

储备菜籽油的质量控制

陈友军¹,左青²,单树森³,左晖⁴,王平华⁵

(1. 中央储备粮锦油脂直属库有限公司,辽宁 盘锦 124221; 2. 江苏丰尚油脂技术工程有限公司,江苏 扬州 225127; 3. 中储粮油脂(天津)有限公司,天津 300461; 4. 广州星坤机械有限公司,广州 510890; 5. 中储粮(武汉)储备有限公司,湖北 天门 431748)

储备菜籽油的质量控制是我国食用油安全管理的一部分,对此国家有关部门经常检查,主管部门需在线监管其数量和品质变化。储备菜籽油分菜籽原油、三级菜籽油和一级精炼菜籽油,其在油罐中储存,菜籽原油和三级菜籽油正常轮换时间一般为2年,一级精炼菜籽油则按市场需要短期储藏。

储存过程中,菜籽油在光、热、酶、金属离子、活性剂、水和氧气等条件下会发生劣变^[1-2]。菜籽油本身水分含量很低,因此水解反应程度很小;但温度、氧气和铁离子易导致菜籽油发生氧化反应^[3]。

作者简介:陈友军(1980),男,工程师,主要从事油脂企业的生产技术管理工作(E-mail)854545745@163.com。

(接上页)

压榨饼由饼输送设备收集、存放。原油由绞龙送入澄油箱内分离出清油和油渣,油渣经油渣绞龙送回熟料提升机与炒料进一步混合压榨,清油由原油泵打入精炼车间。

2 二次低温水化脱胶及过滤工艺

2.1 工艺流程

二次低温水化脱胶及过滤工艺如下。



2.2 工艺说明

压榨亚麻籽原油含胶质、蜡质及黏液物等杂质,需进行精炼处理。亚麻籽原油进水化锅,在室温下加少量硅藻土进行水化处理(车间温度控制在15~20℃),控制加水量在0.2%~0.3%(加水量过多会影响油的透明度),变频搅拌转速在60 r/min,水化时间在25~30 min。水化后的原油由一滤油泵打入一滤滤油机进行过滤,控制过滤压力在0.1~0.15

此外,菜籽油中还含有生育酚等活性成分,可以延缓酸败。在菜籽油入库时需按国家标准项目检测其质量,由于储存过程中主要是水分、酸值和过氧化值发生变化,其他指标变化很小,因此油品质量管控上采用每季度从各油罐中取样测定水分、酸值和过氧化值,以此衡量储备菜籽油在储存期间的品质变化。从长期检测数据分析,在1~2年后轮换出库时储备菜籽油质量下降^[1],其中:酸值缓慢增长,过氧化值波动上升,而水分变化较小,油罐上、中、下层菜籽油的质量不一致。

本文分析了湖北天门油库菜籽原油(3 000、10 000 t罐容)、三级菜籽油(10 000 t罐容)在2021年12月—2023年4月储藏过程中水分及挥发物含

MPa、滤油温度在20~22℃,过滤后的油经油泵打入二滤油水化锅进行低温水化(温度10~15℃,时间根据胶质含量一般控制在30 min左右)后,二次水化后的油由二滤油泵打入二滤滤油机进行过滤,二滤滤油机的过滤面积按5 m²/t设计,过滤介质可选用1层滤布加1层工业滤纸或脱脂棉或工业树脂。经二滤后的油进入成品油罐,经成品油泵输送入灌装线油罐存放。

3 结语

采用本文工艺所得成品浓香型亚麻籽油的腥味特淡,微苦,香味厚柔、醇正,色泽R值不大于6,280℃加热试验合格,水分和挥发物含量合格,在低温储放,香味持久。

致谢:感谢武汉轻工大学何东平教授、中粮油脂部张毅新研究员的支持!

参考文献:

- [1] 周瑞宝. 特种植物油料加工工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [2] 赵利丽, 柏云受, 魏冰, 等. 我国亚麻籽油加工行业现状分析及发展趋势[J]. 中国油脂, 2015, 40(增刊): 37-40.

量、酸值、过氧化值的变化,对油温进行了监测,并分析了影响储存损耗的因素;考察了不同储藏条件对一级精炼菜籽油品质的影响和充氮封的作用,并提出控制储备菜籽油质量的建议,以期为储备菜籽油的质量控制提供参考。

1 菜籽原油和三级菜籽油的质量控制

1.1 储存条件

1.1.1 油库及其气候环境

湖北天门油库地处中纬度地区,属于亚热带季风气候,雨量充足,年降水量1 300 mm左右,日照充足,无霜期211~272 d,年日照总时数1 810~2 100 h,夏热冬冷,最高气温37~38℃,最低气温-2.6℃,气温基本在0℃以上。

1.1.2 油罐及罐区设施

立式储罐(3 000 t和10 000 t),材质为碳钢Q235B,内壁喷砂除锈,用植物油作内防腐处理,外壁涂环氧树脂油漆,无保温层,在自然露天条件下存放,不作充氮处理。

罐区配置进出油泵、罐区油管(聚氨酯保温)、压缩空气系统、充氮系统、泡沫灭火系统和雨淋降温系统、护油堤、隔油池,配置在线测温装置、雷达液位等在线检测的自动控制系统。

1.2 油品扦样及质量检测

每3个月扦样检测储备菜籽油的水分及挥发物含量、酸值和过氧化值,按照GB/T 5524—2008《动植物油脂 扦样》和《中央储备粮油质量抽查扦样检验管理办法》,按从上到下的顺序,在罐内油深1/10、1/2、

9/10处按1:3:1的比例分别扦样,取上、中、下层油(总质量为5 kg),充分混合后装入样品瓶待测。

1.3 自动控制系统

油库自动控制系统包括测温控制系统、液位控制系统和计量显示系统,以及有待增加的跟踪监测数据系统。

测温控制系统:3 000 t油罐测温电缆6根,10 000 t油罐测温电缆12根,在线实时显示油罐内各点温度和罐内平均油温,可手动设定高、低油温报警,可查询平均油温曲线图。液位控制系统:采用雷达液位计,可显示油罐内油脂的实时液位,可手动设定高、低液位报警,可查询液位曲线图。计量显示系统:根据油温变化,系统依据导入的原始标准密度和密度随温度变化计算表,自动计算罐内油脂量并实时显示;跟踪监测数据系统:根据原国家粮食储备局科技司的要求,大型油库都要安装完整的自动化监控系统,从控制中心能够监测到每个油库、油罐的实际储存量、在线温度和每个油库品控部的油品检测报告。目前油库的在线自动化系统还限于监测储备油罐容量和环境温度;储备油脂的质量理化指标需要经过专业培训的化验人员定期扦样和检测,使用的检测仪器和检测方法执行国家或植物油行业标准或规范,以保证扦样和检测数据可靠性,并输入控制电脑系统保存。

1.4 菜籽原油和三级菜籽油品质变化

菜籽原油和三级菜籽油储藏过程中水分及挥发物含量、酸值和过氧化值的变化分别见表1、表2和表3。

表1 菜籽原油和三级菜籽油储藏过程中水分及挥发物含量的变化

Table 1 Changes in moisture and volatile matter content of crude rapeseed oil and third grade rapeseed oil during storage

罐号	菜籽油	设计罐容/t	储存量/t	水分及挥发物含量/%				
				2021-12	2022-04	2022-07	2022-10	2023-04
A	三级菜籽油	10 000	8 873	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04
B	三级菜籽油	10 000	6 784	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04
C	菜籽原油	10 000	6 481	0.09	0.08	0.08	0.07	0.06
D	菜籽原油	10 000	5 949	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06
E	菜籽原油	10 000	7 700	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05
F	菜籽原油	3 000	2 942	0.10	0.09	0.09	0.08	0.07

表2 菜籽原油和三级菜籽油储藏过程中酸值的变化

Table 2 Changes in acid value of crude rapeseed oil and third grade rapeseed oil during storage

罐号	菜籽油	设计罐容/t	储存量/t	酸值(KOH)/(mg/g)				
				2021-12	2022-04	2022-07	2022-10	2023-04
A	三级菜籽油	10 000	8 873	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6
B	三级菜籽油	10 000	6 784	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5
C	菜籽原油	10 000	6 481	1.7	1.7	1.7	1.8	1.8
D	菜籽原油	10 000	5 949	1.5	1.5	1.6	1.7	1.7
E	菜籽原油	10 000	7 700	1.5	1.5	1.5	1.6	1.6
F	菜籽原油	3 000	2 942	1.9	1.9	1.9	2.0	2.0

表3 菜籽原油和三级菜籽油储藏过程中过氧化值的变化

Table 3 Changes in peroxide value of crude rapeseed oil and third grade rapeseed oil during storage

罐号	菜籽油	设计罐容/t	储存量/t	过氧化值/(mmol/kg)				
				2021-12	2022-04	2022-07	2022-10	2023-04
A	三级菜籽油	10 000	8 873	0.058	0.063	0.065	0.068	0.069
B	三级菜籽油	10 000	6 784	0.056	0.058	0.059	0.062	0.063
C	菜籽原油	10 000	6 481	0.028	0.030	0.031	0.038	0.041
D	菜籽原油	10 000	5 949	0.048	0.051	0.052	0.055	0.056
E	菜籽原油	10 000	7 700	0.030	0.033	0.038	0.041	0.046
F	菜籽原油	3 000	2 942	0.073	0.083	0.084	0.086	0.091

由表1可知,2021年12月—2023年4月,10 000 t油罐储备的三级菜籽油水分及挥发物含量从0.05%~0.06%降至0.04%,菜籽原油从0.06%~0.09%降至0.05%~0.06%,而3 000 t油罐储备的菜籽原油水分及挥发物含量从0.10%降至0.07%。10 000 t油罐和3 000 t油罐储备菜籽原油水分及挥发物含量降幅为0.01~0.03百分点,10 000 t油罐储备三级菜籽油水分及挥发物含量降幅为0.01~0.02百分点。在实际储备菜籽油管理中发现,5—9月由于气温高、湿度大,菜籽油中水分含量相对较高。

由表2可知,10 000 t油罐储备三级菜籽油酸值(KOH)从1.4~1.5 mg/g升到1.5~1.6 mg/g,增幅均为0.1 mg/g,菜籽原油的酸值(KOH)从1.5~1.7 mg/g增加到1.6~1.8 mg/g,增幅在0.1~0.2 mg/g,而3 000 t油罐储备菜籽原油酸值(KOH)从1.9 mg/g增加到2.0 mg/g,增幅为0.1 mg/g。以上结果说明,10 000 t油罐和3 000 t油罐储备菜籽油的酸值上升幅度与油罐容量无关,与入库油质量有关。储备菜籽油酸值在不进出油情况下相对稳定,呈很小的升高趋势。

由表3可知,10 000 t油罐储备三级菜籽油过氧化值从0.056~0.058 mmol/kg增加到0.063~0.069 mmol/kg,菜籽原油从0.028~0.048 mmol/kg增加到0.041~0.056 mmol/kg,而3 000 t油罐储备菜籽原油过氧化值从0.073 mmol/kg增加到0.091 mmol/kg。以上结果说明,10 000 t油罐和3 000 t油罐储备菜籽油的过氧化值上升幅度与入库油的质量关联度大。2021年12月—2023年4月储藏过程中,菜籽油的过氧化值呈上升趋势,但长期来看,过氧化值呈波动状态,这是因为:在油罐中进新油时混入一定氧气,油脂氧化初级阶段不饱和脂肪酸与氧气反应生成氢过氧化物,导致过氧化值升高;随着氧化的进行,氢过氧化物分解产生醛、酮、酸等小分子物质,导致过氧化值降低,同时产生刺激性气味和苦涩滋味。

另外,试验中发现油罐内上、中、下层菜籽油的

酸值差异小,而中层菜籽油的过氧化值相对稳定,上层和下层菜籽油的过氧化值略高于中层的。

1.5 油温变化

采取定点、定罐、定层、定期跟踪观察气温、罐温、油温的变化,夏季气温最高37~38℃,冬季气温最低-2.6℃,罐温、油温随着气温变化而变化。在夏季气温高时,上层油温最高,上层油温受环境影响最大,依次向中、下层传递,上层和下层最高油温差在1~4.5℃。在冬季气温低时,中层油温最高。油温上升滞后3~4℃,夏季(7月)10 000 t油罐油温可达34.3℃,冬季(12月)最低油温在8.2℃,储备菜籽油常年保持液态。夏季3 000 t油罐油温比10 000 t油罐油温高2~4℃,冬季低1~3℃。每年油温超过25℃的月份主要在6—9月,在4—5月非常少。

1.6 储藏损耗

储备菜籽油年损耗为0.002%~0.005%,分析因素如下^[4]:进油时,罐内油面上升,壳体空间体积缩小,入罐时油层产生涡旋、撞击产生油气;出油时,罐内油面逐步下降,空间增大,油流产生涡旋,相互摩擦和撞击产生油气;受环境影响,罐顶呼吸孔对罐内油液、气体产生烟囱效应,表层产生油气;出油时,出油管喷头和油罐车有油气产生;菜籽原油含胶量、含杂量大,沉淀物多,油脚量大,损耗高,而精炼菜籽油品质好,含杂量低,油脚量小,损耗低。

2 一级精炼菜籽油的质量控制

2.1 一级精炼菜籽油品质变化

按照国家规范,一级精炼食用级油罐内喷砂除锈后涂刷二遍食品漆。在中储粮油脂(天津)有限公司进行6个月的一级精炼菜籽油储藏试验,不同储藏条件下一级精炼菜籽油的理化指标及生育酚、甾醇含量见表4。

在常温下储藏3个月,一级精炼菜籽油水分及挥发物含量、酸值和色泽几乎没有变化^[5]。从表4可以看出,在露天和室内2种储藏条件下储藏6个月,一级精炼菜籽油酸值、过氧化值均增加。一级

精炼菜籽油水分含量很低,酸值上升主要是油脂的自动氧化,其在光照下酸值上升快,因此露天储藏6个月的酸值(KOH, 0.37 mg/g)高于室内储藏的(0.20 mg/g)。不饱和脂肪酸的氧化反应是链式反应,不停引发油脂氧化产生过氧化物,在光照下过氧化值上升快,因此露天储藏6个月一级精炼菜籽油的过氧化值(13.62 mmol/kg)远高于室内储藏的(6.05 mmol/kg)。露天储藏过程中,一级精炼菜籽油色泽明显变浅,而室内储藏色泽则无明显变化,原因可能是光敏性色素在避光下较稳定,而在光照下分解。试验过程中发现,一级精炼菜籽油在温度不高于40℃时入罐并露天储藏24 h后红值增加0.1,在储藏7~10 d后红值增加0.1,继续延长储藏时间至6个月时红值降到0.16,而此时在室内储藏的菜籽油红值上升到0.22。

从表4可以看出,2种条件下储藏6个月后一级精炼菜籽油的生育酚含量均下降,甾醇含量均无明显变化。露天储藏一级精炼菜籽油由于在光照下氧化速度快,生育酚损失快,储藏6个月时菜籽油生育酚的含量从50.02 mg/100 g降到17.82 mg/100 g,而此时在室内储藏的菜籽油的生育酚含量降到38.85 mg/100 g。

表4 不同储藏条件下一级精炼菜籽油的理化指标及生育酚、甾醇含量

Table 4 Physicochemical index and contents of tocopherols and sterols of first grade rapeseed oil under different storage conditions

项目	入库菜籽油	储藏6个月	
		露天油罐	室内油罐
酸值(KOH)/(mg/g)	0.09	0.37	0.20
过氧化值/(mmol/kg)	1.48	13.62	6.05
色泽(133.4 mm 槽)	R0.20	R0.16	R0.22
生育酚/(mg/100 g)	50.02	17.82	38.85
甾醇/(mg/100 g)	407.64	404.82	404.30

2.2 影响一级精炼菜籽油质量的主要因素

一级精炼菜籽油质量的影响因素主要有游离脂肪酸含量、金属离子、含氧量、叶绿素含量和生育酚含量。微量金属离子可催化氧化反应,缩短氧化诱导期,加快氧化反应速度。研究发现,当油脂中 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 含量分别为0.8、0.05 mg/kg时,油脂的保质期减半^[5]。菜籽油富含叶绿素^[6],叶绿素是一种光敏性色素,可加速油脂氧化,其可在脱色工序中脱除。如果入库的一级菜籽油含氧量高则会加快油脂的自动氧化,菜籽油的氧化速率与油脂内的溶氧量及氧分压,油罐内空间气体含氧量、空气比例和

空气中氧分压有关,低氧分压可使游离氧减少,进而减缓油脂氧化,而采取充氮封可降低氧分压。研究发现,一级精炼菜籽油充氮封储藏3个月的质量指标在国标范围内,实际上厂家依据市场需求量和灌装线要求生产一级精炼菜籽油作为商业用油时,其库存时间不会超过30 d。

3 关于控制储备菜籽油质量的建议

根据国家储备油脂质量监测的要求,对入库菜籽油检测含磷量、水分及挥发物含量、杂质、酸值、过氧化值、折光指数、密度、碘值,并进行加热试验。为保证储备菜籽油质量安全提出以下建议。

(1)减少油罐进新油时夹带的氧气。做好每个油罐的装油计划,根据设计罐容尽可能满装,减少罐内空气体积,同时减少菜籽油在储藏过程中的倒罐、入罐、出罐周转次数,尽量保持其静止状态,以减少空气混入油中。

(2)油库配置在线充氮装置。正常情况下储备菜籽油进出油罐时不使用充氮装置。在储备一级精炼菜籽油时,开启在线充氮装置,氮气逸出时带出油脂中部分氧气,并进行氮封,在油罐上层空间氮封压力高于大气压。菜籽原油和三级菜籽油只有在储藏周期较长、环境极差或对油品要求较高的情况下才进行充氮处理。

(3)10 000 t油罐储备菜籽油的理化指标稳定性优于3 000 t油罐储备菜籽油的,大油罐储油质量稳定性优于小油罐。因此,优先考虑建设10 000、5 000、3 000 t容量的油罐。

致谢:感谢原中储粮油脂有限公司邓浩田先生、中国粮油学会油脂分会会长何东平教授、益海嘉里食品工业(天津)有限公司李小雨总经理的支持!

参考文献:

- [1] 王伟,张艳,潘凤丽.四级菜籽油品在不同储藏温度下品质变化的研究[J].粮食储藏,2018,47(5):44-47.
- [2] 薛文秀.常规密闭储存条件下罐存四级菜籽油品质变化规律初探[J].粮食储藏,2012,41(3):40-42.
- [3] 周天智,王东,吴秋蓉,等.菜籽油实罐储存品质变化规律的研究[J].粮食储藏,2017,46(2):40-47.
- [4] 左青,申晓刚,陈元平.大豆油在储存过程中的变化[J].中国油脂,2012,37(6):37-39.
- [5] SU K, JIAN F J, JAYAS D S, et al. Quality changes in high and low oil content canola during storage: Part I: Safe storage time under constant temperatures[J]. Stored Prod Res,2014,59:320-327.
- [6] 何东平.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2021.