

食用植物油脂精炼过程中色素的定量分析

杨亚,刘启东,孙百创,朱飞堂,陈伟

(中粮(东莞)粮油工业有限公司,广东东莞523147)

摘要:以精炼各工段大豆油、玉米油、菜籽油为原料,通过定量检测其中4种天然色素(β -胡萝卜素、叶黄素、玉米黄质及叶绿素)的含量,考察不同种类食用植物油脂的色素组成及在精炼各工段的含量范围,研究精炼过程中各色素的变化趋势。结果表明:原油中色素总量大小排序为菜籽油>玉米油>大豆油,3种植物油脂中色素组成也不相同。在中和工段,菜籽油中叶黄素、玉米油中叶绿素衰变较明显,其他色素衰变不明显;各色素在脱色工段衰变较为明显;脱臭工段叶绿素总去除率分别为大豆油85.7%~98.7%、菜籽油97.9%~99.9%、玉米油92.3%~98.9%,而脱臭油中 β -胡萝卜素、叶黄素、玉米黄质含量均低于检出限。食用植物油脂精炼过程色素的定量分析,可以为植物油脂适度精炼及精准加工提供可靠的评估方式。

关键词:油脂精炼;叶黄素;叶绿素;玉米黄质; β -胡萝卜素;定量分析

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)05-0043-05

Quantitative analysis of pigment in edible vegetable oil during refining process

YANG Ya, LIU Qidong, SUN Baichuang, ZHU Feitang, CHEN Wei

(COFCO(Dongguan)Oils & Grains Industries Co., Ltd., Dongguan 523147, Guangdong, China)

Abstract: Soybean oils, corn oils and rapeseed oils in different refining sections were used as raw materials, the contents of four natural pigments (β -carotene, lutein, zeaxanthin and chlorophyll) in edible vegetable oil were quantitatively analyzed. The pigment composition of different kinds of edible vegetable oils and its content range in different refining sections were investigated to study the change trends of the pigments during refining. The results showed that the total content of pigments in crude rapeseed oil was the highest, followed by crude corn oil and crude soybean oil, and the pigment composition in the three oils was also different. In neutralization section, lutein in rapeseed oil and chlorophyll in corn oil decayed obviously, while other pigments didn't decay obviously; in bleaching section, all pigments decayed obviously; the total chlorophyll removal rates were 85.7% - 98.7% for soybean oil, 97.9% - 99.9% for rapeseed oil and 92.3% - 98.9% for corn oil, while the contents of β -carotene, lutein and zeaxanthin in deodorized oils were lower than the detection limit. The quantitative analysis of pigment in edible vegetable oil during refining process could provide a reliable evaluation method for moderate refining and precision processing of vegetable oil.

Key words: oil refining; lutein; chlorophyll; zeaxanthin; β -carotene; quantitative analysis

通过浸出或压榨方式可以从油料中提取植物油脂,植物原油中含有丰富的天然色素,尤以叶绿素、叶黄素、玉米黄质和 β -胡萝卜素等脂溶性色素最

为常见^[1-2]。其中叶黄素、玉米黄质为同分异构体^[3],其能清除自由基,抗氧化性较强^[4],具有降低患慢性病、癌症等风险的作用,可预防和治疗糖尿病,减少蓝光对视力的损害及预防和减缓^[5]老年性黄斑变性等生理功能。 β -胡萝卜素为维生素A的前体物质^[6],是人体维生素A的主要来源,抗氧化作用较强,能增加人体的免疫功能,并且具有良好的抗癌作用^[7-8]。但过深的色泽会影响油脂外观品质,难以迎合消费者的消费习惯,且大部分天然色素

收稿日期:2020-07-14;修回日期:2021-01-29

作者简介:杨亚(1988),男,主要从事植物油脂检测与研发工作(E-mail) yangya@cofco.com。

通信作者:刘启东,高级工程师(E-mail) liuqidong@cofco.com。

对热不稳定^[9],在精炼工艺中很难保存下来。

目前,针对油脂中色素的研究大部分集中在精炼工艺对油脂色泽的影响^[10],油脂脱色技术与机理^[2,11]及油脂返色机理^[12-13]等。针对相应天然色素检测方法的研究,马桂娟等^[14]建立了高效液相色谱法测定枸杞籽油中3种类胡萝卜素的方法,孔凡华等^[4]建立了不同食品基质中3种类胡萝卜素的检测方法,但鲜有关于食用植物油精炼过程中色素定量分析的研究报道。本文采用紫外分光光度法检测叶绿素含量,采用高效液相色谱法检测叶黄素、玉米黄质及 β -胡萝卜素含量。通过定量分析不同植物油色素组成及精炼过程中各工段油脂色素含量,研究色素在精炼过程中的衰变趋势,为油脂工业适度加工提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆油、菜籽油、玉米油(包括原油、中和油、脱色油、脱臭油),23组共计92个油样,来自中粮(东莞)粮油工业有限公司的精炼各工段。

四氯化碳(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、无水乙醇(色谱纯)、甲基叔丁基醚(色谱纯),上海安谱公司;正己烷(色谱纯)、抗坏血酸(优级纯),天津科

密欧公司;乙醚(色谱纯),德国 Merck 公司;二丁基羟基甲苯(分析纯),上海麦克林公司;氢氧化钾(分析纯),天津大茂公司;无水硫酸钠(分析纯),广州光华公司;玉米黄质标准品(纯度 $\geq 95\%$),德国 DR 公司; β -胡萝卜素标准品(纯度 $\geq 95\%$),上海安谱公司;叶黄素标准品(纯度 $\geq 95\%$),加拿大 TRC 公司。

e2695 高效液相色谱仪,美国沃特世公司;岛津 UV1800 紫外可见分光光度计,日本岛津公司;电子天平,德国赛多利斯公司;HH-2 恒温水浴锅,中国金坛顺华公司;旋转蒸发仪,德国 Heidolph 公司。

1.2 试验方法

参照 DB 64/T 1514—2017《枸杞及枸杞籽油中玉米黄质、 β -胡萝卜素和叶黄素的测定》,使用高效液相色谱仪对精炼各工段油样中玉米黄质、 β -胡萝卜素和叶黄素含量进行检测;参照 SN/T 0801.21—2001《进出口动植物油脂 叶绿素检测方法》使用紫外可见分光光度计对精炼各工段油样中叶绿素含量进行检测。

2 结果与分析

2.1 大豆油、菜籽油、玉米油精炼各工段色素含量变化(见表1~表3)

表1 大豆油精炼各工段色素含量变化

编号	油样	叶黄素		玉米黄质		β -胡萝卜素		叶绿素	
		含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %
1	原油	4.07	-	1.76	-	6.51	-	1.98	-
	中和油	2.95	27.5	1.34	23.9	6.17	5.2	1.15	41.9
	脱色油	0.25	93.9	ND	100.0	2.65	59.3	0.08	96.0
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.05	97.5
2	原油	2.85	-	1.38	-	2.45	-	0.60	-
	中和油	2.69	5.6	1.36	1.4	2.06	15.9	0.50	16.7
	脱色油	0.27	90.5	ND	100.0	ND	100.0	0.04	93.3
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	96.7
3	原油	5.20	-	4.73	-	8.31	-	1.59	-
	中和油	3.21	38.3	3.24	31.5	6.72	19.1	1.20	24.5
	脱色油	0.18	96.6	ND	100.0	3.13	62.3	0.02	98.7
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	98.7
4	原油	4.39	-	2.30	-	3.61	-	0.91	-
	中和油	3.42	22.1	1.71	25.7	3.47	3.9	0.87	4.4
	脱色油	0.19	95.7	ND	100.0	ND	100.0	0.15	83.5
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.13	85.7
5	原油	5.14	-	2.59	-	3.72	-	0.72	-
	中和油	3.60	30.0	1.68	35.1	3.59	3.5	0.54	25.0
	脱色油	0.36	93.0	ND	100.0	ND	100.0	0.10	86.1
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.10	86.1

续表 1

编号	油样	叶黄素		玉米黄质		β -胡萝卜素		叶绿素	
		含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %
6	原油	4.74	-	2.18	-	6.04	-	1.50	-
	中和油	4.08	13.9	1.69	22.5	5.52	8.6	1.27	15.3
	脱色油	0.32	93.2	ND	100.0	ND	100.0	0.10	93.3
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.08	94.7
7	原油	5.35	-	2.46	-	6.43	-	1.38	-
	中和油	4.05	24.3	1.69	31.3	6.07	5.6	1.18	14.5
	脱色油	0.32	94.0	ND	100.0	ND	100.0	0.14	89.9
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.13	90.6
8	原油	5.24	-	2.39	-	6.25	-	1.48	-
	中和油	4.01	23.5	1.77	25.9	6.22	0.5	1.21	18.2
	脱色油	0.39	92.5	ND	100.0	ND	100.0	0.18	87.8
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.12	91.9
9	原油	6.71	-	3.85	-	10.50	-	3.32	-
	中和油	5.22	22.2	2.67	30.6	10.50	0.0	2.98	10.2
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.18	94.6
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.11	96.7
10	原油	4.33	-	2.55	-	4.92	-	1.16	-
	中和油	3.17	26.8	1.87	26.7	4.40	10.6	0.85	26.7
	脱色油	0.25	94.2	ND	100.0	1.16	76.4	0.08	93.1
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.06	94.8
11	原油	5.44	-	2.69	-	6.59	-	1.68	-
	中和油	4.19	23.0	1.90	29.4	6.38	3.2	1.44	14.3
	脱色油	0.35	93.6	ND	100.0	ND	100.0	0.14	91.7
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.11	93.5

表 2 菜籽油精炼各工段色素含量变化

编号	油样	叶黄素		玉米黄质		β -胡萝卜素		叶绿素	
		含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %
12	原油	9.38	-	12.20	-	44.20	-	24.39	-
	中和油	2.51	73.2	11.00	9.8	39.90	9.7	21.27	12.8
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	19.60	55.7	0.15	99.4
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.05	99.8
13	原油	8.90	-	10.70	-	49.90	-	26.30	-
	中和油	2.53	71.6	10.50	1.9	42.50	14.8	23.89	9.2
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	24.80	50.3	0.08	99.7
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	99.9
14	原油	4.49	-	1.47	-	12.30	-	4.87	-
	中和油	0.32	92.9	1.02	30.6	10.20	17.1	3.79	22.2
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	6.17	49.8	0.02	99.6
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	99.6
15	原油	7.50	-	4.14	-	29.00	-	10.78	-
	中和油	5.55	26.0	3.53	14.7	28.30	2.4	9.39	12.9
	脱色油	0.14	98.1	ND	100.0	ND	100.0	0.13	98.8
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.07	99.4

续表 2

编号	油样	叶黄素		玉米黄质		β -胡萝卜素		叶绿素	
		含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %
16	原油	8.92	-	7.96	-	33.20	-	12.40	-
	中和油	1.71	80.8	5.06	36.4	28.00	15.7	10.70	13.7
	脱色油	0.28	96.9	ND	100.0	ND	100.0	0.35	97.2
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.26	97.9
17	原油	6.94	-	3.31	-	21.00	-	6.70	-
	中和油	0.72	89.6	1.86	43.8	20.00	4.8	5.72	14.6
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.19	97.2
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.12	98.2
18	原油	8.43	-	7.34	-	31.90	-	13.50	-
	中和油	1.46	82.7	5.65	23.0	29.90	6.3	11.69	13.4
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	24.00	24.8	0.10	99.3
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.10	99.3
19	原油	7.57	-	7.13	-	33.85	-	16.59	-
	中和油	2.73	64.0	5.02	29.6	27.00	20.2	14.59	12.1
	脱色油	0.04	99.5	ND	100.0	12.64	62.7	0.10	99.4
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.04	99.8
20	原油	7.26	-	4.84	-	25.48	-	9.65	-
	中和油	1.95	73.1	3.42	29.3	23.28	8.6	8.60	10.9
	脱色油	0.08	98.9	ND	100.0	6.03	76.3	0.15	98.4
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.13	98.7

表 3 玉米油精炼各工段色素含量变化

编号	油样	叶黄素		玉米黄质		β -胡萝卜素		叶绿素	
		含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %	含量/ (mg/kg)	去除率/ %
21	原油	0.52	-	12.40	-	4.75	-	0.26	-
	中和油	0.30	42.3	7.56	39.0	4.50	5.3	0.06	76.9
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	92.3
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	92.3
22	原油	0.82	-	15.30	-	5.55	-	0.40	-
	中和油	0.66	19.5	10.00	34.6	5.17	6.8	0.07	82.5
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.05	87.5
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	95.0
23	原油	0.87	-	15.80	-	5.17	-	1.89	-
	中和油	0.64	26.4	8.92	43.5	4.90	5.2	0.12	93.7
	脱色油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	98.9
	脱臭油	ND	100.0	ND	100.0	ND	100.0	0.02	98.9

2.2 不同原油中色素含量分析

由表 1~表 3 可知,不同种类植物油脂中色素组成也不相同。大豆原油中叶黄素及 β -胡萝卜素含量相对较高,含量范围分别为 2.85~6.71 mg/kg、2.45~10.50 mg/kg;菜籽原油中 β -胡萝卜素及叶绿素含量相对较高,含量范围分别为 12.30~49.90 mg/kg、4.87~26.30 mg/kg;玉米原油中玉米黄质及 β -胡萝卜素含量相对较高,含量范围分别为 12.40~

15.80 mg/kg、4.75~5.55 mg/kg;大豆原油、菜籽原油、玉米原油中 4 种天然色素总量范围分别为大豆原油 7.28~24.38 mg/kg、菜籽原油 23.13~95.80 mg/kg、玉米原油 17.93~23.73 mg/kg,菜籽原油中色素总量明显大于大豆原油及玉米原油。

2.3 不同植物油脂各工段色素含量变化趋势分析

由表 1~表 3 可以看出:中和工段各品种植物油脂色素去除率分别为大豆油中叶黄素 5.6%~

38.3%、玉米黄质 1.4% ~ 35.1%、 β -胡萝卜素 0.0% ~ 19.1%、叶绿素 4.4% ~ 41.9%，菜籽油中叶黄素 26.0% ~ 92.9%、玉米黄质 1.9% ~ 43.8%、 β -胡萝卜素 2.4% ~ 20.2%、叶绿素 9.2% ~ 22.2%，玉米油中叶黄素 19.5% ~ 42.3%、玉米黄质 34.6% ~ 43.5%、 β -胡萝卜素 5.2% ~ 6.8%、叶绿素 76.9% ~ 93.7%；脱色工段各品种植物油脂色素总去除率分别为大豆油中叶黄素 90.5% ~ 100%、玉米黄质 100%、 β -胡萝卜素 59.3% ~ 100%、叶绿素 83.5% ~ 98.7%，菜籽油中叶黄素 96.9% ~ 100%、玉米黄质 100%、 β -胡萝卜素 24.8% ~ 100%、叶绿素 97.2% ~ 99.7%，玉米油中叶黄素 100%、玉米黄质 100%、 β -胡萝卜素 100%、叶绿素 87.5% ~ 98.9%；脱臭油中除叶绿素外，其余色素均低于检出限，脱臭工段叶绿素总去除率分别为大豆油 85.7% ~ 98.7%、菜籽油 97.9% ~ 99.9%、玉米油 92.3% ~ 98.9%。大豆油中 4 种天然色素均在脱色工段衰变最为明显；菜籽油中叶黄素在中和工段衰变最为明显，其他 3 种色素在脱色工段衰变最为明显；玉米油中叶绿素在中和工段衰变最为明显，其他 3 种色素在脱色工段衰变最为明显。

3 结论

通过精炼，大豆油、菜籽油和玉米油中 4 种天然色素除叶绿素外，叶黄素、玉米黄质、 β -胡萝卜素均被完全去除。3 种植物油脂色素组成与含量不尽相同，但其含量范围及组成均有一定规律可循：菜籽原油色素含量相对丰富，其次为玉米原油及大豆原油；原油中色素占比前两种分别为大豆原油中 β -胡萝卜素及叶黄素，菜籽原油中 β -胡萝卜素及叶绿素，玉米原油中玉米黄质及 β -胡萝卜素。不同品种植物油脂色素含量不同可以一定程度上解释其色泽差异。

3 种植物油脂精炼各工段色素衰变趋势为：大豆油中 4 种天然色素均以脱色工段衰变最为明显；菜籽油中叶黄素在中和工段衰变最为明显，其他 3 种色素在脱色工段衰变最为明显；玉米油中叶绿素在中和工段衰变最为明显，其他 3 种色素在脱色工

段衰变最为明显。

通过定量分析精炼工段 3 种植物油脂中 4 种天然色素含量，探究其变化规律，为植物油脂精准加工及适度加工提供了可靠的评估方式。

参考文献：

- [1] 冯贺,苗馨心,郑大浩,等. 玉米黄质的保健机制与生物合成研究进展[J]. 延边大学农学学报,2019,41(4): 90-98.
- [2] 张振山,康媛解,刘玉兰. 植物油脂脱色技术研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2018,39(1): 121-126.
- [3] 李大婧,刘春泉,白云峰,等. 叶黄素、玉米黄质研究进展:叶黄素、玉米黄质的结构、性质和生物学功能[J]. 核农学报,2006,20(1):64-67.
- [4] 孔凡华,张一凡,郭倩,等. 食品中叶黄素、玉米黄质和 β -隐黄质同时检测方法的建立[J]. 食品工业科技, 2019,40(11):229-233,240.
- [5] 徐秀红,卢华兵,吕桂华,等. 玉米黄质的研究进展及展望[J]. 中国农学通报,2011,27(2):333-339.
- [6] 唐刘蕴泉,蔡皓. β -胡萝卜素应用的研究进展[J]. 肠外与肠内营养,2005,12(2):121-123.
- [7] 朱秀灵,车振明,徐伟,等. β -胡萝卜素的生理功能及其提取技术的研究进展[J]. 广州食品工业科技,2004, 20(2):158-162.
- [8] 尹浩,王斯崢,曾裕,等. β -胡萝卜素在 4 种精炼植物油中的抗氧化性能研究[J]. 中国油脂,2020,45(3): 74-79.
- [9] 党俊杰,李建民. 油脂脱色和食用油的返色[J]. 粮食与食品工业,2010,17(3):21-22.
- [10] 涂向辉. 油脂精炼过程对油脂色泽的影响及控制[J]. 农业机械,2011(17):51-54.
- [11] 刘悦. 油脂脱色过程及其机理的研究[D]. 江苏无锡:江南大学,2006.
- [12] 张余权,金青哲,王兴国. 油脂回色机理及影响因素研究进展[J]. 中国油脂,2014,39(5):15-18.
- [13] 郑立友,胡晖,刘红芝,等. 油脂返色及其控制技术研究进展[J]. 中国粮油学报,2016,31(11):150-156.
- [14] 马桂娟,朱捷,汤丽华,等. 反相高效液相色谱法测定枸杞干果及枸杞籽油中玉米黄质、 β -胡萝卜素和叶黄素[J]. 安徽农业科学,2019,47(7):209-211.