

等离子体处理对花生油品质的影响

刘真¹, 王世清¹, 肖军霞¹, 熊旭波², 张岩¹, 姜文利¹

(1. 青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266109)

(2. 青岛奥维康食品生物科技有限公司, 山东青岛 266109)

摘要: 研究采用低温射频等离子体技术处理花生油, 处于激发态的等离子体可能会引起油脂的理化性质发生改变, 因此以花生油中的酸价、碘价、过氧化值、维生素 E、氧化稳定性和反式脂肪酸含量等作为检测指标, 来评估低温射频等离子体去除黄曲霉毒素过程中对其对花生油品质的影响。实验结果表明, 经 100 W、200 W 和 300 W 的等离子体处理花生油 10 min 后, 花生油的酸价从 0.87 mg KOH/g 分别减少到 0.28、0.25 和 0.26, 差异显著 ($p < 0.05$)。碘价在 10 min 范围内的变化幅度不大, 差异不显著 ($p > 0.05$)。在实验所处理的范围内, 花生油的过氧化值均未超出 6 mmol/kg。通过高效液相色谱分析, 等离子体对花生油中的维生素 E 和反式脂肪酸含量的影响较小。说明低温射频等离子体技术降解花生油中的 AFB₁ 的方法不仅安全、有效, 而且也不会影响花生油的品质。

关键词: 低温射频等离子体; 花生油; 品质评价

文章编号: 1673-9078(2016)9-203-208

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.9.030

The Influence of Low-temperature Radio Frequency Plasma Treatment on Quality of Peanut Oil

LIU Zhen¹, WANG Shi-qing¹, XIAO Jun-xia¹, XIONG Xu-bo², ZHANG Yan¹, JIANG Wen-li¹

(1. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109 China)

(2. Office, Qingdao Aoweikang Food Biotechnology Company, Qingdao 266109 China)

Abstract: Peanut oil was treated with low-temperature radio frequency plasma, and the plasma in an excited state may cause changes in the physicochemical properties of oil. Acidity, iodine content, peroxide content, vitamin E (VE), oxidation stability, and the concentration of *trans*-fatty acids of peanut oil were used as indicators to assess the influence of the aflatoxin removal process using low-temperature radio frequency plasma on quality of peanut oil. The results showed that after the peanut oil samples were treated with plasma at 100, 200, or 300 W for 10 min, the acidity values were reduced to 0.28, 0.25, and 0.26 mg KOH/g, respectively, and there were significant differences ($p < 0.05$). The iodine value did not change substantially within 10 min, and the differences were not significant ($p > 0.05$). Within the range of the experimental treatment, peroxide content of peanut oil was always below 6 mmol/kg. High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis indicated that VE and *trans*-fatty acid contents were affected by the plasma treatment only slightly. The use of low-temperature radio frequency plasma to remove aflatoxin B₁ (AFB₁) is not only safe and effective but also maintains the quality of peanut oil.

Key words: low-temperature radiofrequency plasma; peanut oil; quality evaluation

黄曲霉毒素是一类由寄生曲霉、黄曲霉菌和特曲霉等菌株产生的有毒代谢产物。和其它真菌、霉菌毒素相比, 黄曲霉毒素是毒性最强的一种, 且具有很强的致癌性^[1]。黄曲霉毒素分子量为 312~346, 易溶于甲醇、乙醇、乙腈和氯仿, 难溶于水, 不溶于乙醚、石油醚和己烷^[2-3]。在众多的黄曲霉毒素的种类中, 以黄曲霉毒素 B₁(AFB₁)的毒性为最强, 具有强烈的致畸致癌作用^[4]。

目前处理花生油中的黄曲霉毒素主要分为物理法、化学法和生物法三大类^[5]。物理法包括辐照法和吸附法。去毒率可达97%~99%, 但会对花生油中营养物质产生影响^[6]; 化学法多是采用化学试剂处理法^[7]。但这种方法会将花生油固有的香味除去了, 影响花生油的品质; 生物学方法是利用酶作用的专一性。但这种方法在毒理学方面的安全性, 需要进一步研究^[8]。

等离子体是一门新兴而迅速发展的学科, 已广泛应用于环境、医学、工业及日常生活等众多的领域^[9-12]。低温射频等离子体具有活性的气氛、各向异性能量分布、大量激发态的带电粒子和高能流的密度等特点。Tezuka 等研究了辉光放电等离子体对苯酚、苯

收稿日期: 2015-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31271963)

作者简介: 刘真 (1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与贮藏

通讯作者: 王世清 (1961-), 男, 教授, 研究方向: 食品安全保藏

甲酸和氯苯在水溶液中的降解效果, 得出溶液降解过程是由等离子体和阳极液界面附近产生的羟基自由基的进攻引起反应的结论^[13-14]。李战国等采用脉冲电晕等离子体对有毒气体氯磷酸二乙酯进行了降解效果的研究, 有毒气体的降解率高达 96.4%^[15]。

本文作者在前期研究中发现, 等离子体可以有效的降解纯的黄曲霉毒素 B1, 表明该技术在解决食用油黄曲霉毒素污染方面有潜在的应用价值^[16]。因此, 本实验在低温射频等离子体处理条件下, 采用酸价、碘价、过氧化值、维生素 E 和反式脂肪酸含量作为花生油品质指标, 研究评价在降解花生油中的黄曲霉毒素的过程中, 等离子体处理对花生油品质的影响, 为等离子体处理技术在花生油黄曲霉毒素降解中的应用提供理论支撑。

1 材料与设备

1.1 试剂材料

花生油: 青岛胡姬花有限公司; 氢氧化钠、无水硫酸钠、硫代硫酸钠(分析纯): 天津市光复化工研究所; 无水乙醚、石油醚、三氯甲烷(分析纯): 天津外环化工有限公司; 正己烷、甲醇(分析纯): 天津惠瑞化工有限公司; 三氟化硼-乙醚(分析纯): 滨州凯孚化工有限公司。

1.2 仪器设备

低温射频等离子体发生器低温射频等离子体发生器: 青岛农业大学食品学院自制, 见图 1; Agilent 1100 高效液相色谱仪, Agilent GC 7890 相色谱仪: 安捷伦科技有限公司; 743 型氧化酸败仪: 美国 Metrohm Inc 公司; 精密电子天平: 奥豪斯仪器有限公司。

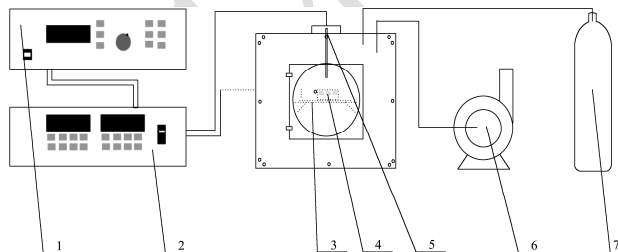


图 1 低温射频等离子体发生器

Fig.1 The low-temperature radio frequency plasma generator

注: 1.射频电源; 2.匹配器; 3.物料承载板; 4.物料; 5.等离子体发射电极; 6.真空泵; 7.钢瓶。

1.3 实验方法

1.3.1 花生油样品的前处理

称取花生油 1.0 g 置于称量瓶中, 将称量瓶放在等

离子体处理仓内, 通过调节等离子体发生器从而控制等离子体的发生功率至指定强度(100 W、200 W 和 300 W), 处理时间分别为 2、4、6、8 和 10 min。取出花生油样品进行检测。

1.3.2 指标测定

酸价按照 GB/T 5530 中描述的碱式滴定法测定; 碘价按照 GB/T 5532 中描述的硫代硫酸钠滴定测定; 过氧化值按照 GB/T 5009.37-2003 中描述的硫代硫酸钠滴定法测定。

1.3.3 维生素 E 含量的测定

采用 HPLC 法测定待测样品中 VE 的含量。高效液相色谱条件: Sunfile C₁₈ 色谱柱, 流动相为甲醇-水(98:2), 流速为 0.6 mL/min, 柱温为 25 °C, 检测波长为 300 nm。

标准曲线的绘制: 配置维生素 E 的标准溶液, 然后进行梯度稀释, 用 HPLC 检测各个浓度梯度的标准溶液, 得到相应的高效液相色谱图。以峰面积值为纵坐标(Y), 质量浓度为横坐标(X), 绘制标准曲线, 作出线性回归方程。

1.3.4 反式脂肪酸组成测定

采用 GC 法测定待测样品中反式油酸和反式亚油酸的含量。气相色谱检测条件: Hp-INNOWax 毛细管柱; 设置升温程序: 100 °C 保留 5 min, 8 °C/min 速率升温至 150 °C, 保温 25 min, 以 3 °C/min 速率升温至 200 °C, 保温 25 min; FID 检测器, 检测器温度 250 °C, 进样温度 230 °C, 以氮气为载气, 压力 200 kPa, 载气氮气的流速为 0.6 mL/min。根据反式油酸和亚油酸的标准品确定其出峰时间, 根据面积丰度图可以得到两种反式脂肪酸酸的含量在总的含量中所占的比重。

1.3.5 油脂的氧化稳定性测定

油脂的氧化是其酸败变质的主要因素, 花生油的氧化稳定性主要采用 Racimat 方法来进行测定。首先将油脂试样加热到规定的温度, 再将净化的空气通入到油脂中, 在氧化过程中所释放的气体与空气充分的混合后导入盛水的电导率测量池中, 即可在线测量池中的电导率, 记录电导率对反应时间的氧化曲线。当电导率快速发生变化时诱导期即可结束。

将仪器预先加热到实验所需的温度, 称取 3.0 g 压榨花生油样品于反应管中, 在每只吸收瓶中加入 450 mL 的超纯水, 调节空气流量至 20 L/h, 同时打开记录仪开始记录。

1.3.6 试验数据统计与分析

采用 SPSS 13.0 统计分析软件对试验数据进行方差分析(ANOVA), LSD 法组间比较。p<0.05 为差异显著, p<0.01 为差异极显著; 所有试验结果均以平均数

±标准误差表示。

2 结果分析

2.1 花生油的理化指标

通过测定经过低温射频等离子体处理的花生油样品（每个样品至少重复三次）的理化指标，对比表 1 所示的一级压榨花生油的指标，并且经过显著性分析，可以得到等离子体处理对花生油品质影响的优劣，为等离子体的大规模应用奠定良好的基础。

表 1 压榨花生油主要的理化指标

Table 1 Physicochemical parameters of pressed peanut oil

理化指标/单位	数值
酸价/(mg KOH/g)	0.87
碘价 $\times 10^{-2}$ /(I ₂ g/g)	95
维生素 E 含量/(mg/mL)	0.35
过氧化值/(mmol/kg)	3.8
氧化稳定性/h	7.7
反式脂肪酸含量/%	0.10

2.2 等离子体处理对花生油酸价的影响

脂肪中游离脂肪酸含量的标志是酸价，在油脂贮存的过程中，由于温度、湿度和微生物等作用油脂会发生缓慢的水解，产生游离的脂肪酸，在其保藏的条件下可作为酸败的指标。酸价越小，说明油脂的品质越好，新鲜度和精炼程度越好，我国 GB 2716-2005 中规定，食用植物油的酸价不超过 3 mg/g。

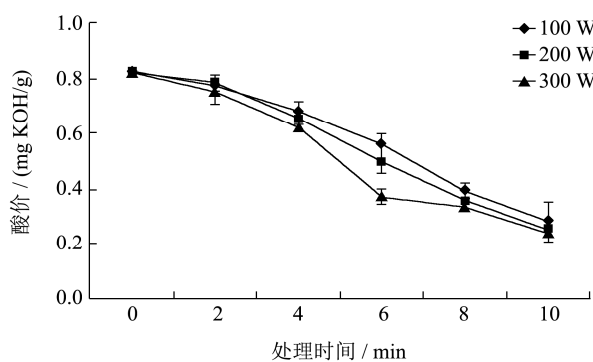


图 2 等离子体处理对花生油酸价的影响

Fig.2 The effect of plasma treatment on acidity of peanut oil

图 2 中数据显示，处理 10 min 后酸价分别减少到 0.28、0.25 和 0.26 差异显著 ($p < 0.05$)。评定油品好坏的重要指标就是酸价，影响酸价的因素有温度、空气和光照，在实验所选处理的发射功率和时间范围内低温射频等离子体可明显降低花生油的酸价，产生的原因可能是经过等离子体的处理后，花生油的湿度和微生物的含量会降低，抑制油脂的水解，降低了酸价，更

有利于于油脂的保藏作用。

2.3 等离子体处理对花生油碘价的影响

由于组成每种油脂的各种脂肪酸的含量都有一定的范围，因此，油脂吸收卤素的能力就成为它的特征常数之一。碘价的大小在一定范围内反映了油脂的不饱和程度，所以，根据油脂的碘价，可以判定油脂的干性程度。

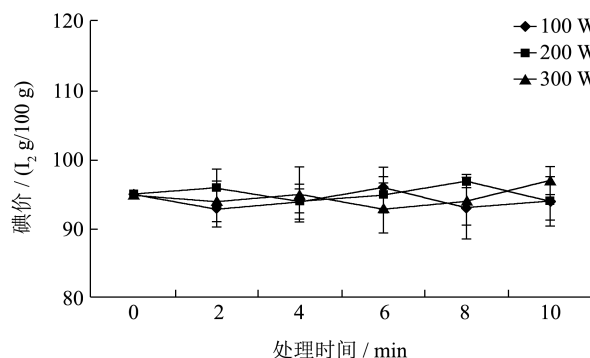


图 3 等离子体处理对花生油碘价的影响

Fig.3 The effect of plasma treatment on iodine content of peanut oil

图 3 所示花生油在三种不同发射功率的等离子体处理下不同时间间隔碘价的变化，碘价在 10 min 范围内的变化幅度不大，差异不显著 ($p > 0.05$)。说明低温等离子体对花生油不饱和成分物质分子结构中双键没有构成有效的破坏，不会使花生油的碘价发生变化，各种脂肪酸的含量也基本未发生变化，保证了花生油的品质。

2.4 等离子体处理对花生油过氧化值的影响

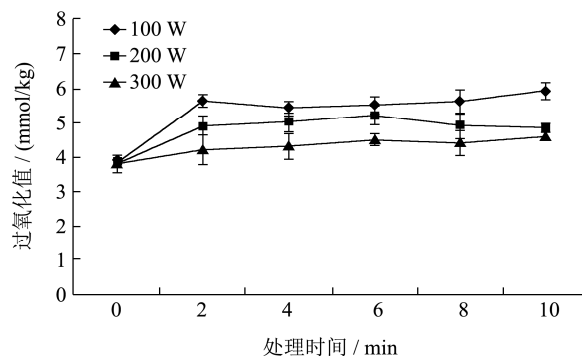


图 4 等离子体处理对花生油过氧化值的影响

Fig.4 The effect of plasma treatment on peroxide content of peanut oil

油脂是人们日常膳食中重要的组成部分，油脂中的不饱和脂肪酸容易氧化酸败，酸败的油脂会产生氢过氧化物，氢过氧化物的含量的指标是过氧化值。过氧化值的定义为消耗 1 g 油脂所需要的标准硫代硫酸

钠溶液的体积。

低温射频等离子体处理下花生油过氧化值变化情况见图 4。由图可知,三种不同的等离子体功率强度下,花生油过氧化值都有不同程度的增加,但是随着处理功率的增大,过氧化值增加的反面越小,在实验所处理的范围内,样品的过氧化值均未超出 6 mmol/kg,说明等离子体处理后,花生油的不饱和脂肪酸发生了微量的改变,但是变化范围未超出国标要求。

2.5 等离子体处理对花生油中维生素 E 含量的影响

维生素 E 是一种脂溶性维生素,其性质很容易被氧化,这一特性可保护其它物质不被氧化,使体内的主要抗氧化剂。

花生油中含有丰富的 VE,图 5 所示为不同等离子体发射功率处理下花生油中 VE 含量变化图,图中数据显示只有在 300 W 的功率处理 10 min 时总维生素 E 含量降低 0.07 mg/ml ($p < 0.01$),其余的功率处理下对维生素 E 含量影响不显著,说明,处理后的花生油没有被氧化。

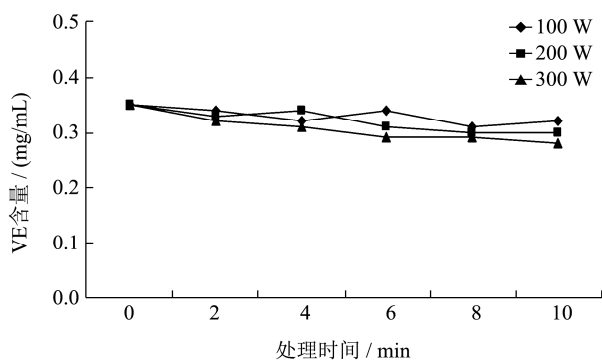


图 5 等离子体处理对花生油 VE 含量的影响

Fig.5 The effect of plasma treatment on VE content of peanut oil

2.6 等离子体处理对花生油中反式脂肪酸的影响

图 6 是不同等离子体发射功率处理下花生油中反式脂肪酸含量变化情况。由图可见,花生油中反式脂肪酸含量基本没有发生变化,处理的花生油样品曲线仅有微小浮动,差异不显著($p > 0.05$)。说明在实验的功率范围内,等离子体处理没有增加花生油中反式脂肪酸的含量,保证了花生油本身的脂肪酸品质。

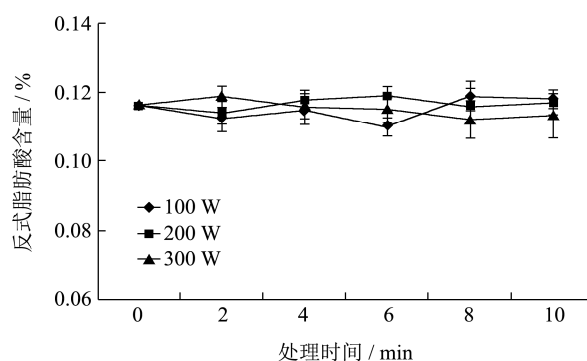


图 6 等离子体处理对花生油反式酸含量的影响

Fig.6 The effect of plasma treatment on trans-fatty acid content of peanut oil

2.7 等离子体不同发射功率对花生油氧化稳定性的影响

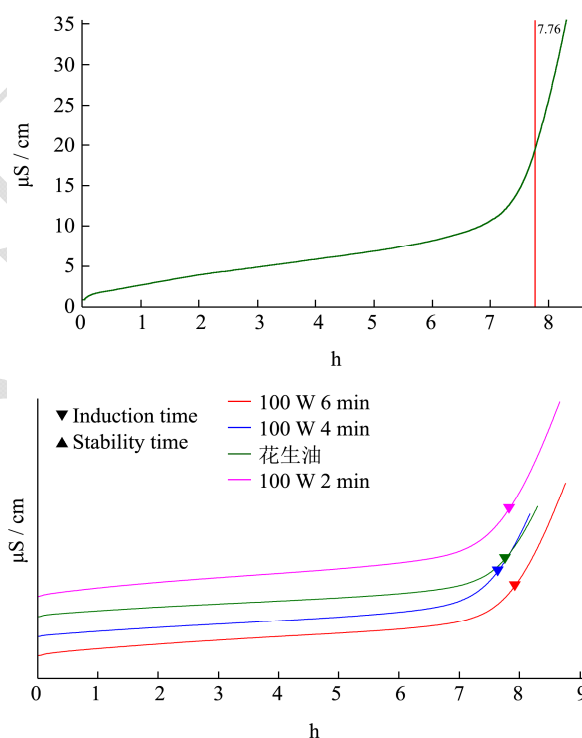


图 7 不同等离子体处理下花生油的花生油的氧化稳定性图谱

Fig.7 Oxidation stability of peanut oil processed by plasma treatment at different values of power

油脂的品质与人们的身体健康息息相关,而油脂的氧化稳定性直接影响到油脂品质的好坏,其氧化稳定性的大小可以通过测定诱导时间的长短来判断,诱导期越长说明油脂的氧化稳定性越大,反之油脂氧化稳定性越小。图 7 显示了油脂的氧化稳定的大小为 7.76 h,花生油经过 2 min、4 min 和 6 min 时间处理后,氧化稳定性的大小基本没有发生显著性的变化。图 8 显示随着时间的延长,经过等离子体的处理,花生油

氧化稳定性仅发生非常微弱的变化 ($p>0.05$)。

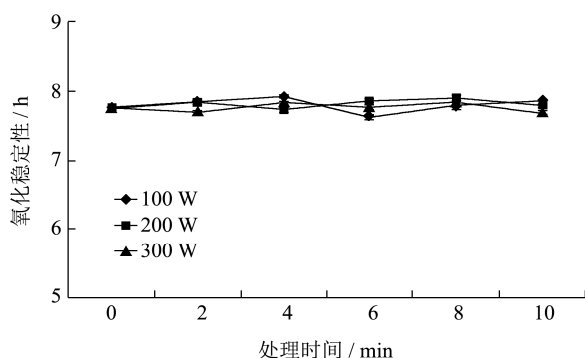


图8 不同等离子体处理下花生油氧化稳定性的变化

Fig.8 The oxidative-stability curve of peanut oil processed by plasma treatment at different values of power

3 结论

3.1 市售一级压榨花生油的酸价为 0.87 mg KOH/g, 经 100 W、200 W 和 300 W 的减压等离子体处理花生油 10 min 后, 其酸价分别减少到 0.28 mg KOH/g、0.25 mg KOH/g 和 0.26 mg KOH/g, 与对照比较差异显著 ($p<0.05$)。花生油在三种功率的等离子体处理下不同时间间隔碘价的变化, 碘价在 10 min 范围内的变化幅度不大。低温射频等离子体在实验所处理的范围内, 样品的过氧化值均未超出 6 mmol/kg。通过高效液相色谱分析, 等离子体对花生油中维生素 E 和反式脂肪酸含量的影响较小, 花生油品质几乎不变。与紫外照射相比, 酸价、碘价降低的幅度更小, 过氧化值显著增加, 说明运用等离子体照射, 对花生油的品质影响更小^[18]。

3.2 在所选低温射频等离子体功率内, 除了使花生油的过氧化值显著增加(在国标范围内)外, 酸价显著性降低外, 其他的花生油主要指标(碘值、维生素 E、反式脂肪酸含量和氧化稳定性)等均没有发生显著的变化, 并且酸价的降低更有利于花生油的贮藏, 说明所选低温射频等离子体功率范围内对花生油的分子结构没有构成损伤, 没有使油脂发生酸败等反应, 保证了花生油的品质。因此去除花生油中的黄曲霉毒素采用低温射频等离子体的方法是安全有效的。

参考文献

[1] 冯建蕾. 黄曲霉毒素的危害和防治[J]. 中国畜牧兽医, 2005, 32(12): 5-7
FENG Jian-lei. Harm and prevention of aflatoxin [J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2005, 32(12): 5-7

[2] 刘坚, 余敦年, 熊宁, 等. 高效液相色谱法对稻谷及稻谷籽粒中黄曲霉毒素的测定研究[J]. 中国粮油学报, 2011, 26(4):

107-11

LIU Jian, YU Dun-nian, XIONG Ning, et al. Study on aflatoxin in paddy and in whole oaddy seed by immunoaffinity column-photochemical derivatization an HPLC [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2011, 26(4): 107-11

- [3] Sandor G, Aachi P S. The effect of bentonite on AFB1, AFB2, AFG2 and T-2 mycotoxins decomposition in sunfloweroil under the irradiation of ultraviolet light [J]. Studia Universitatis Babes-Bolyai, 2011, 56(1): 249-259
- [4] Ellis W O, Smith J P, Simpson B K, et al. Aflatoxins in food: occurrence, biosynthesis, effects on organisms, detection, and methods of control [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1991, 30(4): 403-439
- [5] 李娟娟, 苏晓鸥. 不同吸附剂对黄曲霉毒素 B 吸附效果的研究[J]. 中国畜牧兽医, 2009, 36(8): 5-9
LI Juan-juan, SU Xiao-ou. The study of binding efficacy of different adsorbents on aflatoxin B1 [J]. China Animal Husbandry & Veterinary Medicine, 2009, 36(8): 5-9
- [6] 刘睿杰, 金青哲, 陈波, 等. 紫外线照射去除黄曲霉毒素工艺对花生油品质的影响[J]. 中国油脂, 2011, 36(6): 17-20
LIU Rui-jie, JIN Qing-zhe, CHEN Bo, et al. Effect of aflatoxin detoxification by UV irradiation treatment on peanut oil quality [J]. China Oils and Fats, 2011, 36(6): 17-20
- [7] 宫春波, 姜连芳, 张永翠, 等. 黄曲霉毒素在食品中的危害及去除方法[J]. 食品研究与开发, 2004, 5(1): 120-123
GONG Chun-bo, JIANG Lian-fang, ZHANG Yong-cui, et al. Harm and detoxification method of aflatoxin in food [J]. Food Research and Development, 2004, 5(1): 120-123
- [8] 关舒, 胡新旭, 马秋刚, 等. 黄曲霉毒素的传统去毒方法和生物降解研究进展[J]. 饲料工业, 2008, 29(24): 57-59
GUAN Shu, HU Xin-xu, MA Qiu-gang, et al. Progress of aflatoxin traditional detoxification methods and biodegradation [J]. Forage Processing Industry, 2008, 29(24): 57-59
- [9] 竹涛, 万艳东, 方岩, 等. 低温等离子体自光催化技术降解燃油尾气中的苯系物[J]. 石油学报, 2010, 26(6): 922-927
ZHU Tao, WAN Yan-dong, FANG Yan, et al. Degradation of BTEX from fuel exhaust by low-temperature plasma photocatalytic technique [J]. Journal of Petroleum, 2010, 26(6): 922-927
- [10] 刘永军. 辉光放电等离子体讲解水中有有机污染物与苯一步合成苯酚的研究[D]. 杭州: 浙江大学理学院, 2007
LIU Yong-jun. Research on degradation of organic pollutants

- in water by electrical discharges plasma and phenol one-step compound from benzene [D]. Hangzhou: Zhejiang University, College of Science, 2007
- [11] GAO Jin-zhang, LIU Yong-jun, YANG wu, et al. Oxidative degradation of phenol in aqueous electrolyte induced by plasma from a direct glow discharge [J]. *Plasma Science & Technology*, 2003, 12: 533-541
- [12] Vargas E A, Preis R A, Castro L, et al. Co-occurrence of aflatoxins B₁, B₂, G₁, G₂, zearalenone and fumonisin B₁ in Brazilian corn [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26(1): 144-152
- [13] 李隽. 高压脉冲电晕放电等离子体降解煤制天然气含酚废水[J]. *天然气化工*, 2011, 36(5): 49-52, 72
LI Jun. Degradation of phenol-containing waste water of coal-based SNG production with pulsed high-voltage corona discharge plasma [J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2011, 36(5): 49-52, 72
- [14] Proctor A D, Ahmedna M, Kumar J V, et al. Degradation of aflatoxins in peanut kernels/flour by gaseous ozonation and mild heat treatment [J]. *Food Addit. Contam.*, 2004, 21(8): 786-793
- [15] 李战国, 胡真, 曹鹏, 等. 脉冲电晕等离子体降解有毒气体研究[C]// 中国环境科学学会 2010 年学术年会论文集, 2010: 4219-4222
LI Zhan-guo, HU Zhen, CAO Peng, et al. Study on decomposition of toxic gas by pulse corona plasma [C]// Annual Conference Thesis in 2010 of Association of Chinese Environmental Science, 2010: 4219-4222
- [16] WANG Shi-Qing, HUANG Guo-Qing, LI Yu-Peng, et al. Degradation of aflatoxin B₁ by low-temperature radio frequency plasma and degradation product elucidation [J]. *European Food Research and Technology*, 2015, 241(1): 103-113
- [17] 马飞, 陈冉, 李培武, 等. 花生黄曲霉毒素紫外线降解技术研究[J]. *中国油料作物学报*, 2013, 35(10): 428-431
MA Fei, CHEN Ran, LI Pei-wu, et al. Study on aflatoxin detoxification by UV technique in peanuts [J]. *Journal of the Chinese Oil Crops*, 2013, 35(10): 428-431