

核桃油的分子蒸馏法脱酸、脱塑工艺条件优化

孟佳, 刘建, 史宣明, 方晓璞, 张旋, 张煜, 杨丹白

(中粮工科(西安)国际工程有限公司, 西安 710082)

摘要:为了提高核桃油产品品质,采用分子蒸馏法对核桃油中的游离脂肪酸和塑化剂(DBP、DEHP、DINP)进行脱除,并兼顾营养物质的保留。通过单因素实验和正交实验对核桃油中脱酸、脱塑条件进行优化。结果表明:进料速率和蒸馏温度对营养物质和DBP的影响较为显著,蒸馏温度和刮膜转速对于游离脂肪酸和DEHP的脱除影响更大;最佳脱酸、脱塑工艺条件为真空度0.1 Pa、蒸馏温度170℃、进料速率600 mL/h、刮膜转速350 r/min,在此条件下核桃油酸值(KOH)由1.08 mg/g降为0.057 mg/g, DBP含量由1.54 mg/kg降为0.12 mg/kg, DEHP含量由4.83 mg/kg降为0.98 mg/kg, DINP均为未检出,维生素E及甾醇的综合保留率达到82.77%。综上,所优化的条件可以将塑化剂含量降至标准要求范围内,可大幅降低酸值,且较好地实现了对维生素E和甾醇的保留。

关键词:核桃油;精炼;分子蒸馏;脂肪酸脱除;塑化剂脱除;营养物质

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)08-0052-05

Optimization of deacidification and deplasticization of walnut oil by molecular distillation

MENG Jia, LIU Jian, SHI Xuanming, FANG Xiaopu, ZHANG Xuan, ZHANG Yu, YANG Danbai

(COFCO ET(Xi'an) International Engineering Co., Ltd., Xi'an 710082, China)

Abstract: In order to improve the quality of walnut oil, the molecular distillation technology was used to remove free fatty acids and plasticizers (DBP, DEHP, DINP) from walnut oil, meanwhile, taking into account the retention of nutrients. The deacidification and deplasticization conditions of walnut oil were optimized by single factor experiment and orthogonal experiment. The results showed that the feeding rate and distillation temperature had a significant effect on the nutrient and DBP, and the distillation temperature and scraping speed had a greater effect on the removal of free fatty acids and DEHP. The optimal conditions were as follows: vacuum degree 0.1 Pa, distillation temperature 170℃, feeding rate 600 mL/h, and scraping speed 350 r/min. Under these conditions, the acid value of walnut oil decreased from 1.08 mgKOH/g to 0.057 mgKOH/g, the content of DBP decreased from 1.54 mg/kg to 0.12 mg/kg, the content of DEHP decreased from 4.83 mg/kg to 0.98 mg/kg, and the content of DINP was not detected. The comprehensive retention rate of vitamin E and sterol reached 82.77%. In summary, the optimized conditions can reduce the plasticizer content to within the standard, get a significant reduction of acid value, and achieve a better retention of vitamin E and sterol.

Key words: walnut oil; refining; molecular distillation; removal of fatty acid; removal of plasticizer; nutrient

收稿日期:2022-04-30;修回日期:2022-05-24

基金项目:国家重点研发计划“特色食用木本油料种实增值加工关键技术”课题二“木本油料提质增效加工关键技术与设备研究”(2019YFD1002402)

作者简介:孟佳(1980),女,高级工程师,工程硕士,主要从事油脂加工及油脂化工方面的设计工作(E-mail)6795662@qq.com。

核桃别名胡桃、羌桃,属胡桃科胡桃属植物,是我国重要经济树种之一^[1],在我国新疆、云南、山西、河北、陕西、山东等省份均有大面积栽培^[2]。核桃油是从核桃仁中提取的一种营养价值较高的植物油,含有丰富的不饱和脂肪酸亚油酸(49%~63%)^[3],还是K、Na和Zn等矿质元素的优质来

源^[4]。近年来,我国对核桃油的开发利用已初有成效,近十年核桃产量和出口量以及国内消费量都保持总体上升的趋势^[5]。

采用压榨、浸出等方法制取的原油中,含有一定量的游离脂肪酸,其影响油脂的风味及保质期,需要采用一定的方法脱除以保证油脂品质^[6]。脱酸方法有碱炼、蒸馏、溶剂萃取、酯化等,其中应用最广泛的是碱炼法和蒸馏法。另外,研究发现核桃油中存在一定的塑化剂污染^[4]。塑化剂属于类激素污染物,会对内分泌系统造成干扰,导致生殖功能紊乱,致畸、致癌,并对机体的免疫功能造成影响^[7]。卫办监督函〔2011〕551号文件规定,食品、食品添加剂中的邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)最大残留量分别为1.5、9.0 mg/kg和0.3 mg/kg。因此,有必要对核桃油中的塑化剂进行脱除。塑化剂的脱除方法多采用吸附法和蒸馏法。

分子蒸馏技术可以实现高沸点、热敏性和易氧化物质的分离,被广泛应用于医药、食品、石油化工等行业中^[8-14],近几年,分子蒸馏技术在油脂工业中的应用也越来越多^[15-16]。目前,分子蒸馏技术在核桃油脱酸、脱塑中的研究较少。本研究以塑化剂超标的核桃压榨原油为原料,在精炼工序应用分子

蒸馏技术对其进行游离脂肪酸和塑化剂的脱除处理,同时兼顾核桃油中活性营养成分维生素E、甾醇的保留,确定最佳工艺参数,以获得高品质核桃油产品。

1 材料与方法

1.1 实验材料

塑化剂超标的核桃压榨原油,市场采购;乙醚、正己烷、乙腈、丙酮、石油醚(沸程30~60℃)等,分析纯;叔丁基甲基醚、四氢呋喃(C₄H₈O),色谱纯;酚酞指示剂。

VKL70型分子蒸馏系统,德国VTA公司。

1.2 实验方法

1.2.1 理化指标的测定

酸值的测定参照GB 5009.229—2016,塑化剂的测定参照GB 5009.271—2016,维生素E的测定参照GB 5009.82—2016,甾醇的测定参照GB/T 25223—2010。

1.2.2 核桃油的脱酸、脱塑

将500 mL核桃压榨原油加入分子蒸馏系统的原料瓶中,开启真空泵,当真空度达到0.1 Pa时,在设定的进料速率、刮膜转速和蒸馏温度下进行分子蒸馏,收集重相,即为脱酸脱塑核桃油。

2 结果与讨论

2.1 原料的基本指标(见表1)

表1 原料的基本指标

酸值(KOH)/(mg/g)	DBP/(mg/kg)	DEHP/(mg/kg)	DINP/(mg/kg)	维生素E/(mg/100g)	甾醇/(mg/kg)
1.08	1.54	4.83	未检出	18.90	478.2

由表1可见,原料核桃油的酸值(KOH)为1.08 mg/g,达不到成品核桃油一级标准(≤ 1.0 mg/g),DBP和DEHP均超标。为了满足产品质量要求,需要对核桃油进行脱酸、脱塑处理。

2.2 核桃油脱酸、脱塑单因素实验

2.2.1 进料速率的影响

在蒸馏温度170℃、刮膜转速230 r/min条件下,考察进料速率对核桃油中游离脂肪酸、塑化剂、维生素E和甾醇含量的影响,结果见表2。

表2 进料速率对核桃油理化指标的影响

进料速率/(mL/h)	酸值(KOH)/(mg/g)	维生素E/(mg/100g)	甾醇/(mg/kg)	维生素E、甾醇综合保留率/%	塑化剂/(mg/kg)		
					DBP	DINP	DEHP
200	0.023	1.66	370.6	58.03	-	-	-
300	0.031	4.11	389.6	64.55	-	-	-
400	0.034	4.27	404.6	67.04	-	-	-
500	0.040	9.87	428.8	79.06	-	-	-
600	0.070	11.40	436.8	82.55	-	-	0.93

注:-表示未检出,维生素E、甾醇综合保留率以处理后的含量之和与处理前的含量之和的比值表示。下同

由表2可见:在本实验条件下,除600 mL/h的进料速率外,其余条件下均可将塑化剂完全脱除;随

着进料速率的增大,酸值(KOH)呈增加的趋势,但均在0.08 mg/g以下;随着进料速率的增大,核桃

油中的活性物质维生素 E、甾醇的综合保留率升高,从 58.03% 提高到 82.55%。考虑到既要满足脱酸、脱塑达标的要求,又要尽可能地保留核桃油中的维生素 E、甾醇,选择进料速率 600 mL/h 为最佳工艺参数。

表 3 蒸馏温度对核桃油理化指标的影响

蒸馏温度/ ℃	酸值(KOH)/ (mg/g)	维生素 E/ (mg/100 g)	甾醇/ (mg/kg)	维生素 E、甾醇 综合保留率/%	塑化剂/(mg/kg)		
					DBP	DINP	DEHP
155	0.06	12.80	454.5	87.31	-	-	0.99
160	0.06	9.12	437.3	79.21	-	-	-
165	0.06	10.35	439.6	81.40	-	-	0.85
170	0.07	11.40	436.8	82.55	-	-	0.93
175	0.08	13.20	426.2	83.66	-	-	1.55

由表 3 可见:在本实验条件下,均可以将塑化剂脱除到标准水平以下;160℃ 时塑化剂均未检出可能为偶发现象或检测误差;一定范围内,随着蒸馏温度的升高,酸值(KOH)呈略微升高的趋势,但均未超过 0.08 mg/g;核桃油中维生素 E、甾醇的综合保留率随蒸馏温度升高呈先快速降低后稳步升高的趋势,大部分都达到了 80% 以上。可以看出,各条件下脱酸效果和维生素 E、甾醇的综合保留率均比较

表 4 刮膜转速对核桃油理化指标的影响

刮膜转速/ (r/min)	酸值(KOH)/ (mg/g)	维生素 E/ (mg/100 g)	甾醇/ (mg/kg)	维生素 E、甾醇 综合保留率/%	塑化剂/(mg/kg)		
					DBP	DINP	DEHP
150	0.039	12.25	448.8	85.63	-	-	1.07
190	0.059	12.88	450.2	86.78	-	-	1.44
230	0.060	10.35	439.6	81.40	-	-	0.85
270	0.023	11.76	438.7	83.37	-	-	0.62
310	0.039	12.12	440.1	84.13	-	-	0.60

由表 4 可见:在本实验条件下均可以将塑化剂脱除到标准水平以下,且随着刮膜转速的提高,DEHP 的脱除效果越好(除 190 r/min);酸值随刮膜转速的提高呈先升高后降低的趋势,总体而言,脱酸容易且效果明显,酸值(KOH)均未超过 0.06 mg/g;核桃油中的维生素 E、甾醇的综合保留率都达到了 80% 以上,最高可达 86.78%。考虑到以脱塑效果为主,维生素 E 和甾醇的保留效果次之,选择刮膜转速 310 r/min 为最佳工艺参数。

2.3 核桃油脱酸、脱塑正交实验

在单因素实验的基础上,以蒸馏温度(A)、刮膜转速(B)、进料速率(C)为因素,采用正交实验优化工艺条件。正交实验因素水平见表 5,正交实验设计及结果见表 6。

由表 6 可见,3 个因素对酸值影响的主次顺序为

2.2.2 蒸馏温度的影响

在进料速率 600 mL/h、刮膜转速 230 r/min 条件下,考察蒸馏温度对核桃油中游离脂肪酸、塑化剂、维生素 E 和甾醇含量的影响,结果见表 3。

理想,因而重点考虑脱塑效果,在 165℃ 时脱塑效果相对较好,温度继续升高,DEHP 接近限值,因此选择蒸馏温度 165℃ 为最佳工艺参数。

2.2.3 刮膜转速的影响

在进料速率 600 mL/h、蒸馏温度 165℃ 条件下,考察刮膜转速对核桃油中游离脂肪酸、塑化剂、维生素 E 和甾醇含量的影响,结果见表 4。

蒸馏温度 > 刮膜转速 > 进料速率,最优因素水平组合为 $A_3B_1C_1$,即蒸馏温度 170℃,刮膜转速 270 r/min,进料速率 550 mL/h。3 个因素对维生素 E、甾醇综合保留率影响的主次顺序为进料速率 > 蒸馏温度 > 刮膜转速,最优因素水平组合为 $A_2B_3C_3$,即蒸馏温度 165℃、刮膜转速 350 r/min、进料速率 650 mL/h。3 个因素对 DBP 脱除影响的主次顺序为进料速率 > 蒸馏温度 ≈ 刮膜转速,最优因素水平组合为 $A_3B_3C_2$,即蒸馏温度 170℃、刮膜转速 350 r/min、进料速率 600 mL/h。3 个因素对 DEHP 脱除影响的主次顺序为蒸馏温度 > 刮膜转速 > 进料速率,最优水平组合为 $A_3B_2C_2$,即蒸馏温度 170℃、刮膜转速 310 r/min、进料速率 600 mL/h。另外,由于原料及产品的 DINP 指标值均为“未检出”,因此未对 DINP 进行脱除效果分析。

本研究的主要目标是脱酸、脱塑,综合上述指标,确定最优条件为蒸馏温度 170 ℃、进料速率 600 mL/h、刮膜转速 350 r/min。在最优条件下进行验证实验,得到的核桃油酸值(KOH)为 0.057 mg/g, DBP 含量为 0.12 mg/kg, DEHP 含量为 0.98 mg/kg, DINP 为未检出,维生素 E、甾醇的综合保留率为 82.77%,基本达到预期指标。

表 5 正交实验因素水平

水平	蒸馏温度/ ℃	刮膜转速/ (r/min)	进料速率/ (mL/h)
1	160	270	550
2	165	310	600
3	170	350	650

表 6 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	空列	酸值(KOH)/ (mg/g)	维生素 E、 甾醇综合 保留率/%	DBP/ (mg/kg)	DEHP/ (mg/kg)
1	1	1	1	1	0.075	77.56	0.23	2.57
2	1	2	2	2	0.075	79.17	0.23	1.31
3	1	3	3	3	0.073	86.43	0.18	2.04
4	2	2	3	1	0.058	86.94	0.09	1.85
5	2	3	1	2	0.053	81.06	0.24	0.89
6	2	1	2	3	0.052	84.56	0.17	1.32
7	3	3	2	1	0.054	85.58	0.00	1.29
8	3	1	3	2	0.049	82.84	0.20	0.80
9	3	2	1	3	0.050	78.18	0.26	0.53
酸值								
k_1	0.074	0.059	0.059	0.062				
k_2	0.054	0.061	0.060	0.059				
k_3	0.051	0.060	0.060	0.058				
R	0.023	0.002	0.001	0.004				
维生素 E、甾醇综合保留率								
k_1	81.05	81.65	78.93	83.36				
k_2	84.19	81.43	83.10	81.02				
k_3	82.20	84.36	85.40	83.06				
R	3.13	2.93	6.47	2.34				
DBP								
k_1	0.22	0.20	0.24	0.11				
k_2	0.17	0.19	0.13	0.22				
k_3	0.15	0.14	0.16	0.20				
R	0.06	0.06	0.11	0.12				
DEHP								
k_1	1.97	1.56	1.33	1.90				
k_2	1.35	1.23	1.31	1.00				
k_3	0.87	1.41	1.56	1.30				
R	1.10	0.33	0.26	0.90				

注: DINP 均未检出,未在表中列示

3 结论

通过单因素实验和正交实验对分子蒸馏法脱除核桃油中游离脂肪酸和塑化剂的工艺条件进行了优化,在兼顾营养物质保留和有害物质脱除的前提下,确定分子蒸馏的最佳工艺条件为:真空度 0.1 Pa,蒸

馏温度 170 ℃,进料速率 600 mL/h,刮膜转速 350 r/min。在最佳条件下,所得核桃油的酸值(KOH)为 0.057 mg/g, DBP 含量为 0.12 mg/kg, DEHP 含量为 0.98 mg/kg, DINP 为未检出,维生素 E、甾醇的综合保留率为 82.77%。所优化的条件可以将核桃油

中塑化剂含量降至标准要求范围内,且较好地实现了对维生素 E 和甾醇的保留。

参考文献:

- [1] 管伟举,陈钊,谷克仁. 核桃油研究进展[J]. 粮食与油脂, 2010(5): 39-41.
- [2] 杨永涛,潘思源,靳欣欣,等. 不同品种核桃的氨基酸营养价值评价[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 207-212.
- [3] 晁红娟,雷占兰,刘爱琴,等. Omega-3 多不饱和脂肪酸性质、功能及主要应用[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(10): 122-130.
- [4] 孙翔宇,高贵田,段爱莉,等. 多不饱和脂肪酸的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(7): 418-423.
- [5] 马婷,宁德鲁. 中国核桃产业国际竞争力分析[J]. 林业科技通讯, 2021(1): 3-7.
- [6] HERNANDEZ E M. 4 - Specialty oils: functional and nutraceutical properties[J]. Funct Diet Lipid, 2016(6): 69-101.
- [7] 狄青,周丽佳. 塑化剂的毒性及安全标准研究[J]. 科技资讯, 2013(5): 230.
- [8] CERMAK S C, JOHN A L, EVANGELISTA R L. Enrichment of decanoic acid in cuphea fatty acids by molecular distillation [J]. Ind Crop Prod, 2007, 26: 93-99.
- [9] TOVAR L P T, MACIEL M R W, PINTO G M F, et al.

Factorial design applied to concentrate bioactive component of cymbopogon citratus essential oil using short path distillation[J]. Chem Eng Res Des, 2010, 88: 239-244.

- [10] MARTINS P F, ITO V M, BATISTELLA C B, et al. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process [J]. Separ Purif Technol, 2006, 48: 78-84.
- [11] AZCAN N, YILMAZ O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation[J]. Fuel, 2013, 104: 614-619.
- [12] 普义鑫,周文化,任费燕,等. 分子蒸馏精制棕榈油加工技术研究[J]. 粮食与油脂, 2010(11): 14-16.
- [13] WU W L, WANG C, ZHENG J X. Optimization of deacidification of low calorie cocoa butter by molecular distillation[J]. LWT - Food Sci Technol, 2012, 46: 563-570.
- [14] GUO Z G, WANG S R, GU Y L, et al. Separation characteristics of biomass pyrolysis oil in molecular distillation[J]. Separ Purif Technol, 2010, 76: 52-57.
- [15] 李红,王爱辉,刘延奇. 分子蒸馏在油脂工业中的应用[J]. 中国油脂, 2008, 33(10): 57-60.
- [16] 刘玉兰,杨金强,张明明,等. 分子蒸馏法脱除油脂中塑化剂效果的研究[J]. 粮油与油脂, 2016(2): 19-22.

(上接第 30 页)

- [5] NIKIFORIDIS C V, MATSAKIDOU A, KIOSSEOGLU V. Composition, properties and potential food applications of natural emulsions and cream materials based on oil bodies [J]. Rsc Adv, 2014, 48(4): 25067-25078.
- [6] SU C X, FENG Y N, YE J, et al. Effect of sodium alginate on the stability of natural soybean oil body emulsions[J]. Rsc Adv, 2018, 8(9): 4731-4741.
- [7] 刘静,胡经纬,周裔彬. 植物油体的提取及其乳化体系研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 422-429.
- [8] 徐泽健,章绍兵. 植物油体制备工艺及其稳定性研究进展[J]. 中国油脂, 2016, 41(9): 41-45.
- [9] 陈镇,李秀丽,陈法志. 植物油体合成及功能研究进展[J]. 世界科技研究与发展, 2021, 43(2): 182-191.
- [10] 胡佳,刘春林. 植物油体研究进展[J]. 植物学报, 2017, 52(5): 669-679.
- [11] 田其英,王静. 大豆油体的提取及影响因素研究进展[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(4): 7-9.
- [12] 李婷婷,李志远,孙静,等. 牡丹油体提取及其稳定性研究[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(8): 98-103.
- [13] KAPCHIE V N, TOWA L T, HAUCK C, et al. Recycling of aqueous supernatants in soybean oleosome

isolation [J]. J Am Oil Chem Soc, 2010, 87(2): 223-231.

- [14] 黄冬云,钱海峰,苑华宁,等. 木聚糖酶制取米糠膳食纤维的功能性质[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(12): 30-34.
- [15] 汪勇. 米糠细胞壁提取物理化学性质及其酶解研究[D]. 南京:南京农业大学, 2007.
- [16] 龚玉雷. 纤维素酶和果胶酶复合体系在茶叶提取加工中的应用研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2013.
- [17] LI X, WANG X, XU D X, et al. Influence of calcium-induced droplet heteroaggregation on the physicochemical properties of oppositely charged lactoferrin coated lutein droplets and whey protein isolate-coated DHA droplets [J]. Food Funct, 2017, 8(8): 2748-2759.
- [18] 徐泽健. 花生油体制备及其稳定性研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2017.
- [19] 胡坤. 多糖对大豆分离蛋白乳浊体系特性的影响及其作用机理研究[D]. 广州:华南理工大学, 2003.
- [20] 杨淑暖. 豌豆乳清蛋白与多糖的选择性复凝聚行为及其稳定酸性乳液的应用研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2021.
- [21] 王钧渤. 两种油体乳液及运载 β -CE 乳液的稳定性与体外消化研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2021.