

脱臭工艺对葵花籽油品质的影响

柴杰^{1,2}, 薛雅琳², 金青哲¹, 张东²

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122;

2. 国家粮食局科学研究院, 北京 100037)

摘要: 研究脱臭工艺对葵花籽油品质的影响, 分析在不同脱臭温度、脱臭时间条件下, 葵花籽油酸值、过氧化值、生育酚、角鲨烯、甾醇和反式脂肪酸的变化情况。结果表明: 随脱臭温度升高, 脱臭时间的延长, 酸值、过氧化值逐渐降低, 生育酚、甾醇、角鲨烯含量显著减少, 反式脂肪酸含量增加。通过研究葵花籽油在不同脱臭工艺条件下的品质变化情况, 以为葵花籽油实际脱臭工艺提供数据支持。

关键词: 葵花籽油; 脱臭; 品质; 微量成分

中图分类号: TS 221 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2016)01-0025-04

Effect of deodorization process on the quality of sunflower seed oil

CHAI Jie^{1,2}, XUE Ya-lin², JIN Qing-zhe¹, ZHANG Dong²

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu 214122;

2. Science Academy of State Administration of Grain, Beijing 100037)

Abstract: The effect of deodorization process on the quality of sunflower seed oil was studied, the sunflower seed oil was deodorized for different time at different temperatures, the changes of acid value, peroxide value, the content of tocopherol, squalene, sterol and trans fatty acid were analysed. The results showed that with the deodorization temperature and time increased, acid value and peroxide value decreased gradually, the content of tocopherols, squalene, sterols significantly reduced, the content of trans fatty acid increased. According to the study on the quality of deodorized sunflower seed oil which was deodorized for different time at different temperatures, we hope to provide the data support for the actual deodorization process of sunflower seed oil.

Key words: sunflower seed oil; deodorization; quality; micro constituent

葵花籽油滋味柔和, 气味清香, α -生育酚的含量高, 亚油酸和生育酚的比例比较均衡, 利于人体消化吸收^[1], 同时含有角鲨烯、甾醇等微量营养成分, 是一种优质植物油。

植物油中微量的营养伴随物具有重要的营养和功能特性, 微量成分变化对植物油稳态化程度有重要影响, 根据油品质量选择调整精炼工艺, 尽可能除去影响油脂品质及危害人体健康的物质, 降低有害微量成分的生成, 同时最大程度保留营养伴随物, 保证食用油品质, 做到合理适度精炼^[2]。

脱臭是通过高温高真空条件下的水蒸气蒸馏, 脱除带有异味的醛、酮、醇及烃类等化合物, 这些带有异味的化合物通常仅占油重的0.1%, 一方面, 脱臭能有效改善油脂品质, 进一步降低油脂色泽, 脱除游离脂肪酸, 提高油脂烟点, 除去小分子多环芳烃, 另一方

面, 脱臭会对油脂中的微量营养成分造成破坏, 生育酚、角鲨烯、甾醇含量降低, 同时还会造成反式脂肪酸等有害成分的增加^[3], 影响葵花籽油品质, 危害人体健康, 因此合理的脱臭工艺十分重要。脱臭时间、温度、压力和蒸汽流量等条件均对油脂品质及微量营养物质损失率有影响^[4], 脱臭对葵花籽油微量成分影响较大, 脱臭后生育酚损失可达20%以上, Kreps的研究中, 经过脱臭生育酚含量下降20.2%~27.1%^[5]。

通过实验室自制的脱臭设备对葵花籽油脱色油进行脱臭, 分析不同脱臭工艺条件对葵花籽油品质的影响, 以期通过合理的调整精炼工艺在满足植物油品质要求的基础上降低微量营养物质的损失, 合理适度精炼, 为实际精炼提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

脱色葵花籽油: 取自葵花籽油工厂; 乙酸、氢氧化钾、95%乙醇等均为分析纯; 异辛烷、正己烷、四氢

收稿日期: 2015-08-01

基金项目: 公益性行业(粮食)科研专项(201313006-3-1)

作者简介: 柴杰, 1990年出生, 男, 在读硕士。

通讯作者: 薛雅琳, 女, 教授级高级工程师。

呋喃、正庚烷等均为色谱纯;脂肪酸甲酯标准品、反式脂肪酸标准品、角鲨烯标准品、 α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚、甾醇标准品、BSTFA + TMCS (99:1) 硅烷化试剂:Sigma 公司。

1.1.2 仪器与设备

7890A 气相色谱仪(FID 检测器):Agilent 公司;Waters2695 型高效液相色谱仪(2475 FLD 检测器):Waters 公司;GC2010 气相色谱仪(FID 检测器):岛津公司;旋片式真空泵:2XZ-2 型,北京中兴伟业仪器有限公司;智能磁力搅拌加热套:CLT-1A 型,天津共兴公司。

1.2 实验方法

1.2.1 葵花籽油脱臭

称取 100 g 葵花籽油脱色油于三颈烧瓶中,调节绝对压力在 100 Pa 左右,通入弱氮气流进行保护,将脱色油依次加热至实验预设温度(210、230、250、270 °C),保持在该温度条件,每个温度条件下脱臭 5 个不同时间(20、40、60、80、100 min)。脱臭完成时,移掉加热套,继续通入氮气流,待葵花籽油温度降到 70 °C 以下时,卸掉真空,取出一定量样品,冷藏保存。

1.2.2 常规指标测定

酸值测定参照 GB/T 5530—2005,过氧化值的测定参照 GB/T 5538—2005。

1.2.3 微量成分测定

角鲨烯、甾醇测定:前处理参照朱晋萱等^[6]的方法,250 mg 葵花籽油,加入 0.5 mg α -胆甾烷醇,KOH-乙醇溶液皂化,正己烷萃取,氮气吹干,加入 BSTFA + TMCS (99:1) 200 μ L 硅烷化处理。气相色谱测定含量,条件:HP-5 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),进样口温度 290 °C, FID:300 °C,进样量 1.0 μ L,分流比 100:1,载气为高纯氮气,初始温度 260 °C,保持 1 min,以 10 °C/min 升至 280 °C,5 °C/min 升至 290 °C 保持 30 min。GC-MS 分析组成条件:DB-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),气相条件同上,质谱条件:EI 源,电子能量 70 eV,温度 230 °C,传输线 280 °C,溶剂延迟 5 min,全扫描模式,扫描范围 m/z 40 ~ 550 amu。

生育酚测定:参照 GB/T 26635—2011。

反式脂肪酸测定:参照 GB/T 2207—2008, KOH-甲醇溶液快速甲酯化,过 0.45 μ m 滤膜后进行分析,气相色谱条件:suplco sp-2560 毛细管柱(100 m \times 0.25 mm \times 0.2 μ m);进样口温度 250 °C; FID:250 °C;进样量 1.0 μ L,分流比 100:1;载气为氮气,柱流量 30 cm/s;初始温度 180 °C,保持 40 min,以 4 °C/min 升至 220 °C,保持 10 min。

1.2.4 数据分析

数据分析使用 SPSS 20.0,图形绘制使用 Origin8.5。

2 结果与分析

脱臭前葵花籽油品质见表 1。

表 1 脱臭前葵花籽油品质

项目	酸值/ (mg/g)	过氧化值/ (mmol/kg)	生育酚/ (mg/kg)	角鲨烯/ (mg/kg)	甾醇/ (mg/100 g)	反式脂 肪酸/%
含量	0.412	2.125	683.86	125.87	338.26	0.041

2.1 脱臭工艺对葵花籽油酸值的影响

油脂酸值反映游离脂肪酸的含量,精炼过程中的脱酸工序加入一定量的碱中和了游离脂肪酸使酸值显著降低,此后酸值缓慢升高,在脱臭过程高温真空条件下脱除一定量的游离脂肪酸,葵花籽油酸值进一步降低。不同脱臭条件下葵花籽油酸值的变化情况见图 1,在 210 °C 条件下脱臭 100 min,葵花籽油酸值未达到一级成品油标准,在 230、250、270 °C 条件下脱臭 40 min 以上时,葵花籽油酸值均达到一级成品油标准。

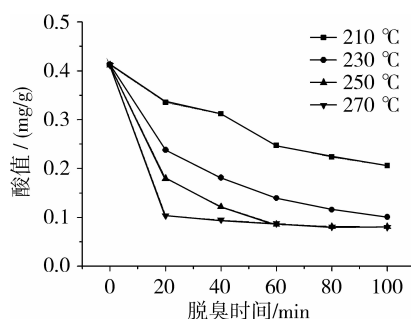


图 1 不同脱臭条件下葵花籽油酸值的变化情况

对酸值进行多因素方差分析,模型概率水平为 0,方差分析模型非常显著,脱臭时间、脱臭温度所对应的 P 值小于 0.005,说明脱臭时间、脱臭温度对酸值影响显著,判决系数为 0.935,说明酸值变化由脱臭时间和脱臭温度解释的部分占 93.5%。SNK 检验结果:在脱臭温度上,270 °C 和 250 °C 对酸值影响差异小,与 230、210 °C 差异显著,在脱臭时间上,100、80、60 min 对酸值影响差异小,与 40、20 min 差异显著,说明脱臭温度到达 250 °C,升高脱臭温度对酸值影响小,脱臭时间到 60 min 后,延长脱臭时间对酸值影响小。

2.2 脱臭工艺对葵花籽油过氧化值的影响

过氧化值反映油脂初级氧化产物氢过氧化物的含量,表示植物油的被氧化程度。不同脱臭条件下葵花籽油过氧化值的变化情况见图 2,不同脱臭温度下,葵花籽油的过氧化值随脱臭时间的增加逐渐降低。

对过氧化值进行多因素方差分析,模型概率水

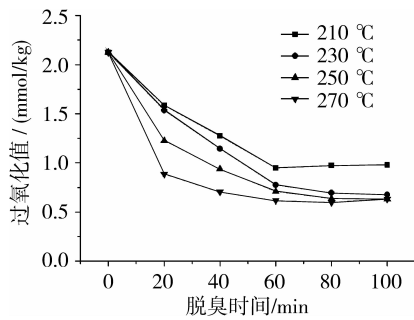


图2 不同脱臭条件下葵花籽油过氧化值的变化情况

平为0,方差分析模型非常显著,脱臭时间、脱臭温度所对应的P值小于0.005,说明脱臭时间、脱臭温度对过氧化值影响显著,判决系数为0.964,说明过氧化值变化由脱臭时间和脱臭温度解释的部分占96.4%。SNK检验结果:在脱臭温度上,不同脱臭温度对过氧化值影响差异显著,在脱臭时间上,100、80、60 min之间对过氧化值影响差异小,与40、20 min影响差异显著,说明脱臭时间到60 min后,延长脱臭时间对过氧化值影响小。

2.3 脱臭工艺对葵花籽油生育酚含量的影响

生育酚是油脂中重要的抗氧化成分,包括 α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚,其中 α -生育酚生理活性最强, γ -、 δ -生育酚抗氧化能力强^[7]。经过测定葵花籽油中生育酚以 α -生育酚为主,约占总生育酚含量的95%,其他三种生育酚含量较低,不同脱臭条件下葵花籽油生育酚含量的变化情况见图3,脱臭过程中随脱臭温度升高、脱臭时间延长生育酚含量逐渐降低,主要原因是高温对生育酚的破坏,经过100 min的脱臭,210、230、250、270 °C四个条件下生育酚的损失率分别达到32.34%、39.66%、54.37%、63.13%。

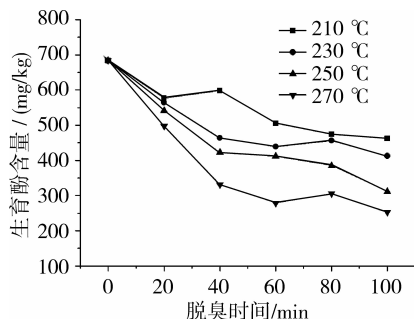


图3 不同脱臭条件下葵花籽油生育酚含量的变化情况

对生育酚进行多因素方差分析,模型概率水平为0,方差分析模型非常显著,脱臭时间、脱臭温度所对应的P值小于0.005,说明脱臭时间、脱臭温度对生育酚含量变化影响显著,判决系数为0.918,说明生育酚含量变化由脱臭时间和脱臭温度解释的部分占91.8%。SNK检验结果:除在脱臭时间上,80 min和60 min对生育酚含量影响差异小,其它脱臭温度、脱臭时间之间影响差异显著,说明随

脱臭温度升高,脱臭时间延长,生育酚含量逐渐降低,温度越高,生育酚损失速率越快。

2.4 脱臭工艺对葵花籽油角鲨烯含量的影响

角鲨烯是一种天然抗氧化剂,不同脱臭条件下葵花籽油角鲨烯含量的变化情况见图4,随脱臭温度升高,脱臭时间延长,角鲨烯含量逐渐降低,温度越高,角鲨烯损失速率越快,当脱臭温度为210 °C时,角鲨烯损失速率小,当脱臭温度升至250、270 °C时,角鲨烯损失速率显著增加,这是因为角鲨烯是一种脂质不皂化物,不饱和程度比较高,沸点低(330 °C/常压,280 °C/2.27 kPa,240 ~ 242 °C/533 Pa),在脱臭过程中,大量的角鲨烯可能随脱臭馏出物一同脱出^[8],导致其含量大幅度降低。经过100 min的脱臭,210、230、250、270 °C四个条件下角鲨烯的损失率分别为6.72%、61.29%、90.17%、96.09%。

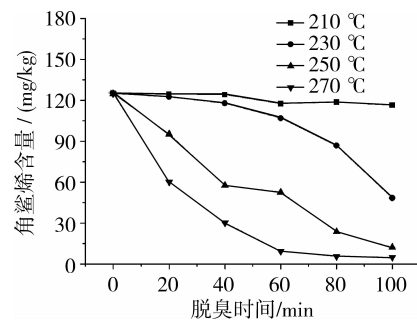


图4 不同脱臭条件下葵花籽油角鲨烯含量的变化情况

对角鲨烯进行多因素方差分析,模型概率水平为0,方差分析模型非常显著,脱臭时间、脱臭温度所对应的P值小于0.005,说明脱臭时间、脱臭温度对角鲨烯含量变化影响显著,判决系数为0.839,说明角鲨烯含量变化由脱臭时间和脱臭温度解释的部分占83.9%。SNK检验结果:角鲨烯受脱臭温度、脱臭时间影响大,不同脱臭温度、脱臭时间之间影响差异显著,说明随脱臭温度升高,脱臭时间延长,角鲨烯损失逐渐增加。

2.5 脱臭工艺对葵花籽油甾醇含量的影响

植物油中的甾醇具有较强的抗氧化能力,具有抗肿瘤、降胆固醇等生理功能,植物油是人体摄入甾醇的重要渠道。通过GC-MS分析,葵花籽油中鉴定出的甾醇主要有菜油甾醇(RT 12.68 min)、芦竹甾醇(RT 12.83 min)、豆甾醇(RT 13.17 min)、 β -谷甾醇(RT 14.59 min)、环阿屯醇(RT 16.31 min)、 Δ^7 -燕麦甾醇(RT 16.50 min)、24-亚甲基环阿屯醇(RT 17.90 min),其中含量较高的有菜油甾醇、豆甾醇、 β -谷甾醇,分别占总量的8.83%、6.38%、56.18%。

随脱臭温度升高,脱臭时间延长,甾醇含量逐渐降低,主要原因是高温过程中甾醇结构的异构化^[9],脱臭过程甾醇蒸馏损失及与脂肪酸发生酯化反应进入脱臭馏出物中^[10],不同脱臭条件下葵花籽油甾醇

含量的变化情况见图5,经过100 min的脱臭,210、230、250、270℃四个条件下甾醇的损失率分别为5.87%、14.41%、30.16%、47.08%。

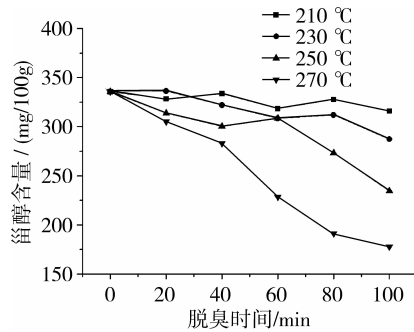


图5 不同脱臭条件下葵花籽油甾醇含量的变化情况

对甾醇进行多因素方差分析,模型概率水平为0,方差分析模型非常显著,脱臭温度、脱臭时间所对应的P值小于0.005,说明脱臭温度、脱臭时间对甾醇含量变化影响显著,判决系数为0.770,说明甾醇含量变化由脱臭温度和脱臭时间解释的部分占77.0%。SNK检验结果:在脱臭温度上,210、230℃对甾醇含量影响差异小,与250、270℃之间影响差异显著,在脱臭时间上,各脱臭时间对甾醇含量影响均有一定的影响差异,说明脱臭温度至230℃,升高温度对甾醇含量影响显著,甾醇损失率显著增加,随脱臭时间延长,甾醇含量逐渐减少。

2.6 脱臭工艺对葵花籽油反式脂肪酸含量的影响

反式脂肪酸能升高低密度脂蛋白胆固醇浓度,降低高密度脂蛋白胆固醇浓度,增加心血管疾病发病率,引起肥胖,影响胎儿生长发育等^[11-12]。脱臭/水蒸汽蒸馏阶段导致反式脂肪酸含量增加,葵花籽油中反式脂肪酸主要为反亚油酸。脱臭工艺的加热温度、加热时间等对脂肪酸的异构化影响较大,优化脱臭工艺对控制反式脂肪酸的生成具有重要意义,不同脱臭条件下葵花籽油反式脂肪酸含量的变化情况见图6,经过100 min的脱臭,210、230、250、270℃四个条件下反式脂肪酸含量由原来的0.048%分别变为0.057%、0.353%、1.108%、4.100%。

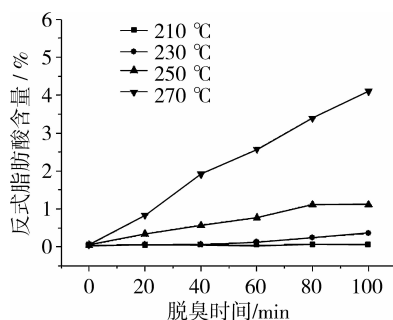


图6 不同脱臭条件下葵花籽油反式脂肪酸含量的变化情况

对反式脂肪酸进行多因素方差分析,模型概率水平为0,方差分析模型非常显著,脱臭时间、脱臭

温度所对应的P值小于0.005,说明脱臭时间、脱臭温度对反式脂肪酸含量变化影响显著,判决系数为0.745,说明反式脂肪酸含量变化由脱臭温度和脱臭时间解释的部分占74.5%。SNK检验结果:在脱臭温度上,210、230℃对反式脂肪酸含量影响差异小,与250、270℃影响差异显著,在脱臭时间上,各脱臭时间之间均有一定差异,说明反式脂肪酸受脱臭温度影响大,脱臭温度升至230℃以上时,高温长时间脱臭,反式脂肪酸含量增加快。

3 结论

不同脱臭温度、脱臭时间对葵花籽油品质影响显著,升高脱臭温度,延长脱臭时间可降低葵花籽油酸值、过氧化值,品质显著提高,也易造成生育酚、角鲨烯、甾醇等微量营养成分的损失及反式脂肪酸的生成。总之,合理调整脱臭工艺,有效去除影响油脂品质的物质,同时最大限度地保留营养组分,减少反式脂肪酸等有害物质生成,合理适度精炼。

参考文献:

- [1]周晓丹,王妍,刘晶,等. 橄榄油,葵花籽油和米糠油的氧化稳定性[J]. 食品科学,2011,32(13):119-121.
- [2]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.
- [3]ALPASLAN M, TEPE S, SIMSEK O. Effect of refining processes on the total and individual tocopherol content in sunflower oil[J]. Int J Food Sci Tech,2001,36(7):737-739.
- [4]MEDINA - JUÁREZ L, GÁMEZ - MEZA A, ORTEGA - GARCÍA N J, et al. Trans Fatty Acid Composition And Tocopherol Content In Vegetable Oils Produced In Mexico[J]. J Am Oil Chem Soc,2000,77(7):721-724.
- [5]KREPS F, VRBIKOVÁ L, SCHMIDT Š. Influence of industrial physical refining on tocopherol, chlorophyll and beta-carotene content in sunflower and rapeseed oil[J]. Eur J Lipid Sci Tech,2014,116(11):1572-1582.
- [6]朱晋莹,朱跃进,张士康,等. 茶叶籽油的脂肪伴随物成分分析初报[J]. 中国茶叶加工,2012(4):47-50.
- [7]GIMENO E, CASTELLOTE A, LAMUELA - RAVENTÓS R, et al. The effects of harvest and extraction methods on the antioxidant content(phenolics, α -tocopherol, and β -carotene) in virgin olive oil[J]. Food Chem,2002,78(2):207-211.
- [8]张东生,薛雅琳,金青哲,等. 精炼过程对油茶籽油品质影响的研究[J]. 中国油脂,2014,39(9):18-22.
- [9]KAMAL - ELDIN A, MÄÄTTÄ K, TOIVO J, et al. Acid-catalyzed isomerization of fucosterol and Δ^5 -avenasterol[J]. Lipids,1998,33(11):1073-1077.
- [10]金俊,张俊辉,金青哲,等. 植物油中甾醇含量,存在形式及其在掺伪检验中的作用[J]. 中国粮油学报,2013,28(6):118-122.
- [11]LICHTENSTEIN A H. Trans fatty acids, plasma lipid levels, and risk of developing cardiovascular disease. A statement for healthcare professionals from the American Heart Association[J]. Circulation,1997,95(11):2588-2590.
- [12]STENDER S, DYERBERG J. Influence of trans fatty acids on health[J]. Ann Nutr Metab,2004,48(2):61-66.