

## 检测分析

## 玉米胚芽水分含量对其油脂品质的影响

王 勇<sup>1</sup>, 纪聪利<sup>2</sup>, 黄健花<sup>2</sup>, 刘睿杰<sup>2</sup>, 王兴国<sup>2</sup>, 金青哲<sup>2</sup>

(1. 中粮东海粮油工业(张家港)有限公司, 江苏 张家港 215634; 2. 江南大学 食品学院, 食品科学与技术国家重点实验室, 食品安全与营养协同创新中心, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**研究了玉米胚芽水分含量对其油脂品质的影响。通过调整玉米胚芽中水分含量,提取其中油脂,研究玉米胚芽水分含量变化对其油脂脂肪酸组成、理化指标、主要有益微量伴随物的影响。结果表明:玉米胚芽水分含量变化对其油脂脂肪酸组成和甾醇含量基本没有影响,但随着玉米胚芽水分含量提高,其油脂酸值、过氧化值、色泽都会升高,生育酚含量下降,并且 $\alpha$ -生育酚和 $\gamma$ -生育酚含量变化与玉米胚芽油色泽红值具有良好的相关性。

**关键词:**玉米胚芽油;水分;品质

中图分类号:TQ646;TS207

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)05-0145-04

## Effect of moisture content of corn germ on its oil quality

WANG Yong<sup>1</sup>, JI Congli<sup>2</sup>, HUANG Jianhua<sup>2</sup>, LIU Ruijie<sup>2</sup>,  
WANG Xingguo<sup>2</sup>, JIN Qingzhe<sup>2</sup>

(1. COFCO Eastocean Oils &amp; Grains Industries (Zhangjiagang) Co., Ltd., Zhangjiagang 215634, Jiangsu, China; 2. Synergetic Innovation Center of Food Safety and Nutrition, State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

**Abstract:** The effects of moisture content of corn germ on its oil quality were studied. By adjusting the moisture content of corn germ and extracting its oil, the effects of moisture content of corn germ on fatty acid composition, physicochemical properties and microcomponent of the oil extracted from corn germ were researched. The results showed that the change of moisture content of corn germ had no effect on the fatty acid composition and the sterol content of its oil. However, with the increase of the moisture content of corn germ, the acid value, peroxide value and color of its oil increased, the tocopherol content decreased, and  $\alpha$ -tocopherol and  $\gamma$ -tocopherol contents had good correlation with the color red value of corn germ oil.

**Key words:** corn germ oil; moisture; quality

玉米胚芽油是我国常见的食用植物油之一,以玉米胚芽为原料加工制得。玉米胚芽是玉米加工的副产物。目前国内的玉米胚芽制取工艺主要分为干法、湿法或半湿法<sup>[1]</sup>,相对干法与半湿法制

取玉米胚芽,湿法制取玉米胚芽提胚率高<sup>[2]</sup>、质量好。因此,目前制取玉米胚芽油的工厂主要以湿法制取的胚芽为主要原料来源。研究发现油料的水分含量不仅影响油脂得率,而且影响其品质,如大豆加工时水分含量<sup>[3]</sup>,以及用哪个水蒸气与烘烤处理完整大豆和破损大豆都会影响大豆油的生育酚含量<sup>[4]</sup>。查阅文献,尚未发现相关研究报道玉米胚芽水分含量对其油脂品质的影响。玉米胚芽油的制备过程,一般玉米经过提胚过程得到玉米胚芽,所制胚芽受加工工艺、条件、原料品质、种植地域气候、储存条件、运输方式等影响,水分含

收稿日期:2017-09-08;修回日期:2018-02-08

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFD040140)

作者简介:王 勇(1979),男,工程师,硕士,研究方向为油脂深加工(E-mail)yongwang@cofco.com。

通信作者:黄健花,教授,硕士生导师(E-mail)huangjianhua1124@126.com。

量从8%到25%不等,需要通过进一步的挤压和干燥得到含一定水分的胚芽油料。胚芽经过压榨和浸出得到玉米胚芽毛油,再进一步精炼得到精炼玉米胚芽油<sup>[5]</sup>。由于玉米提胚过程复杂烦琐,本文将直接以同一种玉米胚芽为原料,对其进行水分调节,研究水分含量对玉米胚芽油脂肪酸组成、理化指标、微量物质的影响,为指导玉米胚芽油加工提供相关的理论数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

玉米胚芽,中粮生化能源(肇东)有限公司,水分含量约14.5%。

混合生育酚标准品( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚含量分别为5.7%、1.6%、65.9%、26.8%),瑞士Roche公司;5 $\alpha$ -胆甾烷醇标准品、BSTFA+TMCS(99:1)硅烷化试剂,美国Sigma公司;正己烷、异丙醇、乙腈均为色谱纯,美国Fisher公司;其余试剂若无说明均为分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

Waters2996 高效液相色谱仪,美国Waters有限公司;GC-7280A 气相色谱仪,美国Agilent公司;Trace ISQ 气相色谱-质谱联用仪,美国Thermo Scientific公司;PFX 880 比色计(25.4 mm 槽),德国Loviband公司;MB45 卤素水分测定仪,奥豪斯国际贸易(上海)有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 玉米胚芽的水分调节

低水分含量玉米胚芽:将一定量初始水分含量为14.5%的玉米胚芽,平铺于25℃通风干燥,每隔2 h 测定其水分含量,调整至玉米胚芽目标水分含量分别约为8%和11%。

高水分含量玉米胚芽:将一定量初始水分含量为14.5%的玉米胚芽,平铺喷洒适量蒸馏水,室温密封保存,每隔3~4 h 摇晃混合胚芽使水分均匀渗透,并测定其水分含量,调整至玉米胚芽目标水分含量分别约为15%、20%和25%。

上述不同水分含量的玉米胚芽提取玉米胚芽油后进行理化指标、脂肪酸组成等的测定。

#### 1.2.2 玉米胚芽油的提取

不同水分含量的玉米胚芽,粉碎过50目筛,按料液比1:4加入正己烷,室温搅拌(250 r/min)提取6 h,静置分层抽滤,55℃旋蒸脱溶,4 000 r/min 离

心15 min 除去机械杂质得玉米胚芽油。

### 1.2.3 测定方法

#### 1.2.3.1 理化指标的测定

玉米胚芽水分含量测定:GB 5009.3—2016;玉米胚芽油酸值测定:GB 5009.229—2016;玉米胚芽油过氧化值测定:GB 5009.227—2016;玉米胚芽油色泽测定:GB/T 5009.37—2003;玉米胚芽油脂肪酸测定:GB 5009.168—2016。

#### 1.2.3.2 甾醇含量的测定

以5 $\alpha$ -胆甾烷醇为内标,采用GC-MS进行甾醇的定性和定量<sup>[6]</sup>。

前处理:油样0.250 g,加入5 $\alpha$ -胆甾烷醇0.5 mL、氢氧化钾-无水乙醇溶液3 mL,85℃反应1 h,冷却后加入2 mL水和5 mL正己烷,离心萃取,取上清液,水洗至中性后氮气吹干,加入BSTFA+TMCS(99:1)硅烷化试剂200  $\mu$ L,70℃反应30 min。冷却后过膜待测。

色谱条件:DB-5 色谱柱(30 m  $\times$  0.53 mm  $\times$  1.50  $\mu$ m),检测器和进样口温度均为290℃,进样量1.0  $\mu$ L,载气为氦气,载气流速1 mL/min;升温程序为200℃保持1 min、10℃/min 升温至300℃并保持18 min。

质谱条件:离子源温度280℃,传输线温度250℃,离子化模式为EI,分子离子碎片扫描范围( $m/z$ )为50~550。

#### 1.2.3.3 生育酚含量的测定

采用HPLC测定生育酚含量<sup>[7]</sup>。

样品溶液配制:油样2.5 g(精确到0.000 1 g),经正己烷定容至50 mL,取2~3 mL过0.45  $\mu$ m 微孔滤膜待测。

色谱条件:PDA 检测器,Hedera Silica 色谱柱(250 mm  $\times$  4.6 mm  $\times$  5  $\mu$ m),柱温30℃,检测波长295 nm,流动相为正己烷-异丙醇(体积比98.5:1.5),流速0.8 mL/min,进样量20  $\mu$ L,外标法定量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玉米胚芽水分含量对玉米胚芽油脂肪酸组成的影响

不同水分含量的玉米胚芽,其所制备的玉米胚芽油脂肪酸组成见表1。由表1可知,玉米胚芽油所含脂肪酸主要为不饱和脂肪酸,含量约85%,以油酸和亚油酸为主;饱和脂肪酸以棕榈酸为主,含量在12%~14%。不同水分含量的玉米胚芽制备的油脂脂肪酸组成无明显差异,可见玉米胚芽水分含量对其油脂的脂肪酸组成影响不大。

表1 玉米胚芽脂肪酸组成及含量 %

玉米胚芽水分含量	玉米胚芽脂肪酸含量					
	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸	其他
8	12.20	1.88	25.84	57.98	1.57	0.53
11	12.17	1.86	25.99	58.02	1.46	0.50
15	12.39	1.69	26.23	58.07	1.30	0.32
20	13.29	1.59	26.00	57.53	1.28	0.31
25	12.17	1.86	25.99	58.02	1.46	0.50

## 2.2 玉米胚芽水分含量对玉米胚芽油酸值、过氧化值、色泽的影响

不同水分含量的玉米胚芽,其所制备玉米胚芽油的常规理化指标见表2。

表2 玉米胚芽油的理化指标

玉米胚芽水分含量/%	玉米胚芽油理化指标		
	酸值(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	色泽
8	5.02 ± 0.05	1.04 ± 0.02	7.3R,70.0Y
11	5.18 ± 0.04	1.23 ± 0.03	7.5R,70.0Y
15	5.53 ± 0.05	1.43 ± 0.03	8.0R,70.0Y
20	5.89 ± 0.03	1.69 ± 0.01	8.7R,74.4Y
25	6.01 ± 0.03	2.10 ± 0.02	8.7R,70.0Y

由表2可知,玉米胚芽油的酸值、过氧化值均随着玉米胚芽水分含量的升高而升高,其可能原因是随着油料水分含量的升高,解脂酶活性增强,酶促作用使脂肪发生氧化和水解产生氢过氧化物和游离脂肪酸<sup>[8]</sup>。常见的食用油颜色的红值(R)一般在1~9之间,当红值变化达到0.3时,经验丰富的测试者和敏感的消费者都能直观感觉到颜

表4 玉米胚芽油中生育酚含量

玉米胚芽水分含量/%	玉米胚芽油生育酚含量/(mg/kg)				
	$\alpha$ -生育酚	$\beta$ -生育酚	$\gamma$ -生育酚	$\delta$ -生育酚	总含量
8	198.73 ± 1.68a	50.87 ± 1.42a	798.93 ± 7.38a	40.62 ± 1.41a	1 089.15 ± 11.34a
11	174.78 ± 3.53b	39.62 ± 1.56b	702.37 ± 6.43b	32.39 ± 1.43a	949.16 ± 12.93b
15	140.93 ± 2.64c	24.48 ± 0.96c	627.01 ± 5.01c	30.02 ± 1.58b	822.44 ± 10.07c
20	91.06 ± 2.45d	25.98 ± 2.00c	560.18 ± 4.50d	36.63 ± 1.52b	713.85 ± 10.39d
25	89.76 ± 2.5d	18.73 ± 1.66d	552.83 ± 6.10d	28.34 ± 1.63b	689.66 ± 11.86d

注:a,b,c,d表示标有不同字母的组别具有显著性差异( $P < 0.05$ )。

由表4可知,玉米胚芽油所含生育酚主要为 $\gamma$ -生育酚,其次为 $\alpha$ -生育酚, $\beta$ -生育酚和 $\delta$ -生育酚的含量较少。随着玉米胚芽水分含量的上升,其所制备的玉米胚芽油中生育酚含量明显下降,SPSS分析发现不同水分含量的玉米胚芽所制备的玉米胚芽油生育酚含量差异显著( $P < 0.05$ )。水分含量8%的玉米胚芽,玉米胚芽油的生育酚含量为1 089.15 mg/kg;水分含量25%的玉米胚芽,玉米胚芽油的生育酚含量仅为689.66 mg/kg,较8%玉米

色的变化<sup>[9]</sup>。从表2可以看出,玉米胚芽水分含量不同时,其所制备的玉米胚芽油的颜色差异比较明显,随着玉米胚芽水分含量的升高,色泽不断加深,红值变大。当玉米胚芽水分含量为20%和25%时,红值为8.7;当玉米胚芽水分含量为8%时,红值仅为7.3。在研究大豆时同样发现,大豆水分含量越高,所得大豆油的颜色越深<sup>[10]</sup>。

## 2.3 玉米胚芽水分含量对玉米胚芽油植物甾醇含量、生育酚含量的影响

玉米胚芽油是植物甾醇和生育酚含量最高的常见食用油之一。不同水分含量的玉米胚芽,其所制备玉米胚芽油中植物甾醇含量如表3所示。

表3 玉米胚芽油中甾醇含量

玉米胚芽水分含量/%	玉米胚芽油甾醇含量/(mg/g)			
	菜油甾醇	豆甾醇	$\beta$ -谷甾醇	总含量
8	2.01	0.66	5.28	7.95
11	1.94	0.63	5.20	7.77
15	1.87	0.65	5.00	7.52
20	1.92	0.62	5.21	7.75
25	1.96	0.63	5.34	7.93

由表3可知,玉米胚芽油主要含有菜油甾醇、豆甾醇、 $\beta$ -谷甾醇,其中 $\beta$ -谷甾醇含量最高。不同水分含量玉米胚芽所制备玉米胚芽油的甾醇含量基本相同,水分含量对其影响不大,玉米胚芽油的植物甾醇总含量为7.52~7.95 mg/g,其中 $\beta$ -谷甾醇含量为5.00~5.34 mg/g。

不同水分含量的玉米胚芽,其所制备玉米胚芽油中生育酚含量如表4所示。

胚芽所制玉米胚芽油下降了约37%。生育酚含量的下降可能是某些在有机溶剂体系中具有催化作用的酶参与反应<sup>[11]</sup>,促进氧化作用所致,而生育酚的氧化产物生育醌多有颜色,通常 $\alpha$ -生育醌为淡黄色, $\gamma$ -生育醌和 $\delta$ -生育醌为红色<sup>[12-13]</sup>。研究发现 $\alpha$ -生育酚和 $\gamma$ -生育酚均会影响植物油的颜色,且微量的 $\gamma$ -生育酚变化就能导致植物油颜色明显加深<sup>[5]</sup>。研究认为 $\gamma$ -生育酚的氧化是造成植物油回色的主要原因<sup>[14-15]</sup>。为此,将本实验中玉米

胚芽油各生育酚单体含量与红值进行相关性分析(见表5),结果表明 $\alpha$ -生育酚和 $\gamma$ -生育酚含量变化与玉米胚芽油红值具有良好的相关性,相关系数分别达0.997 8和0.997 7,说明 $\alpha$ -生育酚和 $\gamma$ -生育酚的含量变化对玉米胚芽油的色泽影响显著。

表5 生育酚含量与玉米胚芽油红值的相关性

生育酚	拟合公式	相关系数
$\alpha$ -生育酚	$y = 2 \times 10^{-5}x^2 - 0.0201x + 10.323$	0.997 8
$\beta$ -生育酚	$y = 0.0007x^2 - 0.0929x + 10.212$	0.808 8
$\gamma$ -生育酚	$y = 2 \times 10^{-5}x^2 - 0.039x + 22.806$	0.997 7
$\delta$ -生育酚	$y = -0.0026x^2 + 0.1225x + 6.938$	0.204 9

### 3 结论

玉米胚芽水分变化对油脂脂肪酸组成和甾醇含量基本没有影响,但对其油脂中容易发生水解和氧化的物质有一定的影响,玉米胚芽中水分含量提高,其油脂的酸值、过氧化值、色泽都会升高,生育酚含量下降,并且 $\alpha$ -生育酚和 $\gamma$ -生育酚含量变化与玉米胚芽油红值具有良好的相关性。通过本实验的研究发现,在玉米胚芽制取工序干燥工段,后续储运过程中,在工艺及成本允许范围内尽可能减少玉米胚芽水分,保证在压榨前水分含量不升高,有助于保证玉米胚芽油的品质。

### 参考文献:

- [1] 罗质. 玉米提胚制油工艺及生产技术[J]. 中国油脂, 1999, 24(5): 22-24.
- [2] 张秋琴, 叶义杰, 张敏, 等. 玉米胚芽油的生产现状与发展前景[J]. 农产品加工, 2008(8): 54-56.
- [3] KOMODA M, ONUKI N, HARADA I. Studies on cause of

color reversion of edible soybean oil and its prevention [J]. Agric Biol Chem, 1966, 30(9): 906-912.

- [4] 周坤元. 在大豆预处理过程中水蒸汽加热操作对降低油脂色泽的影响[J]. 郑州粮食学院学报, 1991, 12(3): 82-85.
- [5] 张志强, 张根亮, 赵相军. 玉米胚芽油的制取工艺[J]. 中国油脂, 2003, 28(6): 60-62.
- [6] 谢丹. 精炼及储藏对茶籽油品质的影响[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2012.
- [7] 陈祎清, 莫文莲. 高效液相色谱测定玉米油生育酚含量研究[J]. 粮食与油脂, 2010(9): 32-34.
- [8] 高桂林. 大豆油制取中酸值升高的原因及降低措施[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 68-69.
- [9] 张余权. 植物油储存过程中回色机理研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2015.
- [10] KOMODA M, ONUKI N, HARADA I. Studies on cause of color reversion of edible soybean oil and its prevention: part II tocored as a precursor of color reversion of soybean oil [J]. Agric Biol Chem, 1967, 31(4): 461-469.
- [11] KLIBANOV A. Enzymes that work in organic solvents [J]. Chem Tech, 1986(6): 354-359.
- [12] YAMAUCHI R. Vitamin E: mechanism of its antioxidant activity [J]. Food Sci Technol Int, 1997, 3(4): 301-309.
- [13] KAMALELDIN A, APPELQVIST L A. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols [J]. Lipids, 1996, 31(7): 671-701.
- [14] CHU Y H, LIN W M. Effect of soybean pretreatment on the color quality of soybean oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1990, 67(6): 368-372.
- [15] LAI M T, LIN W M, CHU Y H, et al. The mechanism of color reversion in soybean salad oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1989, 66(4): 565-571.

(上接第138页)

- rometry as a tool for zinc, iron and selenium analysis in whole grain wheat [J]. Plant Soil, 2012, 361(1/2): 261-269.
- [9] HUA H, JIANG X, WU S. Validation and comparable analysis of aluminum in the popular Chinese fried bread youtiao by wavelength dispersive XRF [J]. Food Chem, 2016, 207: 1-5.
- [10] MIR - MARQUÉS A, MARTÍNEZ - GARCÍA M, GARRIGUES S, et al. Green direct determination of mineral elements in artichokes by infrared spectroscopy and X-ray fluorescence [J]. Food Chem, 2016, 196: 1023-1030.
- [11] 王志宙, 井西利, 郭西华, 等. XRF法对航天育种黄芩的分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 1130-1132.

- [12] 陈远盘. X射线荧光光谱分析的现状和进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(2): 103-111.
- [13] MARGUÍ E, QUERALT I, HIDALGO M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material [J]. TRAC - Trend Anal Chem, 2009, 28(3): 362-372.
- [14] JASTRZEBSKA A, CICHOSZ M, SZLYK E. Simple and rapid determination of phosphorus in meat samples by WD-XRF method [J]. J Anal Chem, 2010, 65(4): 376-381.
- [15] 黄元. XRF-ICP-AES法测定土壤中的主次元素[J]. 化学分析计量, 2015, 24(6): 73-76.
- [16] 董慕新. 我国大豆主要矿质元素含量及其地区差异[J]. 生态农业研究, 1998(1): 30-33.
- [17] 成艾颖, 余俊清, 高春亮, 等. 湖泊沉积物微量元素ICP-AES与XRF分析方法和相关性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013(7): 1949-1952.