

冷榨油莎豆油柠檬酸辅助水化脱胶 工艺优化及品质变化分析

孙赫一^{1,2,3}, 宋春丽^{1,2,3}, 任健^{1,2,3}, 孙天颖^{1,2,3}

(1. 齐齐哈尔大学食品与生物工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006; 2. 黑龙江省玉米主食工业化工程技术研究中心, 黑龙江齐齐哈尔 161006; 3. 黑龙江省玉米深加工理论与技术重点实验室, 黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:旨在为油莎豆油精炼工艺提供参考, 采用柠檬酸辅助水化脱胶对冷榨油莎豆原油进行脱胶处理。通过单因素试验和正交试验对脱胶工艺条件进行优化, 并对比脱胶前后油莎豆油的理化指标、脂肪酸组成及含量和主要官能团结构的变化。结果表明: 最佳柠檬酸辅助水化脱胶工艺条件为柠檬酸质量分数 45%、柠檬酸添加量 0.25% (以油莎豆油质量计)、水添加量 3% (以油莎豆油质量计)、温度 40℃、酸处理时间 30 min, 在此条件下脱胶率为 71.49%; 脱胶处理后油莎豆油酸值、过氧化值均符合国家食用植物油标准的限量要求, 亮度(L^*)、黄色度(b^*)上升, 红色度(a^*)下降; 脱胶工艺未对油莎豆油的脂肪酸饱和度、脂肪酸组成和主要官能团结构产生明显影响。综上, 柠檬酸辅助水化脱胶工艺可以较好地改善油莎豆油品质, 具有良好的应用前景。

关键词:冷榨油莎豆油; 柠檬酸; 水化脱胶; 油脂品质

中图分类号: TS224.6; TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2023)02-0001-05

Optimization of citric acid – assisted hydration degumming of cold pressed tiger nut (*Cyperus esculentus* L.) oil and its quality change analysis

SUN Heyi^{1,2,3}, SONG Chunli^{1,2,3}, REN Jian^{1,2,3}, SUN Tianying^{1,2,3}

(1. College of Food and Bioengineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 2. Heilongjiang Engineering Research Center of Corn Staple Food Industrialization, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China; 3. Heilongjiang Key Laboratory of Corn Deep Processing Theory and Technology, Qiqihar 161006, Heilongjiang, China)

Abstract: In order to provide reference for the refining of tiger nut (*Cyperus esculentus* L.) oil, citric acid – assisted hydration degumming method was used for the degumming of cold pressed crude tiger nut oil. The degumming conditions were optimized through single – factor experiment and orthogonal experiment. The changes of physicochemical indexes, fatty acid composition and content and main functional group structure of tiger nut oil before and after degumming were analyzed. The results showed that the optimal degumming conditions were determined as follows: citric acid mass fraction 45%, citric acid dosage 0.25% (based on the mass of oil), water dosage 3% (based on the mass of oil), temperature 40℃, acid reaction time 30 min. Under these conditions, the degumming rate was 71.49%. The acid value

收稿日期: 2021-01-05; 修回日期: 2022-11-10

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务费科研项目(135509325); 齐齐哈尔大学研究生创新科研项目(YJSCX2020025)

作者简介: 孙赫一(1997), 女, 硕士研究生, 研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)460926547@qq.com。

通信作者: 任健, 教授, 博士(E-mail)renjian1970789@163.com; 孙天颖, 高级实验师, 硕士(E-mail)sty730111@163.com。

and peroxide value of degummed oil met the state edible vegetable oil standard. Brightness (L^*) and yellow degree (b^*) values of degummed oil increased, while red degree (a^*) value decreased. The citric acid – assisted hydration degumming process had no significant effects on the fatty acid saturation, fatty acid composition and main functional group structure of tiger nut

oil. In summary, the citric acid – assisted hydration degumming process can improve the quality of tiger nut oil and has a great application prospect in food industry.

Key words: cold pressed tiger nut oil; citric acid; hydration degumming; oil quality

油莎豆 (*Cyperus esculentus* L.) 属莎草科, 又名虎坚果、老虎果、地下核桃等, 是一年生块茎类植物^[1]。油莎豆原产于地中海和尼罗河沿岸及非洲北部地区, 现广泛分布于欧洲、非洲、亚洲和美洲的热带、亚热带及温带地区^[2]。油莎豆在 20 世纪 50 年代开始引入我国, 现在在内蒙古、吉林、辽宁、新疆、山东等地均有种植^[3]。

油莎豆含油脂 20% ~ 30%, 油莎豆油富含不饱和脂肪酸^[4-5]。目前, 我国油脂资源处于紧缺、依赖进口的状态。为此, 开发和利用油莎豆油这种新型植物油脂资源具有重要意义。

脱胶是油脂精炼过程中的重要工序之一, 是将原油中以磷脂为主的胶体杂质去除的过程。油脂中的磷脂分为水化磷脂和非水化磷脂^[6]。水化磷脂可通过水化脱胶的方式去除, 而常规水化脱胶后, 油脂中仍含有 10% 左右的非水化磷脂, 很难脱除^[7]。非水化磷脂一般通过向原油中添加草酸、磷酸、柠檬酸等, 使油脂中的非水化磷脂转化为水化磷脂, 再通过水化脱胶脱除。但草酸有毒, 磷酸脱胶又会加深油脂色泽, 使磷脂变性并丧失部分营养特性, 考虑到食品安全性及脱胶副产物的利用, 目前多选用柠檬酸辅助水化脱胶进行油脂的脱胶^[8]。目前, 有关油莎豆油的研究主要集中于提取工艺优化^[9-12], 而油莎豆油柠檬酸辅助水化脱胶工艺优化鲜有报道。

鉴于此, 本研究以冷榨油莎豆原油为原料, 采用柠檬酸辅助水化脱胶工艺对其进行脱胶处理, 优化脱胶工艺条件并分析其品质变化情况, 以期冷榨油莎豆油精炼工艺提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

油莎豆, 购于杜尔伯特蒙古族自治县。

柠檬酸、盐酸、氧化锌、氢氧化钾、浓硫酸、钼酸钠、硫酸联氨、冰乙酸、三氯甲烷、碘化钾、硫代硫酸钠、无水碳酸钠、可溶性淀粉、环己烷、韦氏试剂、乙醚、异丙醇、石油醚, 均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

ME104E 电子天平, 梅特勒 – 托利多集团; QYZ –

230 全自动液压榨油机, 山东省泰安市良君益友机械有限公司; ZNCL – GS 磁力加热搅拌器, 上海凌科实业发展有限公司; TU – 1810 紫外可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; 双联电子万用炉, 北京市永光明医疗仪器有限公司; WGL – 125B 电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特分析仪器有限公司; UltraScan VIS 分光测色仪, 北京冠远科技有限公司; RJX – 3 – 9 马弗炉, 天津市中环实验电炉有限公司; 傅里叶红外变换光谱仪, 美国 PE 公司; GC – 2010 气相色谱仪, 日本岛津公司。

1.2 试验方法

1.2.1 油莎豆原油制备

参照文献 [13], 将油莎豆清洗、除杂、粉碎过筛, 调节水分至 7% ~ 8%, 然后在室温、压力 40 ~ 50 MPa 下用全自动液压榨油机进行压榨, 过滤除杂得到油莎豆原油。

1.2.2 柠檬酸辅助水化脱胶

称取一定量油莎豆原油, 水浴加热到一定温度, 加入一定质量分数、一定量的柠檬酸, 连续搅拌后, 再加入一定量同温蒸馏水, 在恒温磁力搅拌器上搅拌处理一定时间后, 进行沉降、冷却和离心, 得到脱胶油。

测定脱胶前后油莎豆油中的磷脂含量, 按式 (1) 计算脱胶率 (Y)。

$$Y = (X_1 - X_2) / X_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_1 为脱胶前磷脂含量, mg/g; X_2 为脱胶后磷脂含量, mg/g。

1.2.3 理化指标测定

参照 GB 5009. 229—2016 测定酸值; 参照 GB/T 5532—2008 测定碘值; 参照 GB 5009. 227—2016 测定过氧化值; 参照 GB/T 5537—2008 测定磷脂含量; 采用分光测色仪测定色泽 (RSIN – 镜面反射模式, CIELAB D65/10 光源)。

1.2.4 脂肪酸组成分析

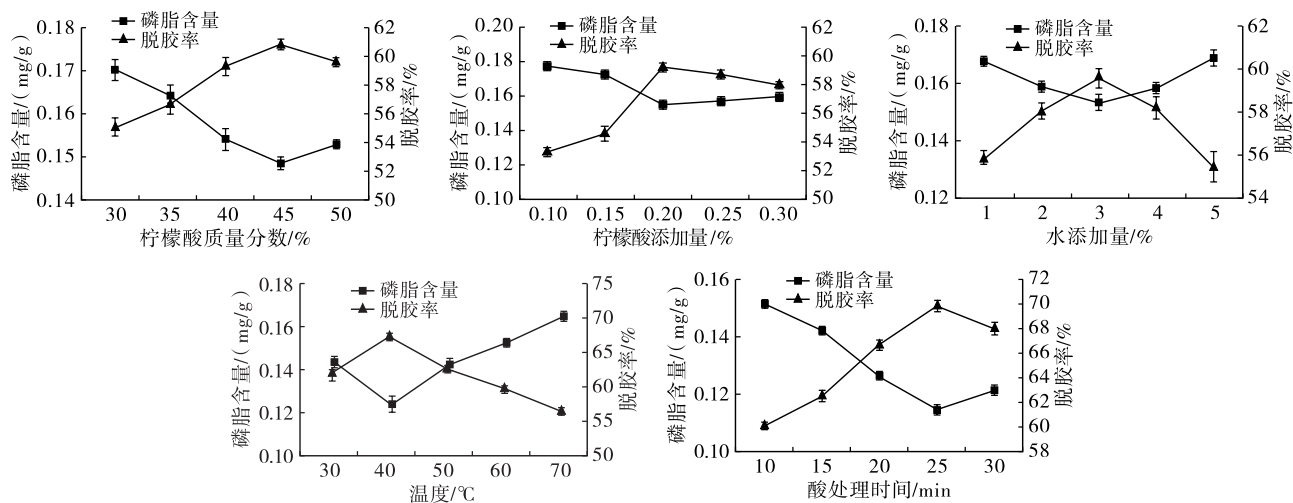
取 0.05 ~ 0.1 g 油样于 25 mL 试管中, 加 2 mL 石油醚 – 苯混合溶剂 (体积比 1:1), 摇动溶解, 加 0.3 mL 2 mol/L 氢氧化钾 – 甲醇溶液, 超声振荡 5 min, 加 1 g 硫酸氢钠以中和氢氧化钾, 盐沉淀后, 取上清液进行气相色谱分析。

气相色谱条件:HP-FFAP毛细管柱(30 m × 0.53 mm × 1.00 μm);进样器温度 260 ℃;检测器温度 260 ℃;柱初始温度 120 ℃,以 8 ℃/min 升至 250 ℃,保持 20 min;进样量 0.2 μL。

依据峰面积归一化法计算各脂肪酸含量。

1.2.5 红外光谱分析

以 KBr 作为载体,采用涂布法,扫描波数范围 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。



注:基础条件为柠檬酸质量分数 45%、柠檬酸添加量 0.20% (以油莎豆油质量计)、水添加量 3% (以油莎豆油质量计),温度 60 ℃、酸处理时间 20 min;在研究一个变量时,其他条件不变;在考察酸处理时间时,温度取 40 ℃

图1 柠檬酸辅助水化脱胶各因素对油莎豆油磷脂含量及脱胶率的影响

由图1可知,随着柠檬酸质量分数的增大,脱胶率增大,在柠檬酸质量分数为 45% 时,脱胶率最大,之后,随着柠檬酸质量分数的继续增加,脱胶率下降。当柠檬酸浓度较大时,柠檬酸羧基和油的氨基发生反应生成多肽类物质,从而使脱胶率下降^[15]。因此,适宜的柠檬酸质量分数为 45%。

由图1可知,随着柠檬酸添加量的增加,脱胶率上升较明显,这是由于磷脂包括水化磷脂与非水化磷脂,柠檬酸将非水化磷脂转化为水化磷脂,加速磷脂的水化,从而提高脱胶率^[16-17]。当柠檬酸添加量为 0.20% 时,脱胶率达到最大,之后,随着柠檬酸添加量的继续增加,脱胶率下降。因此,适宜的柠檬酸添加量为 0.20%。

由图1可知,随着水添加量的增加,脱胶率增加,当水添加量为 3% 时,脱胶率达到最大,之后,随着水添加量的继续增加,脱胶率下降。原因是水添加量较少时,磷脂水化不完全,胶粒凝聚不充分,油中磷脂含量较高,脱胶率较低;而水添加量过大,磷脂成为乳化剂,使油乳化,从而导致脱胶率下降^[18]。因此,适宜的水添加量为 3%。

由图1可知,随着温度的升高,脱胶率增大,在

2 结果与讨论

2.1 油莎豆油脱胶的单因素试验

原油中的磷脂不仅影响油脂的口感和品质,还不利于油脂的长期贮藏^[14]。以柠檬酸质量分数、柠檬酸添加量、水添加量、温度、酸处理时间为试验因素,考察各因素对油莎豆油磷脂含量及脱胶率的影响,结果见图1。

温度为 40 ℃ 时,脱胶率最大,之后,随着温度的继续升高,脱胶率降低。原油中胶粒凝聚的过程是可逆的,在温度较低时,升温可使油的黏度降低,磷脂水合能力增加,脱胶率增加^[19];而温度过高,会使已凝聚的胶粒在临界温度重新散开,从而使脱胶率降低。因此,适宜的温度为 40 ℃。

由图1可知,随着酸处理时间的延长,脱胶率先增大后减小的趋势。随酸处理时间的延长,磷脂充分凝聚,形成胶体,使脱胶率增大^[20]。在酸处理时间为 25 min 时,脱胶率最大,此时磷脂与柠檬酸的结合达到较好的临界状态。当酸处理时间超过 25 min 时,临界状态被打破,磷脂含量升高,脱胶率下降。因此,适宜的酸处理时间为 25 min。

2.2 油莎豆油脱胶的正交试验

在单因素试验的基础上,固定柠檬酸质量分数 45%,以柠檬酸添加量(A)、水添加量(B)、温度(C)、酸处理时间(D)为变量,以脱胶率为指标,采用 $L_9(3^4)$ 正交表优化油莎豆油柠檬酸辅助水化脱胶工艺条件。正交试验因素水平见表1,正交试验设计及结果见表2,方差分析见表3。

表1 正交试验因素水平

水平	A 柠檬酸添加量/%	B 水添加量/%	C 温度/℃	D 酸处理时间/min
1	0.15	2	30	20
2	0.20	3	40	25
3	0.25	4	50	30

表2 正交试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	脱胶率/%
1	1	1	1	1	62.40
2	1	2	2	2	69.61
3	1	3	3	3	64.71
4	2	1	2	3	71.14
5	2	2	3	1	66.67
6	2	3	1	2	65.34
7	3	1	3	2	67.10
8	3	2	1	3	66.62
9	3	3	2	1	70.14
k_1	65.58	66.88	64.79	66.40	
k_2	67.72	67.63	70.29	67.35	
k_3	67.95	66.73	66.16	67.49	
R	2.37	0.90	5.50	1.09	

表3 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	F 比	F 临界值
A	10.28	2	7.36	19.00
B	1.40	2	1.00	19.00
C	49.31	2	35.30*	19.00
D	2.09	2	1.49	19.00
误差	1.40	2		

由表2可知,以油莎豆油脱胶率为评价指标,4个因素影响大小的主次顺序为C>A>D>B,即温度>柠檬酸添加量>酸处理时间>水添加量。理论适宜因素水平组合为A₃B₂C₂D₃,即柠檬酸添加量0.25%、水添加量3%、温度40℃、酸处理时间30 min。由表3可知,温度对油莎豆油脱胶率影响显著。

在理论适宜因素水平组合条件下进行验证试验,脱胶率为71.49%。因此,冷榨油莎豆油柠檬酸辅助水化脱胶最佳工艺条件为柠檬酸质量分数45%、柠檬酸添加量0.25%、水添加量3%、温度40℃、酸处理时间30 min。

2.3 脱胶前后油莎豆油各项指标的变化

柠檬酸辅助水化脱胶前后油莎豆油各项指标变化如表4所示。

表4 脱胶前后油莎豆油各项指标变化

指标	原油	脱胶油
酸值(KOH)/(mg/g)	2.19±0.29	1.75±0.03
碘值(I)/(g/100 g)	79.80±0.33	80.58±0.10
过氧化值/(g/100 g)	0.20±0.01	0.23±0.01
磷脂含量/(mg/g)	0.38±0.01	0.11±0.01
色泽		
亮度(L*)	66.99±0.04	72.20±0.10
红色度(a*)	13.22±0.01	11.38±0.01
黄色度(b*)	72.94±0.08	82.34±0.14
色差值(ΔE*)		10.91±0.16
脂肪酸		
棕榈酸/%	15.07±0.13	14.88±0.15
硬脂酸/%	0.34±0.06	0.40±0.01
油酸/%	71.00±0.17	71.30±0.22
亚油酸/%	13.00±0.01	12.88±0.16
亚麻酸/%	0.23±0.01	0.23±0.01
其他/%	0.31±0.04	0.33±0.01

由表4可知,油莎豆原油经脱胶处理后,酸值(KOH)由2.19 mg/g下降到1.75 mg/g,过氧化值由0.20 g/100 g上升到0.23 g/100 g,但均符合GB 2716—2018《食品安全国家标准 植物油》的限量要求。脱胶处理后,油莎豆油碘值变化不大,说明脱胶工艺没有对油莎豆油的脂肪酸饱和度产生影响。脱胶后油莎豆油磷脂含量由0.38 mg/g(原油)下降至0.11 mg/g。油莎豆原油的色泽暗沉,亮度不高,偏红、偏黄,而脱胶后的油莎豆油亮度增加,红色度偏浅,黄色度偏深。脱胶前后色差值(ΔE*)为10.91,当ΔE*大于3时肉眼可以看出颜色发生明显的变化^[21],说明脱胶后油莎豆油色泽有明显改善。脱胶工艺没有对油莎豆油的脂肪酸组成产生明显影响。油莎豆油的主要脂肪酸包括棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸,其中含量最多的是油酸,其次为棕榈酸、亚油酸,这与Yoon^[22]的报道一致。

2.4 脱胶前后油莎豆油红外光谱变化

柠檬酸辅助水化脱胶前后油莎豆油红外光谱变化如图2所示。

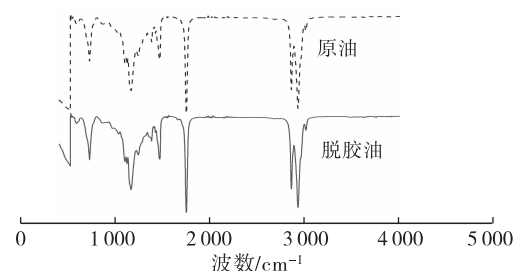


图2 脱胶前后油莎豆油红外光谱变化

红外光谱可以对油脂进行定性分析,其峰和肩峰在一定程度上代表了分子结构和官能团信息^[23]。

由图2可知,油莎豆油分别在3 007、2 923、2 854、1 745、1 458、1 378、1 161、722 cm^{-1} 等处有吸收峰。其中3 007 cm^{-1} 附近为甘油三酯中不饱和烃基中 $\text{C}=\text{H}$ 的伸缩振动,2 923、2 854 cm^{-1} 附近为甘油三酯中的甲基和亚甲基 $\text{C}-\text{H}$ 的反伸缩和伸缩振动,1 745 cm^{-1} 附近为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,1 458 cm^{-1} 和1 378 cm^{-1} 附近为甲基和亚甲基的弯曲振动,1 161 cm^{-1} 附近为酯基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动,722 cm^{-1} 附近为羰基的伸缩振动。通过对比分析发现,脱胶前后油莎豆油的红外光谱具有一致性,说明柠檬酸辅助水化脱胶并未对油莎豆油主要官能团结构造成影响。

3 结论

通过单因素试验和正交试验优化,确定了油莎豆油柠檬酸辅助水化脱胶的最佳工艺条件:柠檬酸质量分数45%,柠檬酸添加量0.25% (以油莎豆油质量计),水添加量为3% (以油莎豆油质量计),温度40 $^{\circ}\text{C}$,酸处理时间30 min。在最佳条件下,油莎豆油的脱胶率达到71.49%,脱胶油磷脂含量为0.11 mg/g。该脱胶工艺改善了油莎豆油的品质,且未对主要官能团结构、脂肪酸饱和度和脂肪酸组成产生影响。本研究成果可为冷榨油莎豆油精炼工艺提供一定的技术支撑。

参考文献:

- [1] 朱文学,杨帆,刘玉兰. 油莎豆热风干燥特性及数学模型的研究[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(3): 91-97.
- [2] 王瑞元,王晓松,相海. 一种多用途的新兴油料作物:油莎豆[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 1-4.
- [3] 刘玉兰,王小宁,舒垚,等. 不同产地油莎豆性状及组成分析研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(8): 125-129.
- [4] 杨帆,朱文学. 油莎豆研究现状及展望[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(7): 4-6.
- [5] BARMINAS J T, MAINA H M, TAHIR S, et al. A preliminary investigation into the biofuel characteristics of tigernut (*Cyperus esculentus*) oil[J]. Bioresour Technol, 2001, 79(1): 87-89.
- [6] 李星,徐远明. 脱胶和脱色工序对米糠油精炼的影响[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(1): 79-82.
- [7] 马云肖,周龙长. 粗油中非水化磷脂的产生及脱除方法[J]. 粮油加工, 2009(7): 41-43.
- [8] 张妮,董志文,王娟,等. 优化高酸值米糠油脱胶工艺[J]. 粮食与油脂, 2018, 31(6): 76-79.
- [9] 刘玉兰,田瑜,王璐阳,等. 不同制油工艺对油莎豆油品质影响的研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(7): 1-5.
- [10] 耿梦楠. 水酶法提取油莎豆油的研究[J]. 煤炭与化工, 2015, 38(9): 53-59.
- [11] 段蕾,韩墨,卫滋花,等. 微波辅助提取油莎豆油及其脂肪酸分析[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(5): 59-62.
- [12] 段蕾,于化鹏,韩墨,等. 响应面法优化超临界 CO_2 萃取油莎豆油及理化性质分析[J]. 食品工业, 2020, 41(9): 118-121.
- [13] 田瑜. 油莎豆油生产工艺及产品质量研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2016.
- [14] 杨海月,徐增莱,晏艳,等. 木瓜籽毛油精炼条件筛选及其理化指标分析[J]. 植物资源与环境学报, 2015, 24(2): 32-39.
- [15] 沈淇元,易雪平,倪穗. 牡丹籽油精炼工艺技术研究[J]. 中国野生植物资源, 2020, 39(3): 25-32.
- [16] 于殿宇. 毛油连续限制性酶解脱胶技术研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
- [17] CHEW S C, TAN C P, NYAM K L, et al. Optimization of degumming parameters in chemical refining process to reduce phosphorus contents in kenaf seed oil[J]. Sep Purif Technol, 2017, 188: 379-385.
- [18] 杨佳佳,鹿保鑫. 青豆油脱胶工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(3): 74-79.
- [19] COSTA E, ALMEIDA M F, ALVIM - FERRAZ M, et al. Effect of *Crambe abyssinica* oil degumming in phosphorus concentration of refined oil and derived biodiesel[J]. Renew Energ, 2018, 124: 27-33.
- [20] PAISAN S, CHETPATTANANONDH P, CHONGKHONG S. Assessment of water degumming and acid degumming of mixed algal oil[J]. J Environ Chem Eng, 2017, 5(5): 5115-5123.
- [21] CAO X M, BU X F, HUANG W S, et al. Changes of quality of high hydrostatic pressure processed cloudy and clear strawberry juices during storage[J]. Innov Food Sci Emerg, 2012, 16: 181-190.
- [22] YOON S H. Optimization of the refining process and oxidative stability of chufa (*Cyperus esculentus* L.) oil for edible purposes[J]. Food Sci Biotechnol, 2016, 25(1): 85-90.
- [23] 栗磊. 基于FTIR法的食用油理化指标的快速检测研究[D]. 杭州:浙江工业大学, 2015.