

不同介质热处理对油脂酸值和羰基值的影响

周 婷,李志健

(陕西科技大学 轻工与能源学院,陕西 西安 710021)

摘 要:根据正交实验的设计理论,以加热时间、加热温度、食盐加入量、味精加入量为油脂品质的影响因素设计正交实验,分别以铁锅和不粘锅为加热介质对大豆油进行不同环境下的热处理,测定处理后油脂的酸值及羰基值,比较几种因素对油脂品质的影响。结果表明,加热时间对油脂酸值及羰基值的影响最大,其次是加热温度,食盐及味精加入量对酸值和羰基值的影响最小,不粘锅环境下油脂的酸值和羰基值整体比铁锅环境下大,表明加热介质对油脂品质有影响,铁锅环境下油脂品质变化相对较小。

关键词:油脂;正交实验;加热介质;酸值;羰基值

中图分类号:TS 225.1⁺3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2015)02-0040-04

Influence of different medium heating treatment conditions on acid value and carbonyl value of oils

ZHOU Ting, LI Zhi-jian

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an Shaanxi 710021)

Abstract: According to the design theory of orthogonal experiment, the heating time, heating temperature, adding amounts of salt and monosodium glutamate were selected as the factors which affected oil quality to design the orthogonal experiment. The soybean oil was heated under different conditions with iron pan or non-stick pan. The acid values and carbonyl values of the heated oil were detected to analyze the effect of the factors on the oil quality. The results showed that heating time had the highest effects on the acid value and carbonyl value of oil, followed by heating temperature, and the amounts of salt and monosodium glutamate were the minimum influence factor to acid value and carbonyl value. The acid value and carbonyl value of oil heated in non-stick pan were higher than that in iron pan, which showed that the heating medium had influence on the quality of oil, and the oil quality changed less in the iron pan than that in non-stick pan.

Key words: oil; orthogonal test; heating medium; acid value; carbonyl value

食用油是烹调过程中重要的传热介质^[1],在高温烹调过程中,油脂容易发生水解、聚合、氧化等反应,产生氧化初级产物及次级产物,导致油脂质量的劣变,同时产生有毒有害物质甚至多种致癌物质^[2-3],这些品质降低的油会随着食品的摄入而进入人体,从而对人体健康产生不良影响。

加热对于油脂理化性质的影响研究,国内外已有较多的报导,例如对加热后油脂的脂肪酸组成、生育酚以及总酚含量的测定^[4-5]、过氧化值^[6]、碘值^[7]、密度和粘度^[8-9]、色泽^[10-11]、抗氧化活性^[12-14]、反式脂肪酸含量分析^[15]等品质特性的研究。油脂在加热过程中的品质评定指标主要有酸值、过氧化值、碘值、羰基值、极性组分含量等。

本研究选择人们常食用的大豆油作为植物油的代表,把反应油脂质量常用的酸值和过氧化值作为评价油脂品质高低的指标,分别以铁锅和不粘锅为加热介质,系统研究了加热温度、加热时间、食盐加入量、味精加入量四个因素对油脂品质的影响,以期能为油脂的健康食用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

金龙鱼精炼一级大豆油、梅花粗粮尚品味精、精制加碘盐、爱仕达 LZ8430 30CM 精铁锅、爱仕达 G8224 24CM 火龙眼新不粘锅,均购于超市。

乙醚、乙醇、氢氧化钾、苯、2,4-二硝基苯肼、三氯乙酸,均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。酚酞指示剂,天津市天力化学试剂有限公司。

DK-98-II型 1000 W 电子万用炉,浙江省上

收稿日期:2014-10-21

作者简介:周婷,1989年出生,女,陕西宝鸡人,在读硕士。

虞市通州实验仪器厂; ZNHW-2型电子智能控温仪, 南京文尔仪器设备有限公司; 722N可见分光光度计, 上海精科仪器有限公司; 电子天平, 沈阳龙腾电子有限公司; DK-8D电热恒温水槽, 上海山连实验设备有限公司。

1.2 实验方法

对新鲜的大豆油进行酸值和羰基值的检测, 一方面看其是否符合国家标准, 另一方面与处理后的油脂样品进行对比。

1.2.1 正交实验方案

以铁锅为加热介质, 考察加热时间(A)、加热温度(B)、食盐加入量(C)、味精加入量(D)四个因素对油脂品质的影响, 各因素水平取值见表1。

表1 因素水平

水平	A 加热时间/min	B 加热温度/℃	C 食盐加入量/g	D 味精加入量/g
1	20	150	2.00	0.50
2	120	180	2.75	0.70
3	240	210	3.50	0.90

根据正交实验的设计理论, 对油脂的热处理环境进行正交分析设计。组合9种热处理环境, 以铁锅为加热介质, 每次取新鲜大豆油250 mL, 油脂中加入食盐与味精时, 食盐的加入量为油重的1%左右, 将其配成20%的水溶液^[16], 味精加入量为食盐加入量的20%~30%为最佳^[17], 同样将其配成20%的水溶液, 倒入油中, 与油混合均匀, 放在电炉上加热, 用电子智能控温仪控制其温度, 使其在设置的温度下加热相应的时间。

以不粘锅为加热介质, 其余所有条件都相同, 在上述9种热处理环境下对大豆油进行热处理。

1.2.2 测定方法

根据GB/T 5009.37—2003食用油脂标准分析方法测定油脂的酸值和羰基值。

2 结果与分析

2.1 新鲜大豆油品质指标检测结果

实验测得新鲜大豆油的酸值为0.15 mg/g, 符合一级成品大豆油质量标准, 酸值 ≤ 0.2 mg/g^[18];

表3 正交实验结果方差分析

因素	酸值					羰基值				
	偏差平方和	自由度	F比	F临界值	显著性	偏差平方和	自由度	F比	F临界值	显著性
加热时间	0.402	2	3.116	3.110	显著	11.002	2	3.115	3.110	显著
加热温度	0.109	2	0.845	3.110		2.676	2	0.758	3.110	
食盐加入量	0.005	2	0.039	3.110		0.229	2	0.065	3.110	
味精加入量	0.000	2	0.000	3.110		0.222	2	0.063	3.110	
误差	0.52	8				14.13	8			

注: a=0.10。

测得新鲜大豆油羰基值为12.5 meq/kg, 符合食用植物油煎炸过程中的卫生标准, 羰基值 ≤ 50 meq/kg^[19]。

2.2 铁锅介质下各因素对大豆油品质的影响

在铁锅介质下, 对9种热环境下处理的油样进行酸值和羰基值的检测, 结果见表2。

表2 正交实验设计与结果

序号	A	B	C	D	酸值 /(mg/g)	羰基值 /(meq/kg)
1	1	1	1	1	0.27	18.7
2	1	2	2	2	0.39	18.9
3	1	3	3	3	0.59	20.6
4	2	1	2	3	0.58	20.5
5	2	2	3	1	0.76	20.8
6	2	3	1	2	0.85	21.5
7	3	1	3	2	0.83	21.7
8	3	2	1	3	0.91	22.0
9	3	3	2	1	1.05	22.6
T ₁	1.25	1.68	2.03	2.08		
T ₂	2.19	2.06	2.02	2.07		
T ₃	2.79	2.49	2.18	2.08		
\bar{T}_1	0.417	0.560	0.677	0.693		
\bar{T}_2	0.730	0.687	0.673	0.690		
\bar{T}_3	0.930	0.830	0.727	0.693		
R	0.513	0.270	0.054	0.003		
T ₁	58.20	60.90	62.20	62.10		
T ₂	62.80	61.70	62.00	62.10		
T ₃	66.30	64.70	63.10	63.10		
\bar{T}_1	19.400	20.300	20.733	20.700		
\bar{T}_2	20.933	20.567	20.667	20.700		
\bar{T}_3	22.100	21.567	21.033	21.033		
R	2.700	1.267	0.366	0.333		

注: T、 \bar{T} 分别指对应实验结果的和与平均值。

由极差分析表可知铁锅介质下, 两指标达到最大值的水平组合为A₃B₃C₂D₁, 即加热时间为4 h、加热温度为210℃、食盐加入量为2.75 g、味精加入量为0.50 g时, 油脂的品质最差。从四个因子的极差R可知, 因子加热时间对油脂酸值及羰基值的影响最大, 其次是加热温度, 食盐加入量和味精加入量对油脂酸值和羰基值的影响最小。

由方差分析表(表3)可知四个影响因素中只有加热时间对油脂酸值和羰基值的影响具有显著性,与极差分析结果一致。

从酸值的变化趋势可以看出,随着温度的升高,酸值逐渐增大;热处理后,油脂的酸值较新鲜大豆油明显增加,产生此现象的原因是油脂中脂肪酸尤其是不饱和脂肪酸在加热作用下发生氧化裂解,产生小分子化合物,进一步氧化产生有机酸的缘故^[20]。

在加热初期,油脂所含的杂质及水分很低,为反应的诱导期,油脂在高温条件下发生氧化、水解、聚合和热解反应的速率很慢,随着加热时间的延长,油脂中的杂质及极性物质也随之增多,从而促进了水解、热解反应的进行,反应加剧,酸价增长较快^[21]。

油脂的酸值升高而生成游离脂肪酸是甘油三酯的水解、断裂和脂肪酸双键的氧化所致。在长时间加热过程中,水解产生的脂肪酸非常少,主要是甘油三酯的氧化产生了游离脂肪酸^[22]。游离脂肪酸的增加与油脂的使用时间呈线性关系^[23]。

羰基值的变化趋势与酸值基本相同,其数值的大小反映了油脂氧化产物—酮醛等有害物质的含量和油脂的酸败劣变程度^[24]。随着温度的升高,羰基值逐渐增大;热处理后油脂的羰基值较新鲜大豆油增加,油脂中自由羰基的数目随着加热温度的升高、时间的延长而不断增加,由于油脂在高温加热过程中发生氧化、水解、聚合、热解等一系列复杂的化学反应,在降解产物中主要是以低分子的醛、酮、酸等羰基化合物和烃类化合物等形式出现,因此,油脂随着加热温度的升高、加热时间的延长,其羰基值呈现不断增长的趋势^[25]。

Ramadan^[26]通过实验证明,游离脂肪酸分子裂解和双键被氧化形成羰基化合物。国内对深层煎炸过程中油脂的羰基价变化规律研究较多。研究表明,羰基值在煎炸开始时间变化不太明显,但随着煎炸时间的增加,羰基价逐渐升高。

2.3 不粘锅介质下各因素对大豆油品质的影响

在不粘锅介质下对9种热环境下处理的油样进行酸值和羰基值的检测,结果见表4。

表4 正交实验设计与结果

序号	A	B	C	D	酸值 /(mg/g)	羰基值 /(meq/kg)
1	1	1	1	1	0.37	19.3
2	1	2	2	2	0.55	19.8
3	1	3	3	3	0.61	21.6
4	2	1	2	3	0.61	21.2
5	2	2	3	1	0.71	21.3
6	2	3	1	2	0.87	22.3
7	3	1	3	2	0.87	23.0
8	3	2	1	3	1.10	23.1
9	3	3	2	1	1.32	23.7
T ₁	1.53	1.85	2.34	2.30		
T ₂	2.19	2.36	2.38	2.29		
T ₃	3.19	2.70	2.19	2.32		
\bar{T}_1	0.510	0.617	0.780	0.767		
\bar{T}_2	0.730	0.787	0.793	0.763		
\bar{T}_3	1.063	0.900	0.730	0.773		
R	0.553	0.283	0.063	0.010		
T ₁	60.70	63.50	64.70	64.30		
T ₂	64.80	64.20	64.70	65.10		
T ₃	69.80	67.60	65.90	65.90		
\bar{T}_1	20.233	21.167	21.567	21.433		
\bar{T}_2	21.600	21.400	21.567	21.700		
\bar{T}_3	23.267	22.533	21.967	21.967		
R	3.034	1.366	0.400	0.534		

注:T、 \bar{T} 分别指对应实验结果的和与平均值。

不粘锅介质下,由表4可知使两指标达到最大的水平组合为A₃B₃C₂D₁,即加热时间为4h、加热温度为210℃、食盐加入量为2.75g、味精加入量为0.50g时,油脂的品质最差。从四个因子的极差R可知,加热时间对油脂酸值及羰基值的影响最大,其次是加热温度,食盐加入量和味精加入量对油脂酸值和羰基值的影响最小。

表5 正交实验结果方差分析

因素	酸值					羰基值				
	偏差平方和	自由度	F比	F临界值	显著性	偏差平方和	自由度	F比	F临界值	显著性
加热时间	0.466	2	3.133	3.110	显著	13.847	2	3.112	3.110	显著
加热温度	0.122	2	0.820	3.110		3.207	2	0.721	3.110	
食盐加入量	0.007	2	0.047	3.110		0.320	2	0.072	3.110	
味精加入量	0.000	2	0.000	3.110		0.427	2	0.096	3.110	
误差	0.60	8				17.80	8			

由方差分析表(表5)可知四个影响因素中只有加热时间对油脂酸值和羰基值的影响具有显著性,与极差分析结果一致。

不粘锅环境下,油脂酸值和羰基值的变化趋势

及规律与在铁锅环境下基本相同,都与加热时间之间具有显著的相关关系,但其数值大小整体比铁锅环境下大,说明加热介质会影响油脂品质。不粘锅对油脂酸值及羰基值的影响比铁锅大,可能是由于

不粘锅的式样是平底锅,表面一面积比大,油与锅的接触面积大,加快了油脂的氧化及过度分解;也可能是不粘锅的基材材料较薄,使锅底金属横向热传导面积减小,造成热分布不均匀,从而出现热点,这些热点如果超过涂层承受程度,会对不粘涂层造成永久性损伤,其中的有害物质融入油脂中从而加快油脂的劣变。

烹饪后油脂会随食物一起进入体内,因而使用铁锅更健康,除此之外使用铁锅烹饪食物还能为人体的补充微量的铁元素。

3 结论

随着加热时间的延长和加热温度的升高,油脂酸值、羰基值均逐渐升高。酸值升高的原因包括:油锅中的油脂与水分、蒸发后的水蒸汽接触,发生水解反应,产生游离脂肪酸;油脂在高温加热过程中,氧化产生氢过氧化物,它能进一步分解或聚合,分解反应产生一系列的小分子醛、酮、酸,这些小分子酸性物质也是其酸值升高的原因之一^[27]。在降解产物中低分子的醛、酮、酸等羰基化合物和烃类化合物的出现也是油脂羰基值升高的原因。因此用羰基价配合酸价来判断油脂劣变是可行的。

在加热时间、加热温度、食盐加入量、味精加入量四个因素中加热时间对油脂品质影响最大,其次是加热温度,食盐及味精的加入量对油脂品质影响最小,但是从健康的角度而言,应适量添加食用盐和味精。使用铁锅烹饪比使用不粘锅健康,控制加热时间及温度,对防止油脂的严重氧化变质、保证油脂品质有重要意义。

参考文献:

- [1] 马良华. 食用油加热时油温与状态的关系[J]. 科技创业家, 2011(10): 282.
- [2] 纪俊敏, 马宇翔, 姜丽娟. 微波加热对几种油脂品质的影响[J]. 油脂加工, 2008(9): 53-56.
- [3] Soupas L, Juntunen L, Lampi A M, et al. Effects of Sterol Structure, Temperature, and Lipid Medium on Phytosterol Oxidation [J]. Food and Feed Chemistry, 2004, 52 (21): 6485-6491.
- [4] Malheiro R, Casal S, Lamas H, et al. Can tea extracts protect extra virgin olive oil from oxidation during microwave heating? [J]. Food Research International, 2012, 48: 148-154.
- [5] Hassanein M M, El-Shami S M, El-Mallah M H. Changes occurring in vegetable oils composition due to microwave heating [J]. Grasas Aceites, 2003, 54: 343-349.
- [6] Chotimarkorn C, Silalai N. Addition of rice bran oil to soybean oil during frying increases the oxidative stability of the fried dough from rice flour during storage [J]. Food Research International, 2008, 41: 308-317.
- [7] Tan C P, Che Man Y B, Jinap S, et al. Effects of microwave heating on changes in chemical and thermal properties of vegetable oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 2001, 78: 1227-1232.
- [8] Valde's A F, Garcia A B. A study of the evolution of the physico-chemical and structural characteristics of olive and sunflower oils after heating at frying temperatures [J]. Food Chemistry, 2006, 98: 214-219.
- [9] Albi T, Lanzo'n A, Guinda A, et al. Microwave and conventional heating effects on some physical and chemical parameters of edible fats [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 3000-3003.
- [10] Debnath S, Rastogi N K, Krishna A G G, et al. Effect of frying cycles on physical, chemical and heat transfer quality of rice bran oil during deep-fat frying of poori: An Indian traditional fried food [J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 90: 249-256.
- [11] Yoon S H, Kim S K, Shin M G, et al. Comparative study of physical methods for lipid oxidation measurement in oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 1985, 62: 1487-1489.
- [12] Chiavaro E, Rodriguez-Estrada M T, Vittadini E, et al. Microwave heating of different vegetable oils: Relation between chemical and thermal parameters [J]. LWT - Food Science and Technology, 2010, 43: 1104-1112.
- [13] López V, Akerreta S, Casanova E, et al. In vitro antioxidant and anti-rhizopus activities of Lamiaceae herbal extracts [J]. Plant Food Hum Nutr, 2007, 62: 151-155.
- [14] Parejo I, Viladomat F, Bastida J, et al. Comparison between the radical scavenging activity and antioxidant activity of six distilled and nondistilled Mediterranean herbs and aromatic plants [J]. J Agric. Food Chem, 2002, 50: 6882-6890.
- [15] Liu W H, Inbaraj B S, Chen B H. Analysis and formation of trans fatty acids in hydrogenated soybean oil during heating [J]. Food Chemistry, 2007, 104: 1740-1749.
- [16] 黄琼玲, 程鹏, 胡志雄, 等. 食用油烹饪过程中反式脂肪酸含量的变化 [J]. 武汉工业学院学报, 2012, 31(4): 4-8.
- [17] 冷南泥. 烹制菜肴要合理使用味精 [J]. 四川烹饪, 2003(4): 22-23.
- [18] 陈敏, 王世平. 食品掺伪检验技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [19] GB 7102.1-2003, 食用植物油煎炸过程中的卫生标准 [S].
- [20] 赵功玲. 三种加热方式对大豆油品质影响的比较 [J]. 食品工业科技, 2006(2): 81-83.
- [21] 何红伟, 陈洁, 王春, 等. 油脂煎炸品质变化对油炸面制品保质期影响的研究 [J]. 食品科技, 2008, 6(3): 47-49.
- [22] Abdulkarim S M, Long K, Lai O M, et al. Frying quality stability of high-oleic Moringa oleifera seed oil in comparison with other vegetable oils [J]. Food chemistry, 2007(105): 1382-1389.
- [23] 李东锐, 毕艳兰, 肖新生, 等. 食用油煎炸过程中的品质变化研究 [J]. 中国油脂, 2006(36): 34-36.
- [24] 陈锋亮, 魏益民, 钟耕, 等. 大豆油高温煎炸变质过程的研究 [J]. 中国油脂, 2006(31): 19-22.
- [25] 何红伟, 陈洁, 王春, 等. 油脂煎炸品质变化对油炸面制品保质期影响的研究 [J]. 食品科技, 2008, 6(3): 47-49.
- [26] Ramadan M F, Afifyamer M M, SMohamed A. Correlation between physicochemical analysis and radical-scavenging activity of vegetable oil blends as affected by frying of French fries [J]. J. Lipid Sci Technol, 2006(108): 670-678.
- [27] 毕艳兰. 油脂化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. ㊞