

铁核桃油膜法脱胶工艺研究

刘家伟¹, 耿鹏飞¹, 胡传荣^{1,2}, 何东平^{1,2}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023;

2. 国家粮食局粮油资源综合开发工程技术研究中心, 武汉 430023)

摘要:研究了铁核桃油膜法脱胶工艺及其对铁核桃油品质的影响。分别采用 Plackett - Burman 实验和响应面实验对铁核桃油膜法脱胶工艺进行优化。结果表明:铁核桃油膜法脱胶的最佳工艺条件为膜孔径 10 kDa、溶油比 3:1、操作压力 0.25 MPa,在此条件下膜法脱胶后铁核桃油中磷脂含量从 755.603 mg/kg 降为 16.25 mg/kg,脱胶率为 97.85%。与水化脱胶相比,膜法脱胶后铁核桃油中 V_E 和植物甾醇的含量高,氧化诱导时间长。

关键词:铁核桃油;膜法脱胶;Plackett - Burman 实验;响应面实验; V_E ;植物甾醇

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003 - 7969(2018)02 - 0001 - 04

Membrane degumming of *Juglans sigillata* oil

LIU Jiawei¹, GENG Pengfei¹, HU Chuanrong^{1,2}, HE Dongping^{1,2}

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. Grain and Oil Resources Comprehensive Exploitation and Engineering Technology

Research Center of State Administration of Grain, Wuhan 430023, China)

Abstract: The membrane degumming process of *Juglans sigillata* oil and its influence on quality of *Juglans sigillata* oil were studied. Plackett - Burman experiment and response surface methodology were used to optimize the membrane degumming process of *Juglans sigillata* oil. The results showed that the optimal membrane degumming conditions were obtained as follows: membrane pore size 10 kDa, ratio of solvent to oil 3:1 and operation pressure 0.25 MPa. Under the optimal conditions, the content of phospholipids in *Juglans sigillata* oil decreased from 755.603 mg/kg to 16.25 mg/kg, and the degumming rate was 97.85%. Compared with water degumming, the contents of V_E and phytosterols in *Juglans sigillata* oil after membrane degumming were higher and the oxidation induction time was longer.

Key words: *Juglans sigillata* oil; membrane degumming; Plackett - Burman experiment; response surface methodology; vitamin E; phytosterol

油脂中主要物质为甘油三酯,但在油脂提取过程中,少量蛋白质、碳水化合物、磷脂等物质及其降解物会溶解到油脂中。这些物质会影响油脂的色泽、味道以及货架期等^[1-2]。因此,在实际生产过程中,油脂制取之后往往需要经过脱胶、脱酸、脱色和

脱臭等精练工序,以保证油脂品质,延长货架期^[3-6]。

精炼可分为化学精炼和物理精炼两种。水化脱胶、碱炼脱酸属于化学精炼,膜法脱胶属于物理精炼^[7-9]。化学精炼适合于大规模生产,其成本较低,但中性油脂的损失大,对油脂中的活性物质破坏多^[10]。物理精炼则尽可能地保存了油脂中的活性物质,精炼过程中中性油脂的损失小,产生的精炼废水少,对环境友好^[11-12]。

水化脱胶是利用磷脂等胶溶性杂质的亲水性,将一定量的热水或稀碱、食盐、磷酸等电解质水溶液,在搅拌的条件下加入热毛油中,使毛油中的胶溶

收稿日期:2017-09-01;修回日期:2017-10-24

基金项目:国家粮食公益性行业科研专项(201313012)

作者简介:刘家伟(1992),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白(E-mail)1471046558@qq.com。

通信作者:何东平,教授,博士生导师(E-mail)hedp123456@163.com。

性杂质吸水凝聚,然后沉降分离的一种油脂脱胶方式^[13]。膜法脱胶的原理是应用孔径大于油脂相对分子质量而小于所要截留的胶溶性杂质(主要为磷脂)的相对分子质量的膜,使油脂通过膜而油脂中的杂质被截留下来,从而减少油脂中胶溶性杂质的含量^[14]。

本文研究铁核桃油膜法脱胶的最佳工艺条件,并比较经水化脱胶和膜法脱胶后的铁核桃油的磷脂、 V_E 、植物甾醇等活性物质的含量变化,说明两种脱胶方式在铁核桃油脱胶过程中的差异。

1 材料与方法

1.1 实验材料

铁核桃毛油(磷脂含量 755.603 mg/kg),重庆市九重山实业有限公司提供;正己烷、丙酮、盐酸、氧化锌、氢氧化钠、浓硫酸、钼酸钠、硫酸联氨、磷酸二氢钾等;维生素 E 标准品(α 、 β 、 γ 、 δ)、 β -胆甾醇和甾醇标准品(菜籽甾醇、菜油甾醇、豆甾醇、谷甾醇),上海安谱实验科技股份有限公司。

聚醚砜膜(4、5、10、20 kDa),迈安德膜技术(厦门)有限公司;UV-1600 型紫外可见分光光度计;SX-101S 马弗炉-箱式电阻炉;7890B 气相色谱仪,日本岛津公司;1200 型高效液相色谱仪,安捷伦公司;Rancimat892 油脂氧化稳定性测定仪,瑞士万通中国有限公司;反渗透去离子纯水机。

1.2 实验方法

1.2.1 铁核桃油的膜法脱胶

取 100 g 铁核桃毛油于超滤膜装置中,在设置好的工艺条件(溶剂与油的比(溶油比)、操作压力、膜孔径、操作温度)下进行膜法脱胶,取脱胶油,测定磷脂含量。

1.2.2 铁核桃油的水化脱胶

称量 100 g 铁核桃毛油于 250 mL 具塞锥形瓶中,将毛油水浴加热,调整水浴温度为 65 °C,同时将与毛油温度相同的蒸馏水(体积为铁核桃毛油的 3%)加入到锥形瓶中,放入磁力搅拌转子以搅拌速度 60 r/min 搅拌一段时间后,将毛油离心分离,取上层脱胶油,测定磷脂含量。

1.2.3 磷脂含量的测定

参照 GB/T 5537—2008(钼蓝比色法)对脱胶铁核桃油进行磷脂含量的测定。

1.2.4 铁核桃油中植物甾醇和 V_E 含量的测定

准确称取脱胶铁核桃油 5.00 g,加入 5 mL 100 g/L 抗坏血酸溶液和 50 mL 1 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液,充分混匀后煮沸回流 60 min,提取其中的不皂化物,用 2 mL 乙醇溶解,过 0.45 μ m 滤膜,滤液

密封保存用于 HPLC 测定。

V_E 含量测定色谱条件:Waters Sunfire C18 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m);流动相为甲醇-水(体积比 98:2),流速 1.2 mL/min;紫外检测波长 300 nm;进样量 20 μ L;柱温 30 °C。

植物甾醇含量测定色谱条件:Waters Sunfire C18 色谱柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m);流动相为乙腈-水(体积比 98:2),流速 1.5 mL/min;紫外检测波长 210 nm;进样量 10 μ L;柱温 30 °C。

分析方法:保留时间定性,外标法定量。

1.2.5 膜法脱胶工艺的脱胶率与渗透通量的计算

脱胶率和渗透通量的计算公式分别为:

$$\text{脱胶率} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\%$$

式中: m_1 、 m_2 分别表示毛油和滤出液中的磷脂含量。

$$\text{渗透通量} = \frac{\text{一定时间内收集到的滤出液的体积}}{\text{膜的有效面积} \times \text{超滤时间}}$$

2 结果与分析

2.1 Plackett-Burman 实验设计筛选关键因素

采用 Plackett-Burman 实验设计方法,从膜孔径(A)、溶油比(B)、操作压力(C)、操作温度(D)和溶剂(E)5 个因素中筛选出关键因素。在前期单因素实验基础上,确定了 Plackett-Burman 实验设计的各个因素和水平。Plackett-Burman 实验设计因素水平见表 1,实验设计及结果见表 2,脱胶率和渗透通量方差分析结果分别见表 3 和表 4。

表 1 Plackett-Burman 实验设计因素水平

水平	膜孔径/ kDa	溶油比	操作压 力/MPa	操作温 度/°C	溶剂
-1	4	1:1	0.1	20	正己烷
1	20	4:1	0.4	50	丙酮

表 2 Plackett-Burman 实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	E	脱胶 率/%	渗透通量/ (L/(m ² ·h))
1	-1	1	1	1	-1	84.45	43.23
2	-1	1	1	-1	1	86.56	42.89
3	1	1	1	-1	-1	90.46	47.56
4	1	-1	-1	-1	1	90.89	44.42
5	-1	1	-1	1	1	84.56	36.56
6	-1	-1	-1	1	-1	88.23	36.45
7	1	1	-1	1	1	86.06	44.59
8	1	-1	1	1	1	94.88	43.46
9	1	1	-1	-1	-1	85.89	44.06
10	-1	-1	1	-1	1	91.89	39.88
11	-1	-1	-1	-1	-1	87.46	36.98
12	1	-1	1	1	-1	93.42	43.46

表3 脱胶率方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性
模型	128.94	5	25.79	23.53	0.000 7	**
<i>A</i>	28.09	1	28.09	25.63	0.002 3	**
<i>B</i>	69.50	1	69.50	63.41	0.000 2	**
<i>C</i>	29.02	1	29.02	26.47	0.002 1	**
<i>D</i>	0.22	1	0.22	0.20	0.667 0	
<i>E</i>	2.10	1	2.10	1.92	0.215 6	
残差	6.58	6	1.10			
总和	135.31	11				

注:**表示 $P < 0.01$,极显著。下同。

表4 渗透通量方差分析结果

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性
模型	132.33	5	26.47	15.24	0.002 3	**
<i>A</i>	88.35	1	88.35	50.89	0.000 4	**
<i>B</i>	14.61	1	14.61	8.41	0.027 3	*
<i>C</i>	22.47	1	22.47	12.94	0.011 4	*
<i>D</i>	6.81	1	6.81	3.92	0.095 0	
<i>E</i>	0.09	1	0.09	0.05	0.824 1	
残差	10.42	6	1.74			
总和	142.74	11				

注:*表示 $P < 0.05$,显著。下同。

由表3和表4可知,两个模型的 $P < 0.01$,表明 Plackett - Burman 实验设计因素在所选水平范围内对铁核桃油膜法脱胶工艺的影响非常显著,实验设计可靠。膜孔径、溶油比和操作压力是影响脱胶率和渗透通量的主要因素。因此,在响应面分析中重点考察以上3个因素的最优水平范围。而操作温度和溶剂对该实验影响不显著,故在优化实验中,选择操作温度为室温,溶剂为正己烷。

2.2 响应面实验

2.2.1 响应面实验设计及结果

根据 Plackett - Burman 实验分析结果,以所选取因素膜孔径(*A*)、溶油比(*B*)和操作压力(*C*)为自变量,以膜对铁核桃油中的脱胶率(R_1)和膜渗透通量(R_2)为响应值进行响应面设计,响应面实验因素和水平编码见表5,响应面实验设计及结果见表6。

表5 响应面实验因素和水平编码

水平	膜孔径/kDa	溶油比	操作压力/MPa
-1	4	1:1	0.1
0	12	2.5:1	0.25
1	20	4:1	0.4

表6 响应面实验设计及结果

实验号	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	$R_1/\%$	$R_2/(L/(m^2 \cdot h))$
1	-1	0	1	80.64	38.27
2	-1	1	0	84.26	47.54
3	0	0	0	97.18	45.44
4	0	-1	1	92.45	38.63
5	0	-1	-1	90.60	36.38
6	1	1	0	82.02	34.09
7	-1	0	-1	88.51	38.24
8	0	0	0	98.75	48.39
9	0	1	-1	94.16	39.08
10	0	0	0	94.81	46.46
11	0	0	0	97.37	45.96
12	1	0	1	83.33	34.87
13	0	0	0	98.04	45.59
14	0	1	1	79.33	43.57
15	1	-1	0	86.85	33.76
16	1	0	-1	89.06	33.13
17	-1	-1	0	90.46	35.36

2.2.2 回归方程的建立和方差分析

表6实验结果经 Design - Expert8.06 软件程序二次回归响应面分析,并分别以脱胶率(R_1)和渗透通量(R_2)为相应结果建立数学回归模型。得到的数学回归模型分别为: $R_1 = 97.23 - 0.33A - 2.57B - 3.32C + 0.34AB + 0.53AC - 4.17BC - 7.54A^2 - 3.79B^2 - 4.30C^2$; $R_2 = 46.37 - 2.94A + 2.52B + 1.06C - 2.96AB + 0.43AC + 0.56BC - 5.98A^2 - 2.70B^2 - 4.26C^2$ 。

分别对两个回归方程模型进行显著性检验,脱胶率和渗透通量方差分析结果分别见表7和表8。

表7 脱胶率的方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	<i>P</i>	显著性
模型	629.92	9	69.99	25.14	0.000 2	**
<i>A</i>	0.85	1	0.85	0.31	0.597 5	
<i>B</i>	52.99	1	52.99	19.03	0.003 3	**
<i>C</i>	88.31	1	88.31	31.72	0.000 8	**
<i>AB</i>	0.47	1	0.47	0.17	0.693 7	
<i>AC</i>	1.14	1	1.14	0.41	0.541 8	
<i>BC</i>	69.56	1	69.56	24.98	0.001 6	**
A^2	239.45	1	239.45	85.99	<0.000 1	**
B^2	60.52	1	60.52	21.73	0.002 3	*
C^2	77.99	1	77.99	28.01	0.001 1	**
残差	19.49	7	2.78			
失拟性	10.65	3	3.55	1.60	0.321 5	不显著
纯误差	8.85	4	2.21			
总和	649.41	16				

表8 渗透通量的方差分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著性
模型	450.40	9	50.05	20.45	0.000 3	**
A	69.38	1	69.38	28.36	0.001 1	**
B	50.75	1	50.75	20.74	0.002 6	**
C	9.05	1	9.05	3.70	0.095 8	
AB	35.11	1	35.11	14.35	0.006 8	**
AC	0.73	1	0.73	0.30	0.601 6	
BC	1.25	1	1.25	0.51	0.497 2	
A ²	150.77	1	150.77	61.62	0.000 1	**
B ²	30.62	1	30.62	12.51	0.009 5	**
C ²	76.29	1	76.29	31.18	0.000 8	**
残差	17.13	7	2.45			
失拟性	11.40	3	3.80	2.65	0.184 7	不显著
纯误差	5.73	4	1.43			
总和	467.58	16				

由表7和8可知,模型均极显著($P < 0.01$),而失拟性均不显著($P > 0.05$),脱胶率模型相关系数 $R^2 = 94.63\%$,渗透通量模型相关系数 $R^2 = 96.34\%$,说明两模型拟合度均良好,实验数据可靠,误差小,分析结果可信。因此,此回归方程能够对实验结果进行分析和预测。

2.2.3 最佳工艺条件的预测及验证实验

采用 Design - Expert8.06 对回归模型进行分析预测,得到最优工艺参数为膜孔径 10.77 kDa、溶油比 2.67:1、操作压力 0.23 MPa,在此条件下,脱胶率为 97.17%,渗透通量为 46.79 L/(m²·h)。

为便于实际操作,选用的条件为膜孔径 10 kDa、溶油比 3:1、操作压力 0.25 MPa,在此条件下进行 3 组平行实验,得到脱胶率和渗透通量平均值分别为 97.85% 和 45.30 L/(m²·h)。实验结果与理论值吻合,相对误差在有效范围内,说明通过该模型优化得到的预测工艺条件符合实际操作使用。

2.3 水化脱胶和膜法脱胶工艺对比(见表9)

表9 水化脱胶和膜法脱胶后的铁核桃油相关指标对比

项目	水化脱胶	膜法脱胶
磷脂/(mg/kg)	36.22	16.25
维生素 E/(mg/kg)	382.77	420.73
植物甾醇/(mg/kg)	2 189.78	2 275.35
氧化诱导时间/h	1.31	1.64

由表9可知,膜法脱胶后铁核桃油磷脂含量比水化脱胶后的磷脂含量低。经膜法脱胶后铁核桃油中维生素 E、植物甾醇含量比水化脱胶后铁核桃油的高。未添加任何抗氧化剂的水化脱胶和膜法脱胶后铁核桃油的氧化诱导时间分别为 1.31 h 和 1.64 h,铁核桃毛油氧化诱导时间为 1.66 h。膜法脱胶后氧化诱导时间变化不大,可能与膜法脱胶本身为一

种物理精炼方法,对油脂影响较小;而水化脱胶在精炼过程中加入了蒸馏水,并进行了加热,这些因素都可能不利于油脂的稳定性。因此,膜法脱胶对油脂影响小,对油脂品质保持程度更好。

3 结论

(1)经二次回归实验对膜法脱胶进行优化后,得膜法脱胶的最佳工艺参数为膜孔径 10 kDa、溶油比 3:1、操作压力 0.25 MPa,此条件下得到脱胶率和膜渗透通量分别为 97.85% 和 45.30 L/(m²·h),铁核桃毛油脱胶后的磷脂含量降到 16.25 mg/kg。

(2)对比水化脱胶和膜法脱胶两种方式对铁核桃油品质的影响,结果显示膜法脱胶的脱胶效果优于水化脱胶的效果。膜法脱胶后维生素 E 含量、植物甾醇含量和氧化诱导时间均优于水化脱胶的方式。

参考文献:

- [1] 刘元法,王兴国,金青哲,等. 无机膜分离技术在油脂脱胶中应用研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(1):43-46.
- [2] CALVO P, LOZANO M, ESPINOSA - MANSILLA A, et al. In - vitro evaluation of the availability of $\omega - 3$ and $\omega - 6$ fatty acids and tocopherols from microencapsulated walnut oil [J]. Food Res Int, 2012, 48:316 - 321.
- [3] 何东平. 油脂工厂食用油脂品质检验[M]. 武汉:武汉粮食工业学院, 1988.
- [4] 韩景生. 食用油脂加工工艺学[M]. 成都:四川科学技术出版社, 1999.
- [5] 何东平. 油脂制取及加工技术[M]. 武汉:湖北科学技术出版社, 1998.
- [6] 阮海健,李少华,相海. 油脂精炼工艺的比较[J]. 粮油加工, 2008(8): 47 - 49.
- [7] 王青峰. 浅谈物理精炼与化学精炼的优劣[J]. 粮油加工, 2007(8): 73.
- [8] 赵国志,刘喜亮,刘智锋. 油脂脱胶技术[J]. 粮食与油脂, 2004(1): 3 - 8.
- [9] 朱文鑫,相海,金素英. 新菜籽油水化脱胶难的原因及对策[J]. 中国油脂, 2004, 29(12): 30 - 32.
- [10] 杨继国,杨博,林炜铁. 植物油物理精炼中的脱胶工艺[J]. 中国油脂, 2004, 29(2): 7 - 10.
- [11] 程谦伟,孟陆丽,刘昭明. 超声波辅助大豆毛油脱胶工艺的研究[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(6): 1388 - 1390.
- [12] 刘玉兰. 油脂制取与加工工艺学[M]. 北京:科学出版社, 2003.
- [13] ÖZCAN M M, İMAN C, ARSLAN D. Physico - chemical properties, fatty acid and mineral content of some walnuts (*Juglans regia* L.) types[J]. Agric Sci, 2010, 1(2): 62 - 67.
- [14] RABRENOVIC B, DIMIC E, MAKSIMOVIC M, et al. Determination of fatty acid and tocopherol compositions and the oxidative stability of walnut (*Juglans regia* L.) cultivars grown in Serbia[J]. Czech J Food Sci, 2011, 29(1): 74 - 78.