

牦牛酥油脱胶和脱酸工艺优化 及其品质的影响

李 珊, 孙万成, 罗毅皓, 刘雅谦, 于瑾如

(青海大学农牧学院, 西宁 810016)

摘要: 为了提高牦牛酥油的品质, 以青藏高原牦牛乳为原料制得牦牛酥油后, 采用水化脱胶和碱炼脱酸法对其进行精炼处理。通过单因素试验研究 50% 柠檬酸添加量、脱胶温度和脱胶时间对脱胶率的影响, 并通过正交试验优化脱胶工艺; 通过单因素试验研究脱酸温度、超碱量、碱液质量分数和脱酸时间对脱酸率的影响, 同时通过响应面法优化脱酸工艺。采用气质联用技术(GC-MS)分析精炼前后牦牛酥油的脂肪酸组成和挥发性成分。结果表明: 最佳的脱胶工艺条件为 50% 柠檬酸添加量 0.6%、脱胶温度 60℃、脱胶时间 30 min, 在此条件下脱胶率可达 94.12%; 最佳的脱酸工艺条件为超碱量 0.4%、碱液质量分数 10%、脱酸温度 60℃、脱酸时间 30 min, 在此条件下脱酸率达 91.85%; 经脱胶和脱酸处理后牦牛酥油磷脂含量、过氧化值和酸值均显著降低, 色泽呈黄色且透明, 不饱和脂肪酸含量显著增加, 挥发性成分中醛类、酮类化合物含量均显著增加, 酸类化合物含量显著减少。综上, 经脱胶和脱酸精炼处理后, 牦牛酥油色泽和风味明显改善, 品质得到提高。

关键词: 牦牛酥油; 水化脱胶; 碱炼脱酸; 脂肪酸组成; 挥发性成分

中图分类号: TS225.2; TS224.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-7969(2023)01-0001-08

Optimization of degumming and deacidification process of yak ghee and the effect on its quality

LI Shan, SUN Wancheng, LUO Yihao, LIU Yaqian, YU Jinru

(College of Agriculture and Animal Husbandry, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: In order to improve the quality of yak ghee, the yak ghee was prepared from the yak milk from Qinghai Tibet plateau, and then was refined by hydration degumming and alkali deacidification. The effects of 50% citric acid addition, degumming temperature and degumming time on degumming rate were investigated by single factor experiment, and the degumming process was optimized by orthogonal experiment. The effects of deacidification temperature, excess alkali quantity, alkali mass fraction and deacidification time on deacidification rate were investigated by single factor experiment, and the deacidification process was optimized by response surface methodology. The fatty acid composition and volatile components of yak ghee were analyzed by GC-MS. The results showed that the optimal degumming process conditions were 50% citric acid addition 0.6%, degumming temperature 60℃ and degumming time 30 min, and the degumming rate could reach 94.12%. The optimal deacidification process conditions were excess alkali quantity 0.4%, alkali mass fraction 10%, deacidification temperature 60℃ and deacidification time 30 min, and the deacidification rate could reach 91.85%. After degumming and deacidification, the content of phospholipid, peroxide value and acid value of yak ghee decreased

收稿日期: 2021-10-31; 修回日期: 2022-09-21

基金项目: 青海省科技厅项目(2018-ZJ-728)

作者简介: 李珊(1997), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工及贮藏工程(E-mail)271132531@qq.com。

通信作者: 罗毅皓, 副教授(E-mail)291649347@qq.com。

significantly, the color was yellow and transparent, the content of unsaturated fatty acids increased significantly, the content of volatile components aldehydes and ketones increased significantly, while the content of acid compounds decreased

significantly. In conclusion, after degumming and deacidification, the color and flavor of yak ghee improved obviously, and the quality of yak ghee improved.

Key words: yak ghee; hydration degumming; alkali deacidification; fatty acid composition; volatile component

牦牛是我国青藏高原地区人们最主要的家畜。牦牛酥油是将牦牛乳经干法熬制后提取的一种性状类似黄油的乳制品^[1]。牦牛酥油具有较高的营养价值,富含多种功能性脂肪酸^[2],且一些功能性脂肪酸含量较普通黄油的高^[3]。牦牛酥油是藏区最重要的传统乳制品,具有温润肠道^[4],和脾养胃^[5],治疗皮肤瘙痒、风湿和麻痹等功效^[6]。同时,牦牛酥油还是藏区牧民制作酥油茶以及酥油灯的主要原料,是藏餐食品的精华,在牧民生活中占有十分重要的地位^[7]。

未经精炼的牦牛酥油中含有较多胶溶性杂质,影响牦牛酥油的稳定性,并对其后续加工产生影响^[8]。对干法熬制的牦牛酥油进行脱胶可除去其中的胶质^[9-10],脱酸可除去其中的游离脂肪酸^[11],从而提高牦牛酥油的稳定性,减缓牦牛酥油的酸败变质。

目前,对于牦牛酥油的研究多是直接以未精炼的牦牛酥油为原料。基于此,本文对牦牛酥油进行脱胶及脱酸处理,并对其工艺条件进行优化,同时对精炼前后牦牛酥油的理化指标、脂肪酸组成和挥发性风味成分进行检测分析,以期对牦牛酥油的精炼及综合应用提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

牦牛乳,采集于青海省祁连县的牦牛,牦牛生长地海拔3 169 m。三氟化硼-甲醇溶液,成都艾科达化学试剂有限公司;正己烷、无水乙醇、异丙醇、氯仿、乙酸乙酯、石油醚、丙酮、甲醇均为分析纯,北京捷联特科技有限公司;氢氧化钾、磷酸二氢钾、氢氧化钠、浓盐酸、95%乙醇、氯化钠、无水硫酸钠均为分析纯,苏州清泉化工贸易有限公司。

TQ8050 NX 气相色谱质谱联用仪,日本岛津公司;MVS-1 旋涡混合器,常州国华电器有限公司;LC-04C 高速离心机,诸暨市超泽衡器设备有限公司;电热恒温水浴锅,上海比朗仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 牦牛酥油的制取

参照藏区牧民酥油的制取方法^[12],将新鲜的牦牛乳加热后倒入打制酥油的木桶中搅拌至油水分

离,然后取浮在上层的油即为牦牛酥油。

1.2.2 牦牛酥油的脱胶

准确称取 50 g 牦牛酥油于 250 mL 的烧杯中,并置于一定温度的水浴锅中,往烧杯中加入一定量的 50% 柠檬酸溶液,搅拌一段时间后静置,待沉淀析出后进行离心得到脱胶油。牦牛酥油中的胶质以磷脂为主,故将磷脂脱除率作为评价脱胶率的指标。

1.2.3 牦牛酥油的脱酸

参照胡祥等^[13]的方法,准确称取 20 g 脱胶牦牛酥油,水浴加热至一定温度后加入一定量的氢氧化钠溶液进行搅拌,当有明显皂粒出现时减缓搅拌速度,反应一定时间后静置 6 h 使沉淀析出。将油皂混合物在 4 000 r/min 转速条件下离心 15 min,将上层液体水浴加热至 80 ℃,用油质量 15% 的 85 ℃ 蒸馏水洗涤至中性,用分液漏斗将油脂与残余皂脚进行分离,并置于真空干燥烘箱中脱水 2 h 得到脱酸牦牛酥油。根据脱酸前后油样酸值变化计算脱酸率。

1.2.4 牦牛酥油的基本理化指标分析

气味测定,参照 GB/T 5525—2008;碘值测定,参照 GB/T 5532—2008;过氧化值测定,参照 GB 5009.227—2016;磷脂含量测定,参照 GB/T 5537—2008;酸值测定,参照 GB/T 5530—2005。

1.2.5 牦牛酥油的脂肪酸组成及挥发性成分分析

1.2.5.1 样品甲酯化

参照谢希杨等^[14]的方法,将 1 g 牦牛酥油置于含有 10 mL 甲醇和 1 g 氢氧化钾的试管中,旋紧试管口于 65 ℃ 水浴中振荡 2 h。冷却至室温后加入浓盐酸酸化,然后加入正己烷进行萃取,将正己烷旋转蒸发回收后,再加入三氟化硼-甲醇溶液并于 90 ℃ 加热 30 min,冷却后用正己烷进行萃取,用氮气干燥后再用 1 mL 正己烷进行复溶,将溶液过滤后待 GC-MS 分析脂肪酸组成。

1.2.5.2 挥发性成分提取

将 5 g 牦牛酥油置于 20 mL 顶空瓶中,在 150 ℃ 油浴中平衡 20 min,顶空固相微萃取 (SPME) 40 min。在 250 ℃ 下解吸 5 min,启动 GC-MS 系统采集数据分析挥发性成分。

1.2.5.3 GC-MS 分析条件

脂肪酸组成分析 GC 条件:DB-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);汽化温度 280 °C;气体流量 1 mL/min;载气为氦气;升温程序为 60 °C 保持 1 min,以 10 °C/min 升至 180 °C 并保持 6 min,以 4 °C/min 升至 280 °C 并保持 20 min,以 20 °C/min 升至 300 °C 并保持 2 min。

脂肪酸组成分析 MS 条件:离子源温度 250 °C;接口温度 285 °C;电离方式为电子轰击(EI);电压 141 V;电子能量 70 eV;质量扫描范围(m/z)35 ~ 335;谱库为 NIST。

挥发性成分分析 GC 条件:DB-5 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);汽化温度 250 °C;气体流量 1 mL/min;载气为氦气;升温程序为 60 °C 保持 1 min,以 3 °C/min 升至 100 °C 并保持 5 min,以 10 °C/min 升至 180 °C 并保持 6 min,以 10 °C/min 升至 280 °C 并保持 5 min。

挥发性成分分析 MS 条件:同脂肪酸组成分析 MS 条件。

在系统检索谱库 NIST 中以色谱图中出峰相对保留时间为依据,对样品中已检出物质定性,再通过峰面积归一化法计算各物质的相对含量。

1.2.6 数据处理

采用 Origin 6.0 软件对单因素试验结果进行处理,结合 SPSS 数据处理软件进行统计分析,采用 Design Expert V8.0.6 软件进行响应面模型构建。

2 结果与分析

2.1 牦牛酥油脱胶工艺优化

2.1.1 单因素试验

2.1.1.1 50% 柠檬酸添加量对脱胶率的影响

在脱胶温度 70 °C、脱胶时间 30 min 的条件下,考察 50% 柠檬酸添加量对脱胶率的影响,结果见图 1。

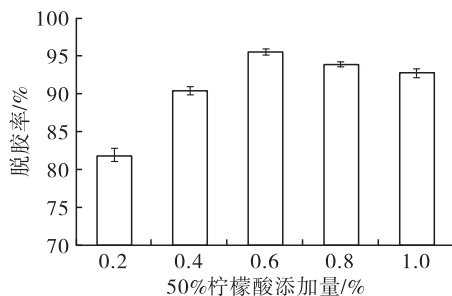


图 1 50% 柠檬酸添加量对脱胶率的影响

由图 1 可知,随着 50% 柠檬酸添加量由 0.2% 增加至 0.6%,脱胶率也随之提高,在 50% 柠檬酸添加量为 0.6% 时脱胶率最高,50% 柠檬酸添加量超过 0.6% 后脱胶率开始下降。酸性溶液的加入会加

速水化磷脂的溶解膨胀分离过程,也可使大部分非水化磷脂转化为水化磷脂,更大程度降低油脂中磷脂含量,从而提高脱胶率^[15];但过多的加酸量会破坏已经形成的磷脂胶体,导致油样中磷脂含量增加,从而使脱胶率下降,这与 Ghazani 等^[16]的研究结果一致。因此,选择最佳 50% 柠檬酸添加量为 0.6%。

2.1.1.2 脱胶温度对脱胶率的影响

在 50% 柠檬酸添加量 0.6%、脱胶时间 30 min 的条件下,考察脱胶温度对脱胶率的影响,结果见图 2。

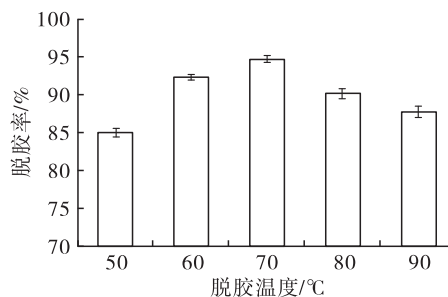


图 2 脱胶温度对脱胶率的影响

由图 2 可知,随脱胶温度的升高脱胶率呈先增加后降低的趋势,在脱胶温度为 70 °C 时脱胶率最高,达 94.84%。对于脱胶过程而言,温度的升高加速了胶体的凝聚,使胶体更易从油脂中脱离出来;但当温度超过临界温度后会使得凝聚的胶体再次分散,导致脱胶率下降^[17]。因此,选择最佳脱胶温度为 70 °C。

2.1.1.3 脱胶时间对脱胶率的影响

在脱胶温度 70 °C、50% 柠檬酸添加量 0.6% 的条件下,考察脱胶时间对脱胶率的影响,结果见图 3。

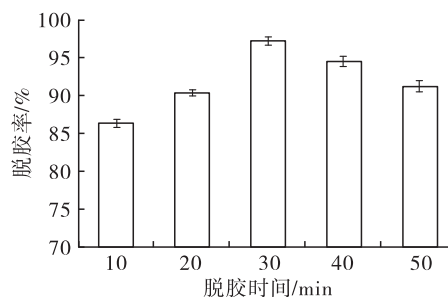


图 3 脱胶时间对脱胶率的影响

由图 3 可知,随着脱胶时间的延长,脱胶率不断提高,但超过 30 min 后脱胶率呈下降趋势。脱胶时间的延长,有利于加速胶体的凝聚,使胶体更易从油脂中脱离出来,脱胶率提高;但脱胶时间过长可能会导致油脂发生乳化,使磷脂等杂质不易被分离,增加了油脂中的磷脂含量,使脱胶率下降,这与张红等^[18]的研究结果一致。因此,选择最佳脱胶时间为 30 min。

2.1.2 正交试验

根据单因素试验结果,设计 50% 柠檬酸添加量(A)、脱胶温度(B)、脱胶时间(C)3 个因素的不同水平,进行 $L_9(3^4)$ 正交试验。正交试验因素及水平见表 1,正交试验设计及结果见表 2,方差分析见表 3。

表 1 正交试验因素及水平

| 水平 | 50% 柠檬酸添加量/% | 脱胶温度/°C | 脱胶时间/min |
|----|--------------|---------|----------|
| 1 | 0.4 | 60 | 20 |
| 2 | 0.6 | 70 | 30 |
| 3 | 0.8 | 80 | 40 |

表 2 正交试验设计及结果

| 试验号 | A | B | C | 脱胶率/% |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 87.92 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 89.56 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 84.74 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 94.12 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 90.43 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 86.49 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 89.01 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 85.09 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 86.32 |
| k_1 | 87.41 | 90.35 | 86.50 | |
| k_2 | 90.35 | 88.36 | 90.00 | |
| k_3 | 86.81 | 85.85 | 88.06 | |
| R | 3.54 | 4.50 | 3.50 | |

表 3 方差分析

| 变异来源 | 离均差平方和 | 自由度 | 均方 | F | p |
|------|--------|-----|-------|--------|---------|
| 模型 | 70.49 | 6 | 11.75 | 111.15 | 0.009 * |
| A | 21.53 | 2 | 10.77 | 101.87 | 0.010 * |
| B | 30.51 | 2 | 15.26 | 144.32 | 0.007 * |
| C | 18.45 | 2 | 9.22 | 87.26 | 0.011 * |
| 误差 | 0.21 | 2 | | | |
| 总变异 | 70.70 | 8 | | | |

注: * 为 $p < 0.05$, 表示差异显著

从表 2 可以看出,各因素对牦牛酥油脱胶效果影响的大小次序为 $B > A > C$,即脱胶温度对牦牛酥油脱胶效果影响最大,50% 柠檬酸添加量影响次之,影响最小的是脱胶时间。牦牛酥油的最佳脱胶工艺组合为 $A_2B_1C_2$,即柠檬酸添加量 0.6%、脱胶温度 60°C、脱胶时间 30 min,该条件下脱胶率为 94.12%。由表 3 可知,脱胶温度、柠檬酸添加量和脱胶时间对牦牛酥油脱胶率均有显著影响($p < 0.05$),对脱胶效果影响的大小次序与表 2 中极差分析结果一致。

2.2 牦牛酥油脱酸工艺优化

2.2.1 单因素试验

2.2.1.1 脱酸温度对脱酸率的影响

在超碱量 0.4%、碱液质量分数 10%、脱酸时间 30 min 的条件下,考察脱酸温度对脱酸率的影响,结果见图 4。

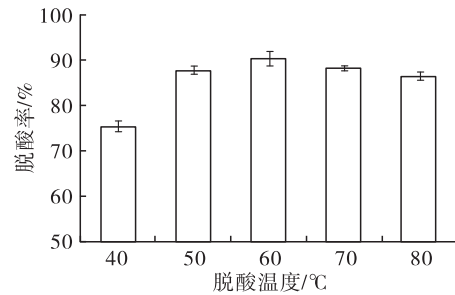


图 4 脱酸温度对脱酸率的影响

由图 4 可知,随脱酸温度的升高脱酸率呈先增加后降低的趋势,在脱酸温度为 60°C 时脱酸率最高。对于脱酸过程而言,是碱液与游离脂肪酸发生反应的过程,低温会影响反应速率,随着脱酸温度的升高,游离脂肪酸与碱液的中和速率加快,持续升温,反应逐渐平稳,但温度过高会加速中性油的损失,使游离脂肪酸含量增多,从而降低脱酸率。因此,选择最佳脱酸温度为 60°C。

2.2.1.2 超碱量对脱酸率的影响

在脱酸温度 60°C、碱液质量分数 10%、脱酸时间 30 min 的条件下,考察超碱量对脱酸率的影响,见图 5。

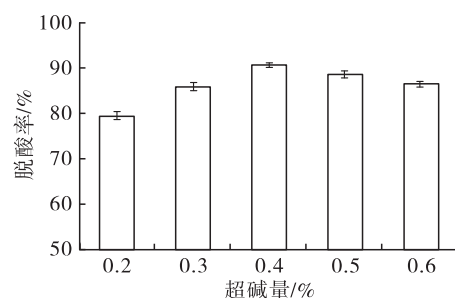


图 5 超碱量对脱酸率的影响

由图 5 可知,超碱量从 0.2% 增加至 0.4% 时,脱酸效果随之提高,在超碱量为 0.4% 时脱酸率最高,超碱量超过 0.4% 后脱酸率开始缓慢下降。这是由于超碱量不足时会导致中和游离脂肪酸反应不完全,致使脱酸率下降;当超碱量超过 0.4% 后,脱酸率有所降低,其现象和原因有待进一步确证和分析。因此,选择最佳超碱量为 0.4%。

2.2.1.3 碱液质量分数对脱酸率的影响

在脱酸温度 60°C、超碱量 0.4%、脱酸时间 30

min的条件下,考察碱液质量分数对脱酸率的影响,结果见图6。

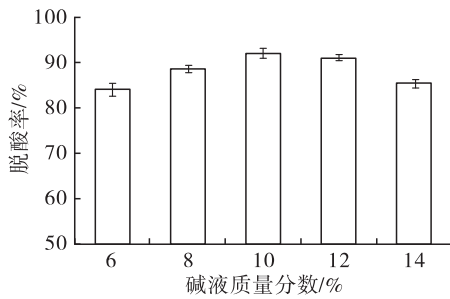


图6 碱液质量分数对脱酸率的影响

由图6可知,随碱液质量分数的增加脱酸率先上升后下降,在碱液质量分数为10%时脱酸率最高。碱液质量分数过低时,中和反应不完全,形成的皂脚凝聚性较差,难以分离,致使脱酸率降低;碱液质量分数超过10%后,脱酸率有所降低,其现象和原因有待进一步确证和分析,另外碱液质量分数过高会造成中性油的损失。因此,选择最佳碱液质量分数为10%。

2.2.1.4 脱酸时间对脱酸率的影响

在脱酸温度60℃、超碱量0.4%、碱液质量分数10%的条件下,考察脱酸时间对脱酸率的影响,结果见图7。

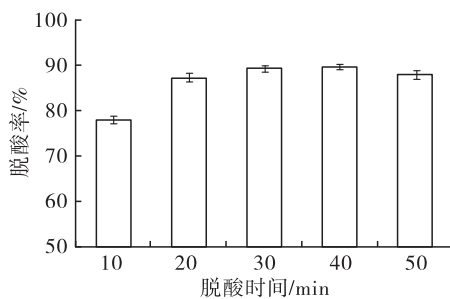


图7 脱酸时间对脱酸率的影响

由图7可知,随着脱酸时间的延长,脱酸率呈先上升后趋于平稳的变化趋势,在30 min时脱酸率最高。原因可能是碱与游离脂肪酸需要一定时间的接触才能使中和反应完全。因此,综合考虑选择脱酸时间为30 min。

2.2.2 响应面试验

2.2.2.1 响应面试验设计

在单因素试验的基础上,采用响应面设计法确定牦牛酥油最佳脱酸条件。根据Box-Behnken的中心组合试验设计原理,研究了脱酸温度(A)、超碱量(B)、碱液质量分数(C)、脱酸时间(D)对牦牛酥油脱酸率的影响。响应面试验因素与水平见表4,响应面试验设计与结果见表5。

表4 响应面试验因素与水平

| 水平 | 脱酸温度/℃ | 超碱量/% | 碱液质量分数/% | 脱酸时间/min |
|----|--------|-------|----------|----------|
| -1 | 50 | 0.3 | 8 | 20 |
| 0 | 60 | 0.4 | 10 | 30 |
| 1 | 70 | 0.5 | 12 | 40 |

表5 响应面试验设计与结果

| 试验号 | A | B | C | D | 脱酸率/% |
|-----|----|----|----|----|-------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 89.41 |
| 2 | -1 | 0 | -1 | 0 | 66.76 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 88.30 |
| 4 | 1 | 0 | 0 | 1 | 88.73 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 84.36 |
| 6 | 0 | 0 | 1 | -1 | 89.53 |
| 7 | 0 | 0 | -1 | 1 | 74.52 |
| 8 | 0 | 1 | 1 | 0 | 92.62 |
| 9 | 1 | 0 | 1 | 0 | 86.69 |
| 10 | 0 | -1 | 0 | -1 | 73.01 |
| 11 | 1 | -1 | 0 | 0 | 79.33 |
| 12 | -1 | 0 | 0 | 1 | 66.95 |
| 13 | -1 | -1 | 0 | 0 | 72.24 |
| 14 | 0 | 0 | 1 | 1 | 89.63 |
| 15 | -1 | 0 | 1 | 0 | 88.87 |
| 16 | 0 | -1 | 1 | 0 | 86.44 |
| 17 | 0 | 0 | -1 | -1 | 87.92 |
| 18 | 0 | 1 | 0 | -1 | 88.86 |
| 19 | 0 | 1 | 0 | 1 | 89.81 |
| 20 | 0 | -1 | -1 | 0 | 88.13 |
| 21 | 0 | 1 | -1 | 0 | 79.98 |
| 22 | 1 | 0 | 0 | -1 | 81.20 |
| 23 | -1 | 0 | 0 | -1 | 87.43 |
| 24 | 1 | 0 | -1 | 0 | 90.31 |
| 25 | 1 | 1 | 0 | 0 | 85.64 |
| 26 | 0 | -1 | 0 | 1 | 80.38 |
| 27 | -1 | 1 | 0 | 0 | 80.21 |
| 28 | 0 | 0 | 0 | 0 | 90.92 |
| 29 | 0 | 0 | 0 | 0 | 91.85 |

2.2.2.2 模型的建立与方差分析

经回归拟合得到脱酸率(Y)与脱酸温度、超碱量、碱液质量分数、脱酸时间的二次多项式回归模型: $Y = 89.97 + 4.12A + 3.13B + 3.85C - 1.49D - 0.41AB - 6.43AC + 7.00AD + 3.58BC - 1.60BD + 3.38CD - 5.82A^2 - 3.04B^2 - 0.06C^2 - 2.97D^2$ 。该模型的方差分析如表6所示。

表6 方差分析

| 方差来源 | 总平方和 | 自由度 | 均方 | F | p |
|----------------|----------|-----|--------|-----------|------------|
| 模型 | 1 274.67 | 14 | 91.05 | 5.49 | 0.001 5 ** |
| A | 203.69 | 1 | 203.69 | 12.28 | 0.003 5 ** |
| B | 117.75 | 1 | 117.75 | 7.10 | 0.018 5 * |
| C | 177.56 | 1 | 177.56 | 10.70 | 0.005 6 ** |
| D | 26.79 | 1 | 26.79 | 1.61 | 0.224 5 |
| AB | 0.69 | 1 | 0.69 | 0.04 | 0.841 5 |
| AC | 165.51 | 1 | 165.51 | 9.98 | 0.007 0 ** |
| AD | 196.14 | 1 | 196.14 | 11.82 | 0.004 0 ** |
| BC | 51.34 | 1 | 51.34 | 3.09 | 0.100 4 |
| BD | 10.30 | 1 | 10.30 | 0.62 | 0.443 8 |
| CD | 45.56 | 1 | 45.56 | 2.75 | 0.119 7 |
| A ² | 219.86 | 1 | 219.86 | 13.25 | 0.002 7 ** |
| B ² | 59.77 | 1 | 59.77 | 3.60 | 0.078 5 |
| C ² | 0.02 | 1 | 0.02 | 1.32E-003 | 0.971 5 |
| D ² | 53.45 | 1 | 53.45 | 3.22 | 0.094 3 |
| 残差 | 232.24 | 14 | 16.59 | | |
| 失拟项 | 198.25 | 10 | 19.82 | 2.33 | 0.215 0 |
| 绝对偏差 | 33.99 | 4 | 8.50 | | |
| 总和 | 1 506.91 | 28 | | | |

注: * 为 $p < 0.05$, 表示差异显著; ** 为 $p < 0.01$, 表示差异极显著

由表6可知:该模型 p 小于 0.01, 差异极显著; 失拟项 p 大于 0.05, 差异不显著, 说明模型可以很好地预测牦牛酥油脱酸工艺中的脱酸率, 具有实际应用价值; 一次项 B 影响显著; 一次项 A 、 C , 交互项 AC 、 AD , 二次项 A^2 影响极显著; 影响牦牛酥油脱酸效果的因素主次顺序是 $A > C > B > D$ 。

2.2.2.3 响应面优化最佳条件及验证

利用 Design Expert V8.0.6 软件进行岭脊分析, 得到模型最佳条件为脱酸温度 58℃、超碱量 0.39%、碱液质量分数 9.8%、脱酸时间 33 min, 在该条件下脱酸率预测值为 92.56%。结合实际条件, 选择脱酸温度 60℃、超碱量 0.4%、碱液质量分数 10%、脱酸时间 30 min 进行验证试验, 得到脱酸率为 91.85%。试验值与预测值相近, 表示响应面优化得到的方案可靠。

2.3 牦牛酥油的基本理化指标

分别测定未精炼的牦牛酥油和脱胶脱酸精炼后牦牛酥油的理化指标, 结果见表7。

由表7可知, 牦牛酥油经精炼处理后, 气味上有所改善, 色泽呈黄色且透明, 酸值、过氧化值和磷脂含量均显著降低。

表7 精炼前后牦牛酥油基本理化指标变化

| 理化指标 | 牦牛酥油 (未精炼) | 牦牛酥油 (精炼后) |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| 颜色、外观 | 黄色、不透明 | 黄色、透明 |
| 气味 | 膻味重 | 膻味较轻 |
| 过氧化值/(mmol/kg) | 1.25 ± 0.27 ^a | 0.47 ± 0.05 ^b |
| 碘值(I)/(g/100 g) | 58.32 ± 0.96 ^a | 56.26 ± 2.12 ^a |
| 酸值(KOH)/(mg/g) | 6.45 ± 0.85 ^a | 1.18 ± 0.14 ^b |
| 磷脂含量/(mg/g) | 13.74 ± 1.42 ^a | 1.05 ± 0.06 ^b |

注: 同一行标注不同字母表示具有显著差异 ($p < 0.05$)。下同

2.4 牦牛酥油脂肪酸组成及挥发性成分

2.4.1 脂肪酸组成

对未精炼的牦牛酥油和经过精炼后的牦牛酥油进行脂肪酸组成分析, 结果见表8。

表8 精炼前后牦牛酥油脂肪酸组成与含量变化 %

| 脂肪酸 | 牦牛酥油 (未精炼) | 牦牛酥油 (精炼后) |
|--------------|---------------------------|---------------------------|
| 月桂酸(C12:0) | 0.85 ± 0.03 | 1.01 ± 0.05 |
| 肉豆蔻酸(C14:0) | 7.93 ± 0.32 | 8.66 ± 0.63 |
| 肉豆蔻烯酸(C14:1) | 0.12 ± 0.01 | 0.34 ± 0.21 |
| 十五烷酸(C15:0) | 1.93 ± 0.06 | 2.05 ± 0.08 |
| 棕榈油酸(C16:1) | 0.99 ± 0.14 | 1.22 ± 0.35 |
| 棕榈酸(C16:0) | 25.51 ± 1.13 | 25.58 ± 1.27 |
| 珠光脂酸(C17:0) | 1.05 ± 0.24 | 1.36 ± 0.38 |
| 亚麻酸(C18:3) | 1.95 ± 0.08 | 2.01 ± 0.21 |
| 亚油酸(C18:2) | 20.05 ± 0.98 | 26.89 ± 1.73 |
| 油酸(C18:1) | 13.43 ± 0.98 | 10.09 ± 0.65 |
| 硬脂酸(C18:0) | 25.34 ± 1.51 | 18.65 ± 1.33 |
| 花生酸(C20:0) | 0.63 ± 0.43 | 1.30 ± 0.61 |
| 山嵛酸(C22:0) | 0.22 ± 0.02 | 0.84 ± 0.06 |
| 饱和脂肪酸 | 63.46 ± 1.84 ^a | 59.45 ± 1.59 ^b |
| 单不饱和脂肪酸 | 14.54 ± 0.65 ^a | 11.65 ± 0.82 ^b |
| 多不饱和脂肪酸 | 22.00 ± 0.36 ^b | 28.90 ± 1.99 ^a |
| 总不饱和脂肪酸 | 36.54 ± 1.13 ^b | 40.55 ± 0.85 ^a |

由表8可知, 未精炼牦牛酥油与精炼后的牦牛酥油的脂肪酸组成相同, 主要脂肪酸分别是肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸、油酸和硬脂酸。精炼后牦牛酥油脂肪酸含量发生变化, 饱和脂肪酸含量降低, 多不饱和脂肪酸含量增加, 尤其是亚油酸含量提高了 6.84 百分点。亚油酸作为一种不饱和脂肪酸, 具有优良的渗透性, 可在皮肤上形成天然屏障, 发挥保护表皮细胞柔性、强性及活动的作用^[19]。

2.4.2 挥发性成分

采用 SPME-GC-MS 分析未精炼的牦牛酥油和经过精炼后的牦牛酥油中挥发性成分, 结果见表9。

表9 精炼前后牦牛酥油挥发性物质种类与含量变化

| 化合物 | 种类 | | | 含量/% | |
|-------|-----------|-----------|------|---------------------------|---------------------------|
| | 牦牛酥油(未精炼) | 牦牛酥油(精炼后) | 合计种类 | 牦牛酥油(未精炼) | 牦牛酥油(精炼后) |
| 醛类化合物 | 11 | 15 | 18 | 4.99 ± 0.53 ^b | 12.97 ± 0.79 ^a |
| 酯类化合物 | 20 | 19 | 30 | 41.33 ± 1.92 ^a | 44.39 ± 1.62 ^a |
| 醇类化合物 | 3 | 5 | 8 | 1.19 ± 0.51 ^a | 1.21 ± 0.37 ^a |
| 酮类化合物 | 6 | 9 | 11 | 4.70 ± 0.62 ^b | 8.55 ± 0.97 ^a |
| 酸类化合物 | 7 | 4 | 7 | 33.25 ± 1.36 ^a | 23.03 ± 1.88 ^b |
| 烃类化合物 | 8 | 5 | 12 | 4.32 ± 0.64 ^a | 4.12 ± 0.72 ^a |

由表9可知,精炼前后牦牛酥油中共检出86种挥发性化合物。与未精炼的牦牛酥油相比,精炼后的牦牛酥油中醛类化合物、酯类化合物、醇类化合物和酮类化合物的含量均有所增加,其中醛类化合物和酮类化合物含量显著增加,分别提高了7.98个百分点和3.85个百分点。醛类化合物是一种重要的挥发性风味物质,在牦牛酥油中主要有庚醛、壬醛、烯醛等。多数酮类化合物具有清香气味,未精炼牦牛酥油中含有6种酮类化合物,精炼后增加至9种。牦牛酥油中共检出7种酸类化合物,经过精炼后牦牛酥油中酸类化合物含量减少了10.22个百分点。酸类物质会导致食品散发油脂味和酸败味^[20],因此酸类物质的减少也是造成精炼前后牦牛酥油香气差异的主要原因。

3 结论

(1)采用水化脱胶、碱炼脱酸对牦牛酥油进行精炼。通过单因素试验和正交试验优化脱胶工艺,确定最佳脱胶工艺条件为50%柠檬酸添加量0.6%、脱胶温度60℃、脱胶时间30min,在此条件下脱胶率可达94.12%;通过单因素试验和响应面试验得到最佳脱酸工艺条件为超碱量0.4%、碱液质量分数10%、脱酸温度60℃、脱酸时间30min,在此条件下脱酸率达91.85%。经脱胶和脱酸处理后牦牛酥油中磷脂含量、酸值和过氧化值均显著降低。精炼后的牦牛酥油色泽呈黄色且透明。

(2)对未精炼的牦牛酥油和精炼后的牦牛酥油中脂肪酸组成和挥发性成分进行分析,结果表明:精炼后牦牛酥油中饱和脂肪酸含量降低,多不饱和脂肪酸含量增加,而脂肪酸种类未发生改变,说明精炼工艺未破坏牦牛酥油中的脂肪酸组成,且富集了有益的多不饱和脂肪酸;牦牛酥油共检出86种挥发性化合物,精炼后的牦牛酥油醛类化合物和酮类化合物含量分别提高了7.98个百分点和3.85个百分点,且酸类化合物含量减少了10.22个百分点,醛类、酮类和酸类物质作为重要的香气化合物,是造成精炼前后牦牛酥油香气差异的主要原因。

综上,牦牛酥油经脱胶和脱酸精炼后,色泽和风味明显改善,品质得到了提高。

参考文献:

- [1] 马燕卿,罗婧文,王洪伟,等.手工与机制牦牛酥油的品质差异[J].食品与发酵工业,2020,46(13):225-229.
- [2] 喻峰,熊华,吕培蕾.西藏牦牛酥油脂肪酸成分分析及功能特性评价[J].中国油脂,2006,31(11):35-38.
- [3] 袁锦莹,孙万成,罗毅皓,等.牦牛酥油支链脂肪酸对人乳腺癌细胞抑制的转录组学分析[J].食品科学,2019,40(9):195-200.
- [4] 李丹丹,蒋婷婷,张炎,等.高海拔地区传统牦牛酥油中抗氧化乳酸菌的筛选[J].食品与机械,2020,36(6):50-55.
- [5] 谢司伟,刘春爱,孙术国,等.西藏不同海拔牦牛酥油的营养、风味及功能特性比较[J].食品与机械,2021,37(2):19-23.
- [6] MAIZA A, NZEKOUÉ A, GHAZOUANI T, et al. Butter oil (ghee) enrichment with aromatic plants: chemical characterization and effects on fibroblast migration in an in-vitro wound healing model[J]. Arab J Chem, 2020, 13(12): 8909-8919.
- [7] 张琦,薛璐,胡志和.传统酥油研究进展[J].食品工业科技,2013,34(8):361-364.
- [8] 雷有娟,孙万成,罗毅皓,等.不同溶剂提取牦牛酥油中的磷脂及其脂质组学研究[J].中国油脂,2020,45(5):110-116.
- [9] 李奕,宋嘉欣,李昊辰,等.油莎豆油的脱胶和脱酸工艺[J].食品与发酵工业,2020,46(17):158-165.
- [10] GONCALVES C B, RODRIGUES C E C, MARCON E C, et al. Deacidification of palm oil by solvent extraction [J]. Sep Purif Technol, 2016, 160: 106-111.
- [11] HABAKI H, HAYASHI T, EGASHIRA R. Deacidification process of crude inedible plant oil by esterification for biodiesel production[J]. J Environ Eng, 2018, 6(2): 3054-3060.
- [12] 周雨,孟胜亚,陈锋.牦牛酥油生产技术规程[J].中国乳业,2019(11):19-21.

(下转第13页)

3 结论

通过分析大豆冷榨过程中压榨特性的变化情况,发现大豆饼的残油率随着压榨时间的延长而降低,随着填料高度的增加而增加,其主要原因是在压榨过程中,大豆本身存在塑性,对挤压变形存在抗性,故当填料高度增加,压缩比降低,孔隙度增加,渗透率增加。通过观察显微结构发现,随着填料高度的增加,细胞破碎率降低,更多的油脂残留在细胞内。因此,在实际生产中要合理控制压榨时间、填料高度和压榨次数来提高压榨效率。

参考文献:

- [1] 蔺建学,徐速,江连洲. 油料作物制油工艺现状与冷榨制油的研究进展[J]. 大豆科技, 2013(1):29-35.
- [2] 江连洲,李杨,王妍,等. 水酶法提取大豆油的研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(9): 302-308.
- [3] NIE R, ZHANG Y R, ZHANG H, et al. Effect of different processing methods on physicochemical properties, chemical compositions and in vitro antioxidant activities of *Paeonia lactiflora* pall seed oils [J/OL]. Food Chem, 2020, 332:127408[2021-12-15]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127408>.
- [4] 李默馨,王玉,李振岚,等. 浓香大豆油制备工艺研究[J]. 大豆科技, 2010(2): 29-32.
- [5] KAI Y, TRXA B, YHF C, et al. Effects of ultrasonic pre-treatment on physicochemical properties of proteins extracted from cold-pressed sesame cake [J/OL]. Food Res Int, 2020,139:109907[2021-12-15]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109907>.
- [6] BHUIYA M, RASUL M, KHAN M, et al. Comparison of oil extraction between screw press and solvent (*n*-hexane) extraction technique from beauty leaf (*Calophyllum inophyllum* L.) feedstock[J/OL]. Ind Crop Prod, 2020, 144:112024[2021-12-15]. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.112024>.
- [7] 郑晓. 油料压榨理论与试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005.
- [8] 倪倩. 采用水相酶法对冷榨大豆饼提取大豆油和大豆蛋白的研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2008.
- [9] 郑晓,宛农,林国祥,等. 基于孔隙度的冷榨菜籽仁饼微观结构研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(12):14-17.
- [10] 孙志先,郑晓,林国祥,等. 冷态压榨植物油料饼渗透率的分形模型研究[J]. 农业机械, 2013(9): 49-52.
- [11] 程园园. 几种油料的压榨特性研究及压榨饼及压榨油的品质评价[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2015.
- [12] BAI Y P, ZHOU H M, ZHU K R, et al. Effect of thermal treatment on the physicochemical, ultrastructural and nutritional characteristics of whole grain highland barley [J/OL]. Food Chem, 2020, 346(16):128657[2021-12-15]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128657>.
- [13] 田凌宇. 低温碱提水代法逆流提取油菜籽油和蛋白质[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2019.
- [14] 邹锋扬,金心怡,叶乃兴,等. 细胞破损率计算新方法[J]. 福建茶叶, 2011(6): 24-25.
- [15] 赵哲,张绍英,丁玉振,等. 液压榨油机低温浸榨杏仁油的工艺研究[J]. 食品科学, 2009,30(8):142-146.
- [16] GHAZANI S M, MARANGONI A G. Minor components in canola oil and effects of refining on these constituents: a review[J]. J Am Oil Chem Soc, 2013, 90(7): 923-932.
- [17] PAISAN S, CHETPATTANANONDH P, CHONGKHONG S. Assessment of water degumming and acid degumming of mixed algal oil[J]. J Environ Eng, 2017, 5(5): 5115-5123.
- [18] 张红,王凤霞,刘美霞,等. 影响油菜籽毛油脱胶因素的研究[J]. 云南化工, 2019, 46(10): 39-41.
- [19] YOON J S, NISHIFUJI K, IWASAKI T. Supplementation with eicosapentaenoic acid and linoleic acid increases the production of epidermal ceramides in in vitro canine keratinocytes[J/OL]. Vet Dermatol, 2020, 31(5):419-e112[2021-10-01]. <https://doi.org/10.1111/vde.12881>.
- [20] 姚英政,董玲,梁强,等. 脱胶与脱酸对菜籽油挥发性组分的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(6):247-252.

(上接第7页)