

# 不同精炼脱酸方法对葡萄籽油中反式脂肪酸的影响研究

李桂华<sup>1</sup>, 王向云<sup>1</sup>, 赵芳<sup>2</sup>, 杨颖<sup>1</sup>, 任国卫<sup>1</sup>

(1 河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001) (2 河南省产品质量监督检验检疫院, 河南郑州 450008)

**摘要:** 本文以酸价为  $15.12 \pm 0.016$  mg KOH/g 的葡萄籽毛油为原料, 分别采用化学法、物理法和酶法精炼方法脱酸, 重点研究了不同的精炼脱酸方法对葡萄籽油中反式脂肪酸的种类以及含量的影响, 探讨了不同的精炼脱酸工艺中葡萄籽油的酸价以及反式脂肪酸含量的变化规律。采用化学法精炼脱酸, 葡萄籽油的酸价降至  $0.10 \pm 0.022$  mg KOH/g 以下, 反式脂肪酸含量增加了  $0.31 \pm 0.0011\%$ 。采用物理法精炼脱酸: 在  $240\text{ }^\circ\text{C}$  条件下脱酸 8 h, 酸价为  $0.13 \pm 0.018$  mg KOH/g, 反式脂肪酸含量为 1.86%。酶法酯化脱酸: 在反应温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、甘油添加量 300%、加酶量 3%、时间 8 h 的条件下, 葡萄籽油的酸价降到  $2.36 \pm 0.026$  mg KOH/g, 反式脂肪酸含量由  $0.034 \pm 0.001\%$  升至  $0.035 \pm 0.001\% \sim 0.041 \pm 0.0016\%$ 。不同的精炼脱酸方法对葡萄籽油中反式脂肪酸含量影响的规律为: 酶法 < 化学法 < 物理法。采用酶促酯化脱酸方法对反式脂肪酸含量的影响很小。

**关键词:** 葡萄籽油; 反式脂肪酸; 化学脱酸; 物理脱酸; 酶促酯化脱酸

文章编号: 1673-9078(2014)1-120-125

## Effects of Different Deacidification Methods on the Trans Fatty Acids in the Grape Oil

LI Gui-hua<sup>1</sup>, WANG Xiang-yun<sup>1</sup>, ZHAO Fang<sup>2</sup>, YANG Ying<sup>1</sup>, REN Guo-wei<sup>1</sup>

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

(2. Henan Province Product Quality Supervision and Inspection Center, Zhengzhou 450008, China)

**Abstract:** Grape seed oil with acid value of  $15.12 \pm 0.016$  mg KOH/g, was used as raw material, and the effects of chemical, physical and enzymatic deacidification on the content and kind of trans fatty acids in the grape seed oil were investigated. The changes of trans fatty acids content and acid value in different refined technologies were discussed. The acid values were reduced to  $0.10 \pm 0.022$  mg KOH/g, while the content of trans fatty acids increased by  $0.31 \pm 0.0011\%$  when chemical refined was employed. The optimal conditions of physical deacidification of the grape seed oil were deacidification temperature  $240\text{ }^\circ\text{C}$  and time 8 h, under which the acid value of  $0.13 \pm 0.018$  mg KOH/g, and trans fatty acids content of 1.86% were obtained. The conditions of enzymatic esterification to deacidify the grape seed oil were as follows: temperature  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , addition of glycerol 300% and enzyme 3% for 8 h. Under these conditions, the acid value declined to  $2.36 \pm 0.026$  mg KOH/g, while the content of trans fatty acids increased from  $0.034 \pm 0.001\%$  to  $0.035 \pm 0.001\% \sim 0.041 \pm 0.0016\%$ . Among the methods tested, the enzymatic esterification deacidification has the least influence on trans fatty acids content and followed by chemical refining.

**Key words:** grape seed oil; trans fatty acid; chemical deacidification; physical deacidification; enzymatic esterification deacidification

葡萄籽油是由葡萄籽经压榨精制加工的产品, 油中不饱和脂肪酸含量达 90%, 其中亚油酸高达 75% 以上, 比常见植物油的亚油酸含量高, 与红花油中亚油酸含量接近<sup>[1-3]</sup>, 属于高亚油酸型油脂。亚油酸是人体必需脂肪酸, 也是维持生命的重要物质。亚油酸能在体内合成  $\gamma$ -亚麻酸、DH- $\gamma$ -亚麻酸(二十碳三烯酸)和花生四烯酸, 然后合成前列腺素。具有防治高血压、

收稿日期: 2013-09-22

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究项目 (12A550001)

作者简介: 李桂华 (1952-), 男, 教授, 油脂蛋白综合研究

动脉硬化、心脏病的功能; 对降低人体血清胆固醇和对植物性神经功能失调有明显地疗效<sup>[4-6]</sup>。除了富含来源 n-6 亚油酸等人体必需脂肪酸, 葡萄籽油中还有维生素 E 和花青素等生理活性物质。但是葡萄籽油相对于大众油脂所含不饱和度高, 游离脂肪酸含量高; 并且毛油中含有的杂质如胶质、重金属等都会造成甘油三酯等脂类物质分解出脂肪酸, 特别是对于不饱和程度较高的油脂影响尤为显著; 储藏过程中, 水分和杂质含量较高或储存温度较高时, 则脂肪酶活性较高, 而脂肪酶的作用会使油脂中游离脂肪酸的含量升高, 这

些都会造成葡萄籽毛油酸价过高。游离脂肪酸影响油脂的风味,并且会加重油脂的劣化,使油的保藏性差,所以必须对毛油进行脱酸精炼加工,才能达到成品油的标准要求。

由于葡萄籽毛油中不饱和脂肪酸含量较高,在精炼过程中受到添加碱以及高温、时间等条件的影响,就会发生顺反异构化反应产生反式脂肪酸。长期食用含较多反式脂肪酸的食物会对人体造成一系列的安全问题:影响生长发育、导致血栓形成、促进动脉硬化、造成大脑功能的衰退从而易引发老年痴呆症<sup>[7]</sup>、诱发妇女患II型糖尿病增加了妇女患糖尿病的危险<sup>[8]</sup>。本文研究了葡萄籽油在化学、物理精炼及酶促法脱酸工艺过程中反式脂肪酸的含量及其变化,为葡萄籽油精炼脱酸防止反式脂肪酸的产生提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

#### 1.1.1 主要原料试剂

压榨葡萄籽油:晨光生物科技集团股份有限公司。正己烷、异辛烷、冰乙酸、甲醇、异丙醚为色谱纯;无水乙醚、95%乙醇、淀粉、碘化钾、硫代硫酸钠、对甲氧基苯胺、甲醇钠等为分析纯。各脂肪酸标准样品购自于美国Sigma公司;Lipozyme 435:广州明曜商贸有限公司。

#### 1.1.2 主要仪器设备

GC-2010型气相色谱仪:日本岛津公司;2XZ-1型旋片式真空泵:浙江黄岩天龙真空泵厂;转动式真空计:中国浙江嘉兴玻璃厂;BS210S分析天平(感量0.0001g):北京赛多利斯天平有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 化学精炼脱酸方法

碱炼脱酸:根据葡萄籽毛油酸价加入16°Be NaOH溶液,快速搅拌10 min后,降低转速缓慢升温至60℃碱炼脱酸20~30 min,待胶杂和皂与油呈明显分离状态时停止搅拌,3500 r/min恒速离心20 min后备用。

#### 1.2.2 物理精炼脱酸方法

蒸馏脱酸、脱臭:称180 g葡萄籽毛油于500 mL三口烧瓶中,连接真空脱酸装置,在真空残压≤50 Pa、温度为200℃、220℃、240℃条件下分别真空脱酸2 h、4 h、6 h和8 h,得到脱酸油。

#### 1.2.3 酶促酯化脱酸方法

酶促酯化脱酸:称50 g葡萄籽毛油和所需量的甘

油于100 mL三口烧瓶中,放入磁力转子,在真空度0.06 MPa下置恒温搅拌器中搅拌均匀,加热至预定温度后,加入所需量的Novozym 435酶于油脂中,每2 h取样检测。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 酸价的测定

参照GB/T 5530-2005动植物油脂酸值和酸度测定。

#### 1.3.2 反式脂肪酸测定方法

##### 1.3.2.1 甲酯化

参照国标GB/T 17376-2008动植物油脂脂肪酸甲酯制备。

##### 1.3.2.2 反式脂肪酸组成分析条件

参照国标GB/T 17377-2008动植物油脂脂肪酸甲酯气相色谱分析。

##### 1.3.2.3 气相色谱分析方法

定性:根据各脂肪酸标样的保留时间定性。

定量:根据峰面积归一法定量。

### 1.4 数据分析方法

采用Excel和正交助手软件对数据进行处理和分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同精炼脱酸方法中葡萄籽油酸价的变化

#### 2.1.1 化学精炼脱酸方法对葡萄籽油脱酸效果的影响

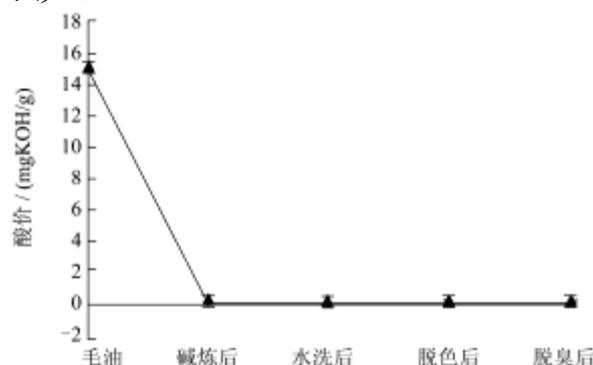


图1 化学精炼过程对葡萄籽油酸价的影响

Fig.1 Effect of chemical refining on the acid value of grape seed oil

酸价达15.12±0.016 mgKOH/g的葡萄籽毛油中含有游离脂肪酸、色素等杂质,达不到食用要求,必须

经精炼脱除油中酸价达到一定指标才能食用。为此，本研究采用 1.2.1 所述化学精炼工艺，将葡萄籽毛油经碱炼、水洗、脱色、脱臭，通过测定各精炼阶段油样的酸价指标，探讨化学精炼过程中葡萄籽油酸价变化，结果见图 1。

从图 1 可以看出，碱炼脱酸效果显著，酸价下降到  $0.10 \pm 0.022$  mg KOH/g，水洗、脱色阶段酸价稍有上升，但变化不大，脱臭后酸价降到  $0.16 \pm 0.036$  mg KOH/g，达到国家标准一级葡萄籽油标准。由此可见，碱炼是化学精炼过程中脱酸的主要工序，碱炼的效果直接决定了成品油的品质。

### 2.1.2 物理精炼脱酸温度和时间对葡萄籽油脱酸效果的影响

为研究不同精炼脱酸方法对葡萄籽油酸价的影响，研究进一步采用 1.2.2 物理精炼脱酸工艺，脱除酸价为  $15.12 \pm 0.016$  mg KOH/g 葡萄籽毛油中游离脂肪酸和臭味物质，达到同时脱酸和脱臭的目的。不同脱酸温度和时间下葡萄籽油酸价变化见图 2。

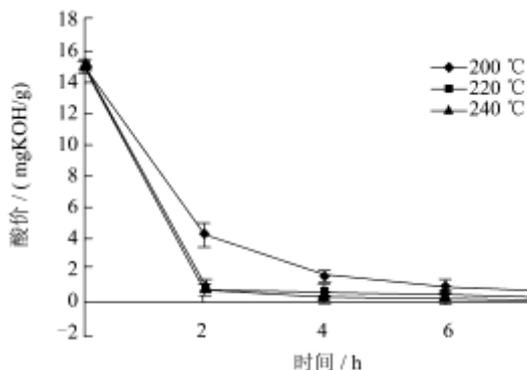


图 2 物理精炼脱酸温度和时间对葡萄籽油酸价的影响

Fig.2 Effect of the temperature and time of physical refining on acid value of grape seed oil

图 2 结果表明：在真空残压 $\leq 50$  Pa 条件下采用物理脱酸法精炼，随着脱酸温度的升高和脱酸时间的延长，葡萄籽油酸价均不断降低。脱酸温度和时间对葡萄籽油脱酸效果影响显著，相同脱酸温度下，前 2 h 是脱酸的主要阶段，之后酸价下降缓慢；相同脱酸时间下，温度较高有利于脱酸，但均能使酸价降到  $1.00$  mg KOH/g 以下。

### 2.1.3 酶促酯化脱酸方法对葡萄籽油脱酸效果的影响

为考察绿色酯化法-酶法脱酸对酸价为  $15.12 \pm 0.016$  mgKOH/g 葡萄籽毛油脱酸得影响，研究采用 1.2.3 所述酶促酯化工艺，采用 Lipozyme 435 催化高酸价葡萄籽油酯化脱酸，去除油脂中大量游离脂肪酸。工艺方法为：甘油添加量为理论量的 200%，加酶量为油重的 3%，反应时间为 10 h，分别采用

$60$  °C、 $70$  °C、 $80$  °C 和  $90$  °C 酯化脱酸，每 2 h 测定一次油样酸价，不同脱酸温度和时间下葡萄籽油酸价变化见图 3。

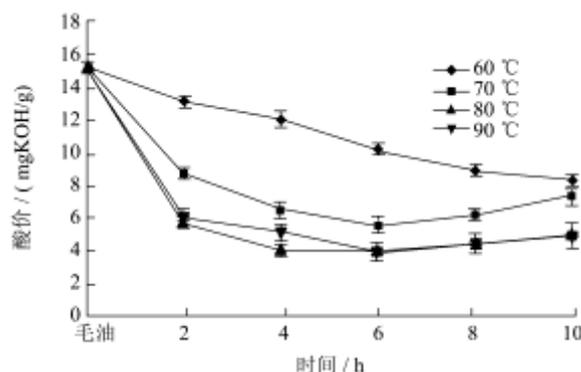


图 3 酶促酯化脱酸时间和温度对葡萄籽油酸价的影响

Fig.3 Effect of temperature and time of enzymatic esterification on the acid value of grape seed oil

由图 3 可知，在选定的四个温度条件下， $80$  °C 和  $90$  °C 条件下脱酸效果明显优于  $60$  °C 和  $70$  °C；反应开始前 2 h 酸价下降迅速，4 h 之后酸价降低速度减缓。在最佳反应条件（温度为  $80$  °C，甘油添加量 300%，加酶量 3%，反应时间 8 h）下进行实验，酸价降到  $2.36 \pm 0.026$  mg KOH/g，脱酸效果良好，达到预期效果。

## 2.2 不同精炼脱酸方法中葡萄籽油反式脂肪酸 (TFAs) 的变化

### 2.2.1 化学法脱酸对葡萄籽油 TFAs 的影响

表 1 葡萄籽油化学法精炼脱酸后脂肪酸组成和反式脂肪酸的含量 (%)

Table 1 The fatty acid composition and trans fatty acids content (%) of grape seed oil after chemical deacidification

脂肪酸	毛油	碱炼后
C14:0	$0.04 \pm 0.0012$	$0.04 \pm 0.0011$
C16:0	$6.32 \pm 0.001$	$6.69 \pm 0.0017$
C16:1	$0.08 \pm 0.002$	$0.09 \pm 0.0014$
C18:0	$3.31 \pm 0.003$	$3.29 \pm 0.0012$
TC18:1	$0.05 \pm 0.0041$	-
C18:1	$14.80 \pm 0.0026$	$14.60 \pm 0.0013$
C18:1	$0.64 \pm 0.0015$	$0.59 \pm 0.001$
TC18:2	$0.05 \pm 0.0018$	$0.35 \pm 0.002$
C18:2	$74.05 \pm 0.0059$	$73.55 \pm 0.0029$
TC18:3	$0.02 \pm 0.0016$	$0.03 \pm 0.0015$
C18:3	$0.45 \pm 0.0021$	$0.42 \pm 0.0014$
C20:0	$0.11 \pm 0.0019$	$0.19 \pm 0.0015$
C20:1	$0.09 \pm 0.0013$	$0.16 \pm 0.0017$
totalTFA	$0.07 \pm 0.0018$	$0.38 \pm 0.0011$

注：“-”表示未检出。

对葡萄籽油化学法精炼工艺所得的油样采用 1.3.2 方法进行反式脂肪酸组成分析。化学精炼脱酸后的葡萄籽油脂肪酸组成见表 1。

从表 1 可知,葡萄籽毛油反式脂肪酸含量只有 0.07±0.0018%, 经过化学法精炼碱炼脱酸后反式脂肪酸含量有所增加,反式脂肪酸含量升高至 0.38±0.0011%。其中,主要产生的是反式亚油酸,同时有少量的反式亚麻酸生成,反式亚油酸由毛油的 0.05±0.0018% 增加到 0.35±0.002%,反式亚麻酸由 0.02±0.0016% 增加到 0.03±0.0015%。葡萄籽油一般含有 70%~75%左右的亚油酸,但亚麻酸含量在 1%以下,

因此产生的反式酸也主要以反式亚油酸为主。

### 2.2.2 物理法精炼脱酸温度和时间对葡萄籽油 TFAs 的影响

为研究物理法精炼对葡萄籽油中反式脂肪酸含量的影响,实验在真空残压≤50 Pa、温度为 200 °C、220 °C、240 °C条件下分别脱酸 2~8 h,葡萄籽油在不同温度、时间分别脱酸,油中脂肪酸组成和反式脂肪酸的含量的变化见表 2、表 3、表 4。各脱酸时间和温度对葡萄籽油中总反式脂肪酸的影响见图 4、对葡萄籽油中反式亚油酸影响见图 5。

表 2 葡萄籽油 200 °C物理脱酸后脂肪酸组成和反式脂肪酸的含量 (%)

Table 2 The fatty acid composition and trans fatty acids content (%) of grape seed oil by physical deacidification at 200 °C

脂肪酸	毛油	脱色	2 h	4 h	6 h	8 h
C14:0	0.05±0.0017	0.04±0.0021	0.04±0.0015	0.04±0.001	0.04±0.0012	0.04±0.0019
C16:0	7.56±0.0012	7.52±0.0031	7.13±0.0015	7.24±0.0018	7.16±0.0021	7.28±0.0023
C16:1	0.07±0.0022	0.08±0.001	0.06±0.002	0.07±0.0014	0.07±0.0012	0.07±0.0015
C18:0	4.12±0.0027	4.08±0.0025	4.02±0.0021	4.10±0.0029	4.18±0.0019	4.11±0.003
TC18:1	0.02±0.0013	0.02±0.0014	0.02±0.001	0.02±0.0011	0.02±0.0017	0.01±0.0018
C18:1	12.26±0.0015	12.17±0.0019	12.17±0.0022	12.36±0.0027	12.36±0.0029	12.36±0.0033
C18:1	0.56±0.0011	0.55±0.0012	0.55±0.0025	0.56±0.0014	0.56±0.0019	0.56±0.002
TC18:2	0.04±0.0011	0.04±0.0018	0.06±0.0012	0.09±0.0028	0.10±0.0013	0.15±0.0019
C18:2	74.58±0.0051	74.79±0.0047	75.22±0.0036	74.79±0.0041	74.73±0.0043	74.67±0.0039
TC18:3	0.02±0.0014	0.02±0.0017	0.03±0.0031	0.03±0.0035	0.04±0.0024	0.05±0.003
C18:3	0.41±0.0024	0.40±0.0021	0.42±0.004	0.41±0.0021	0.40±0.0033	0.40±0.0038
C20:0	0.14±0.0016	0.13±0.0013	0.13±0.0019	0.13±0.0022	0.17±0.0028	0.13±0.0016
C20:1	0.17±0.0013	0.16±0.0015	0.17±0.0033	0.18±0.0025	0.18±0.0026	0.17±0.0014
total TFA	0.08±0.001	0.08±0.0011	0.11±0.0018	0.13±0.0012	0.16±0.0015	0.21±0.0011

表 3 葡萄籽油 220 °C物理脱酸后脂肪酸组成和反式脂肪酸的含量 (%)

Table 3 The fatty acid composition and trans fatty acids content (%) of grape seed oil by physical deacidification at 220 °C

脂肪酸	毛油	脱色	2 h	4 h	6 h	8 h
C14:0	0.05±0.0017	0.04±0.0021	0.04±0.0011	0.04±0.001	0.04±0.0012	0.04±0.0011
C16:0	7.56±0.0012	7.52±0.0031	7.07±0.0019	7.22±0.0022	7.32±0.0018	7.39±0.0023
C16:1	0.07±0.0022	0.08±0.001	0.06±0.002	0.07±0.0021	0.07±0.0025	0.07±0.0019
C18:0	4.12±0.0027	4.08±0.0025	4.00±0.0031	4.05±0.0026	4.07±0.0021	4.16±0.0025
TC18:1	0.02±0.0013	0.02±0.0014	0.02±0.0012	0.02±0.0018	0.02±0.002	0.02±0.0017
C18:1	12.26±0.0015	12.17±0.0019	12.07±0.0023	12.18±0.001	12.3±0.0016	12.46±0.0019
C18:1	0.56±0.0011	0.55±0.0012	0.55±0.0015	0.54±0.0014	0.55±0.0018	0.56±0.0011
TC18:2	0.04±0.0011	0.04±0.0018	0.14±0.0031	0.24±0.0025	0.38±0.0022	0.54±0.0019
C18:2	74.58±0.0051	74.79±0.0047	75.37±0.0041	74.95±0.003	74.57±0.0033	74.07±0.0031
TC18:3	0.02±0.0014	0.02±0.0017	0.02±0.0012	0.03±0.0013	0.03±0.0016	0.05±0.001
C18:3	0.41±0.0024	0.4±0.0021	0.39±0.0022	0.39±0.0019	0.37±0.002	0.36±0.0013
C20:0	0.14±0.0016	0.13±0.0013	0.12±0.0019	0.13±0.0017	0.13±0.0014	0.13±0.0011
C20:1	0.17±0.0013	0.16±0.0015	0.16±0.0023	0.16±0.0026	0.16±0.0017	0.17±0.0021
total TFA	0.08±0.001	0.08±0.0011	0.18±0.0014	0.28±0.0013	0.43±0.002	0.61±0.0018

表 4 葡萄籽油 240 °C 物理脱酸后脂肪酸组成和反式脂肪酸的含量 (%)

Table 4 The fatty acid composition and trans fatty acids content (%) of grape seed oil by physical deacidification at 240 °C

脂肪酸	毛油	脱色	2 h	4 h	6 h	8 h
C14:0	0.05±0.0017	0.04±0.0021	0.04±0.0034	0.04±0.001	0.04±0.0012	0.04±0.0027
C16:0	7.56±0.0012	7.52±0.0031	7.21±0.0032	7.27±0.0043	7.39±0.0024	7.42±0.0028
C16:1	0.07±0.0022	0.08±0.001	0.07±0.0014	0.07±0.0019	0.07±0.0025	0.08±0.002
C18:0	4.12±0.0027	4.08±0.0025	4.09±0.0032	4.17±0.0026	4.22±0.0033	4.21±0.003
TC18:1	0.02±0.0013	0.02±0.0014	0.02±0.0018	0.02±0.0027	0.02±0.0021	0.02±0.001
C18:1	12.26±0.0015	12.17±0.0019	12.29±0.0028	12.40±0.0031	12.50±0.0034	12.50±0.004
C18:1	0.56±0.0011	0.55±0.0012	0.56±0.0014	0.56±0.0027	0.56±0.001	0.56±0.0015
TC18:2	0.04±0.0011	0.04±0.0018	0.40±0.0022	0.83±0.0018	1.23±0.0023	1.72±0.0013
C18:2	74.58±0.0051	74.79±0.0047	74.62±0.0033	73.93±0.0042	73.23±0.0037	72.73±0.0029
TC18:3	0.02±0.0014	0.02±0.0017	0.03±0.0015	0.06±0.0012	0.09±0.0009	0.11±0.0011
C18:3	0.41±0.0024	0.40±0.0021	0.37±0.0019	0.33±0.002	0.31±0.0026	0.27±0.0022
C20:0	0.14±0.0016	0.13±0.0013	0.13±0.0018	0.13±0.0027	0.16±0.0025	0.16±0.0014
TC20:1	-	-	-	-	0.03±0.0015	0.02±0.0024
C20:1	0.17±0.0013	0.16±0.0015	0.17±0.003	0.17±0.0028	0.17±0.0013	0.17±0.0016
total TFA	0.08±0.001	0.08±0.0011	0.45±0.0018	0.91±0.0021	1.36±0.0025	1.86±0.0013

注：“-”表示未检出。

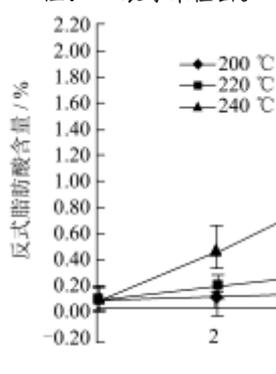


图 4 脱酸时间和温度对葡萄籽油中总反式脂肪酸含量的影响  
Fig.4 Effect of deacidification time and temperature on the total trans fatty acids content of grape seed oil

从表 2、3、4 和图 4 可看出，200 °C 下随着蒸馏脱酸时间从 2 h 延长到 8 h，葡萄籽油中总反式脂肪酸增加缓慢；220 °C 下随着蒸馏时间从 2 h 延长到 8 h，反式脂肪酸形成速率相对加大，脱酸 8 h 时葡萄籽油中总反式脂肪酸含量为 0.61±0.0018%；240 °C 下随着蒸馏时间的延长，葡萄籽油中反式脂肪酸形成速率大大加速，脱酸 8 h 时含量高达 1.86±0.0013%。由此可见，随着脱酸时间的延长，脱酸油样反式脂肪酸含量逐渐增加；葡萄籽油脱酸每延长 2 h，200 °C 反式脂肪酸含量增加了 20~40%，220 °C 增加了 40~70%，240 °C 增加了 40~100%；在 3 种温度条件下蒸馏脱酸，反式脂肪酸含量未超过 2%。

葡萄籽毛油 200 °C、220 °C、240 °C 脱酸，随着脱酸温度的升高，葡萄籽油中的反式脂肪酸含量迅速

增加。物理蒸馏过程中，220 °C 脱酸油反式脂肪酸含量是 200 °C 脱酸油的 1.5~2.9 倍；240 °C 脱酸油是 220 °C 的 2.8~3.3 倍；葡萄籽油在 240 °C 脱酸 6 h 后部分二十碳烯酸发生了异构化，而在其他条件下未检出反二十碳烯酸。

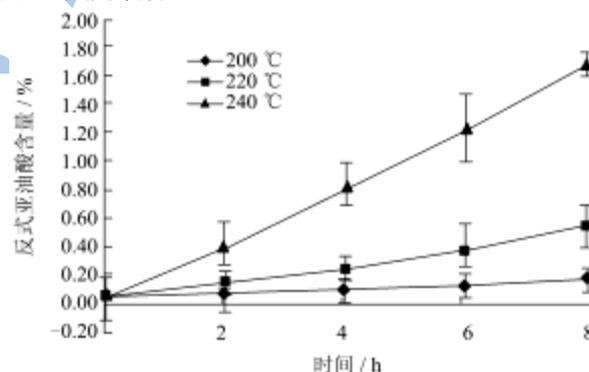


图 5 脱酸时间和温度对葡萄籽油中反式亚油酸含量的影响  
Fig.5 Effects of deacidification time and temperature on the trans linoleic acid content of grape seed oil

由图 5 可以看出，200 °C 脱酸 2~8 h 对葡萄籽油中反式亚油酸的生成影响很小；在 220 °C 脱酸 2~6 h，葡萄籽油中反式亚油酸增长速率较为缓慢，但到 8 h 时增长速率加快；葡萄籽油在 240 °C 脱酸，其反式亚油酸的生成速率明显高于 200 °C 和 220 °C 脱酸的形成速率，并且在脱酸 2 h 之后，反式亚油酸含量迅速增加。葡萄籽油物理脱酸生成的反式酸主要为反式亚油酸。

### 2.2.3 酶促酯化工艺对葡萄籽油 TFAs 的影响

为研究酯化过程中葡萄籽油反式脂肪酸变化情况,按照 1.2.3 的方法对试样进行酶促酯化脱酸,抽取酯化 10 h 的油样按 1.3.2 方法进行反式脂肪酸含量分析,分析结果见图 6、图 7。

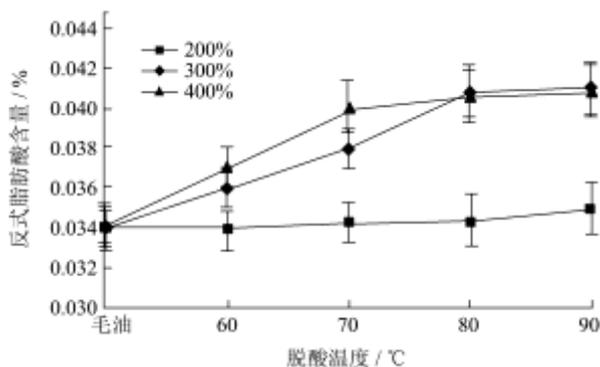


图 6 酶促脱酸温度和甘油添加量对葡萄籽油 TFAs 的影响

Fig.6 Effects of enzymatic deacidification temperature and glycerol addition amount on the TFAs of grape seed oil

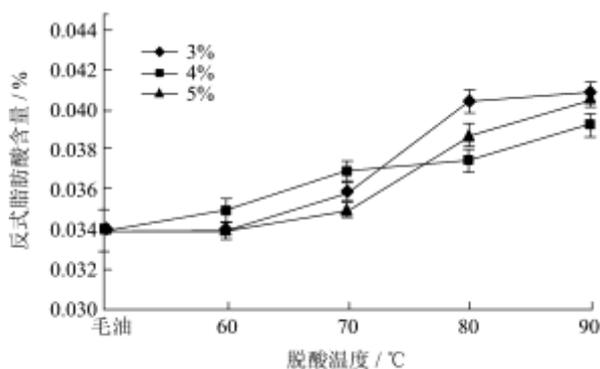


图 7 酶促脱酸温度和酶添加量对葡萄籽油 TFAs 的影响

Fig.7 Effects of enzymatic deacidification temperature and enzymes addition amount on the TFAs of grape seed oil

由图 6、7 可看到,葡萄籽毛油含  $0.034 \pm 0.001\%$  反式脂肪酸,酶促酯化脱酸过程中,随着反应温度的升高,葡萄籽脱酸油中反式脂肪酸含量稍微有所增加,但是变化的幅度很小;甘油添加量和酶添加量的改变对脱酸油中反式脂肪酸含量的影响也不大。在各个酯化条件下,脱酸油中反式脂肪酸含量虽略有增加,但均在  $0.035\% \pm 0.001\% \sim 0.041\% \pm 0.0016\%$ 。由此可见,酯化脱酸中各种因素如反应温度、甘油添加量、酶添加量对顺式酸异构化产生的影响都很小。

### 3 结论

3.1 化学方法精炼葡萄籽毛油,分析结果表明,脱酸葡萄籽油酸价为  $0.10 \pm 0.022 \text{ mgKOH/g}$ ,反式脂肪酸由毛油  $0.07\% \pm 0.0018\%$  增加到  $0.38\% \pm 0.0011\%$ 。对于低酸价葡萄籽毛油,采用化学方法精炼,酸价可达到植物油国家标准,反式脂肪酸含量也小于 1%。

3.2 物理方法精炼葡萄籽毛油,分析结果表明较长的

脱酸时间显然有利于脂肪酸的去除,但由于高温和时间的的影响,天然不饱和脂肪酸易从顺式构象转化为能量上更稳定的反式构象,脱酸时间每延长 2 h,反式脂肪酸含量增加 40~70%;随着脱酸温度的升高,葡萄籽油中的反式脂肪酸含量迅速增加,220 °C 脱酸油反式脂肪酸含量是 200 °C 脱酸油的 1.5~2.9 倍;240 °C 脱酸油是 220 °C 的 2.8~3.3 倍。对葡萄籽毛油 220 °C 脱酸 8 h 内酸价可达到植物油国家标准,反式脂肪酸亦可达到标准。

3.3 Novozym 435 酶催化酯化脱酸中反式脂肪酸含量虽略有增加,但均在  $0.035\% \pm 0.001\% \sim 0.041\% \pm 0.0016\%$  之间,影响很小可忽略。

3.4 不同精炼脱酸方法对葡萄籽油中反式脂肪酸含量影响的规律为:酶法<化学法<物理法。采用酶促酯化脱酸方法对反式脂肪酸的影响很小。

### 参考文献

- [1] 李桂华,谢朝顺等.葡萄籽油甘油三酯组成及结构分析研究[J].粮食与油脂,2009,10:43-45  
LI Gui-hua, XIE Chao-shun, et al. Analysis of grape seed oil triglyceride composition and structure [J]. CEREALS & OILS, 2009, 10: 43-45
- [2] 李桂华,刘若瑜,李珺.葡萄籽油理化特性及组成分析的研究[J].河南工业大学学报(自然科学版),2009,30(6): 37-40  
LI Gui-hua, LIU Ruo-yu, Li Jun. Analysis of physicochemical properties and composition of grape seed oil [J]. Journal of He nan University of Technology (Natural Science Edition), 2009, 30(6): 37-40
- [3] E Bernoardini. Oil seeds oils and fats [M]. 1983, 1: 23
- [4] 赵巍,王军,沈育杰,等.不同方法提取的山葡萄籽油理化指标和营养成分的对比[J].中国粮油学报,2008, 23(6): 127-130  
Zhao Wei, Wang Jun, Shen Yu jie, et al. Contrast of physical and chemical indices, Nutrition Components of Amur Grape Seed Oil extracted by different methods [J]. Journal of Chinese Cereals and Oils Association, 2008, 23(6): 127-130
- [5] 王仁才,熊兴耀,王辉宪,等.葡萄皮和葡萄籽的综合利用研究进展[J].湖南农业大学学报,2004,30(6):109-113  
Wang Ren-cai, Xiong Xing-yao, Wang Hui, et al. Research Progress on the comprehensive utilization of grape skin and seeds of grapes [J]. Journal of Hunan Agricultural University, 2004, 30(6): 109-113
- [6] Yusuf Yilmaz, Romeo T Toledo. Health aspects of functional grape seed constituents [J]. Food Science and Technology, 2004, 15: 422-433

[7] Jorge Salmeron, Frank B Hu, Jo AnnE Manson, et al. Dietary fat intake and risk of type 2diabetes in women [J]. American

Journal of Clinical Nutrition, 2001,73: 1019- 1026

现代食品科技