

大豆油返酸、返色影响因素分析

李文山¹, 卢美娟¹, 杨瑞楠², 吕 瑞¹, 贺 磊¹, 穆俊伟¹, 杨会芳¹

(1. 中储粮油脂(新郑)有限公司, 河南 新郑 451100; 2. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:为对大豆油适度精炼和精准加工提供参考,对精炼生产过程中不同工序大豆油的返酸、返色程度以及一级大豆油中磷脂、残皂、不皂化物等组分对其返酸、返色程度的影响进行分析。结果表明:大豆原油返酸和返色程度均最高,中和油最低;磷脂含量越高,大豆油返酸、返色程度越深;不皂化物含量越高,越有助于延缓大豆油返酸、返色;含皂量对大豆油返酸影响不显著,但会影响大豆油返色。综上,在大豆油生产中应控制磷脂含量和含皂量,减少不皂化物的损失,以延缓大豆油返酸、返色。

关键词:大豆油;返酸;返色;精炼;磷脂;不皂化物

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)05-0099-04

Impact factors of acid reversion and color reversion of soybean oil

LI Wenshan¹, LU Meijuan¹, YANG Ruinan², LYU Rui¹,
HE Lei¹, MU Junwei¹, YANG Huifang¹

(1. Sinograin Oils & Fats (Xinzheng) Co., Ltd., Xinzheng 451100, Henan, China; 2. School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to provide reference for moderate refining and precise processing of soybean oil, the degree of acid reversion and color reversion of soybean oil in different processes during refining production and the influence of phospholipids, soap, unsaponifiables in first grade soybean oil on the degree of acid reversion and color reversion were analyzed. The results showed that the crude soybean oil had the highest acid reversion and color reversion, while neutral oil had the lowest. The higher the phospholipid content in soybean oil, the deeper the acid reversion and color reversion of soybean oil. The higher the content of unsaponifiables, the more beneficial to delay the acid reversion and color reversion of soybean oil. The content of soap had no significant effect on the acid reversion of soybean oil, but it affected the color reversion of soybean oil. In conclusion, during the production of soybean oil, the content of phospholipid and soap should be controlled and the loss of unsaponifiables should be reduced in order to delay the acid reversion and color reversion of soybean oil.

Key words: soybean oil; acid reversion; color reversion; refining; phospholipid; unsaponifiables

近年来,大豆油已成为我国第一大食用植物油,消费量逐年上升,2018—2020年我国大豆油年均消费量约为1 716.3万t,占食用油总消费量的44.6%^[1]。为保证大豆油产品质量,GB/T 1535—

2017对大豆油的酸值和色泽等质量指标提出了明确要求,但精炼成品油在物流、储存、使用等过程中,常会发生酸值升高,颜色变深的情况,分别被称为“油脂返酸”和“油脂返色”^[2]。张余权^[3]研究了7种油脂在储存过程中颜色变化规律,发现约60%的油脂均会发生颜色变深,且在返色过程中,红值变化幅度较大^[4]。目前返色机制尚不明晰,但普遍认为 γ -生育酚的氧化产物是引起返色的主要原因^[5-7]。邵彦智等^[8]研究发现一级大豆油返酸与原料油国别、精炼工艺以及原料油酸值密切相关。蒋甜燕

收稿日期:2022-02-25;修回日期:2023-02-05

作者简介:李文山(1984),男,中级工程师,研究方向为油脂企业的生产技术(E-mail)wslee543@163.com。

通信作者:杨会芳,助理工程师(E-mail)273108027@qq.com。

等^[2]研究发现脱色吸附剂种类影响大豆脱色油返酸、返色程度。大豆油返酸、返色后其品质会发生改变,营养物质流失,甚至可能会给消费者的健康带来一定危害。因此,探究影响大豆油返酸、返色程度的因素,对指导大豆油生产加工过程,保证大豆油品质至关重要。

本文对大豆油精炼生产线的原油、中和油(酸化脱胶与碱炼脱酸的中和工段)、脱色油(白土吸附脱色的脱色工段)、成品油(真空脱臭的脱臭工段)的返酸、返色程度进行了分析,并探究了磷脂、残皂、不皂化物等对大豆油返酸、返色程度的影响,以期为大豆油生产加工提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

大豆原油、中和油、脱色油、成品油,中储粮油脂(新郑)有限公司。

正己烷、氢氧化钾、乙醚、异丙醇、酚酞、丙酮、溴酚蓝、盐酸、氢氧化钠、乙醇、没食子酸、石油醚、无水硫酸钠、氧化锌、浓硫酸、钼酸钠、硫酸联铵、磷酸二氢钾等,均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

TU1810 紫外可见分光光度计,1000 W 电子万能炉,SX2-5-12N 箱式电阻炉,Binder 电热鼓风干燥箱,RE-2000A 旋转蒸发器,IK C-MAG HS 7 磁力搅拌器,MODEL F 型通用罗维朋比色计。

1.2 试验方法

1.2.1 返酸、返色程度和基本理化指标的测定

返酸程度的测定:取 50 g 大豆油样品置于 100 mL 烧杯中,准确加入 0.50 g 蒸馏水,500 r/min 搅拌 2 min 后置于 105 °C 鼓风干燥箱,加热 24 h 后取出冷却至室温,参照 GB 5009.229—2016 测定其酸值,并与初始酸值进行比较,两者的差值(ΔAV)即为返酸结果^[8]。

返色程度的测定:取 100 g 大豆油样品于 250 mL 碘量瓶中,置于 105 °C 电热鼓风干燥箱中加热 6 h 后取出,冷却至室温后参照 GB/T 22460—2008

检测其色泽,并与初始色泽进行比较,两者红值的差值(ΔR)即为返色结果^[2]。

参照 GB/T 5537—2008 测定磷脂含量;参照 GB/T 5533—2008 测定含皂量;参照 GB/T 5535.1—2008 测定不皂化物含量。

1.2.2 磷脂对大豆油返酸、返色程度的影响

大豆油加工厂对一级大豆油磷脂含量的限量要求为 0.03 mg/g 或 0.26 mg/g。为更好地分析磷脂的影响,选择 0.03、0.26、0.50 mg/g 磷脂含量的油样(将车间生产过程中产生的磷脂添加至一级大豆油中配成相应含量),测定其返酸、返色程度。

1.2.3 残皂对大豆油返酸、返色程度的影响

大豆油加工厂对碱炼水洗油残皂量限量要求为 100 mg/kg,对成品油含皂量一般没有明确规定。根据工厂不同批次碱炼水洗油以及成品油的含皂量,选择 11.32、19.75、51.86 mg/kg 含皂量的油样(将车间生产过程中产生的皂脚添加至一级大豆油中配成相应含量),测定其返酸、返色程度。

1.2.4 不皂化物对大豆油返酸、返色程度的影响

由参考文献[9]可知精炼大豆油中不皂化物平均含量为 0.3%,考虑到不皂化物含量受精炼工艺影响较大,选择 0.23%、0.29%、0.45%、0.52% 不皂化物含量的油样(将依据 GB/T 5535.1—2008 从大豆油中提取的不皂化物添加至一级大豆油中配成相应含量),测定其返酸、返色程度。

1.2.5 数据分析

每组试验做 3 次平行,取平均值。利用 IBM SPSS Statistics 20 软件的单因素方差分析 Duncan 检验对结果进行比较分析,以 $p < 0.05$ 作为显著性评判标准。

2 结果与分析

2.1 不同工序大豆油基本理化指标和返酸、返色程度分析

对 3 个不同批次原油、中和油、脱色油、成品油的酸值、含皂量、磷脂含量、返酸程度、返色程度等指标进行测定,结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 不同工序大豆油基本理化指标及返酸结果

| 油脂 | 酸值(KOH)/(mg/g) | | | 含皂量/(mg/kg) | | | 磷脂含量/(mg/g) | | | ΔAV /(mg/g) | | |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 原油 | 2.26 ^a | 1.96 ^a | 2.16 ^a | - | - | - | 3.77 ^a | 5.79 ^a | 0.39 ^a | 0.19 ^a | 0.18 ^a | 0.15 ^a |
| 中和油 | 0.16 ^b | 0.16 ^b | 0.15 ^b | 42.79 ^a | 32.34 ^a | 21.84 ^a | 0.26 ^b | 0.20 ^b | 0.09 ^b | 0.03 ^c | 0.04 ^c | 0.03 ^b |
| 脱色油 | 0.17 ^b | 0.15 ^b | 0.15 ^b | 18.94 ^b | 12.73 ^b | 10.85 ^b | 0.10 ^c | 0.05 ^c | 0.05 ^c | 0.06 ^b | 0.07 ^b | 0.02 ^b |
| 成品油 | 0.08 ^c | 0.07 ^c | 0.08 ^c | 10.63 ^c | 8.56 ^c | 7.14 ^c | 0.05 ^d | 0.05 ^c | 0.05 ^c | 0.04 ^c | 0.04 ^c | 0.03 ^b |

注:1、2、3 代表精炼生产 3 个不同批次的大豆油;同一指标不同上标字母表示差异显著($p < 0.05$)。下同

由表1可知,随着精炼程度的加深,大豆油酸值、含皂量、磷脂含量总体上逐渐降低,而返酸程度则呈现波动趋势。根据油脂化学反应机制,推测油脂在加热过程中返酸的发生一方面由于油脂中甘油三酯水解生成甘二酯、甘一酯、甘油和游离脂肪酸,导致油脂酸值上升,另一方面受油脂自身组成和外界因素的影响,油脂或脂肪酸氧化生成氢过氧化物(ROOH),ROOH进一步分解生成酸类物质导致酸值上升^[10-11]。原油返酸程度远高于其他工序的油脂,这可能与其较高的游离脂肪酸以及磷脂含量有关。

表2 不同工序大豆油色泽及返色结果

| 油脂 | 色泽(Y/R) | | | ΔR | | |
|-----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| | 原油 | 38/3.8 ^a | 38/3.8 ^a | 38/3.8 ^a | 0.6 ^a | 0.8 ^a |
| 中和油 | 34/3.4 ^b | 36/3.6 ^b | 36/3.6 ^b | -0.3 ^c | -0.3 ^c | -0.4 ^d |
| 脱色油 | 25/2.5 ^c | 27/2.7 ^c | 18/1.7 ^c | -0.3 ^c | 0.0 ^b | -0.2 ^c |
| 成品油 | 8/0.8 ^d | 8/0.8 ^d | 8/0.8 ^d | 0.5 ^b | 0.6 ^b | 0.6 ^b |

由表2可知,原油和成品油返色程度较严重。研究表明,油脂返色主要与γ-生育酚、磷脂、金属离子、色素等因素有关^[12-13]。原油中磷脂含量较高,高温下磷脂可被氧化分解产生有色物质,此外磷脂还可与蛋白质、金属离子等形成有色复合物,造成油脂返色^[12,14]。中和油在返色试验加热过程中色泽变浅,可能与加热过程中色素的热降解有关。脱色油中含有来自吸附剂的酸性物质及微量金属离子等,从而会催化色素氧化使油脂色泽变浅。脱臭过程中油中生育酚含量降低,含量最高的γ-生育酚氧化生成生育酚红等氧化产物,增加了油脂的返色程度^[5,15]。

2.2 磷脂对大豆油返酸、返色程度的影响

研究不同磷脂含量的大豆油样品的返酸、返色程度,结果如表3所示。

表3 磷脂含量对大豆油返酸、返色程度的影响

| 磷脂含量/(mg/g) | ΔAV/(mg/g) | ΔR |
|------------------------|------------------------|----------------------|
| 0.03±0.01 ^c | 0.02±0.01 ^b | 0.3±0.0 ^c |
| 0.26±0.01 ^b | 0.05±0.00 ^a | 0.8±0.0 ^b |
| 0.50±0.01 ^a | 0.06±0.01 ^a | 1.4±0.0 ^a |

由表3可见,磷脂含量越高,大豆油返酸、返色程度越深。这是因为在油脂体系中,磷脂作为抗氧化剂、促氧化剂、增效剂和螯合剂主要取决于油脂样品中磷脂以及金属离子的含量^[16],只有在铁离子存在的情况下,磷脂通过螯合铁离子才能发挥抗氧化剂的作用,而在不含任何金属的大豆油中,磷脂起促

氧化的作用^[17]。在本试验中,大豆油返酸程度随磷脂含量增加可能与磷脂的促氧化作用有关。此外,磷脂易发生氧化、分解,与其他物质形成有色物质,使得油样返色严重^[18]。因此,在大豆油加工过程中应采用合适的加工工艺,选择合适的操作温度、加水量、操作时间、搅拌速度、加酸量等,从而控制成品大豆油中磷脂的含量,以确保大豆油品质。

2.3 残皂对大豆油返酸、返色程度的影响

对不同含皂量大豆油的返酸、返色程度进行分析,结果如表4所示。

表4 含皂量对大豆油返酸、返色程度的影响

| 含皂量/(mg/kg) | ΔAV/(mg/g) | ΔR |
|-------------------------|------------------------|----------------------|
| 11.32±0.22 ^c | 0.07±0.00 ^a | 0.5±0.0 ^b |
| 19.75±0.12 ^b | 0.06±0.00 ^a | 0.7±0.0 ^a |
| 51.86±0.34 ^a | 0.06±0.00 ^a | 0.7±0.0 ^a |

由表4可知,不同含皂量的油样返酸程度无显著差异,但在一定范围内,含皂量越高,油样返色越严重。皂脚主要由磷脂、中性油和脂肪酸组成,此外还含有一定量的水分、色素以及不皂化物等^[19-20],其中大豆磷脂的存在会加剧大豆油的返酸、返色程度,但皂脚中还含有甾醇、生育酚等抗氧化物质,可延缓油脂氧化从而降低大豆油返酸,综合各物质作用,不同含皂量的油样返酸程度无显著差异。因此,在油脂碱炼脱酸过程中应控制好操作条件,从而降低大豆油中含皂量,延缓大豆油返色。

2.4 不皂化物对大豆油返酸、返色程度的影响

对不同不皂化物含量的大豆油返酸、返色程度进行分析,结果如表5所示。

表5 不皂化物对大豆油返酸、返色程度的影响

| 不皂化物含量/% | ΔAV/(mg/g) | ΔR |
|------------------------|------------------------|----------------------|
| 0.23±0.03 ^d | 0.03±0.00 ^a | 0.6±0.0 ^a |
| 0.29±0.03 ^c | 0.03±0.00 ^a | 0.3±0.0 ^b |
| 0.45±0.02 ^b | 0.02±0.00 ^b | 0.2±0.0 ^c |
| 0.52±0.03 ^a | 0.02±0.00 ^b | 0.1±0.0 ^d |

由表5可知,随着不皂化物含量增加,大豆油返酸、返色程度降低。大豆油的不皂化物主要包括甾醇、生育酚和烃类,其中甾醇含量最多,占不皂化物含量的40%~50%,生育酚占10%,三萜(烯)醇占1%~10%,角鲨烯占4%^[21-22]。由于甾醇、生育酚、角鲨烯等物质均具有较强的抗氧化活性,可以延缓大豆油酸败变质,从而使得大豆油返酸、返色程度降低。在大豆油加工过程中,随着精炼程度的加深,不皂化物含量逐渐降低,会增加返酸、返色程度。因此,应采用适度加工,尽可能保留甾醇、生育酚等营

养物质,从而延缓大豆油返酸、返色程度。

3 结 论

通过对大豆油精炼过程中原油、中和油、脱色油、成品油的返酸、返色程度进行分析,发现大豆原油返酸、返色程度较深,而中和油返酸、返色程度较浅。对磷脂、残皂、不皂化物等物质对大豆油返酸、返色程度的影响进行分析发现,磷脂含量对大豆油的返酸、返色程度均产生负面影响,且在一定含量范围内,磷脂含量越高,返酸、返色越严重;不皂化物可延缓大豆油返酸、返色;含皂量对大豆油返酸影响不大,但会影响油脂返色。综上可知,在大豆油加工过程中应采用合适的加工工艺,控制成品大豆油中磷脂含量,减少不皂化物的损失,降低含皂量,以延缓大豆油返酸、返色,确保大豆油品质。

参考文献:

- [1] 张婧好,许本波,郑家喜. 我国食用植物油消费变化分析及需求侧改革对策[J]. 中国油脂,2022,47(3): 5 - 10.
- [2] 蒋甜燕,王宏平,孙日飞,等. 脱色吸附剂对大豆脱色油返酸返色的影响[J/OL]. 中国油脂, 2022: 210555 [2022 - 02 - 25]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.210555>.
- [3] 张余权. 植物油储存过程中回色机理研究 [D]. 江苏无锡: 江南大学, 2015.
- [4] LEE I, PFALZGRAF L M. Light - color plant oils and related methods: 7638644B2[P]. 2009 - 12 - 29.
- [5] LAI M T, LIN W M, CHU Y H, et al. The mechanism of color reversion in soybean salad oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1989, 66(4): 565 - 571.
- [6] KOMODA M, ONUKI N, HARADA I. Studies on cause of color reversion of edible soybeans and the quantity of tocopherol in them[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1966, 30(9): 906 - 912.
- [7] 郑立友. 生育红的合成、化学稳定性及其与油脂回色的相关性研究 [D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2020.
- [8] 邵彦智,崔海明,王乐,等. 一级豆油返酸影响因素的实验研究[J]. 化工管理, 2020(13): 104 - 106.
- [9] ERICKSON D R. Practical handbook of soybean processing and utilization [M]. [s.l.]: AOCs Press, 1995.
- [10] 杨春燕,厉重先,荣瑞芬. 植物油脂的氧化酸败机制及其预防研究[J]. 农产品加工, 2010(12): 85 - 88.
- [11] CHOE E, MIN D B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation[J]. Compr Rev Food Sci F, 2006, 5(4): 169 - 186.
- [12] 郑立友,胡晖,刘红芝,等. 油脂返色及其控制技术研究进展[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(11): 150 - 156.
- [13] LI X, WU G, ZHENG L, et al. Model prediction of color reversion of soybean oil and its quantitative relationship with oxidation under accelerated conditions[J]. LWT - Food Sci Technol, 2019, 111: 270 - 277.
- [14] 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.
- [15] 郑立友,胡晖,段玉权,等. 玉米油精炼过程中磷脂、生育酚及金属元素含量变化及其对返色的影响[J]. 中国油脂, 2016, 41(10): 15 - 18.
- [16] ABUZAYTOUN R. The effect of bioactive constituents on plant oil stability [D]. Newfoundland: Memorial University of Newfoundland, 2005.
- [17] YOON S H, MIN D. Roles of phospholipids in flavor stability of soybean oil[J]. Korean J Food Sci Technol, 1987, 19(1): 20 - 25.
- [18] 战东胜,张维农,齐玉堂,等. 加工过程中油脂色泽影响因素初探[J]. 中国油脂, 2012, 37(7): 8 - 12.
- [19] 贾普友,薄采颖,胡立红,等. 利用植物油油脚和皂脚制备脂肪酸的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(2): 131 - 135.
- [20] GUTFINGER T, LETAN A. Quantitative changes in some unsaponifiable components of soya pean oil due to refining [J]. J Sci Food Agric, 1974, 25(9):1143 - 1147.
- [21] 柴本旺. 植物油中的不皂化物[J]. 郑州粮食学院学报, 1982, (4): 38 - 44,50.
- [22] ANDRIAMANALJAONA R, BENATEAU H, BARRE P E, et al. Effect of interleukin - 1beta on transforming growth factor - beta and bone morphogenetic protein - 2 expression in human periodontal ligament and alveolar bone cells in culture: modulation by avocado and soybean unsaponifiables [J]. J Periodontol, 2006, 77(7): 1156 - 1166.