

精炼工艺对玉米油微量成分变化的影响

李 鹏¹, 张桂雨^{1,2}, 陈永军¹, 李龙成¹

(1. 山东凯斯达机械制造有限公司, 山东 济宁 272073; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以在超级脱胶结合白土预脱色-复脱色以及双塔脱臭脱酸工艺生产线上取样的玉米毛油、脱胶油、脱蜡油、脱色油、脱臭油为研究对象, 对其游离脂肪酸、磷、金属离子、色素、生育酚含量及过氧化值进行测定, 考察精炼工艺对玉米油微量成分变化的影响。结果表明: 双塔脱臭脱酸工艺可以明显降低玉米油中游离脂肪酸含量; 超级脱胶工艺可去除玉米油中约 95% 的磷脂; 脱胶和脱色可明显降低金属离子含量; 大部分色素在脱色工段被去除; 经脱臭后, 成品油中总生育酚损失 19.9%; 脱胶使玉米油过氧化值升高, 脱色和脱臭可使过氧化值明显降低。说明应根据玉米毛油品质选择合适的精炼工艺, 以最大限度地保留有益微量成分, 去除有害成分, 做到适度精炼。

关键词: 玉米油; 精炼工艺; 微量成分

中图分类号: TS225.1; TQ644.4 文献标识码: A 文章编号 1003-7969(2018)11-0010-04

Effects of refining process on trace components in corn oil

LI Peng¹, ZHANG Guiyu^{1,2}, CHEN Yongjun¹, LI Longcheng¹

(1. Shangdong ChemSta Machinery Manufacturing Co., Ltd., Jining 272073, Shandong, China;

2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: With corn oil samples including crude oil, degummed oil, dewaxed oil, bleached oil and deodorized oil from production line of super degumming combined with pre-bleaching-re-bleaching, deodorization and deacidification using twin towers as research subjects, the contents of free fatty acid, phosphorus, metal ions, pigment and tocopherol, and peroxide value were determined in order to investigate the effects of refining process on trace components in corn oil. The results showed that free fatty acid content decreased obviously after deodorization and deacidification using twin towers. About 95% phospholipids were removed after super degumming. The contents of metal ions decreased obviously after degumming and bleaching. Most pigment was removed after bleaching. After deodorization, 19.9% tocopherol was lost. The peroxide value increased after degumming, but it significantly decreased after deodorization and bleaching. Therefore, suitable refining process should be selected according to the quality of crude oil. In this way, benefit minor compounds could be reserved, simultaneously, harmful minor compounds were removed, and moderate refining was achieved.

Key words: corn oil; refining process; trace component

玉米毛油必须经过精炼加工, 去除其中的游离脂肪酸、色素、油脂氧化产物及蜡质等影响油脂品质的组分, 才能得到成品油。玉米毛油色泽深、游离脂肪酸含量高、含有 0.01% ~ 0.04% 的蜡质, 采用传

统的精炼工艺很难使其色泽和酸值达到理想的效果, 采用 Unilever 开发的超级脱胶结合白土预脱色-复脱色以及双塔脱臭脱酸工艺对玉米毛油进行精炼, 得到的精炼玉米油品质较高。该工艺具有以下优点: 采用磷酸对毛油进行调质, 在低于胶粒凝聚温度下加入一定量的絮凝剂使液晶态的磷脂絮凝, 反应结束后升温进行离心分离胶质成分, 脱胶玉米油磷含量可降至 18 mg/kg 以下, 整个脱胶工序无皂脚产生, 节省了油脂洗涤水用量, 减少了生产污水的

收稿日期: 2018-02-24; 修回日期: 2018-07-30

作者简介: 李 鹏(1988), 男, 助理工程师, 主要从事油脂工艺设计工作(E-mail) 15563759417@163.com。

通信作者: 张桂雨, 工程师(E-mail) zgy3836@163.com。

排放;采用结晶溢流罐组,实现结晶、养晶自动化连续生产脱蜡,成品玉米油冷冻试验达到30 h,高于国家标准;预脱色-复脱色工艺与一次脱色工艺比较,在同样的脱色效果下可使白土用量减少20%~50%,脱色油的红值在2.0以下;在传统蒸馏脱酸的基础上采用双塔脱臭脱酸工艺,不仅降低了成品油色泽、游离脂肪酸和反式脂肪酸含量,而且最大限度地保留了成品油中生育酚的含量。本文对超级脱胶结合白土预脱色-复脱色以及双塔脱臭脱酸工艺生产线各工序进行取样,分析各个工序中微量成分的消长规律及其对玉米油品质的影响,说明玉米油精炼应根据毛油品质选择合适的工艺,以便最大限度地保留有益微量组分,去除有害成分,做到适度精炼。

1 材料与方法

1.1 实验材料

玉米毛油、脱胶油、脱蜡油、脱色油、脱臭油,取样自超级脱胶结合白土预脱色-复脱色以及双塔脱臭脱酸工艺生产线。

α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚混和标准样品, Sigma公司;氢氧化钾、甲醇、氯化钠、无水乙醚、无水乙醇、无水硫酸钠、三氯甲烷,均为分析纯;三氯化硼、乙醚,均为化学纯;正己烷、异丙醇,均为色谱纯;高纯氮气、高纯氢气,纯度99.999%;基准物质:高纯金属铜和高纯金属铁;浓硝酸。

数显恒温水浴锅;离心机;超声波清洗器; Waters1525高效液相色谱仪; Ice3500AAS 原子吸收光谱仪;超高效液相色谱串联四级杆质谱联用仪,美国 Waters 公司;高温马弗炉。

1.2 实验方法

1.2.1 精炼各工序玉米油的取样

依次抽取3批不同批次的玉米毛油、脱胶油、脱蜡油、脱色油、脱臭油作为检测样品。取各检测值的平均值进行结果分析。

1.2.2 玉米油指标分析

参照 GB/T 5530—2005 进行酸值的测定,游离脂肪酸含量与酸值的关系采用公式 $FFA = AV \times M / (56.1 \times 1000) \times 100\%$ 换算,其中 FFA 、 AV 、 M 分别表示游离脂肪酸含量、酸值及游离脂肪酸的平均相对分子质量;参照 GB/T 5538—2005 进行过氧化值的测定;参照 GB 5009.87—2016 进行磷含量的测定;采用超声波萃取-原子吸收光谱法进行金属离子铜离子和铁离子含量的测定^[1];采用液相色谱-质谱联用法进行胡萝卜素、叶黄素和叶绿素含量的

测定^[2-4];采用高效液相色谱法进行生育酚含量的测定^[5]。

2 结果与分析

2.1 精炼工艺对游离脂肪酸含量的影响

未经精炼的玉米毛油中含有一定量的游离脂肪酸,其含量高低与油料的成熟度、制油工艺及储藏条件等有关。成品油中游离脂肪酸含量高会使烟点降低,影响其食用品质,所以在油脂精炼过程中要尽可能地去除游离脂肪酸。图1为不同精炼工序对玉米油游离脂肪酸含量的影响。

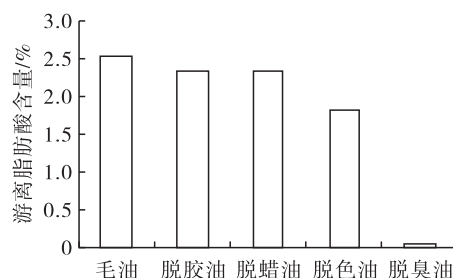


图1 不同精炼工序对玉米油游离脂肪酸含量的影响

由图1可以看出,脱胶玉米油游离脂肪酸含量从2.55%降至2.34%,变化不大,仅有少量的游离脂肪酸被一些极性的胶溶性杂质吸附除去。脱蜡油的游离脂肪酸含量几乎没有变化,因为蜡质主要是高级羧酸与高级醇形成的非极性酯类,对游离脂肪酸没有吸附作用。采用两段式脱色工艺进行吸附处理后的脱色油中游离脂肪酸含量降至1.83%,因为玉米油主要的游离脂肪酸为亚油酸,亚油酸的不饱和性决定了其极易氧化分解生成不饱和的醛、酮等物质,所以随着脱色时间的延长水解生成的游离脂肪酸在白土活性位点的催化作用下进一步生成了二级氧化产物,造成游离脂肪酸含量的降低。在脱色工艺中,游离脂肪酸含量一般随着白土用量的增加呈现微弱的上升趋势,可能是因为白土及油脂中微量的水分在高温条件下促使了油脂的水解。对于酸值高的油脂,物理脱酸较碱炼脱酸精炼效率高。通过双塔脱臭脱酸后的玉米油游离脂肪酸含量降至0.04%,达到一级玉米油国家标准。

2.2 精炼工艺对磷含量的影响

植物油中的磷脂分为水化磷脂和非水化磷脂,研究发现玉米油中的非水化磷脂主要以磷脂酸的形式存在^[6]。磷脂酸容易与钙、镁等金属离子结合从而将较多的金属离子带入植物油中催化加速油脂的氧化酸败,所以在油脂精炼过程中应尽可能地去除磷脂。图2为不同精炼工序对玉米油磷含量的影响。

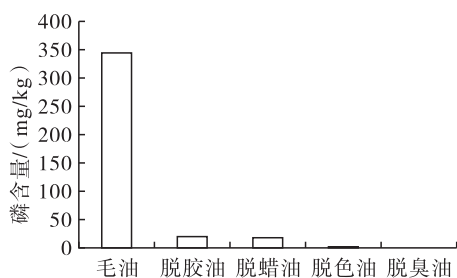


图2 不同精炼工序对玉米油磷含量的影响

由图2可以看出,玉米毛油经磷酸调质,在低于磷脂水化临界温度下加入一定量的絮凝剂使液晶态的磷脂絮凝,反应结束后升温进行离心分离,通过此工艺处理的脱胶玉米油磷含量可降至18 mg/kg,油脂中约95%的磷脂在脱胶工序被除去。油脂低温结晶形成的蜡质组分能吸附少量的胶质,脱蜡油中磷含量降低至16.05 mg/kg。经后续的脱色脱臭工艺,磷含量降到1 mg/kg左右,达到一级玉米油国家标准。

2.3 精炼工艺对金属离子含量的影响

油脂中的金属离子主要是铁离子和铜离子,其来源一是油料作物生长期间受土壤环境、施肥状况等因素的影响;二是油脂在加工及运输过程中带入。这些微量的金属离子能催化油脂的氧化酸败。图3为不同精炼工序对玉米油金属离子含量的影响。

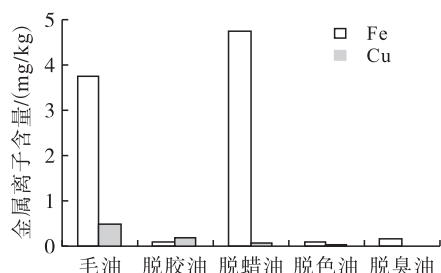


图3 不同精炼工序对玉米油金属离子含量的影响

磷脂水化形成的液晶囊会束缚一定量的金属离子,使其以水化油脚的形式除去^[7]。由图3可以看出,脱胶油中铁离子和铜离子含量分别由3.74、0.49 mg/kg降至0.17、0.02 mg/kg。油脂脱蜡过程中加入一定量的硅藻土或珍珠岩作助滤剂,其中含有少量的 Fe_2O_3 ,以致脱蜡油中铁离子含量升高至4.75 mg/kg。脱蜡油中残存的一些磷脂、游离脂肪酸与铁离子作用生成深色的铁皂及某些金属类衍生物色素会被活性白土吸附除去^[8],因此脱色油中铜离子和铁离子含量分别降低至0.02、0.11 mg/kg。经高温脱臭后成品油中的铜离子几乎完全被去除,而铁离子含量有微量的增加,其含量为0.17 mg/kg。可能原因有:通入的直接蒸汽中含有一定的铁离子;脱臭设备某个部位的生锈腐蚀对油脂的污染;填

料塔中金属填料对油脂造成的金属污染^[9]。因此,在油脂脱臭过程中,要提高蒸汽的品质,做好对脱臭设备的保养维护、定期更换填料。

2.4 精炼工艺对色素含量的影响

存在于玉米毛油中的天然色素主要有胡萝卜素、叶黄素和叶绿素,加工色素主要是油脂氧化聚合反应、蛋白质与还原糖在高温下发生美拉德反应生成的色素。天然色素一般可以通过物理吸附去除。一部分的热敏性加工色素可在高温脱臭工序通过热分解去除。图4为不同精炼工序对玉米油色素含量的影响。

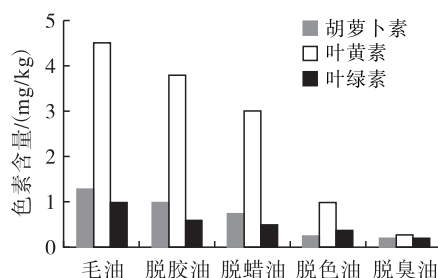


图4 不同精炼工序对玉米油色素含量的影响

由图4可以看出,玉米毛油中主要色素成分是叶黄素,约4.5 mg/kg,这也是玉米油呈现红色的主要原因,其次是胡萝卜素和叶绿素,分别为1.3 mg/kg和1.0 mg/kg左右。叶黄素、胡萝卜素和叶绿素经过脱胶和脱蜡工序后,去除率分别达到33.3%、30.8%和40.0%左右。经过活性白土的吸附作用,大部分色素在脱色工段中被去除,去除率分别达到77.8%、80.8%和60%。脱臭过程中,3种色素在高温下进一步分解为小分子物质,使油脂色泽进一步变浅达到并优于国家标准。

2.5 精炼工艺对生育酚含量的影响

玉米毛油中维生素E含量高达600~1000 mg/100g,其中80%左右为 γ -生育酚,其次为 α -和 δ -生育酚,也有少量的生育三烯酚^[10]。生育酚对热、酸稳定,对碱敏感,200℃不会分解。有研究表明,油脂碱炼工段中会有10%左右的生育酚损失^[11],脱色过程中如果油温较高, γ -生育酚会被白土催化氧化,造成油脂的回色^[12],在同样的脱臭条件下,填料塔比板式塔有较高的维生素E保留率^[6]。图5为不同精炼工序对玉米油生育酚含量的影响。

由图5可以看出,玉米毛油经脱胶工序后,总生育酚损失很少,只有10 mg/kg左右;经过脱蜡以后总生育酚损失在7.6%左右,说明经过低温絮凝作用,少量生育酚随着蜡质成分被去除;经过脱色之后,总生育酚损失在8.8%左右,说明脱色剂对生育

酚有一定的吸附作用,脱色玉米油中 α -生育酚含量有所增加,而 $\beta + \gamma, \delta$ -生育酚含量均减少,这可能与 γ -生育酚甲基转移酶有关系,它能催化 γ -生育酚发生甲基化反应生成 α -生育酚^[13-14],但其在脱色工序中的反应机理还有待研究。经脱臭以后,成品油中总生育酚损失19.9%,一部分生育酚随着真空进入脱臭馏出物中,这部分生育酚可以通过其他方式从脱臭馏出物中提取作为油脂精炼的副产品,从而提高整个油脂精炼工艺的附加值。

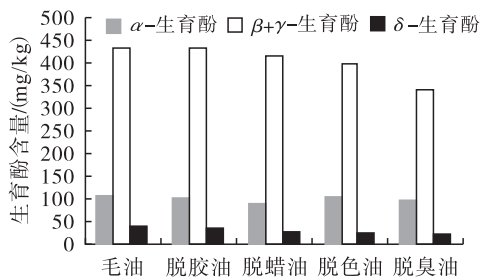


图5 不同精炼工序对玉米油生育酚含量的影响

2.6 精炼工艺对过氧化值的影响

图6为不同精炼工序对玉米油过氧化值的影响。

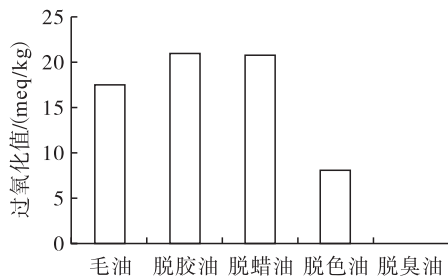


图6 不同精炼工序对玉米油过氧化值的影响

由图6可以看出,经脱胶以后,玉米油的过氧化值从17.59 meq/kg升至21.02 meq/kg。这可能是油脂在脱胶过程中高温所致,所以要适当控制脱胶温度,降低其对油脂品质的影响。脱蜡油的过氧化值仅有微弱的降低,因为脱蜡是物理过程,对油脂的氧化几乎没有作用。脱色油过氧化值从20.86 meq/kg降低至8 meq/kg,油脂脱色是复杂的物理化学变化,一方面会催化油脂的氧化,另一方面活性白土对油脂的氧化产物有吸附作用。经高温脱臭后,成品油的过氧化值达到一级玉米油国家标准。

3 结论

本文考察了超级脱胶结合白土预脱色-复脱色以及双塔脱臭脱酸工艺对玉米油微量成分变化的影响。结果表明,双塔脱臭脱酸工艺可以明显降低玉米油中游离脂肪酸含量;采用超级脱胶工艺可去除玉米油中约95%的磷脂;脱胶和脱色可明显降低金属离子含量,脱蜡过程中铁离子含量升高;大部分色

素在脱色工段被去除;经脱臭后,成品油中总生育酚损失19.9%;脱胶使玉米油过氧化值升高,脱色和脱臭可使过氧化值明显降低。实际生产过程中,要根据玉米毛油的品质、精炼深度、客户要求以及市场定位选择合适的精炼工艺。此外,最大限度地分离有价值的油脂伴随物,例如磷脂、维生素E、甾醇也是油脂精炼的任务。

参考文献:

- [1] 姜波,胡文忠,刘长建,等. 超声波萃取-原子吸收光谱法测定不同植物油中多种矿物质元素[J]. 食品工业科技, 2013, 34(14): 63-70.
- [2] HORNERO-MENDEZ D, GANDUL-ROJAS B, MINGUEZ-MOSQUERA M I. Routine and sensitive SPE-HPLC method for quantitative determination of pheophytin a and pyropheophytin a in olive oils[J]. Food Res Int, 2005, 38: 1067-1072.
- [3] 张华,杨鑫,马莺,等. 固相萃取-反相高效液相色谱法同时测定饲料中的角黄素和虾青素[J]. 色谱, 2008, 26(3): 392-394.
- [4] 邓春梅,姚鹏,刘淑霞,等. 海洋浮游藻色素分析和化学分类研究进展[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2010, 40(4): 91-98.
- [5] 王瑞英,汤静,张丽静,等. 高效液相色谱法测定各种植物油中维生素E含量[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2003, 20(4): 393-395.
- [6] 金青哲,谢丹,张余权,等. 精炼过程中微量成分的消长及其对食用油稳态化的影响[J]. 中国油脂, 2011, 36(6): 21-24.
- [7] 刘玉兰. 油脂制取与加工工艺学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [8] 于小宝. 玉米油脂和玉米磷脂的提取、分离及分析[D]. 郑州: 河南工业大学, 2012.
- [9] 孟橘,倪芳妍,杨帆,等. 油脂加工过程中重金属危害的研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(1): 16-19.
- [10] 金青哲. The study on trace components in corn oil [C]// Book of Abstracts of 14th ICC Cereal and Bread Congress and Forum on Fats and Oils. 北京: 中国粮油学会, 国际谷物科技协会, 2012: 66-68.
- [11] 王霞. 精炼对大豆油品质的影响[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2009.
- [12] 张余权. 植物油储存过程中回色机理的研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2015.
- [13] WEISLER L. Conversion of beta, gamma, and delta-tocopherol to alpha-tocopherol by aminoalkylation and reduction: US2519863 [P]. 1950-08-22.
- [14] 刘宾. 玉米 γ -生育酚甲基转移酶基因的分离及其功能分析[D]. 河北 保定: 河北大学, 2007.