

不同脱胶方法对浓香菜籽油品质的影响

屈之昊¹, 张妍¹, 张旭萍¹, 景冰玉¹, 黄丹², 于修焯¹

(1. 粮油功能化加工陕西省高校工程研究中心, 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100;

2. 渭南石羊长安花粮油有限公司, 陕西渭南 714026)

摘要:旨在为实际生产中选择合适的浓香菜籽油脱胶方法提供参考,以浓香菜籽原油为原料,分别采用水化法、饱和食盐水法和柠檬酸法进行脱胶,测定脱胶油磷脂残留量及脱胶前后浓香菜籽油酸值、过氧化值、水分含量、脂肪酸组成及挥发性物质含量,研究不同脱胶方法对浓香菜籽油品质的影响。结果表明:3种脱胶方法脱胶油磷脂残留量从大到小依次为水化法>柠檬酸法>饱和食盐水法;与脱胶前比较,脱胶浓香菜籽油的酸值显著下降,过氧化值、水分含量及油酸、亚油酸含量升高,但3种脱胶方法之间总体无显著差异;3种脱胶方法处理的浓香菜籽油挥发性物质及特征风味物质含量均降低,降低幅度大小顺序均为水化法>饱和食盐水法>柠檬酸法。实际生产中可以结合工艺和产品需求等相关因素选择不同脱胶方法。

关键词:浓香菜籽油;脱胶;挥发性物质;品质

中图分类号:TS224.6;TS225.14 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)05-0001-05

Effect of different degumming methods on the quality of fragrant rapeseed oil

QU Zhihao¹, ZHANG Yan¹, ZHANG Xuping¹, JING Bingyu¹,
HUANG Dan², YU Xiuzhu¹

(1. Engineering Research Center of Grain and Oil Functionalized Processing of Universities of Shaanxi Province, College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi, China;

2. Weinan Shiyang Chang'anhua Grain and Oil Co., Ltd., Weinan 714026, Shaanxi, China)

Abstract: Aiming to provide a reference for the selection of suitable degumming method for fragrant rapeseed oil in practical production, the degumming test was carried out by hydration method, saturated salt water method and citric acid method respectively using crude fragrant rapeseed oil as raw material, and the residual amount of phospholipids in degummed oil and the acid value, peroxide value, moisture content, fatty acid composition and volatile compounds content of fragrant rapeseed oil before and after degumming were determined to study the effects of different degumming methods on the quality of fragrant rapeseed oil. The results showed that the residual amount of phospholipids by the three degumming methods were in descending order of hydration method > citric acid method > saturated salt water method. The acid value of fragrant rapeseed oil decreased significantly, while the peroxide value, moisture content and oleic and linoleic acid contents increased compared with those before degumming, but there was no significant difference among the three degumming methods in general; the volatile compounds and characteristic flavor compounds of the three degumming methods decreased, and the

magnitude of decrease was in the order of hydration method > saturated salt water method > citric acid method. In actual production, different degumming methods can be selected by taking into account relevant factors such as process and product requirements.

Key words: fragrant rapeseed oil; degumming; volatile compound; quality

收稿日期:2022-03-01;修回日期:2023-01-15

基金项目:陕西省农业协同创新与推广联盟重大科技项目(LMZD202005);陕西省重点产业创新链(群)——农业领域(2020ZDLNY04-05)

作者简介:屈之昊(1997),男,在读硕士,研究方向为功能性油脂及安全检测(E-mail)15829268287@163.com。

通信作者:于修焯,教授,博士(E-mail)xiuzhuy@nwf.edu.cn。

浓香菜籽油是油菜籽经过炒制、压榨等工艺得到的具有浓郁香味的菜籽油,因其独特的风味备受消费者青睐^[1-2]。经炒制、压榨得到的浓香菜籽原油含有一定的磷脂等胶溶性杂质^[3-5],这些杂质会影响浓香菜籽油的风味成分和品质,因此需要对其进行脱胶处理。目前,已报道的浓香菜籽油的脱胶方法有水化法、柠檬酸法和饱和食盐水法^[6-8]。目前的研究主要围绕着脱胶工艺条件展开,关于不同脱胶方法对浓香菜籽油品质的影响报道较少。

本研究以泔油 737 和秦油 1721 油菜籽制备的浓香菜籽原油为原料,分别采用水化法、柠檬酸法和饱和食盐水法进行脱胶,检测不同脱胶方法下浓香菜籽油的磷脂残留量、理化指标、脂肪酸组成及挥发性物质含量,研究不同脱胶方法对浓香菜籽油品质的影响,以期对浓香菜籽油脱胶方法的选择提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

秦油 1721 和泔油 737 浓香菜籽原油,实验室 150 °C 条件下炒制油菜籽 30 min 后机械压榨获得。2-辛醇、三氯丙烷、甲醇,均为色谱纯,上海 EHSY 西域有限公司;石油醚(沸程 30~60 °C)、三氯乙酸(TCA)、硫代硫酸钠、氢氧化钠、柠檬酸、氯化钠,国药集团化学试剂有限公司。

19091N-133 气相色谱仪(配火焰离子化检测器),美国 Agilent 公司;GC-MS-QP-2010 气质联用仪,日本岛津公司;自动 SPME 进样器萃取头(50/30 μm DVB/CAR/PDMS),美国 Supelco 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 浓香菜籽油脱胶

分别采用柠檬酸法、饱和食盐水法、水化法对浓香菜籽原油进行脱胶处理。将浓香菜籽原油与脱胶剂(质量分数为 0.5% 的柠檬酸、质量分数为 27.23% 的饱和食盐水、蒸馏水)按质量比 10:1 混合后置于(70 \pm 1)°C 水浴中搅拌 15 min,再以 1 021 \times g 离心 15 min,得脱胶油,置于 4 °C 避光处储存。

1.2.2 磷脂残留量及理化指标分析

磷脂残留量的测定参照 GB/T 5537—2008;过氧化值的测定参照 GB 5009.227—2016;酸值的测定参照 GB 5009.229—2016;水分含量的测定参照 GB/T 20264—2006。

1.2.3 脂肪酸组成的测定

样品甲酯化:称取 60.0 mg 油样至具塞试管中(精确至 0.1 mg),加入 4 mL 异辛烷溶解,微热使试样溶解后加入 200 μL 氢氧化钾甲醇溶液,盖上玻璃

塞猛烈振摇 30 s 后静置至澄清。加入约 1 g 硫酸氢钠,猛烈振摇,中和氢氧化钾。待盐沉淀后,将上层溶液移至上样瓶中,待气相色谱测定。

气相色谱条件:HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);进样器温度 270 °C;检测器温度 280 °C;升温程序为初始温度 60 °C 保持 5 min,以 11.5 °C/min 升至 170 °C,保持 25 min,再以 5 °C/min 升至 200 °C,保持 5 min,最后以 2 °C/min 升温至 215 °C,保持 20 min;载气为高纯氢气;分流比 100:1;进样量 1.0 μL 。

采用保留时间定性、峰面积归一化法定量。仅对 6 种脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸及芥酸)进行测定分析。

1.2.4 挥发性成分分析

利用顶空-固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱联用法(GC-MS)检测浓香菜籽油中挥发性物质含量。

HS-SPME 分析:先将萃取头插入 260 °C GC 进样口老化 1 h;称取 1.0 g 油样置于 20 mL 顶空瓶中,在 50 °C 孵化器中恒温预热 20 min 后插入老化的萃取头吸附 30 min 后,插入 GC 进样口,250 °C 下解吸 3 min 后进行 GC-MS 分析。

GC-MS 条件:DB-17 毛细管色谱柱(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm);升温程序为 40 °C 保持 3 min,以 4 °C/min 升温至 120 °C,再以 6 °C/min 升温至 240 °C,保持 9 min;汽化室温度 240 °C;载气(He)流速 1.0 mL/min,压力 49.5 kPa;电子能量 70 eV;传输线温度 220 °C;离子源温度 250 °C;质量扫描范围(m/z)35~500。

利用 NIST14s 标准库检索各组质谱数据,相似度不小于 85% 则确认为该物质。采用内标(0.45 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 2-辛醇甲醇溶液)法计算各组分的绝对含量。

1.2.5 数据分析

使用 IBM SPSS 26 对所测定的数据进行显著性分析。

2 结果与分析

2.1 不同脱胶方法对浓香菜籽油磷脂残留量的影响

磷脂的热稳定性差,温度高于 150 °C 后会逐渐分解,影响油脂的口感、色泽、热稳定性和货架期^[9]。2 种浓香菜籽原油磷脂含量分别为 8.03 mg/g(泔油 737)与 7.62 mg/g(秦油 1721),经 3 种脱胶方法处理的浓香菜籽油磷脂残留量见图 1。

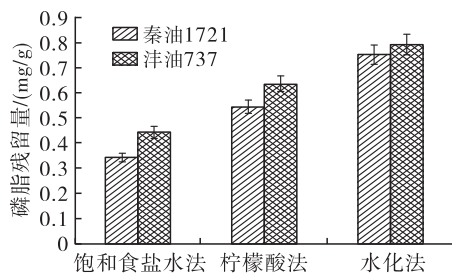


图1 不同脱胶方法下2种浓香菜籽油磷脂残留量

由图1可知,3种脱胶方法的浓香菜籽油磷脂残留量大小顺序为水化法>柠檬酸法>饱和食盐水法。水化法脱胶过程中,水化磷脂吸水膨胀、凝聚,同时吸附其他杂质,形成胶团沉降,最终被分离去除。饱和食盐水法脱胶过程中大量电解质被带入原油,从而使水化磷脂吸附凝聚的密度更大,形成较大胶团,其磷脂残留量低于水化法脱胶^[5]。柠檬酸法脱胶可以同时在水化磷脂和非水化磷脂从油中脱除,另外还能使油中铜、铁等金属离子生成络合物,减少微量金属离子对油脂氧化的催化作用,有效改善浓香菜籽油的色泽及氧化稳定性^[10]。

2.2 不同脱胶方法对浓香菜籽油理化指标的影响

酸值、过氧化值和水分含量是评价食用油品质的重要指标,直接关系到食用油的营养价值、感官质量和货架期^[11]。不同脱胶方法下2种浓香菜籽油的理化指标测定结果见表1。

由表1可知,经不同脱胶方法处理后,2种浓香菜籽油的酸值均呈现降低趋势,这是由于脱胶过程中形成的胶体粒子吸附了一定量的游离脂肪酸,并将其从油中带出。与柠檬酸法和水化法脱胶相比,

饱和食盐水法脱胶后浓香菜籽油的酸值降低幅度最大,这是由于饱和食盐水脱胶时产生的胶团更大,能够吸附较多游离脂肪酸等物质。经不同脱胶方法处理后,2种浓香菜籽油的过氧化值均上升。根据菜籽油国家标准(GB/T 1536—2021),菜籽油水分含量不超过0.2%,饱和食盐水法脱胶处理后浓香菜籽油的水分含量在0.15%~0.19%之间,符合国家标准要求,而经柠檬酸法和水化法脱胶处理的浓香菜籽油需进一步脱水处理才能达到标准要求。不同脱胶方法处理的浓香菜籽油酸值、过氧化值及水分含量总体无显著差异。

表1 不同脱胶方法下2种浓香菜籽油的理化指标

品种	脱胶方法	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (mmol/kg)	水分含量/%
秦油 1721	柠檬酸法	1.11±0.03b	2.94±0.08ab	0.20±0.02a
	饱和食盐水法	0.92±0.03d	2.96±0.09ab	0.17±0.02ab
	水化法	1.03±0.03c	3.14±0.14a	0.17±0.03ab
沔油 737	原油	1.46±0.04a	2.89±0.12b	0.12±0.03c
	柠檬酸法	1.12±0.03cd	2.70±0.07a	0.18±0.02ab
	饱和食盐水法	1.04±0.03d	2.57±0.11ab	0.17±0.01b
	水化法	1.15±0.04b	2.63±0.06ab	0.20±0.01a
原油	1.51±0.03a	2.53±0.06b	0.13±0.01c	

注:不同字母表示同一品种同一指标下具有显著差异($p < 0.05$)。下同

2.3 不同脱胶方法对浓香菜籽油脂肪酸组成的影响

不同脱胶方法下2种浓香菜籽油的主要脂肪酸组成及含量见表2。

表2 不同脱胶方法下2种浓香菜籽油的主要脂肪酸组成及含量

品种	脱胶方法	含量/%					
		棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	芥酸
秦油 1721	柠檬酸法	3.53±0.07b	1.72±0.04a	63.89±1.30a	19.31±0.42a	8.26±0.21b	0.30±0.01b
	饱和食盐水法	3.58±0.07b	1.73±0.04a	64.28±1.31a	19.22±0.42a	8.33±0.21b	0.30±0.01b
	水化法	3.75±0.08a	1.70±0.06a	63.45±1.38ab	18.71±0.36a	9.94±0.17a	0.30±0.01b
	原油	3.82±0.11a	1.73±0.08a	60.23±1.84b	17.30±0.48b	10.10±0.23a	0.55±0.02a
沔油 737	柠檬酸法	3.70±0.10a	1.65±0.05b	60.50±1.84a	20.06±0.42a	8.32±0.23b	0.32±0.01b
	饱和食盐水法	3.70±0.08a	1.69±0.06ab	60.35±1.39a	20.16±0.42a	8.19±0.17b	0.32±0.01b
	水化法	3.57±0.07a	1.73±0.04ab	58.05±1.3ab	19.58±0.36a	9.90±0.21a	0.31±0.01b
	原油	3.62±0.08a	1.76±0.04a	56.61±1.31b	18.08±0.47b	10.05±0.21a	0.52±0.01a

由表2可知,浓香菜籽油中脂肪酸含量从大到小依次是油酸>亚油酸>亚麻酸>棕榈酸>硬脂酸>芥酸。与浓香菜籽原油相比,经柠檬酸法、饱和食盐水法和水化法脱胶处理后的浓香菜籽油中,油

酸和亚油酸含量呈升高趋势,亚麻酸、芥酸含量呈下降趋势。不同脱胶方法处理的浓香菜籽油中脂肪酸组成及含量总体无显著差异。

2.4 不同脱胶方法对浓香菜籽油挥发性成分的影响 水法、柠檬酸法脱胶处理后的浓香菜籽油的挥发性成分以浓香菜籽原油为对照组,对水化法、饱和食盐 成分进行 HS-SPME/GC-MS 分析,结果见表 3。

表 3 不同脱胶方法下 2 种浓香菜籽油中挥发性物质含量

mg/kg

挥发性成分	秦油 1721				洋油 737			
	原油	水化法	饱和食盐水法	柠檬酸法	原油	水化法	饱和食盐水法	柠檬酸法
胺类	158.72 ± 14.57a	1.60 ± 0.11c	13.14 ± 1.34c	47.46 ± 2.51b	133.50 ± 3.62a	2.24 ± 0.38d	18.35 ± 1.60c	42.64 ± 2.68b
硫氰类	2.06 ± 0.17b	2.32 ± 0.14a	0.06 ± 0.01d	1.04 ± 0.06c	2.23 ± 0.14a	1.97 ± 0.12b	0.48 ± 0.03c	2.01 ± 0.18ab
腈类	7.99 ± 0.41a	1.15 ± 0.07d	1.83 ± 0.12c	6.34 ± 0.36b	5.56 ± 0.17a	2.24 ± 0.16c	2.21 ± 0.25c	3.09 ± 0.24b
烯炔类	42.22 ± 4.09a	4.81 ± 0.35c	8.37 ± 0.51c	35.01 ± 2.73b	19.22 ± 1.25a	4.43 ± 0.74c	-	10.67 ± 1.53b
醛类	15.80 ± 1.03a	2.35 ± 0.15c	3.13 ± 0.23c	13.49 ± 0.81b	13.47 ± 0.87a	8.96 ± 0.58b	2.27 ± 0.12c	13.43 ± 0.76a
酮类	18.70 ± 1.19a	-	3.18 ± 0.18c	14.92 ± 1.04b	2.53 ± 0.19a	1.31 ± 0.11c	0.53 ± 0.03d	1.82 ± 0.13b
醇类	0.20 ± 0.01a	-	0.15 ± 0.02b	0.11 ± 0.01c	1.61 ± 0.13a	1.18 ± 0.24b	0.93 ± 0.06bc	0.89 ± 0.06c
酸类	50.92 ± 4.21a	1.22 ± 0.10c	6.16 ± 0.58c	42.43 ± 2.96b	2.92 ± 0.21a	0.61 ± 0.12c	0.55 ± 0.03c	1.59 ± 0.11b
吡嗪类	26.88 ± 2.11a	4.29 ± 0.36c	6.09 ± 0.60c	17.70 ± 1.21b	2.67 ± 0.22a	2.44 ± 0.23a	0.03 ± 0.01b	2.53 ± 0.20a

由表 3 可看出,浓香菜籽油挥发性物质主要包括胺类、硫氰类、腈类、烯炔类、醛类、酮类、醇类、酸类以及吡嗪类化合物。经 3 种脱胶方法处理后,浓香菜籽油的挥发性物质含量显著降低($p < 0.05$),其中,水化法脱胶浓香菜籽油中酮类、胺类、酸类化合物含量降低较大(醇类含量低未考虑),饱和食盐水法脱胶浓香菜籽油中硫氰类、胺类、酸类化合物含量降低较大,柠檬酸法脱胶浓香菜籽油中胺类和硫氰类化合物含量降低较大。3 种脱胶方法处理的浓香菜籽油挥发性物质含量降低大小顺序为水化法 > 饱和食盐水法 > 柠檬酸法。

参照文献[12-13]可知,浓香菜籽油特征风味物质主要有硫苷降解产物如 5-甲硫基戊腈、苯代丙腈,吡嗪类化合物如 2,5-二甲基吡嗪、3-乙基-2,5-二甲基吡嗪,醛类化合物如庚醛、辛醛、壬醛、己醛,酮类化合物如 3-乙基-4-甲基吡咯-2,5-二酮。吡嗪类化合物主要由美拉德反应过程中碳水化合物降解形成,阈值低,是使浓香菜籽油具有烘焙风味的关键物质^[14]。醛、酮类化合物主要是热加工过程中 Strecker 降解氨基酸或脂肪氧化反应的产物,主要呈现烤香味、脂肪味和香辛料味^[15]。腈类化合物主要是由硫氰类化合物在热处理条件下降解生成,是浓香菜籽油中青草味、辛辣味的主要来源^[16]。由表 3 可看出,对于秦油 1721 浓香菜籽油,经水化法、饱和食盐水法和柠檬酸法脱胶后吡嗪类化合物含量分别减少 84.04%、77.34% 和 34.15%,腈类化合物含量分别减少 85.61%、77.1% 和 20.65%,醛类化合物含量分别减少 85.13%、80.19% 和 14.62%,酮类化合物含量分别减少 100%、82.99% 和 20.21%。

综上,若要尽可能在脱胶过程中保留浓香菜籽

油的主要挥发性风味物质,可以选择柠檬酸法脱胶;若要达到最低磷脂残留量,可选用饱和食盐水法脱胶;若尽可能脱除其中的脂肪味等,可选用水化法脱胶。在实际生产中可以结合工艺和产品需求等相关因素选择不同脱胶方法。

3 结论

饱和食盐水法脱胶后浓香菜籽油中磷脂残留量最低,水化法最高。经 3 种脱胶方法处理后浓香菜籽油酸值均显著降低($p < 0.05$),过氧化值和水分含量增加,但 3 种脱胶方法总体无显著差异。不同脱胶方法的浓香菜籽油脂肪酸组成及含量总体无显著差异。水化法、饱和食盐水法和柠檬酸法 3 种脱胶方法处理后,浓香菜籽油挥发性物质总量及特征风味物质含量降低幅度大小顺序均为水化法 > 饱和食盐水法 > 柠檬酸法。实际生产中可以结合工艺和产品需求等相关因素选择不同脱胶方法。另外,如何通过优化脱胶工艺、控制精炼程度来调控浓香菜籽油品质,也需进一步探索。

参考文献:

- [1] 杨湄,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.
- [2] 胡朝曦,张维,李湘,等.脱胶对浓香菜籽油苯并芘去除的影响[J].中国油脂,2018,43(8):100-103.
- [3] 尚建疆,张望梅,刘芳.菜籽油脱胶技术研究进展[J].农村经济与科技,2018,29(3):95,236.
- [4] 余东成.加工过程对油脂营养成分的影响[J].陕西粮油科技,1993,18(2):30-31.
- [5] 李兴勇,陈玉保,杨顺平,等.脱胶在植物油精炼中的研究进展[J].中外能源,2018,23(4):19-26.

(下转第 11 页)