

三级菜籽油 280 °C 加热试验的影响因素研究

刘书成¹, 姜碧若², 梁建华², 曾 裕², 宋 婕¹, 毕艳兰^{1,3}

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中储粮油脂工业东莞有限公司, 广东 东莞 523147; 3. 中原食品实验室, 河南 漯河 462300)

摘要:旨在为菜籽油的工业生产提供理论支撑,研究了三级菜籽油 280 °C 加热试验可能的影响因素。对 18 个 280 °C 加热试验合格和 15 个 280 °C 加热试验不合格三级菜籽油的质量指标(酸值、过氧化值、水分及挥发物含量)、甘油酯组成、脂肪酸组成、色泽和叶绿素含量、主要胶溶性组分(磷脂、蛋白质)进行对比,并通过主成分分析(PCA)和皮尔逊相关性(PCCs)分析对各指标进行可视化分析。结果表明:两组三级菜籽油的酸值、过氧化值、水分及挥发物含量、总色泽与叶绿素含量、脂肪酸组成、甘油酯组成之间无显著差异,280 °C 加热试验不合格组的可水化磷脂[HPL, 包括磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰肌醇(PI)、磷脂酰乙醇胺(PE)]、蛋白质、总磷含量均显著高于 280 °C 加热试验合格组;PCA 结果表明,HPL、总磷、蛋白质、PC、PE、PI 含量可能是影响三级菜籽油 280 °C 加热试验结果最主要的因素;PCCs 分析结果表明,HPL、蛋白质含量和总磷含量与 280 °C 加热试验结果呈高度正相关,其中 HPL 含量与 280 °C 加热试验结果的相关性最高,相关系数为 0.9。综上,在三级菜籽油生产加工中应尽量除去胶溶性组分,以降低 280 °C 加热试验不合格的油脂比例。

关键词:280 °C 加热试验;三级菜籽油;油脂加工;胶溶性组分;磷脂组成

中图分类号:TS225.1;TS221 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2025)09-0040-08

Influencing factors of third – grade rapeseed oil in 280 °C heating test

LIU Shucheng¹, JIANG Biruo², LIANG Jianhua², ZENG Yu²,
SONG Jie¹, BI Yanlan^{1,3}

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2. China Storage Grain Oil Industry Dongguan Co., Ltd., Dongguan 523147, Guangdong,
China; 3. Food Laboratory of Zhongyuan, Luohe 462300, Henan, China)

Abstract: Aiming at providing theoretical support for the industrial production of rapeseed oil, the possible influencing factors of third – grade rapeseed oil in 280 °C heating test were studied. The quality indexes (acid value, peroxide value, moisture and volatile content), glyceride composition, fatty acid composition, total color and chlorophyll content, and the main gelatinous soluble fractions (phospholipids, protein) of the 18 qualified third – grade rapeseed oils and 15 unqualified third – grade rapeseed oils in 280 °C heating test were compared and analyzed visually by principal component analysis (PCA) and Pearson correlation (PCCs) analysis. The results showed that there were no significant differences in acid value, peroxide value, moisture and volatile content, total color and chlorophyll content, fatty acid composition and glyceride composition between the two groups of third – grade rapeseed oils, and the the contents of hydratable phospholipids (HPL, including phosphatidylcholine (PC), phosphatidylinositol (PI), and phosphatidylethanolamine (PE)), proteins, and total phosphorus of unqualified third – grade

rapeseed oils were significantly higher than those of qualified third – grade rapeseed oils in 280 °C heating test. The results of PCA showed that the contents of HPL, total phosphorus, protein, PC, PE and PI might be the most important factors

收稿日期:2024-07-20;修回日期:2025-05-19

基金项目:企业合作项目(193H2023LY193)

作者简介:刘书成(2000),男,在读硕士,研究方向为脂质化学与品质(E-mail)2956296711@qq.com。

通信作者:毕艳兰,教授(E-mail)bylzy@126.com。

affecting the results of 280 °C heating test of third – grade rapeseed oil. The results of PCCs analysis showed that the contents of HPL, protein and total phosphorus were highly positively correlated with the results of 280 °C heating test, among which the contents of HPL had the highest correlation with the results of 280 °C heating test, and the correlation coefficient was 0.9. In conclusion, the gelatinous soluble fractions should be removed as much as possible in the production and processing of third – grade rapeseed oils to reduce the proportion of unqualified oils in 280 °C heating test.

Key words: 280 °C heating test; third – grade rapeseed oil; oil processing; gelatinous soluble fraction; phospholipid composition

2024 年中央一号文件指出:“抓好粮食和重要农产品的生产;健全农产品全产业链监测预警机制,强化多品种联动调控、储备调节和应急保障。”粮油作为重要农产品之一,其储备安全是国家安全的重要基础。菜籽油是世界第三大植物油,产量仅次于大豆油和棕榈油^[1],其在我国食用油的储备、进出口贸易以及消费市场方面均占有重要地位。据美国农业部数据统计,2023/2024 年度,我国菜籽油期末库存量为 124.9 万 t,占世界总库存量的 41.72%,位列世界第一,进口量为 170 万 t,位列世界第二,而其在国内库存量占全部食用油的 36.32%,消费与生产量也仅次于大豆油^[2]。

为了满足储存、运输以及后续加工的需求,目前我国菜籽油贸易和储备的主要是三级菜籽油,它是以菜籽原油为原料,经过脱胶和(或)轻度脱酸后除去了大部分杂质,达到国家规定的质量和安全标准,同时相较于一级油和二级油又保留了大部分生物活性成分的加工产品^[2]。实际生产中,由于三级菜籽油未经过后续深度脱酸、脱色等精炼工艺,且在面临不同来源的油料时,脱胶效果不稳定,易导致其 280 °C 加热试验结果不合格。280 °C 加热试验是 GB/T 5531—2018《粮油检验 植物油脂加热试验》规定的评价植物油脂品质的定性试验。根据 GB/T 1536—2021《菜籽油》,对浸出三级菜籽油 280 °C 加热试验的要求为“允许微量析出物和油色变深,但不得变黑”,280 °C 加热试验结果为不合格的油脂往往需经过二次精炼才能出厂销售,但二次精炼后会增加油脂炼耗与生产成本,这大大降低了企业的生产效率和收益,同时不利于资源的有效利用,研究三级菜籽油 280 °C 加热试验的影响因素并对其加以控制有助于解决这一行业瓶颈问题。

目前,业界关于 280 °C 加热试验影响因素的研究极少,仅有早期对 280 °C 加热试验与磷(脂)含量相关性的研究^[3-4],GB/T 5531—2018 中对于 280 °C 加热试验影响因素的描述也仅有“磷脂在

280 °C 高温下会分解或析出”,关于油脂的质量指标、组成成分以及其他胶溶性杂质(如蛋白质等)对 280 °C 加热试验的影响鲜有报道。但是根据企业反馈,磷(脂)含量与 280 °C 加热试验结果的相关性较弱,无法只通过磷(脂)含量判断油脂 280 °C 加热试验是否合格。因此,本研究以 280 °C 加热试验结果合格与不合格的三级菜籽油为原料,通过对比分析两者在质量指标、组成成分以及胶溶性杂质含量和组成上的差异,探究 280 °C 加热试验可能的影响因素,以期为菜籽油的工业生产提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

280 °C 加热试验合格的三级菜籽油(H 组),采集于全国各企业生产线,于 2023 年 9 月新产,前后共 3 批 18 个样品,编号 H1 ~ H18;280 °C 加热试验不合格的三级菜籽油(B 组),部分采集于 Z 公司当月某批不合格油脂,部分由实验室自制,共 15 个样品,编号 B1 ~ B15。

正己烷、甲醇,均为色谱纯;乙醚、异丙醇、三氯甲烷、冰乙酸、淀粉、碘化钾、三氟化硼-乙醚、无水硫酸钠、硫代硫酸钠、氢氧化钾、七水合磷酸钾,均为分析纯;氘代氯仿(批号 I-26213W,纯度 >99.8%),剑桥同位素实验室公司;磷脂酰胆碱(PC,批号 G23131019,纯度 >98%)、牛血清蛋白(批号 J2226132,纯度 >96%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1-丁基-3-甲基咪唑氯化物(批号 C2304784,纯度 >97%)、N,O-双(三甲基硅)三氟乙酰胺(批号 C16039718,纯度 >99%),上海麦克林生化科技有限公司;磷脂酰肌醇(PI,批号 20230219001,纯度 50%),上海颖心实验室设备有限公司;磷脂酸(PA,批号 P4013,纯度 >99%)、磷脂酰乙醇胺(PE,批号 R130H0,纯度 100%),西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;BCA 蛋白质含量测定试剂盒(酶

标法)(批号 BL521S),北京兰杰柯科技有限公司。

1.1.2 仪器与设备

BSA224S 分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;SX2-4-10 箱式电阻炉,北京科伟永兴仪器有限公司;Agilent 7890B 气相色谱仪、Agilent 8860 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;GC-2010Pro 气相色谱仪,岛津企业管理(中国)有限公司;Waters 2695 高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;IKA RV8 旋转蒸发仪,艾卡(广州)仪器设备有限公司;TU-1810 紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;CenLee 16K 离心机,湖南湘立科学仪器有限公司;DZF-6020 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SD 制冷加热循环水浴锅,珀西瓦科技香港有限公司;Avance 核磁共振仪,德国 Bruker 公司;Varioskan LUX 酶标仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 三级菜籽油质量指标的测定

酸值(AV)参考 GB 5009.229—2016 测定;过氧化值(POV)参考 GB 5009.227—2016 测定;水分及挥发物含量参考 GB 5009.236—2016 测定。

1.2.2 三级菜籽油的甘油酯组成测定

参考 EN 14105-2020 采用气相色谱法测定甘油酯组成并略作改进。向 40 mg 油样中加入 100 μ L 硅烷化试剂[N, O-双(三甲基硅)三氟乙酰胺],密封,于 70 $^{\circ}$ C 反应 20 min,取出吹干后加入 3 mL 正己烷溶解,并加入无水硫酸钠除水,过 0.22 μ m 滤膜后进气相色谱仪分析。

气相色谱条件:DB-1HT 色谱柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.10 μ m);进样口温度 350 $^{\circ}$ C;分流比 10:1;空气流量 300 mL/min;火焰离子化检测器(FID)温度 380 $^{\circ}$ C;氢气流量 40 mL/min;柱箱升温程序为初始温度 50 $^{\circ}$ C,保持 1 min,以 25 $^{\circ}$ C/min 升温至 180 $^{\circ}$ C,以 7 $^{\circ}$ C/min 升温至 230 $^{\circ}$ C,以 45 $^{\circ}$ C/min 升温至 360 $^{\circ}$ C,保持 14 min;运行载气为氮气,流量 3 mL/min;进样量 1 μ L。

根据各组分的保留时间定性,以峰面积归一化法定量。

1.2.3 三级菜籽油的脂肪酸组成测定

参考 GB 5009.168—2016 进行甲酯化,使用气相色谱仪分析脂肪酸组成,以混标对各脂肪酸进行定性,以峰面积归一化法进行定量。

气相色谱条件:SGEBPX-70 色谱柱(30.0 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);进样口温度 250 $^{\circ}$ C;分流比

20:1;空气流量 400 mL/min;FID 温度 250 $^{\circ}$ C;氢气流量 40 mL/min;柱箱升温程序为初始温度 170 $^{\circ}$ C,以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C,保持 10 min;运行载气为氮气,流量 1 mL/min;进样量 1 μ L。

1.2.4 三级菜籽油色泽及叶绿素含量的测定

参考朱生辉^[5]的方法采用可见光光谱扫描法测定色素组成,光谱扫描条件为波长范围 400 ~ 800 nm、波长间隔 1 nm,以光谱的积分面积表征样品的总色泽。参考 AOCS Official Method Cc 13i-96,使用紫外分光光度计测定叶绿素含量。

1.2.5 三级菜籽油主要胶溶性组分测定

1.2.5.1 总磷含量及磷脂组成的测定

总磷含量的测定:参考 GB/T 5537—2008。

磷脂组成的测定:参考 Yao 等^[6]的方法对三级菜籽油的磷脂进行萃取,得到磷脂浓缩物。取适量磷脂浓缩物溶于 600 μ L 氘代氯仿中,随后加入 600 μ L 无水甲醇、600 μ L 0.2 mol/L pH 8.5 的乙二胺四乙酸铈(EDTA-Cs)溶液,500 r/min 涡旋 2 min,6 000 r/min 离心 5 min,取下层氘代氯仿相进核磁共振仪进行 31 P NMR 扫描。 31 P NMR 扫描条件:工作频率 600 MHz,PABBO NMR 检测探头,温度 300 K,脉冲宽度 11.2 μ s,脉冲延迟时间 2 s,扫描次数(NS)1 600,谱宽(SWH)64 102 Hz,采样点数(TD)65 536。

1.2.5.2 蛋白质含量的测定

参考 Wang 等^[7]的方法提取蛋白质,使用 BCA 蛋白质含量测定试剂盒(酶标法)测定蛋白质含量。

1.2.6 数据处理

所有试验至少重复两次,结果以“平均值 $\pm$ 标准差”的形式表示,使用 The Unscrambler X(v10.4)对数据进行主成分分析(PCA),使用 Origin Pro 2024b 对数据进行皮尔逊相关性(PCCs)分析以及绘图处理,使用 SPSS(v27.0.1)软件对数据进行显著性分析,置信度为 95%($p < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 三级菜籽油的质量指标

两组三级菜籽油的质量指标如图 1 所示。

由图 1 可看出,两组三级菜籽油样品质量指标均符合 GB/T 1536—2021《菜籽油》中对于三级菜籽油的规定。以组间均值对两组菜籽油的酸值、过氧化值、水分及挥发物含量进行分析,发现两组样品间的各质量指标均无显著差异($p > 0.05$),说明质量指标不是三级菜籽油 280 $^{\circ}$ C 加热试验的影响因素。

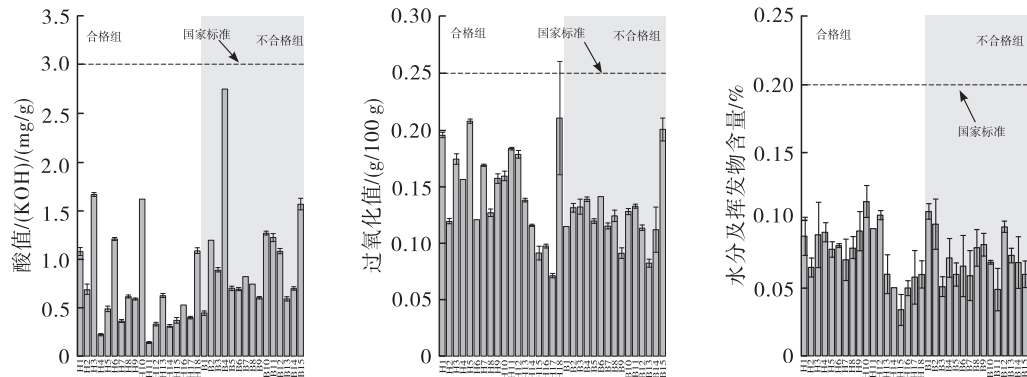


图 1 两组三级菜籽油的质量指标

Fig.1 Quality indexes of third – grade rapeseed oil in two groups

2.2 三级菜籽油的甘油酯组成

一般食用植物油由 90% 以上的甘三酯(TG)以及少量甘一酯(MG)、甘二酯(DG)、游离脂肪酸(FFA)组成,甘一酯、甘二酯因带有羟基而具备双亲

性,是工业上常用的乳化剂^[8]。油脂的甘油酯组成不同,其极性、黏度均会有所改变,有可能影响 280 ℃ 加热试验的结果。两组三级菜籽油的甘油酯组成及相对含量如表 1 所示。

表 1 两组三级菜籽油的甘油酯组成及相对含量

项目	范围		均值		中值	
	H 组	B 组	H 组	B 组	H 组	B 组
游离脂肪酸	0.29 ~ 1.17	0.45 ~ 2.04	0.60 ± 0.27 ^a	0.76 ± 0.39 ^a	0.54	0.63
甘一酯	0.46 ~ 0.60	0.50 ~ 0.71	0.53 ± 0.05 ^a	0.56 ± 0.06 ^a	0.51	0.55
甘二酯	1.57 ~ 2.46	0.92 ~ 3.49	1.87 ± 0.25 ^a	1.83 ± 0.52 ^a	1.87	1.81
甘三酯	95.90 ~ 97.58	93.76 ~ 98.04	96.99 ± 0.44 ^a	96.84 ± 0.94 ^a	97.11	97.05

注:同行不同字母表示差异显著($p < 0.05$)。下同
Note: Different letters in the same line indicate significant differences ($p < 0.05$). The same below

由表 1 可知,两组三级菜籽油的甘油酯组成较为相似,其中,H、B 组三级菜籽油甘一酯含量分别为 0.46% ~ 0.60%、0.50% ~ 0.71%,甘二酯含量分别为 1.57% ~ 2.46%、0.92% ~ 3.49%,甘一酯、甘二酯含量均在 5% 以下。同时,两组三级菜籽油的各组分含量均值之间无显著差异($p > 0.05$),中值与分布范围也较为接近,由此推断样品的甘油酯

组成不是 280 ℃ 加热试验的影响因素。

2.3 三级菜籽油的脂肪酸组成

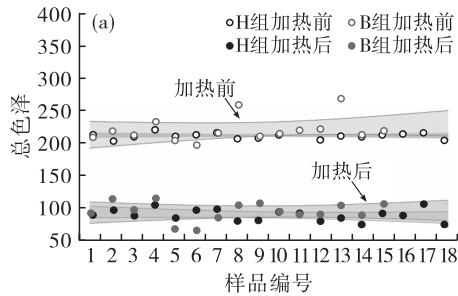
油脂的脂肪酸组成是反映油脂物理性质、品种、产品质量的重要指标,脂肪酸组成的差异会反映在油脂的熔点、氧化诱导期、透明度等指标上,导致油脂的结晶特性与热稳定性发生改变^[9]。两组三级菜籽油的脂肪酸组成及相对含量如表 2 所示。

表 2 两组三级菜籽油的脂肪酸组成及相对含量

项目	范围		均值		中值	
	H 组	B 组	H 组	B 组	H 组	B 组
棕榈酸 C16:0	4.04 ~ 4.51	4.07 ~ 4.33	4.16 ± 0.12 ^a	4.19 ± 0.08 ^a	4.11	4.17
硬脂酸 C18:0	1.92 ~ 2.26	1.98 ~ 2.23	2.17 ± 0.09 ^a	2.15 ± 0.09 ^a	2.18	2.19
油酸 C18:1	62.78 ~ 67.52	65.11 ~ 66.31	66.41 ± 1.15 ^a	65.99 ± 0.50 ^a	66.79	65.91
亚油酸 C18:2	16.78 ~ 19.19	17.08 ~ 17.68	17.38 ± 0.55 ^a	17.40 ± 0.18 ^a	17.27	17.38
亚麻酸 C18:3	6.62 ~ 9.06	6.62 ~ 7.69	7.25 ± 0.59 ^a	7.05 ± 0.29 ^a	7.04	6.99
花生一烯酸 C20:1	1.26 ~ 1.39	1.28 ~ 1.36	1.32 ± 0.03 ^a	1.33 ± 0.02 ^a	1.32	1.33
其他	0.76 ~ 2.13	0.77 ~ 2.16	1.32 ± 0.56 ^b	1.90 ± 0.41 ^a	0.97	2.07

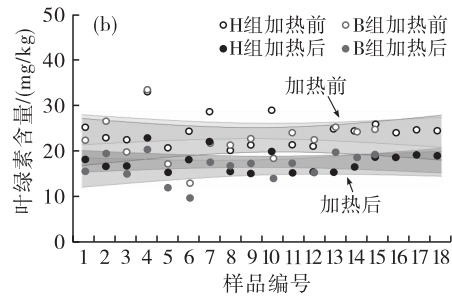
由表 2 可知,两组三级菜籽油的主要脂肪酸含量均值均无显著差异($p > 0.05$),且各脂肪酸的中

值与分布范围也较为接近,因此推断三级菜籽油的脂肪酸组成同样不是 280 ℃ 加热试验的影响因素。



2.4 三级菜籽油的色泽及叶绿素含量

三级菜籽油 280 ℃ 加热试验前后总色泽与叶绿素含量的散点图见图 2。



注:彩色区域表示 95% 置信区间。下同

Note: The colored areas represent the 95% confidence intervals. The same below

图 2 两组三级菜籽油 280 ℃加热试验前后的总色泽和叶绿素含量变化

Fig.2 Total color and chlorophyll content change of third –grade rapeseed oil before and after 280 ℃ heating test in two groups

由图 2 可看出,经 280 ℃ 加热试验后,两组三级菜籽油的总色泽与叶绿素含量均有所减小。280 ℃ 加热试验前,H 组与 B 组三级菜籽油的总色泽均为 200 ~ 270 个积分面积,叶绿素含量在 12 ~ 35 mg/kg; 280 ℃ 加热试验后两组三级菜籽油总色泽下降 100 ~ 170 个积分面积,叶绿素含量下降 3 ~ 14 mg/kg,叶绿素含量变化较小,这可能是因为加热后油脂中的叶黄素与胡萝卜素等色素在高温下分解,致使总色泽大幅下降,而叶绿素因热稳定性好大部分得以保留^[10-11]。

经统计学分析,280 ℃ 加热试验前后两组三级菜籽油的总色泽和叶绿素含量均值均无显著差异 ($p > 0.05$),且分析其置信区间发现,无法通过 280 ℃ 加热试验前后总色泽与叶绿素含量将两组三级菜籽油区分开,可见总色泽与叶绿素含量不是三级菜籽油 280 ℃ 加热试验的影响因素。

2.5 三级菜籽油的主要胶溶性组分

2.5.1 总磷含量及磷脂组成

两组三级菜籽油的总磷含量及磷脂组成见表 3。

表 3 两组三级菜籽油的总磷含量及磷脂组成

Table 3 Total phosphorus content and phospholipid composition of third –grade rapeseed oil in two groups

样品编号	PA/%	PE(C ₁)/%	PI(C ₂)/%	PC(C ₃)/%	总磷含量(C)/(mg/kg)	HPL 含量理论计算值(C ₀)/(mg/kg)
H1	74.7 ± 1.6	ND	ND	25.4 ± 1.6	15.45 ± 0.63	103.22
H2	80.2 ± 4.1	ND	8.2 ± 0.2	11.6 ± 0.2	27.71 ± 1.63	144.36
H3	64.1 ± 7.5	ND	14.6 ± 3.9	21.4 ± 3.7	7.71 ± 0.53	73.01
H4	90.6 ± 0.7	2.0 ± 0.4	2.3 ± 0.3	5.1 ± 0.0	35.81 ± 0.04	88.56
H5	77.5 ± 3.2	ND	8.0 ± 1.4	14.6 ± 1.8	32.83 ± 0.00	195.18
H6	ND	ND	ND	ND	6.96 ± 0.34	0.00
H7	89.3 ± 0.0	2.7 ± 0.0	2.7 ± 0.0	5.4 ± 0.0	33.37 ± 0.21	94.81
H8	71.7 ± 1.1	ND	11.5 ± 0.8	16.9 ± 0.2	16.48 ± 0.01	123.12
H9	84.8 ± 1.1	ND	ND	15.3 ± 1.1	18.19 ± 0.19	73.22
H10	ND	ND	ND	ND	9.52 ± 0.44	0.00
H11	ND	ND	ND	ND	5.18 ± 0.00	0.00
H12	92.6 ± 4.2	1.7 ± 2.4	1.2 ± 1.7	4.5 ± 0.1	22.64 ± 0.36	44.08
H13	89.3 ± 1.7	0.9 ± 0.3	4.6 ± 0.9	5.2 ± 0.6	27.33 ± 2.38	76.95
H14	85.3 ± 0.4	ND	4.9 ± 0.3	9.8 ± 0.5	24.00 ± 1.20	92.82
H15	84.9 ± 0.6	5.5 ± 0.5	4.9 ± 0.8	4.7 ± 0.8	52.14 ± 0.14	207.15
H16	71.4 ± 2.5	10.0 ± 1.0	6.8 ± 0.7	11.9 ± 0.8	5.17 ± 0.20	39.01
H17	86.6 ± 4.5	5.2 ± 1.5	3.3 ± 1.2	5.0 ± 1.8	55.19 ± 0.76	196.04
H18	84.2 ± 1.6	11.6 ± 1.6	ND	4.3 ± 0.1	66.78 ± 1.87	279.34
B1	59.6 ± 0.5	10.2 ± 0.9	12.5 ± 1.0	17.9 ± 2.3	33.65 ± 0.22	359.45
B2	28.9 ± 1.3	ND	25.3 ± 2.1	45.9 ± 3.3	18.58 ± 0.83	348.01
B3	27.1 ± 0.3	21.5 ± 0.1	18.3 ± 0.5	33.1 ± 0.1	54.92 ± 2.07	1 053.41
B4	28.5 ± 0.1	22.3 ± 0.6	21.0 ± 0.1	28.2 ± 0.3	39.57 ± 0.94	744.30

续表 3

样品编号	PA/%	PE(C_1)/%	PI(C_2)/%	PC(C_3)/%	总磷含量(C)/(mg/kg)	HPL 含量理论计算值(C_0)/(mg/kg)
B5	46.7 ± 0.4	19.4 ± 1.2	14.5 ± 0.8	19.4 ± 0.1	46.27 ± 1.80	648.88
B6	37.5 ± 0.2	25.0 ± 0.1	14.3 ± 0.2	23.2 ± 0.3	75.10 ± 1.55	1 234.74
B7	49.6 ± 0.6	23.5 ± 2.9	10.3 ± 1.0	16.5 ± 1.3	61.09 ± 1.16	808.50
B8	41.5 ± 0.8	19.9 ± 0.1	18.4 ± 1.5	20.2 ± 0.8	61.03 ± 3.36	939.34
B9	31.3 ± 0.5	22.8 ± 0.2	22.0 ± 0.3	24.0 ± 0.9	73.97 ± 2.45	1 338.99
B10	28.6 ± 1.0	32.1 ± 1.4	17.9 ± 0.3	21.4 ± 0.1	107.83 ± 6.46	2 025.72
B11	42.6 ± 0.1	27.1 ± 1.7	11.8 ± 0.8	18.5 ± 0.8	57.98 ± 3.27	875.64
B12	37.7 ± 0.2	30.4 ± 1.7	11.0 ± 1.0	20.9 ± 0.5	104.78 ± 3.45	1 718.39
B13	27.1 ± 0.3	21.5 ± 0.2	18.3 ± 0.6	33.1 ± 0.3	107.42 ± 4.37	2 060.29
B14	28.5 ± 0.6	22.3 ± 0.9	21.0 ± 1.4	28.2 ± 0.2	81.17 ± 1.92	1 527.00
B15	45.9 ± 3.4	45.7 ± 3.7	2.8 ± 0.1	5.7 ± 0.3	154.21 ± 2.39	2 199.04

注:ND 表示未检出;HPL 为可水化磷脂; $C_0 = (C_1 + C_2 + C_3) \times C \times 26.31$
Note: ND. Not detected. HPL. Hydratable phospholipids; $C_0 = (C_1 + C_2 + C_3) \times C \times 26.31$

总磷含量是目前企业或加工厂评价油脂脱胶效果的重要指标,一般来说,总磷含量越低,油脂的脱胶效果越好。一级精炼植物油总磷含量通常低于 10 mg/kg^[12]。由表 3 可知,H 组三级菜籽油的总磷含量在 5.17 ~ 66.78 mg/kg,B 组三级菜籽油总磷含量在 18.58 ~ 154.21 mg/kg,经统计学分析,B 组三级菜籽油的总磷含量均值显著高于 H 组三级菜籽油的($p < 0.05$),可见总磷含量的高低一定程度上可以作为衡量 280 ℃ 加热试验是否合格的指标,但是在总磷含量 18 ~ 67 mg/kg 的区间内既有 280 ℃ 加热试验合格的样品,也有 280 ℃ 加热试验不合格的样品,因此无法通过总磷含量对两组三级菜籽油进行良好的区分。

一般而言,植物油中的磷脂种类主要包括 PA、PC、PE、PI 等,其中,PA 的极性较小,在脱胶时难以被水化脱除,而 PC、PE、PI 的极性较大,在脱胶时更易与水结合而被脱除^[13]。不同磷脂在极性上的差异可能会导致其在 280 ℃ 加热试验时表现出不同的性质。由表 3 可以看出,B 组三级菜籽油的磷脂组成与 H 组有明显不同,B 组三级菜籽油中 PC、PE、PI 的总相对含量在 40% 以上,总体远高于 H 组三级菜籽油的(ND ~ 35.9%)。H 组三级菜籽油的 HPL 含量低于 280 mg/kg,而 B 组三级菜籽油的 HPL 含量高于 340 mg/kg,可以看出通过 HPL 含量可将两组三级菜籽油完全区分,由此推测 HPL 含量可能是三级菜籽油 280 ℃ 加热试验的影响因素之一。

2.5.2 蛋白质含量

蛋白质是油脂中的一种胶溶性杂质,油脂中的蛋白质主要来自甘油酯-磷脂-蛋白质复合体以及浸出时粕的残留^[14]。由于蛋白质大多数是亲水性的大分子物质,当油脂的 pH 以及温度改变时,蛋白

质有可能会发生变性或单独、或与磷脂共同作用,影响油脂的 280 ℃ 加热试验结果。两组三级菜籽油的蛋白质含量见图 3。

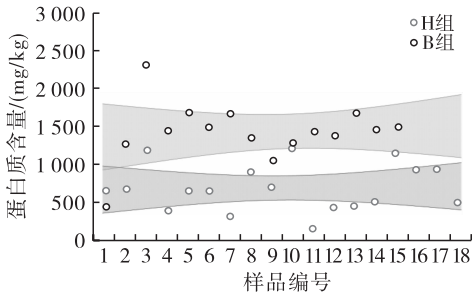


图 3 两组三级菜籽油的蛋白质含量
Fig. 3 Protein content of third - grade rapeseed oil in two groups

由图 3 可知,所有的菜籽油中均检出了蛋白质,H 组三级菜籽油的蛋白质含量在 370 ~ 1 200 mg/kg,B 组三级菜籽油的蛋白质含量在 440 ~ 2 400 mg/kg。经统计分析,B 组三级菜籽油的蛋白质含量均值显著高于 H 组的($p < 0.05$),且通过蛋白质含量分布的置信区间可将两组三级菜籽油进行较好的区分,由此可见蛋白质含量可能是三级菜籽油 280 ℃ 加热试验的影响因素之一。

2.6 样品品质指标及组成成分的可视化分析

2.6.1 PCA

PCA 是数据降维算法的一种,可以用较少的新变量替换原来较多的原始变量并尽可能多地保留原始变量所反映的信息,从而实现提升数据处理速度的目的。通过对得到的数据进行 PCA,可以更加直观地考察各种因素对三级菜籽油 280 ℃ 加热试验的影响。两组三级菜籽油的品质指标及组成成分 PCA 得分图及载荷图见图 4。

从图 4 可知,第一主成分(PC1)与第二主成分

(PC2)共包含了72%的原始样本信息,表明该模型效果良好,可反映原始样本的绝大多数信息。从图4a可看出,两组三级菜籽油中绝大部分样品在PC1上区分度良好,表明两组三级菜籽油的主要指标有显著不同。280℃加热试验不合格的样品集中分布在PC1轴的右侧,说明三级菜籽油280℃加热试验不合格的概率与PC1呈正相关。

从图4b可看出,PC1(54%)包含的原始样本信

息最多,因此PC1轴上载荷最大的因素对区分样品组的贡献最大。PC1轴上最右端,载荷最大的因素有HPL、总磷、蛋白质、PC、PE、PI含量,表明上述因素与PC1呈显著正相关,可能是影响油脂280℃加热试验最主要的因素。同时结合得分图可知,HPL、总磷、蛋白质、PC、PE、PI含量越高,三级菜籽油280℃加热试验更易不合格,这与前文显著性分析的结果是一致的。

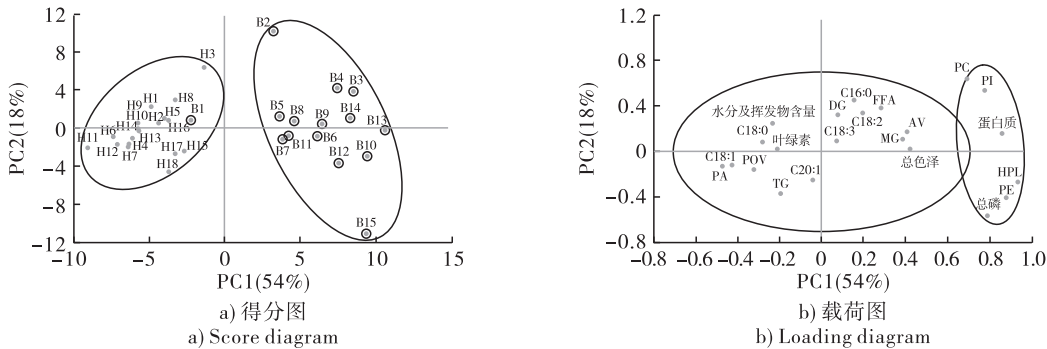


图4 两组三级菜籽油的品质指标及组成成分PCA得分图和载荷图

Fig. 4 PCA score and loading diagrams of the quality indicators and component of third - grade rapeseed oil in two groups

2.6.2 PCCs 分析

为明晰影响因素与280℃加热试验结果之间的相关性,将280℃加热试验合格定义为0,不合格定

义为1,对各指标与280℃加热试验结果之间进行PCCs分析,结果见表4。

表4 各指标与280℃加热试验结果的PCCs分析结果

Table 4 PCCs analysis of each index and 280℃ heating test results

指标	相关系数	指标	相关系数	指标	相关系数	指标	相关系数
HPL	0.9	总磷	0.7	游离脂肪酸	0.3	C18:1	-0.4
PE	0.8	酸值	0.4	甘一酯	0.3	C18:2	0.2
PI	0.8	过氧化值	-0.3	甘二酯	-0.2	C18:3	-0.1
PC	0.7	水分及挥发物	-0.1	甘三酯	0.0	C20:1	0.1
PA	-0.6	总色泽	0.4	C16:0	0.3		
蛋白质	0.8	叶绿素	-0.2	C18:0	-0.1		

由表4可知,HPL、蛋白质、PE、PI、PC、总磷含量均与280℃加热试验结果呈高度正相关(相关系数 ≥ 0.7),这与PCA结果一致,其中HPL含量与280℃加热试验结果的相关性最高,相关系数为0.9。这进一步证实与280℃加热试验结果具有相关性的指标为HPL、蛋白质含量以及总磷含量。

3 结 论

以来自不同产地、不同批次的280℃加热试验合格与不合格的两组三级菜籽油为原料,对其质量指标、甘油酯组成、脂肪酸组成、总色泽与叶绿素含量、主要胶溶性组分进行差异性比较,并通过PCA和PCCs分析对得到的数据进行可视化分析处理,结果发现:280℃加热试验不合格三级菜籽油样品组的HPL(PE+PI+PC)含量、蛋白质含量、总磷含

量均显著高于280℃加热试验合格组,但两组菜籽油的酸值、过氧化值、水分及挥发物含量、总色泽与叶绿素含量、脂肪酸组成、甘油酯组成之间无显著差异。PCA结果表明,HPL、总磷、蛋白质、PC、PE、PI含量可能是影响三级菜籽油280℃加热试验结果最主要的因素。PCCs分析结果表明,HPL、蛋白质含量和总磷含量与280℃加热试验结果呈高度正相关,其中HPL含量与280℃加热试验结果的相关性最高,相关系数为0.9。因此,在三级菜籽油生产加工过程中应尽量除去上述胶溶性组分,以降低280℃加热试验不合格的油脂比例。

参考文献:

[1] ZHANG Y, WU Y, CHEN S, et al. Flavor of rapeseed oil: An overview of odorants, analytical techniques, and

- [illegible]