

应用技术

DOI: 10.12166/j.zgyz.1003-7969/2020.05.025

无水脱皂大豆油氧化稳定性的评估

黄昭先¹,陈 靓²,王风艳¹,彭许云¹,程 倩¹,王满意¹,王翔宇¹(1. 中粮营养健康研究院有限公司 营养健康与食品安全北京市重点实验室,老年营养食品研究
北京市工程实验室,北京 102209; 2. 江苏一鸣生物有限公司,江苏 泰州 225300)

摘要:以无水脱皂工艺和传统脱皂工艺生产的中和大豆油为原料,经过脱色和脱臭,制备了脱色大豆油和脱臭大豆油。比较了无水脱皂工艺和传统脱皂工艺制备的脱色大豆油和脱臭大豆油的部分指标,同时对精炼大豆油进行了返酸、返色实验和180℃高温劣化实验。结果表明:两种脱皂工艺的脱色大豆油和脱臭大豆油的理化指标并无明显差异;无水脱皂工艺的精炼大豆油Δ酸价和ΔR均略高于传统脱皂工艺的,无水脱皂工艺的精炼大豆油高温劣化速度比传统脱皂工艺的快。

关键词:无水脱皂;大豆油;精炼;品质;劣化

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)05-0128-05

Evaluation of oxidation stability of soybean oil with water - free de - soaping

HUANG Zhaoxian¹, CHEN Liang², WANG Fengyan¹, PENG Xuyun¹,
CHENG Qian¹, WANG Manyi¹, WANG Xiangyu¹(1. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition Food Research, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209,
China; 2. Jiangsu Yiming Biological Co., Ltd., Taizhou 225300, Jiangsu, China)

Abstract: With neutralized soybean oils prepared by water - free de - soaping process and traditional de - soaping process as raw materials, after bleaching and deodorization, the physicochemical indexes of bleached soybean oil and deodorized soybean oil were compared. In addition, the acid and color reversion and the high temperature deterioration (at 180 ℃) experiments of the deodorized soybean oil were carried out. The results showed that the physicochemical indexes of bleached soybean oil and deodorized soybean oil prepared by water - free de - soaping process and traditional de - soaping process had no significant differences. The ΔAV and ΔR of the refined soybean oil with the water - free de - soaping process were slightly higher than that of the traditional de - soaping process. The refined soybean oil with the water - free de - soaping process deteriorated faster than the refined soybean oil with the traditional de - soaping process.

Key words:water - free de - soaping; soybean oil; refining; quality; deterioration

毛油经过脱胶、碱炼后残留于油中的皂、胶、色素等混合物,需要通过一定的脱皂工艺分离去除。传统脱皂工艺(常规脱皂工艺)是向碱炼后的油中

收稿日期:2019-09-16;修回日期:2019-10-10

基金项目:“十三五”国家重点研发计划资助项目
(2016YFD0401400)

作者简介:黄昭先(1987),男,工程师,硕士,主要从事油脂产品与工艺的研究与开发工作(E-mail)brooksh@163.com。

通信作者:王翔宇,工程师(E-mail)wang_xiangyu@cofco.com。

加入一定量的水,利用水的溶解性和皂脚的比重,离心分离出皂脚,这种脱皂方法在目前的油脂加工工艺中被广泛应用,其效果稳定。但是,随着技术进步和节能环保意识的增强,人们开始引入无水脱皂工艺,利用吸附剂对皂脚的吸附作用分离皂脚。据报道,无水脱皂既可以有效降低油中的皂含量,也可以减少废水排放,具有良好的经济效益^[1-2]。美国的嘉吉和ADM等油脂加工企业曾经尝试利用硅胶作为吸附剂,进行无水脱皂的生产研究,但脱皂的效果

不理想^[3]。随后,我国的油脂加工企业也开始进行无水脱皂工艺的研究。中粮油脂部新沙公司开展的无水脱皂项目,在节能减排和提高企业经济效益方面都取得了突破。该项目 400 t/d 精炼车间,每年减少废水排放 1 万 t,节约白土 400 t^[4]。中储粮油脂有限公司采用硅藻土吸附,发现其具有较好的吸附效果,且生产成本降低^[2]。

相关的文献报道^[5-7]主要聚焦于无水脱皂的脱皂和预、复脱色效果,而对于无水脱皂的油脂稳定性评估相对较少。因此,本文将以传统工艺生产的大豆油为对照,重点评估采用无水脱皂处理的精炼大豆油的氧化稳定性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

中和大豆油(无水脱皂)、中和大豆油(常规脱皂)、活性白土,中粮东海粮油工业有限公司。氢氧化钾、甲醇、冰乙酸、硫代硫酸钠、*p*-茴香胺等试剂均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司

Shimadzu 2450 紫外分光光度计,日本岛津公司;F(BS684)型罗维朋比色计,英国罗维朋公司;PL2002 电子天平、AL204-IC 分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;Ace-2L 精炼小试装

置(定制),美国 ACE 公司;DHG-9240 型电热恒温干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 理化指标测定

p-茴香胺值测定参考 GB/T 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》,色泽测定参考 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》,酸价测定参考 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》,过氧化值测定参考 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》,含皂量测定参考 GB/T 5533—2008《粮油检验 植物油脂含皂量的测定》,含磷量测定参考 GB 5009.87—2016《食品安全国家标准 食品中磷的测定》,含水量测定参考 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》。

1.2.2 大豆油脱色

取一定量的中和大豆油进行脱色处理,尽量使无水脱皂和常规脱皂工艺的中和油原料的初始指标接近,具体指标如表 1 所示。真空条件下(真空度 < 0.533 kPa),将中和大豆油加热至 90 ℃,加入一定量的活性白土,加热至 120 ℃,200 r/min 搅拌 40 min,抽滤除去活性白土,得到脱色油。

表 1 中和大豆油检验指标

脱皂工艺	酸价(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	色泽(R/Y,133.4 mm 槽)	含水量/%	含磷量/(mg/kg)	含皂量/(mg/kg)	<i>p</i> -茴香胺值
无水脱皂	0.125 ± 0.006	3.16 ± 0.06	12.5 ± 0.1/70 ± 0	0.15 ± 0.00	7.71 ± 0.55	ND	0.95 ± 0.12
常规脱皂	0.108 ± 0.005	2.97 ± 0.08	11.2 ± 0.1/70 ± 0	0.17 ± 0.01	8.09 ± 0.43	ND	1.13 ± 0.17

注:ND 表示未检出,下同。

1.2.3 大豆油脱臭

将一定量脱色油加入到定制脱臭装置中,抽真空,保持整套设备内部真空度小于 0.4 kPa,将样品加热至 240 ℃,脱臭 90 min,脱臭用水蒸气的量为油质量的 5%。脱臭过程中的水蒸气由储水管中的水在设备的真空条件汽化形成,通入油样中翻滚沸腾,并在真空的条件下被带出,在 -40 ℃ 冷阱中迅速冷冻。

1.2.4 返酸、返色实验

返酸实验:称取 0.5 g 蒸馏水于 100 mL 烧杯中,加入 50 g 混合均匀的脱臭油;将搅拌子置于烧杯中,用磁力搅拌器将试样搅拌 2 min,搅拌速度 500 r/min;用不锈钢镊子将搅拌子沿烧杯壁缓慢取出,同时在烧杯口处停留 10 s;将混合均匀的样品在 105 ℃ 下恒温储存 24 h;将样品取出冷却至室温后,测定试样的酸价。

返色实验:在 250 mL 烧杯中加入 200 g 脱臭

油,然后放入 105 ℃ 的烘箱中,烘 6 h;取出烧杯,立即放入干燥器中,充分冷却至室温;利用罗维朋比色计检测色泽 R 值。

1.2.5 高温劣化实验

取 2 kg 脱臭大豆油于烧杯中,置于 180 ℃ 烘箱,连续劣化 7 d,每天取 100 g 油样进行检测。

1.2.6 数据处理

所有实验重复 3 次,利用 Origin 8.0 和 Excel 2007 进行数据处理和分析。

2 结果与讨论

2.1 不同脱皂工艺大豆油品质对比

以中和大豆油为原料,分别加入 0.4% (占油质量,下同)、0.8% 和 1.2% 的活性白土作为脱色剂进行脱色,后续以此脱色油为原料进行脱臭处理,得到的脱色大豆油和脱臭大豆油的检测指标分别如表 2 和表 3 所示。

由表 2、表 3 可见:无水脱皂和常规脱皂得到的

脱皂大豆油含皂量均为未检出(见表1),说明这两种工艺都能较好地控制油中的含皂量,因此脱色油和脱臭油中的含皂量均为未检出;无水脱皂和常规脱皂得到的脱色油和脱臭油在酸价方面差别不大;除了添加0.4%(无水脱皂)活性白土的脱色大豆油的过氧化值为0.33 mmol/kg,其他脱色、脱臭大豆油的过氧化值均为未检出,这可能是活性白土的添加量不足导致其中的过氧化物没有被充分吸附所致;色泽方面,无水脱皂脱色油R值略高于常规脱皂工艺的,但是脱臭油的情况与之相反;含水量方

面,两种脱皂工艺的脱色油和脱臭油的含水量均达到很低的水平,且没有大的差别;含磷量方面,由于白土的吸附作用,使脱色油含磷量进一步降低,两种工艺的脱色油的含磷量差别不大,而脱臭油的含磷量则是传统脱皂工艺的稍高于无水脱皂工艺的;p-茴香胺值方面,无水脱皂的脱色油和脱臭油均高于传统脱皂工艺的,但两者相差不大。综上,无水脱皂工艺制备的脱色油和脱臭油与传统脱皂工艺相比,并无明显差异,均能满足GB/T 1535—2017《大豆油》的要求。

表2 脱色大豆油检验指标

脱皂工艺	白土添加量/%	酸价(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	色泽(R/Y,133.4 mm槽)	含水量/%	含磷量/(mg/kg)	含皂量/(mg/kg)	p-茴香胺值
无水脱皂	0.4	0.084±0.005	0.33±0.08	7.4±0.2/30±0	0.04±0.01	2.76±0.35	ND	3.62±0.23
	0.8	0.077±0.006	ND	7.2±0.3/30±0	0.05±0.01	2.63±0.31	ND	3.56±0.32
	1.2	0.083±0.005	ND	4.3±0.1/30±0	0.04±0.02	2.21±0.16	ND	5.59±0.18
常规脱皂	0.4	0.082±0.006	ND	7.1±0.2/30±0	0.03±0.02	2.65±0.22	ND	1.75±0.15
	0.8	0.090±0.007	ND	5.4±0.3/30±0	0.05±0.01	2.54±0.23	ND	2.26±0.26
	1.2	0.072±0.005	ND	4.2±0.3/30±0	0.03±0.01	2.44±0.16	ND	3.68±0.25

表3 脱臭大豆油检验指标

脱皂工艺	白土添加量/%	酸价(KOH)/(mg/g)	过氧化值/(mmol/kg)	色泽(R/Y,133.4 mm槽)	含水量/%	含磷量/(mg/kg)	含皂量/(mg/kg)	p-茴香胺值
无水脱皂	0.4	0.033±0.008	ND	0.5±0.0/5±0	0.01±0.01	1.33±0.08	ND	4.42±0.32
	0.8	0.033±0.007	ND	0.4±0.0/5±0	0.02±0.00	1.04±0.13	ND	4.61±0.35
	1.2	0.032±0.006	ND	0.4±0.0/5±0	0.02±0.00	1.21±0.16	ND	4.34±0.15
常规脱皂	0.4	0.031±0.004	ND	0.6±0.0/5±0	0.02±0.01	1.27±0.06	ND	2.09±0.31
	0.8	0.042±0.011	ND	0.5±0.0/5±0	0.01±0.00	1.32±0.11	ND	1.79±0.13
	1.2	0.042±0.007	ND	0.5±0.0/5±0	0.01±0.00	1.31±0.12	ND	2.53±0.26

2.2 不同脱皂工艺对返酸、返色的影响

考察了不同脱皂工艺精炼大豆油在105℃烘箱中返酸、返色的结果,如表4所示。由表4可见,无水脱皂工艺的Δ酸价和ΔR均略高于常规脱皂工艺,说明无水脱皂工艺的成品油在后续的储存过程

中,更容易发生品质劣化。这可能与无水脱皂的工艺有关,无水脱皂过程中加入了吸附剂,一般由废白土和硅藻土组成,其中含有的金属离子可能会最终影响产品的返酸、返色结果^[8]。

表4 反酸、返色检测结果

脱皂工艺	白土添加量/%	酸价(KOH)/(mg/g)	Δ酸价(KOH)/(mg/g)	R	ΔR
无水脱皂	0.4	0.062±0.007	0.029±0.002	1.0±0.1	0.5±0.1
	0.8	0.052±0.011	0.019±0.010	1.0±0.0	0.6±0.0
	1.2	0.051±0.014	0.019±0.008	1.0±0.1	0.6±0.1
	0.4	0.048±0.015	0.017±0.008	1.0±0.1	0.4±0.1
常规脱皂	0.8	0.056±0.011	0.014±0.001	1.0±0.0	0.5±0.1
	1.2	0.053±0.005	0.011±0.002	1.0±0.0	0.5±0.0

2.3 不同脱皂工艺对大豆油高温劣化的影响

2.3.1 高温劣化过程中酸价的变化

酸价是反映油脂中游离脂肪酸含量的一个指标,大豆油储存过程中会发生氧化酸败,高温会加速氧化的过程^[9]。180℃高温劣化实验过程中,大豆

油酸价变化情况如图1所示。由图1可见,随着高温劣化时间的延长,大豆油的酸价逐渐升高。整体上无水脱皂工艺的精炼大豆油初始酸价低于常规脱皂工艺的精炼大豆油,但是高温劣化过程中,酸价增加的速度整体高于常规脱皂工艺,这与返酸实验的

结果相符,推测可能是无水脱皂过程中废白土和硅藻土的使用增加了油脂中的金属离子,加速了油脂的氧化酸败^[9-10]。

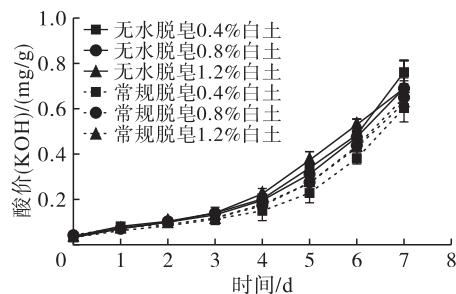


图1 高温劣化过程中酸价的变化

2.3.2 高温劣化过程中过氧化值的变化

油脂氧化会产生氢过氧化物,氢过氧化物继续氧化生成二级氧化产物,再经聚合、脱水,最后分解产生醛、酮、酸等一系列小分子物质,过氧化值是衡量油脂初期氧化程度的一个指标^[11]。180℃高温劣化实验过程中,大豆油过氧化值变化情况如图2所示。

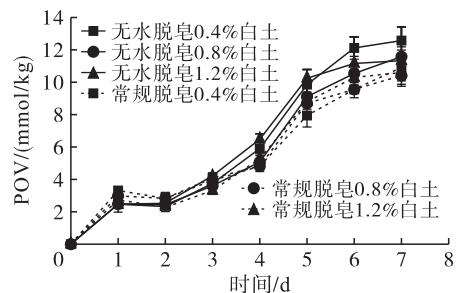


图2 高温劣化过程中过氧化值的变化

由图2可见,随着高温劣化时间的延长,大豆油的过氧化值呈现逐渐升高的趋势。无水脱皂工艺和常规脱皂工艺的精炼大豆油初始过氧化值均为未检出,但是高温劣化过程中,前2 d 常规脱皂工艺的大豆油过氧化值整体高于无水脱皂工艺,之后随着时间的延长,无水脱皂工艺的大豆油过氧化值大于常规脱皂工艺的,呈现出更加速劣化的趋势。

2.3.3 高温劣化过程中色泽R值的变化

180℃高温劣化实验过程中,大豆油色泽R值变化情况如图3所示。由图3可见,随着高温劣化时间的延长,大豆油的色泽R值逐渐升高。常规脱皂工艺的精炼大豆油初始R值比无水脱皂工艺的高,随着高温劣化时间的延长,无水脱皂工艺的大豆油R值逐渐升高并接近常规脱皂工艺的;5 d以后,无水脱皂工艺的大豆油R值大于常规脱皂工艺的,另外,无水脱皂0.4%活性白土脱色处理的精炼大豆油在4 d后,R值升高最为明显。

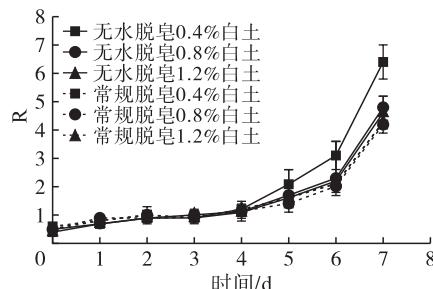


图3 高温劣化过程中色泽R值的变化

2.3.4 高温劣化过程中p-茴香胺值的变化

茴香胺值是反映油脂氧化稳定性的一个重要指标,油脂氧化后期会形成醛、酮类小分子的二级氧化产物,表现出茴香胺值的变化^[12-13]。180℃高温劣化实验过程中,大豆油p-茴香胺值变化情况如图4所示。

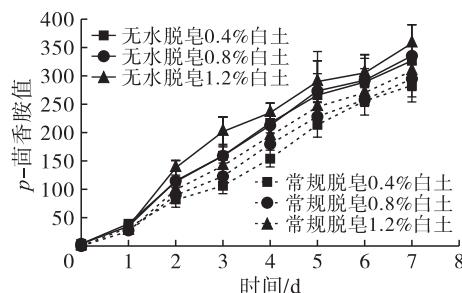


图4 高温劣化过程中p-茴香胺值的变化

由图4可见,无水脱皂工艺和常规脱皂工艺的精炼大豆油初始p-茴香胺值都很低,无水脱皂工艺略高于常规脱皂工艺的,随着高温劣化时间的延长,大豆油的p-茴香胺值逐渐升高,无水脱皂工艺的p-茴香胺值始终高于常规脱皂工艺的。

3 结论

近些年,无水脱皂工艺被认为是一种节能环保的工艺而被应用于油脂精炼过程。无水脱皂工艺和常规脱皂工艺制备的脱色大豆油和脱臭大豆油,常规的理化指标并无明显差异,且均能满足GB/T 1535—2017《大豆油》的要求;但是,进一步的返酸、返色实验和180℃高温劣化实验的结果显示,无水脱皂工艺的精炼大豆油返酸和返色(ΔR)不如常规脱皂工艺,劣化速度更快。这说明,无水脱皂工艺制备的精炼大豆油在后续的储存过程中可能面临品质更易劣化的问题,这需要我们进一步的研究,通过改进无水脱皂工艺解决这一问题,以期更好地应用于油脂加工领域。

参考文献:

- [1] 许良,李劲.无水脱皂工艺在油脂精炼中的应用[J].中国油脂,2010,35(8):65-67.
- [2] 左青,程水银,郭华.油脂碱炼过程中无水脱皂工艺改造[J].中国油脂,2011,36(8):15-17.

(下转第137页)

组试验重复3次,结果如表8所示。

表8 验证试验结果 %

试验号	饼残油率	油样含杂率
1	5.0	7.12
2	5.2	7.23
3	5.1	6.99
平均值	5.1 ± 0.1	7.11 ± 0.12

由表8可知,在最佳参数组合下,油莎豆试验榨油机的饼残油率为5.1%,油样含杂率为7.11%,综合加权评分为13.57%。

3 结论

油莎豆物性参数的研究表明,该批次自然晒干的油莎豆含水率为6.71%,容重为0.70 kg/L,粒径分布范围为6~17 mm,且99%的油莎豆最小尺寸在6~10 mm范围内。结合油莎豆特性,设计制造出功率3 kW、主轴转速11 r/min的小型单螺杆榨油机。低温压榨预试验结果表明该榨油机最大处理量约40 kg/h,喂料3 min后开始出油,15 min后出饼连续。针对油莎豆低温压榨,以饼残油率和油样含杂率为指标,对榨油机结构参数进行正交试验优化,结果表明:影响榨油机榨油效果的主次因素依次为螺旋理论总压缩比、榨条间隙、出饼间隙。对试验数据进行分析,得出适用于油莎豆低温压榨的榨油机最佳结构参数组合:理论总压缩比为10,榨条间隙依次为1.2、1.0、0.8、0.8、0.6 mm,出饼间隙为1.5 mm。在最佳条件下,榨油机工作电流稳定,出油、出饼情况正常,饼残油率为5.1%,油样含杂率为7.11%。该参数可以满足油莎豆低温压榨实际生产需求,对于放大压榨产量有指导意义。

参考文献:

- [1] 王瑞元,王晓松,相海.一种多用途的新兴油料作物——油莎豆[J].中国油脂,2019,44(1):8~11.
- [2] 侯朝雷,相海,曾祥菊,等.油莎豆油的脂肪酸组成及其提取工艺研究进展[J].粮油食品科技,2018,26(3):38~41.
- [3] 陈星,张连云,邹险峰.水酶法提取油莎豆油的研究[J].中国油脂,2009,34(4):7~8.
- [4] 严寒,秦烨,田志宏.水酶法提取油莎豆油的工艺研究[J].中国油脂,2009,34(3):9~11.
- [5] 胡伟东,蔡永敏,杨俊峰.超声波辅助提取油莎豆油工艺的研究[J].食品与机械,2013,29(2):109~112,129.
- [6] LASEKAN O, ABDULKARIM S M. Extraction of oil from tiger nut (*Cyperus esculentus* L.) with supercritical carbon dioxide (SC - CO₂) [J]. LWT - Food Sci Technol, 2012, 47(2):287~292.
- [7] 杨金娥,黄庆德,郑畅,等.烤籽温度对压榨亚麻籽油品质的影响[J].中国油脂,2011,36(6):28~31.
- [8] 杨金娥,黄庆德,黄凤洪,等.冷榨亚麻籽油吸附精炼工艺研究[J].中国油脂,2012,37(9):19~22.
- [9] 程园园,刘大川,刘晔,等.紫苏籽、花生仁压榨特性的研究[J].中国粮油学报,2016,31(5):100~105.
- [10] 忻耀年.油料低温压榨的概念和应用范围[J].中国油脂,2005,30(2):20~22.
- [11] 刘大川,刘金波,刘晓琴,等.LYZX34型适温/低温螺旋榨油机的研制[J].中国油脂,2013,38(4):75~78.
- [12] 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.
- [13] 常培生.外齿形榨圈及有该榨圈的螺旋轴及有该螺旋轴的榨油机:CN201310167506.7[P].2013~08~21.
- [14] 中国农业机械化科学研究院.农业机械设计手册(下册)[M].北京:中国农业科学技术出版社,2007:1614~1621.
- [15] 雕鸿荪.油料预处理及压榨工艺学[M].南昌:江西科学技术出版社,1985:143~168.

(上接第131页)

- [3] 张羽霄,杜宣利,杨帆,等.油脂无水脱皂工艺的研究进展[J].中国油脂,2014,39(5):12~14.
- [4] 忠良.中粮集团“无水脱皂”节能减排工作获得重大突破[J].粮食与食品工业,2009(5):11.
- [5] 王高林,杨帆,杜宣利,等.大豆油无水脱皂技术的研究[J].中国油脂,2014,39(2):17~20.
- [6] 李星,李超,徐远明,等.菜籽油无水脱皂工艺研究[J].农业机械,2012(36):43~45.
- [7] 宋云花,孙博,刘鑫,等.响应面法优化无水脱皂工艺的研究[J].食品工业科技,2012(23):272~275.
- [8] 孟橘,倪芳妍,杨帆,等.油脂加工过程中重金属危害的研究[J].中国油脂,2008,33(1):16~19.
- [9] 袁建,何海艳,何荣,等.大豆油食用期氧化稳定性的

- 研究[J].中国粮油学报,2012,27(8):36~38.
- [10] ERIKSSON C E. Lipid oxidation catalysts and inhibitors in raw materials and processed foods [J]. Food Chem, 1982, 9(1/2):3~19.
- [11] 栾霞,王瑛瑶,张蕊,等.油脂储藏过程中茴香胺值、过氧化值的变化研究[J].粮油加工,2009(12):77~79.
- [12] 王勇,黄昭先,李晓龙,等.丙醛+正己醛含量评价DHA/ARA粉末油脂氧化情况的可行性研究[J].中国油脂,2018,43(8):29~31.
- [13] CARNEIRO H C F, TONON R V, GROSSO C R F, et al. Encapsulation efficiency and oxidative stability of flaxseed oil microencapsulated by spray drying using different combinations of wall materials [J]. J Food Eng, 2013, 115(4):443~451.