臭	中和	脱色	脱臭	原油→脱臭
1	273	664	630	604	555	5.12	4.13	8.11	16.42
2	282	654	632	627	568	3.36	0.79	9.41	13.15
3	282	637	603	621	558	5.34	-2.99	10.14	12.40
4	287	645	622	615	553	3.57	1.13	10.08	14.26
5	185	745	699	686	631	6.17	1.86	8.02	15.30
6	173	739	704	708	655	4.74	-0.57	7.49	11.37
7	25	628	623	623	527	0.80	0.00	15.41	16.08
8	50	637	624	624	517	2.04	0.00	17.15	18.84
9	33	661	645	640	554	2.42	0.78	13.44	16.19

由表4可知,菜籽油中生育酚在精炼各工段均有损失,生育酚损失率大小整体呈现出脱臭>中和>脱色的趋势,其中脱臭工段为总生育酚损失的主要工段。

批次1~批次6菜籽原油在中和、脱色、脱臭工段和整个精炼过程总生育酚损失率分别为3.36%~6.17%、-2.99%~4.13%、7.49%~10.14%和11.37%~16.42%。批次7~批次9菜籽原油在中和、脱色、脱臭工段和整个精炼过程总生育酚损失率分别为0.80%~2.42%、0.00%~0.78%、13.44%~17.15%和16.08%~18.84%。从两组工艺参数分析对比来看,温度、压力仍是影响脱臭工段生育酚损失的关键影响因素,与批次1~批次6相比,批次

7~批次9脱臭温度提高了3℃,增加少许前汽提和后汽提压力,菜籽油中总生育酚损失率增加了3.30~9.66个百分点。另外,对比中和工段发现,在超量碱量基本一致的情况下,批次7~批次9中和工段总生育酚损失率明显低于批次1~批次6,这是因为批次7~批次9的菜籽原油含磷量比较低,产生的胶质少,从而裹挟的不皂化物较少,使油中的生育酚保留更多。

2.3.2 各生育酚组分占比变化

鉴于脱色工段不是生育酚损失的关键环节,主要分析中和工段和脱臭工段菜籽油中各生育酚组分占比变化,结果分别见表5和表6。

表5 中和工段菜籽油中各生育酚组分占比变化

Table 5 Changes in the proportion of various tocopherol components in rapeseed oil in the neutralization section

批次	α -生育酚/%		变幅 (百分点)	$(\beta + \gamma)$ -生育酚/%		变幅 (百分点)	δ -生育酚/%		变幅 (百分点)
	原油	中和		原油	中和		原油	中和	
1	25.4	23.6	-1.8	70.4	73.5	3.1	4.2	2.9	-1.3
2	26.7	24.5	-2.2	70.7	72.0	1.3	2.6	3.5	0.9
3	25.7	22.8	-2.9	71.7	74.3	2.6	2.6	2.9	0.3
4	26.0	23.8	-2.2	71.5	73.3	1.8	2.6	2.8	0.2
5	29.8	27.2	-2.6	66.8	69.0	2.2	3.4	3.8	0.4
6	30.1	28.1	-2.0	67.0	69.2	2.2	2.9	2.7	-0.2
7	29.9	28.2	-1.7	68.3	69.9	1.6	1.8	2.0	0.2
8	29.9	28.8	-1.1	68.3	69.3	1.0	1.8	1.9	0.1
9	30.4	29.0	-1.4	67.8	69.1	1.3	1.8	1.9	0.1

由表5可知,对比菜籽原油,碱炼脱酸后中和油中的各生育酚组分占比发生了变化,其中 α -生育酚占比下降了1.1~2.9百分点, $(\beta + \gamma)$ -生育酚占比增加了1.0~3.1百分点,而 δ -生育酚占比变化较小,变幅不超过1.3%。总体来看,碱炼脱酸过程中,菜籽油中4种生育酚组分占比变幅大小顺序 α -生育酚 $>$ $(\beta + \gamma)$ -生育酚 $>$ δ -生育酚。这说明在中和工段4种生育酚组分的损失并非以同样的速率发生变化。

中和工段是总生育酚损失的重要阶段,一方面是由于皂脚裹挟油中生育酚,另一方面碱处理

也会使生育酚发生损耗,生育酚酚羟基由于强碱作用脱去羟基上H,转变成生育酚游离基,其再与空气中的氧气反应生成生育醌^[12]。9个批次中和工段超量碱量基本相同,批次1~批次6菜籽原油含磷量173~287 mg/kg(见表4),对应中和油 α -生育酚占比下降了1.8~2.9百分点,而批次7~批次9菜籽原油含磷量25~50 mg/kg(见表4),其中和油中 α -生育酚占比仅下降了1.1~1.7百分点,可能是因为含磷量越低,在酸化工段,磷酸与非水化磷脂形成的胶质少,导致 α -生育酚被胶质吸附的少,占比变幅低。

表6 脱臭工段菜籽油中各生育酚组分占比变化

Table 6 Changes in the proportion of various tocopherol components in rapeseed oil in the deodorization section

批次	α -生育酚/%		变幅 (百分点)	$(\beta + \gamma)$ -生育酚/%		变幅 (百分点)	δ -生育酚/%		变幅 (百分点)
	脱色	脱臭		脱色	脱臭		脱色	脱臭	
1	23.2	27.5	4.3	73.9	69.8	-4.1	2.9	2.6	-0.3
2	24.5	27.3	2.8	72.7	69.9	-2.8	2.8	2.8	0.0
3	23.2	25.8	2.6	74.0	71.6	-2.4	2.8	2.6	-0.2
4	23.7	26.2	2.5	73.5	71.3	-2.2	2.8	2.5	-0.3
5	25.6	30.4	4.8	70.5	67.2	-3.3	3.8	2.4	-1.4
6	27.6	31.3	3.7	69.7	66.1	-3.6	2.6	2.7	0.1
7	28.6	30.9	2.3	69.5	67.4	-2.1	1.9	1.7	-0.2
8	28.7	31.5	2.8	69.4	67.0	-2.4	1.9	1.5	-0.4
9	29.1	31.5	2.4	69.0	66.9	-2.1	1.9	1.6	-0.3

脱臭工段是菜籽油中生育酚损失关键环节。由表6可知,对比脱色油,脱臭油中的各生育酚组分占比变化比较明显,其中 α -生育酚占比增加2.3~4.8百分点, $(\beta + \gamma)$ -生育酚占比减少2.1~4.1百分点,而 δ -生育酚占比变化较小。在脱臭过程中,菜籽油中4种生育酚组分占比变幅大小顺序为 α -生育酚 $>$ $(\beta + \gamma)$ -生育酚 $>$ δ -生育酚。 α -生育酚占比升高, $(\beta + \gamma)$ -生育酚占比降低,这与中和工段相反,生育酚同样是发生了损失,但是4种组分

的损失并非以同样的速率发生变化,这估计与4种生育酚组分各自挥发性及耐高温性能有关。

2.4 脱臭馏出物中总生育酚含量

脱臭馏出物是在脱臭过程中从植物油水蒸气蒸馏时收集到的物质,这种物质有类似于酸渣的外观及稠度^[13]。脱臭馏出物是含生育酚、植物甾醇、甾醇酯、混合脂肪酸甘油酯和其他杂质的复杂脂肪酸混合物^[14]。研究了中和油的酸值及总生育酚含量对脱臭馏出物酸值与总生育酚含量的影响,结果见表7。

表7 中和油的酸值及总生育酚含量对脱臭馏出物酸值与总生育酚含量的影响

Table 7 Influence of acid value and total tocopherol content of neutralized oil on the acid value and total tocopherol content of deodorized distillate

批次	中和油		脱臭馏出物	
	酸值(KOH)/ (mg/g)	总生育酚/ (mg/kg)	酸值(KOH)/ (mg/g)	总生育酚/ %
1	0.13	630	109.93	4.78
2	0.10	632	108.97	5.09
3	0.09	603	106.74	4.41
4	0.09	622	105.73	4.88
5	0.10	699	126.55	3.85
6	0.09	704	121.01	4.14
7	1.40	623	156.26	2.58
8	1.74	624	153.84	2.71
9	1.60	645	150.35	3.02

由表7可知:批次1~批次6中和油酸值(KOH)为0.09~0.13 mg/g,其脱臭馏出物酸值(KOH)为105.73~126.55 mg/g;批次7~批次9中和油酸值(KOH)为1.40~1.74 mg/g,其脱臭馏出物酸值(KOH)为150.35~156.26 mg/g。游离脂肪酸比甘油酯更易挥发,在减压和高温下,油中游离脂肪酸更易被水蒸气蒸馏去除^[15],脱臭后得到一级

菜籽油,酸值(KOH)为0.030~0.044 mg/g。中和油的酸值与脱臭馏出物的酸值、总生育酚含量存在相关性。当中和油的酸值(KOH)低于0.13 mg/g时,脱臭馏出物的酸值(KOH)在120 mg/kg左右,总生育酚含量总体在4%~5%;当中和油的酸值(KOH)高于1.40 mg/g时,脱臭馏出物的酸值(KOH)在150 mg/kg左右,总生育酚含量在2%~3%,这与雷炳福等^[16]为了提高脱臭馏出物中生育酚的含量,使中和油酸值(KOH)在0.2 mg/g以下,再进行脱色和脱臭,所得脱臭馏出物中生育酚含量可达10%左右的报道基本一致。因此,可以通过降低中和油的酸值来降低脱臭馏出物的酸值,同时提高其总生育酚的含量。但中和油酸值越低,其产生的皂脚越多,转移至皂脚中的生育酚越多,因此控制脱酸程度,可减少生育酚转移至皂脚中的损耗,提高菜籽油中的生育酚含量。

2.5 精炼过程中菜籽油的植物甾醇含量变化

油脂中不皂化物的主要成分是生育酚与植物甾醇,不同种类油脂中植物甾醇的含量有所不同。分析发现,菜籽油中植物甾醇含量相对较高,其中谷甾醇占总甾醇含量的50%以上,菜油甾醇占40%以上,菜籽甾醇占2%左右。精炼过程中菜籽油的植物甾醇含量变化见表8。

表8 精炼过程中菜籽油的植物甾醇含量变化

Table 8 Changes in phytosterol content of rapeseed oil during refining process

批次	植物甾醇含量/(mg/kg)				植物甾醇损失率/%			
	原油	中和油	脱色油	脱臭油	中和	脱色	脱臭	原油→脱臭油
1	8 088	7 609	7 247	7 126	5.92	4.76	1.66	11.89
2	9 385	8 711	8 534	8 292	7.18	2.03	2.83	11.64
3	8 171	8 026	8 020	7 789	1.77	0.07	2.88	4.68
4	8 284	8 144	8 067	8 013	1.69	0.95	0.67	3.27
5	7 598	7 324	7 327	7 199	3.61	-0.03	1.75	5.26
6	7 592	7 363	7 303	7 018	3.02	0.81	3.91	7.56
7	7 863	7 634	7 639	7 314	2.91	-0.07	4.26	6.98
8	7 875	7 846	7 572	7 198	0.37	3.50	4.93	8.60
9	7 764	7 381	7 301	6 942	4.94	1.08	4.92	10.59

由表8可知,精炼过程中,各工序菜籽油中植物甾醇均出现不同程度的损失,其中中和工段和脱臭工段植物甾醇损失率较高,分别为0.37%~7.18%和0.67%~4.93%,精炼全过程植物甾醇总损失率为3.27%~11.89%。

批次7~批次9的菜籽原油含磷量比较低(见表4),产生的皂脚量较少,其裹挟的不皂化物较少,不皂化物损失率应该较低,但是批次9菜籽原油中和工段植物甾醇损失率高达4.94%,不排除是生产

实验环节样品、实验误差导致的。另外,脱色工段植物甾醇含量变化的规律性不强,不排除与白土种类等有关,需要进一步分析确认。综合来看,当脱臭工段脱臭温度为246℃,前汽提、后汽提蒸汽压力分别为6.66 kPa时(批次7~批次9),菜籽油中植物甾醇损失率为4.26%~4.93%,而脱臭温度为243℃,前汽提、后汽提蒸汽压力分别为5、20 kPa时(批次1~批次6),菜籽油中植物甾醇损失率为0.67%~3.91%,损失率明显降低,这说明脱臭温度、压力也

是影响植物甾醇等活性物质损失的关键因素^[13]。

3 结论

压榨菜籽原油中生育酚和植物甾醇含量分别为 662 ~ 706 mg/kg 和 7 731 ~ 8 568 mg/kg, 浸出菜籽原油中二者含量分别为 774 ~ 885 mg/kg 和 9 177 ~ 10 136 mg/kg, 两种菜籽原油中生育酚以 γ -生育酚和 α -生育酚为主。浸出菜籽原油中生育酚和植物甾醇含量明显高于压榨菜籽原油。菜籽油中的生育酚在精炼各工段均有损失, 损失大小顺序为脱臭 > 中和 > 脱色, 总损失率为 11.37% ~ 18.84%。中和工段 α -生育酚占比降低, ($\beta + \gamma$)-生育酚占比升高, 脱臭工段与之相反, 中和工段和脱臭工段 4 种生育酚组分变幅大小顺序为 α -生育酚 > ($\beta + \gamma$)-生育酚 > δ -生育酚。菜籽油中的植物甾醇在精炼过程中损失率为 3.27% ~ 11.89%。脱臭馏出物酸值及生育酚含量受中和油酸值、生育酚含量及脱臭条件等因素的影响, 通过在中和工段适当地降低中和油的酸值, 可以降低脱臭馏出物的酸值, 同时提高其生育酚的含量, 当中和油的酸值 (KOH) 低于 0.13 mg/g 时, 脱臭馏出物的酸值 (KOH) 在 120 mg/kg 左右, 生育酚含量总体在 4% ~ 5%, 但适当降低脱酸程度, 可减少菜籽油中生育酚损耗。

参考文献:

- [1] 陈明迪, 程兴茹, 徐博, 等. 全球转基因油菜专利信息分析与技术展望[J]. 中国农业科技导报, 2023, 25(11): 8-19.
- [2] 周润松, 何荣, 鞠兴荣, 等. 脱臭工艺对菜籽油品质及抗氧化性的影响[J]. 粮食科技与经济, 2017, 42(6): 63-67.
- [3] 周润松, 鞠兴荣, 王博, 等. 碱炼脱酸条件对菜籽油综合品质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 9-14.
- [4] 宋新阳, 鞠兴荣, 陈冲, 等. 精炼工艺条件对菜籽油活性物质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(12): 14-19.

(上接第 22 页)

- [23] HUANG Y, LIU C, GE Z, et al. Influence of different thermal treatment methods on the processing qualities of sesame seeds and cold-pressed oil[J/OL]. Food Chem, 2023, 404: 134683 [2024-06-09]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134683>.
- [24] TARANTO F, PASQUALONE A, MANGINI G, et al. Polyphenol oxidases in crops: Biochemical, physiological and genetic aspects[J/OL]. Int J Mol Sci, 2017, 18(2): E377 [2024-06-09]. <https://doi.org/10.3390/ijms18020377>.
- [25] SHARMA M, SAINI C S. Amino acid composition, nutritional profiling, mineral content and physicochemical

- [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, 55.
- [6] 王彦超. 充氮气调对油菜籽品质的影响研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2012.
- [7] 廖占权, 闫子绪, 徐铁泉. 油菜籽制油生产中的膨化、预榨新技术[J]. 中国油脂, 2009, 34(3): 68-70.
- [8] 张亮, 李世刚, 曹培让, 等. 制油工艺对菜籽油微量成分和氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 1-6.
- [9] BRUFAU G, CANELA M A, RAFECAS M. Phytosterols: Physiologic and metabolic aspects related to cholesterol-lowering properties[J]. Nutr Res, 2008, 28(4): 217-225.
- [10] 薛玉清, 李文强, 张妍, 等. 天然维生素 E/茶提取物复合抗氧化剂乳液制备及性能评价[J]. 饮料工业, 2023, 26(6): 13-20.
- [11] 徐影影, 苗永军, 赵文革, 等. 核桃油加工技术及抗氧化技术对其氧化稳定性的影响[J/OL]. 中国油脂, 2023; 230479 [2024-05-08]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230479>.
- [12] KREPS F, BURČOVÁ Z, SCHMIDT Š. Degradation of fatty acids and tocopherols to form tocopheryl quinone as risk factor during microwave heating, pan-frying and deep-fat frying[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2017, 119(5): 1600309 [2024-05-08]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600309>.
- [13] 李奇. 大豆油脱臭馏出物中生育酚、甾醇和脂肪酸的提取工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [14] 李永进. 真空精馏从大豆油脱臭馏出物中提取生育酚的工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [15] 崔子雨. 萃取脱除大豆油中游离脂肪酸的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- [16] 雷炳福, 孙登文. 以生育酚为目标的油脂脱臭馏出物的生产[J]. 中国油脂, 2002, 27(4): 47-49.

- properties of protein isolate from flaxseeds (*Linum usitatissimum*) [J]. J Food Meas Charact, 2022, 16(1): 829-839.
- [26] ABBAS ALI M, ANOWARUL ISLAM M, OTHMAN N H, et al. Effect of heating on oxidation stability and fatty acid composition of microwave roasted groundnut seed oil [J]. J Food Sci Technol, 2017, 54(13): 4335-4343.
- [27] JIANG Y, WANG S, HE F, et al. Inactivation of lipoxygenase in soybean by radio frequency treatment[J]. Int J Food Sci Technol, 2018, 53(12): 2738-2747.
- [28] QUEIROZ C, MENDES LOPES M L, FIALHO E, et al. Polyphenol oxidase: Characteristics and mechanisms of browning control [J]. Food Rev Int, 2008, 24: 361-375.