

原油品质和精炼过程对油莎豆油综合品质的影响

刘玉兰, 宋二立, 朱文学, 郭平平, 连四超

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:为给油莎豆油精炼过程的品质控制提供支持,对2个不同品质的油莎豆原油样品进行水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色和蒸馏脱臭,对精炼过程中油莎豆油质量指标,脂肪酸、甘油酯组成和营养成分含量进行检测,分析原油品质和精炼过程对油莎豆油综合品质的影响。结果表明:虽然2个不同品质的油莎豆原油的酸价(KOH)有明显差异(分别为2.03、12.21 mg/g),但精炼后酸价(KOH)(分别为0.16、0.33 mg/g)和过氧化值(均为0.01 g/100 g)均显著优于LS/T 3259—2018《油莎豆油》中的指标要求;磷脂含量分别从6 874.10、312.29 mg/kg降至88.61、88.28 mg/kg,脱除率分别为98.71%和71.73%;脂肪酸组成及含量没有明显变化,甘油酯组成中甘三酯含量有所增加(分别从98.46%、97.68%升高至98.74%、98.06%),但变化不显著;甾醇总量分别从220.21、253.44 mg/kg降至175.14、182.33 mg/kg;多酚含量分别从26.38、88.65 mg/kg降至8.45 mg/kg和未检出;维生素E总量分别从225.91、177.33 mg/kg降至180.01、13.09 mg/kg。品质不同的油莎豆原油经精炼后,质量指标都能达到行业要求,但酸价高的油莎豆原油精炼过程中有益伴随物损失较大。

关键词:油莎豆油;原油品质;油脂精炼;综合品质

中图分类号:TS224.6;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)07-0009-07

Effects of crude oil quality and refining process on comprehensive quality of *Cyperus esculentus* oil

LIU Yulan, SONG Erli, ZHU Wenxue, GUO Pingping, LIAN Sichao

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to provide support for the quality control of *Cyperus esculentus* oil refining process, two samples of *Cyperus esculentus* crude oil with different quality were degummed by hydration, deacidified by alkali refining, bleached by adsorption and deodorized by distillation. The quality index, composition of fatty acid and glyceride, and nutrient content of *Cyperus esculentus* oil in the refining process were detected, and the influence of crude oil quality and refining process on the comprehensive quality of *Cyperus esculentus* oil was analyzed. The results showed that although the acid value of two different qualities of *Cyperus esculentus* crude oil was significantly different (2.03 mgKOH/g and 12.21 mgKOH/g respectively), the acid value (0.16 mgKOH/g and 0.33 mgKOH/g respectively) and peroxide value

(both 0.01 g/100 g) after refining were significantly better than those in LS/T 3259 - 2018 *Cyperus esculentus* oil. During refining, the phospholipid content decreased from 6 874.10 mg/kg and 312.29 mg/kg to 88.61 mg/kg and 88.28 mg/kg respectively, and the removal rates were 98.71% and 71.73% respectively. The fatty acid composition and content of *Cyperus esculentus* oil did not change obviously, and the triglyceride content in glyceride composition increased (from

收稿日期:2022-01-23;修回日期:2022-03-27

基金项目:国家重点研发计划项目“大豆及其替代作物产业链科技创新”(SQ2019YFD100114);河南省重大科技专项“高产优质油莎豆新品种选育及产业化示范”(211100110100)

作者简介:刘玉兰(1957),女,教授,硕士生导师,研究方向为油料油脂加工技术与产品质量安全(E-mail)liuy17446@163.com;宋二立(1995),女,在读硕士,研究方向为油莎豆制油、油莎豆油精炼工艺和产品质量(E-mail)el17838735509@163.com。刘玉兰与宋二立共同为第一作者。

98.46% and 97.68% to 98.74% and 98.06%, respectively), but the change was not significant. Total sterol content decreased from 220.21 mg/kg and 253.44 mg/kg to 175.14 mg/kg and 182.33 mg/kg, respectively. Polyphenol content decreased from 26.38 mg/kg and 88.65 mg/kg to 8.45 mg/kg and not detected, respectively. The vitamin E content decreased from 225.91 mg/kg and 177.33 mg/kg to 180.01 mg/kg and 13.09 mg/kg, respectively. After refining, the quality indexes of *Cyperus esculentus* oil with different crude oil quality can meet the industry requirements, but the beneficial companion loss of *Cyperus esculentus* crude oil with high acid value is great during refining.

Key words: *Cyperus esculentus* oil; crude oil quality; oil refining; comprehensive quality

油莎草为一年生草本植物,在国内外很多地区都有种植^[1-2]。油莎豆为油莎草的地下块茎,含油率(20%~36%)与大豆相当甚至更高^[3],但单位面积产量却是大豆的4倍以上,并且油莎草适宜在滩涂沙地等较贫瘠土壤种植^[4],因此油莎豆成为我国近年大力推广的新型油料作物之一,被列入《全国种植业结构调整规划(2016—2020)年》推荐作物品种。随着近年来对油莎豆作为食用植物油资源的日益重视,对油莎豆品质及其制油工艺技术的研究报道也逐渐增多^[5-10]。前期的研究发现油莎豆鲜豆水分含量很高(30%~40%),若得不到及时干燥很容易发热霉变,即使干燥至很低水分含量(10%以下),在夏季高温时若不能低温通风储存也很容易生虫,致使其品质劣变,所制取原油的酸价大幅升高^[11],这势必会对油莎豆油精炼效果和精炼成品油质量造成不良影响。然而有关原油品质和精炼过程对油莎豆油品质影响的研究却少有报道,个别的报道也仅局限于精炼某一工序的条件优化^[12-13],并未对精炼过程中油莎豆油品质变化进行综合分析研究。本文对不同品质的油莎豆原油进行水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色和蒸馏脱臭全过程的精炼,并对精炼各工序油莎豆油的质量指标,脂肪酸、甘油酯组成和营养成分含量进行检测,分析原油品质和精炼过程对油莎豆油综合品质的影响,为油莎豆油生产过程的品质控制提供支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

原油样品1,由优质油莎豆(产地河北保定)制取;原油样品2,由生霉油莎豆(产地河南民权)制取。油样均为实验室采用溶剂法浸出所得。

正己烷、三氯甲烷、冰乙酸、异丙醇、乙醚、碘化钾、可溶性淀粉、丙酮、硫酸、盐酸、氢氧化钠、磷酸、钼酸钠、硫酸联氨,均为分析纯;甲醇,色谱纯;福林酚,生物试剂;活性白土,益海(周口)粮油工业有限

公司; β -谷甾醇(纯度99.5%)、菜油甾醇(纯度99.5%)、豆甾醇(纯度95%)、 5α -胆甾烷醇标准品(纯度 $\geq 95\%$)、 α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚和 α -、 β -、 γ -、 δ -生育三烯酚(纯度 $\geq 95\%$),美国Sigma公司;没食子酸对照品,麦克林公司。

1.1.2 仪器与设备

T6新世纪紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;LD5-10台式低速离心机,北京京立离心机有限公司;Lovibond PFXi-880F高精度全自动色度仪,英国Tintometer公司;7890B/5975B气相色谱仪,美国Agilent公司;e2695-UV2475液相色谱仪,美国Waters公司。

1.2 试验方法

1.2.1 油莎豆原油的精炼

油莎豆原油的精炼工艺包括水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色和蒸馏脱臭,水化脱胶工序的加水量依据原油中磷脂含量和水化脱胶温度确定,碱炼脱酸工序的加碱量和碱液质量分数依据原油酸价确定,吸附脱色工序的吸附剂用量及脱臭工序的蒸馏温度等工艺条件均为植物油精炼通用工艺条件^[14]。

水化脱胶:经测定油莎豆原油样品1、样品2中磷脂含量分别为6 874.10 mg/kg和312.29 mg/kg。采用高温水化脱胶工艺,计算加水量分别为4.81 g和0.20 g。称取200 g 2个原油样品置于500 mL烧杯中,放入转子,在数显加热型磁力搅拌器中搅拌加热至90℃,将计量好的同温水缓慢加入油样中,保持恒定温度搅拌反应30 min。反应完成后,降低搅拌速度,促使胶体絮凝,待油相中有明显的胶杂絮凝时,停止搅拌,将油样转入离心筒,以5 000 r/min离心20 min,取上层油脂进行加热脱水干燥,得到脱胶油。

碱炼脱酸:经测定油莎豆原油样品1、样品2水化脱胶油的酸价(KOH)分别为2.21 mg/g和13.19 mg/g,以脱胶油质量(150 g)和上述酸价计算理论加碱量并选取超碱量为油质量的0.1%,样品1采

用质量分数3.79%的碱液(6°Bé),样品2采用质量分数8.07%(12°Bé)的碱液,碱液加入量分别为10.15 mL和17.73 mL。分别称取150 g 2个脱胶油样品于500 mL烧杯中,放入转子,在数显加热型磁力搅拌器中搅拌加热至75℃,将计量好的同温碱液缓慢加入油样中,保持恒定温度搅拌20 min,油脂中出现絮状皂析出时,降低搅拌速度并以1℃/min的升温速度,将油温升至90℃,保持恒温慢速搅拌10 min,待油和皂呈现明显分离状态时停止搅拌,以5 000 r/min离心20 min,取上层油脂用质量15%的微沸蒸馏水洗涤2~3遍,至放出的废水用pH试纸测试显中性为止,之后升温至125℃脱水干燥,得脱酸油。

吸附脱色:分别称取100 g上述2个脱酸油样品于250 mL三口烧瓶内,放入转子,将三口烧瓶放入事先架好的多功能磁力搅拌器上,使油样在搅拌情况下加热升温至90℃进行真空脱水,直到油面上看不到雾气为止。脱水结束后,将称量好的油质量3%的活性白土加入三口烧瓶,在操作压力0.09 MPa、油温100℃的条件下使油和自土充分混合,搅拌20 min后停止加热,使油样在搅拌和真空条件下冷却至70℃,破除真空,将油样转入离心筒,以5 000 r/min离心20 min,取上层油脂,即得脱色油。

蒸馏脱臭:分别称取50 g上述2个脱色油样品于250 mL三口烧瓶中,放入转子,将三口烧瓶放入事先架好的水蒸气蒸馏脱臭装置中,启动真空泵,使系统的残压维持在1 kPa以下,将油样缓慢升温至230℃,然后通入直接蒸汽对油脂脱臭2 h,之后冷

却至70℃并破除真空,得到脱臭油。

1.2.2 油莎豆油指标测定

色泽按照GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》测定;酸价按照GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》测定;过氧化值按照GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》测定;脂肪酸组成按照GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》测定;甘油酯组成参考马靖轩等^[15]方法采用气相色谱法测定;多酚含量按照LS/T 6119—2017《粮油检验 植物油中多酚的测定 分光光度法》测定;磷脂含量按照GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》测定;甾醇含量按照GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》测定;维生素E含量按照GB/T 26635—2011《动植物油脂 生育酚及生育三烯酚含量测定 高效液相色谱法》及Shi等^[16]的方法测定。

1.2.3 数据处理

试验结果表示为“平均值±标准差”(n≥3),采用Origin 2019b和WPS Office对数据进行处理和分析,利用IBM SPSS Statistics 21对数据进行平均值、标准差计算及差异显著性分析,p<0.05表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 精炼过程中油莎豆油质量指标的变化

对油莎豆原油样品1、样品2分别进行水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色和蒸馏脱臭,对各工序油莎豆油的酸价、过氧化值和色泽进行测定,结果见表1。对各工序油莎豆油中磷脂含量进行测定,结果见图1。

表1 不同品质油莎豆原油精炼过程中酸价、过氧化值及色泽的变化

项目	原油	脱胶油	脱酸油	脱色油	脱臭油
样品1					
酸价(KOH)/(mg/g)	2.03±0.19 ^a	2.21±0.12 ^a	0.23±0.02 ^b	0.30±0.02 ^b	0.16±0.01 ^b
过氧化值/(g/100 g)	0.01±0.00 ^b	0.02±0.00 ^b	0.06±0.01 ^a	0.01±0.00 ^b	0.01±0.00 ^b
色泽(25.4 mm槽)	R3.2, Y70	R5.0, Y70	R4.1, Y70	R0.5, Y3.4	R0.1, Y0.3
样品2					
酸价(KOH)/(mg/g)	12.21±0.92 ^a	13.19±0.12 ^a	0.36±0.03 ^b	0.39±0.04 ^b	0.33±0.03 ^b
过氧化值/(g/100 g)	0.02±0.00 ^c	0.03±0.00 ^b	0.05±0.00 ^a	0.03±0.00 ^b	0.01±0.00 ^c
色泽(25.4 mm槽)	R4.0, Y70	R4.4, Y70	R2.0, Y51	R1.0, Y5.1	R0.8, Y2.2

注:同行不同字母表示有显著性差异(p<0.05)。下同

由表1可知,样品1、样品2经各工序精炼后酸价(KOH)分别降至0.16、0.33 mg/g,其中碱炼脱酸工序酸价降幅最大,分别下降89.59%和97.27%,而在水化脱胶、吸附脱色过程中酸价略有升高,这可能是水化脱胶过程的热作用和水化脱色过程中活性白土的酸性作用造成了少许的油脂水解所致^[17],

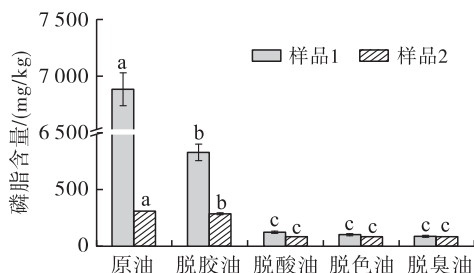
蒸馏脱臭过程对降低酸价也有一定作用,这是因为在高温和高真空条件下游离脂肪酸被水蒸气蒸馏脱除^[14]。

2个样品的过氧化值在精炼过程中均呈现先升高后降低的趋势,样品1的过氧化值从原油的0.01 g/100 g升高至脱酸油的0.06 g/100 g再降低至脱

臭油的 0.01 g/100 g, 样品 2 的过氧化值从原油的 0.02 g/100 g 升高至脱酸油的 0.05 g/100 g 再降低至脱臭油的 0.01 g/100 g。在水化脱胶、碱炼脱酸过程中油莎豆油的过氧化值呈现持续升高的趋势, 之后在吸附脱色过程中显著降低, 蒸馏脱臭对降低过氧化值也有一定作用。

对照 LS/T 3259—2018《油莎豆油》中对油莎豆油酸价(KOH)(≤ 3 mg/g)、过氧化值(≤ 0.25 g/100 g)的规定, 2 个油莎豆原油样品经精炼后其质量指标均显著优于标准要求。

在精炼过程中 2 个油莎豆原油的色泽均呈现经碱炼脱酸有所变浅, 再经吸附脱色和脱臭持续明显变浅的变化规律。



注: 同一样品不同字母代表各工序间存在显著性差异, $p < 0.05$ 。下同

图 1 不同品质油莎豆原油精炼过程中磷脂含量的变化

由图 1 可知, 样品 1 和样品 2 的磷脂含量在精炼

各工序存在显著性差异($p < 0.05$)。样品 1 精炼后磷脂含量为 88.61 mg/kg, 磷脂脱除率达 98.71%, 经水化脱胶工序磷脂含量由 6 874.10 mg/kg 降至 839.74 mg/kg, 脱除率达 87.78%; 经碱炼脱酸工序磷脂含量从 839.74 mg/kg 降至 124.94 mg/kg, 脱除率达 85.12%, 这主要是因为磷脂可以被皂化并受到碱炼中和所生成的钠皂的吸附作用而被脱除^[14]; 经吸附脱色和蒸馏脱臭工序磷脂含量略有降低, 但没有显著性差异。样品 2 精炼后磷脂含量为 88.28 mg/kg, 磷脂脱除率为 71.73%, 经水化脱胶磷脂含量从 312.29 mg/kg 降到 288.08 mg/kg, 脱除率仅为 7.75%, 这可能是因为样品 2 中磷脂含量虽然不高, 但大部分是非水化磷脂, 采用水化脱胶的方法难以脱除; 经碱炼脱酸工序磷脂含量从 288.08 mg/kg 降到 84.85 mg/kg, 磷脂脱除率达 70.55%, 可以看出碱炼脱酸对非水化磷脂的脱除是有效的; 经吸附脱色和蒸馏脱臭工序磷脂含量略有降低, 但没有显著性差异。精炼后, 2 个油莎豆油样品的含磷量均未超过 3.5 mg/kg, 达到了物理精炼含磷量小于或等于 5 mg/kg 的要求。

2.2 精炼过程中油莎豆油脂肪酸组成和甘油酯组成的变化

对精炼过程中 2 个油莎豆油样品脂肪酸组成和甘油酯组成进行测定, 结果如表 2、表 3 所示。

表 2 不同品质油莎豆原油精炼过程中脂肪酸组成的变化

脂肪酸	原油	脱胶油	脱酸油	脱色油	脱臭油
样品 1					
C16:0	12.38 ± 0.01 ^b	12.37 ± 0.01 ^b	12.30 ± 0.01 ^b	12.39 ± 0.03 ^b	12.55 ± 0.03 ^a
C16:1	0.37 ± 0.01 ^a	0.37 ± 0.01 ^a	0.38 ± 0.01 ^a	0.38 ± 0.01 ^a	0.35 ± 0.01 ^a
C18:0	2.86 ± 0.01 ^a	2.90 ± 0.07 ^a	2.87 ± 0.01 ^a	2.84 ± 0.01 ^a	2.82 ± 0.01 ^a
C18:1	74.78 ± 0.04 ^a	74.70 ± 0.05 ^a	74.80 ± 0.01 ^a	74.67 ± 0.04 ^a	74.71 ± 0.12 ^a
C18:2	8.79 ± 0.03 ^b	8.85 ± 0.01 ^{ab}	8.85 ± 0.01 ^{ab}	8.90 ± 0.02 ^a	8.78 ± 0.04 ^b
C18:3	0.38 ± 0.01 ^a	0.38 ± 0.01 ^a	0.38 ± 0.01 ^a	0.38 ± 0.01 ^a	0.36 ± 0.01 ^a
C20:0	0.44 ± 0.01 ^a	0.43 ± 0.01 ^a	0.43 ± 0.01 ^a	0.45 ± 0.01 ^a	0.42 ± 0.01 ^a
SFA	15.68	15.70	15.60	15.68	15.79
UFA	84.32	84.30	84.40	84.32	84.21
样品 2					
C16:0	14.12 ± 0.17 ^a	14.35 ± 0.22 ^a	13.66 ± 0.07 ^b	13.47 ± 0.07 ^b	13.62 ± 0.01 ^b
C16:1	0.35 ± 0.05 ^a	0.36 ± 0.01 ^a	0.34 ± 0.05 ^a	0.19 ± 0.02 ^b	0.20 ± 0.01 ^b
C18:0	2.41 ± 0.01 ^b	2.41 ± 0.01 ^b	2.44 ± 0.01 ^b	2.45 ± 0.01 ^{ab}	2.49 ± 0.02 ^a
C18:1	70.11 ± 0.17 ^b	69.94 ± 0.18 ^b	70.89 ± 0.13 ^a	71.18 ± 0.03 ^a	71.09 ± 0.07 ^a
C18:2	12.03 ± 0.06 ^a	11.96 ± 0.05 ^a	11.69 ± 0.05 ^b	11.75 ± 0.01 ^b	11.65 ± 0.02 ^b
C18:3	0.53 ± 0.01 ^a	0.53 ± 0.01 ^a	0.50 ± 0.01 ^b	0.50 ± 0.01 ^b	0.48 ± 0.01 ^c
C20:0	0.46 ± 0.01 ^a	0.46 ± 0.01 ^a	0.49 ± 0.03 ^a	0.46 ± 0.01 ^a	0.46 ± 0.01 ^a
SFA	16.99	17.22	16.59	16.38	16.57
UFA	83.01	82.78	83.41	83.62	83.43

表3 不同品质油莎豆原油精炼过程中甘油酯组成的变化

甘油酯	原油	脱胶油	脱酸油	脱色油	脱臭油
样品1					
甘一酯	0.35 ± 0.00 ^a	0.30 ± 0.01 ^b	0.22 ± 0.02 ^c	0.21 ± 0.00 ^c	0.21 ± 0.00 ^c
甘二酯	1.20 ± 0.00 ^a	1.04 ± 0.06 ^{ab}	0.92 ± 0.06 ^b	0.91 ± 0.07 ^b	1.05 ± 0.06 ^{ab}
甘三酯	98.46 ± 0.53 ^a	98.65 ± 0.27 ^a	98.85 ± 0.23 ^a	98.88 ± 0.38 ^a	98.74 ± 0.12 ^a
样品2					
甘一酯	0.28 ± 0.01 ^a	0.29 ± 0.01 ^a	0.14 ± 0.00 ^b	0.14 ± 0.01 ^b	0.13 ± 0.01 ^b
甘二酯	2.04 ± 0.09 ^a	1.97 ± 0.03 ^{ab}	1.79 ± 0.05 ^c	1.76 ± 0.00 ^c	1.81 ± 0.00 ^{bc}
甘三酯	97.68 ± 0.24 ^a	97.74 ± 0.34 ^a	98.07 ± 0.05 ^a	98.10 ± 0.09 ^a	98.06 ± 0.03 ^a

从表2可以看出,油莎豆油主要含有7种脂肪酸,其中油酸含量最高,属油酸型油脂。样品1原油、脱胶油、脱酸油、脱色油和脱臭油的油酸含量无显著性差异,但脱臭油中棕榈酸含量显著上升($p < 0.05$)。样品2精炼各工序油酸含量存在显著性差异($p < 0.05$),与原油相比,脱酸油、脱色油和脱臭油中的油酸含量显著增加($p < 0.05$),这是因为精炼过程中亚油酸和亚麻酸含量略有减少,从而使油酸含量相对增高^[18]。总体来说,精炼过程中油莎豆油的脂肪酸组成和含量没有明显变化。

从表3可以看出,精炼过程对油莎豆油的甘油酯组成影响显著($p < 0.05$)。样品1因原油酸价较低,甘三酯含量较高,随精炼过程的进行,甘一酯含量显著降低($p < 0.05$),甘三酯含量有所增加,但变化不显著。样品2因原油酸价较高,甘三酯含量较低,随精炼过程的进行,甘一酯、甘二酯含量显著降低($p < 0.05$),甘三酯含量有所增加,但变化不显著。

2.3 精炼过程中油莎豆油营养成分含量的变化

精炼过程中2个油莎豆油样品甾醇总量、多酚含量及维生素E总量的变化分别见图2、图3和图4。

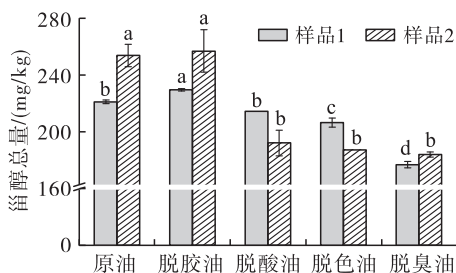


图2 不同品质油莎豆原油精炼过程中甾醇总量的变化

植物甾醇是植物油中一种结构类似环状醇的天然生理活性成分,具有抗炎、抗菌、抗溃疡和抗肿瘤活性^[19]。从图2可以看出,精炼过程中油莎豆油甾醇总量总体呈降低趋势。样品1原油(220.21 mg/kg)、脱胶油(228.68 mg/kg)、脱酸油(213.36 mg/kg)、

脱色油(205.10 mg/kg)和脱臭油(175.14 mg/kg)中甾醇总量存在显著性差异($p < 0.05$),精炼过程甾醇总量损失率为20.47%,其中碱炼脱酸和蒸馏脱臭是导致甾醇损失的主要工序,脱色过程中活性白土表面的酸催化脱水作用形成甾二烯类也会使甾醇总量下降^[20],脱臭过程中可能由于高温促成的甾醇酯化及蒸馏导致游离态甾醇的挥发使甾醇大幅损失^[21]。精炼过程中样品2的甾醇总量从原油的253.44 mg/kg降至脱臭油的182.33 mg/kg,损失率为28.06%,其中碱炼脱酸工序甾醇损失率达到24.80%,这可能是因为样品2的酸价高,在碱炼脱酸过程中使用的碱液浓度高、生成皂脚量大所导致甾醇损失^[22],在后续的精炼过程中甾醇总量也有所减少,但与脱酸油相比不存在显著性差异。此外,检测结果显示油莎豆油中的甾醇主要是菜油甾醇、豆甾醇、 β -谷甾醇3种组分,其中 β -谷甾醇含量的占比最大(样品1为65.08%~65.43%,样品2为70.89%~72.52%)。

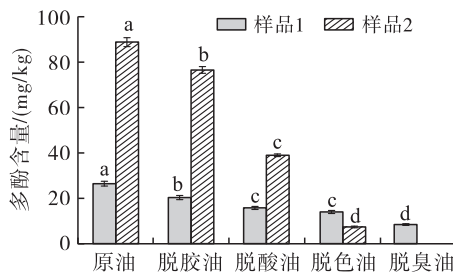


图3 不同品质油莎豆原油精炼过程中多酚含量的变化

油莎豆油营养成分的含量与油料品种、生长过程、存储条件和加工方式等因素密不可分。从图3可以看出,2个油莎豆油样品的多酚含量有很大差异,但均显示出随精炼过程的进行持续降低的趋势。样品1原油(26.38 mg/kg)、脱胶油(20.35 mg/kg)、脱酸油(15.84 mg/kg)、脱色油(13.99 mg/kg)、脱臭油(8.45 mg/kg)的多酚含量存在显著性差异($p < 0.05$),精炼过程多酚损失率为67.97%,其中脱臭过程多酚含量降幅最大,损失率为39.60%,这

主要是因为酚类化合物热稳定性较差,在高温状态下不稳定、易分解所致,多酚含量在水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色工序的损失率分别为 22.86%、22.16%、11.68%,水化脱胶和碱炼脱酸工序多酚含量大幅降低是因为酚类物质属于极性化合物,且大部分属于弱酸性,在脱胶过程中溶于水以及在碱炼脱酸过程中容易与碱液发生反应而损失。样品 2 原油中多酚含量(88.65 mg/kg)明显高于样品 1,但由于其酸价高,使用的碱液浓度和加碱量也相对偏高,在碱炼脱酸工序多酚含量从脱胶油中的 76.47 mg/kg 降至脱酸油中的 38.92 mg/kg,损失率高达 49.10%,在吸附脱色工序多酚含量进一步降低,从脱酸油中的 38.92 mg/kg 降至脱色油中的 7.46 mg/kg,损失率为 80.83%,再经脱臭,油脂中的酚类化合物损失殆尽。

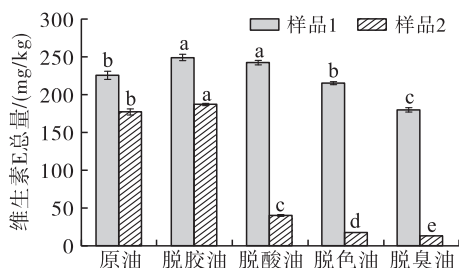


图 4 不同品质油莎豆原油精炼过程中维生素 E 总量的变化

从图 4 可以看出,2 个油莎豆原油样品中维生素 E 总量有明显差异,样品 1 维生素 E 总量明显高于样品 2(分别为 225.91 mg/kg 和 177.33 mg/kg),这可能是由于样品 2 的酸价和过氧化值均较高,其原料油莎豆在发热霉变的过程中可能消耗了更多的内源性抗氧化剂而致使其中维生素 E 总量较低。样品 1 维生素 E 总量从原油中的 225.91 mg/kg 降至脱臭油中的 180.01 mg/kg,总损失率为 20.32%。样品 2 中维生素 E 总量在碱炼脱酸过程从脱胶油中的 187.25 mg/kg 降低至脱酸油中的 40.12 mg/kg,损失率为 78.57%,这是因为样品 2 原油的酸价高、品质较差,在碱炼脱酸过程中用碱量和碱液浓度大,生育酚可能在氧气和强碱条件下不稳定而发生损耗^[23],生成皂脚多等因素,致使维生素 E 的损失率也更大;在脱色工序维生素 E 总量从脱酸油中的 40.12 mg/kg 降低至脱色油中的 17.77 mg/kg,损失率为 55.71%;脱臭阶段维生素 E 总量从脱色油的 17.77 mg/kg 降低至 13.09 mg/kg,损失率为 26.34%。在精炼全过程中样品 2 的维生素 E 总量从原油的 177.33 mg/kg 降至脱臭油的 13.09 mg/kg,总损失率高达 92.62%。可见,当原油品质较差时因精炼过程需要更多的加碱量等不利条件会造成维生

素 E 的大幅损失。

此外,在对 2 个油莎豆油样品中维生素 E 组分含量检测时发现,油莎豆油中含有 4 种生育酚组分和 4 种生育三烯酚组分。维生素 E 组分中含量最高的是 α -生育酚,其次是 β -生育酚,这与 Ezech 等^[24]的研究结论一致,这 2 种组分在样品 1 油莎豆原油维生素 E 总量中的占比分别为 64.97% 和 25.17%,在样品 2 油莎豆原油中的占比分别为 62.13% 和 26.22%。

3 结论

不同品质油莎豆所制取的原油其酸价、过氧化值等质量指标存在很大差异,因此在精炼过程所表现出的品质变化也有所不同。无论是优质油莎豆还是霉变油莎豆,提取的原油经过精炼后,质量指标都能达到行业要求,脂肪酸组成及含量没有明显变化,甘一酯、甘二酯含量显著降低,甘三酯含量有所增加,但不存在显著性差异;油莎豆原油品质对于酚类物质(多酚和维生素 E)影响较大,优质油莎豆制取的油莎豆原油精炼后酚类物质损失率较小,霉变油莎豆制取的油莎豆原油精炼后酚类物质损失率很高。油莎豆原油的品质与成品油的品质息息相关,加工时应尽可能保证原油品质。

参考文献:

- [1] SÁNNCHÉZ - ZAPATA E, FERNÁNDEZ - LÓPEZ J, PÉREZ - ALVAREZ J A. Tiger nut (*Cyperus esculentus*) commercialization: health aspects, composition, properties, and food applications [J]. Compr Rev Food Sci F, 2012, 11(4):366-377.
- [2] 刘玉兰,王小宁,舒垚,等.不同产地油莎豆性状及组成分析研究[J].中国油脂,2020,45(8):125-129.
- [3] 郭婷婷,万楚筠,黄凤洪,等.油莎豆主要营养成分及生理功能研究进展[J].中国油料作物学报,2021,43(6):1174-1180.
- [4] 侯智慧,慕宗杰,赵俊利,等.北方风沙区油莎豆防风固沙“三生共赢”技术模式评价指标体系构建研究[J].北方农业学报,2021,49(4):127-134.
- [5] 连四超,刘玉兰,朱文学,等.油莎豆脱皮和榨油条件对其工艺效果的影响[J].中国油脂,2021,46(12):6-10.
- [6] 连四超,刘玉兰,陈璐,等.油莎豆油亚临界萃取工艺条件优化及产品质量研究[J].中国油脂,2022,47(4):9-14.
- [7] 朱文学,杨帆,刘玉兰.油莎豆热风干燥特性及数学模型研究[J].中国粮油学报,2021,36(3):91-94.
- [8] 余攀,万端极,吴正奇,等.油莎豆提油的工艺研究[J].湖北工业大学学报,2017,32(4):84-86.
- [9] 段蕾,韩墨,卫滋花,等.微波辅助提取油莎豆油及其脂肪酸分析[J].粮食与油脂,2021,34(5):59-62,82.

(下转第 21 页)

- solvents enable more robust chemoenzymatic epoxidation reactions[J]. *Chem Cat Chem*, 2017, 9(6): 934–936.
- [13] ARYUSUK K O, PUENGTHAM J I, LILITCHAN S U, et al. Effects of crude rice bran oil components on alkali – refining loss [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2008, 85: 475–479.
- [14] RACHAPUDI B N. Refining of rice bran oil[J]. *Lipid Technol*, 2006, 18: 275–279.
- [15] JIN J, XIE D, CHEN H Q, et al. Production of rice bran oil with light color and high oryzanol content by multi – stage molecular distillation[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 93(1): 145–153.
- [16] MAKASÇI A, ARISOY K, TELEFONCU A. Deacidification of high acid olive oil by immobilized lipase[J]. *Turk J Chem*, 1996, 20(3): 258–264.
- [17] 杨博,杨继国,王永华,等. 米糠油酶法酯化脱酸的研究[J]. *中国油脂*, 2005, 30(7): 22–24.
- [18] SONG Z H, LIU Y F, JIN Q Z, et al. Lipase – catalyzed preparation of diacylglycerol – enriched oil from high – acid rice bran oil in solvent – free system [J]. *Appl Biochem Biotech*, 2012, 168(2): 364–374.
- [19] VON DER HAAR D, STÄBLER A, WICHMANN R, et al. Enzymatic esterification of free fatty acids in vegetable oils utilizing different immobilized lipases[J]. *Biotechnol Lett*, 2014, 37(1): 1–6.
- [20] WANG X S, LU J Y, LIU H, et al. Improved deacidification of high – acid rice bran oil by enzymatic esterification with phytosterol [J]. *Process Biochem*, 2016, 51(10): 1496–1502.
- [21] LI D M, WANG W F, DURRANI R, et al. Simplified enzymatic upgrading of high – acid rice bran oil using ethanol as a novel acyl acceptor[J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(35): 6730–6737.
- [22] LI D M, LIU P Z, WANG W F, et al. An innovative deacidification approach for producing partial glycerides – free rice bran oil [J]. *Food Bioprocess Tech*, 2017, 10(6): 1154–1161.
- [23] THANGARAJ B, SOLOMON P R. Immobilization of lipase: a review. Part I: enzyme immobilization [J]. *Chem Biol Eng Rev*, 2019, 6(5): 157–166.
- [24] LI X X, LI D M, WANG W F, et al. Immobilization of SMG1 – F278N lipase onto a novel epoxy resin: characterization and its application in synthesis of partial glycerides[J]. *J Mol Catal B Enzym*, 2016, 133:154–160.

(上接第14页)

- [10] 刘玉兰,田瑜,王璐阳,等. 不同制油工艺对油莎豆油品质影响的研究[J]. *中国油脂*, 2016, 41(7): 1–5.
- [11] 宋二立,刘玉兰,朱文学,等. 原料品质和制油方法对油莎豆油综合品质的影响[J]. *粮食与油脂*, 2022, 35(3): 99–103, 126.
- [12] 李奕,宋嘉欣,李昊辰,等. 油莎豆油的脱胶和脱酸工艺[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(17): 158–165.
- [13] 程海梅,资双飞,高学兰,等. 离心萃取油莎豆油脱酸的工艺[J]. *食品工业*, 2020, 41(9): 76–80.
- [14] 刘玉兰. 现代植物油料油脂加工技术[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 2015.
- [15] 马靖轩,马传国,李利君,等. 酶法催化酯交换制备甘油二酯工艺优化研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(1): 51–55.
- [16] SHI C, CHANG M, LIU R T, et al. *Trans* – free shortenings through the interesterification of rice bran stearin, fully hydrogenated soybean oil and coconut oil [J]. *Int J Food Eng*, 2015, 11(4): 467–477.
- [17] 李园园. 月见草油精炼过程对其营养成分和抗氧化性能影响的研究[D]. 长春:吉林大学, 2020.
- [18] CHEW S C, TAN C P, LONG K, et al. Effect of chemical refining on the quality of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) seed oil[J]. *Ind Crops Prod*, 2016, 89: 59–65.
- [19] GAROUFI A, VORRE S, SOLDATOU A, et al. Plant sterols – enriched diet decreases small, dense LDL – cholesterol levels in children with hypercholesterolemia: a prospective study[J/OL]. *Ital J Pediatr*, 2014, 40(1): 42[2022–01–23]. <https://doi.org/10.1186/1824-7288-40-42>.
- [20] 温宝莉. 紫苏籽油精炼过程对其品质影响的研究[D]. 长春:吉林大学, 2020.
- [21] VERLEYEN T, SOSINSKA U, IOANNIDOU S, et al. Influence of the vegetable oil refining process on free and esterified sterols [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2002, 79(10): 947–953.
- [22] WU Y, ZHOU R S, WANG Z G, et al. The effect of refining process on the physicochemical properties and micronutrients of rapeseed oils[J/OL]. *PLoS One*, 2019, 14(3): e0212879[2022–01–23]. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212879>.
- [23] TASAN M, DEMIRCI M. Total and individual tocopherol contents of sunflower oil at different steps of refining[J]. *Eur Food Res Technol*, 2005, 220(3/4): 251–254.
- [24] EZEH O, GORDON M H, NIRANJAN K. Enhancing the recovery of tiger nut (*Cyperus esculentus*) oil by mechanical pressing: moisture content, particle size, high pressure and enzymatic pre – treatment effects[J]. *Food Chem*, 2016, 194: 354–361.