

油脂制备

吐温辅助水剂法同步制备芝麻油和芝麻蛋白的研究

娄丽丽, 章绍兵

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:吐温是一种水溶性表面活性剂,对蛋白乳状液的稳定性有显著影响。将吐温用于水剂法提取芝麻油和芝麻蛋白的研究,期望提高产品提取率。研究发现吐温类表面活性剂对芝麻油提取率都有显著影响,但对芝麻蛋白提取率影响不显著。利用正交实验优化吐温 20 辅助水剂法提取条件,得到最佳工艺条件为:pH 11,料液比 1:6,浸提时间 30 min,浸提温度 50 ℃,吐温 20 添加量 1%。在最佳工艺条件下芝麻油提取率为 $(60.97 \pm 2.43)\%$,显著高于单纯水剂法的提取率 $(45.90 \pm 2.12)\%$,芝麻蛋白提取率为 $(63.53 \pm 1.79)\%$ 。

关键词:水剂法;同步提取;吐温;芝麻油;芝麻蛋白

中图分类号:TS224;TQ936.2

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)12-0005-05

Tween-assisted simultaneous aqueous extraction of sesame oil and sesame protein

LOU Lili, ZHANG Shaobing

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Tween was a kind of water-soluble surfactant, and it has a significant influence on the stability of protein emulsion. Therefore, Tween was used in simultaneous aqueous extraction of sesame oil and sesame protein in order to improve extraction rates of the products. The results showed that Tween had significant influence on the extraction rate of sesame oil, but it had no significant influence on extraction rate of sesame protein. The orthogonal experiment was designed to optimize the Tween 20-assisted aqueous extraction conditions and the optimal conditions were obtained as follows: pH 11, solid-liquid ratio 1:6, extraction time 30 min, extraction temperature 50 ℃ and dosage of Tween 20 1%. Under these conditions, the extraction rate of sesame oil was $(60.97 \pm 2.43)\%$, which was much higher than that by aqueous extraction $(45.90 \pm 2.12)\%$, and the extraction rate of sesame protein was $(63.53 \pm 1.79)\%$.

Key words: aqueous extraction; simultaneous extraction; Tween; sesame oil; sesame protein

芝麻含有丰富的蛋白质和油脂,是一种优质的油料作物。芝麻除含有大量脂肪、蛋白质等基本营养物质外,还含有芝麻酚、芝麻素、芝麻林素等木脂素类抗氧化活性物质和维生素 E,被誉为“全能营养库”,具有极高的药用和保健功能^[1-2]。芝麻蛋白中的氨基酸种类几乎包含了所有人体必需氨基酸,其氨基酸组成与 FAO/WHO 推荐的人类蛋白质标

准具有很好的一致性,是一种互补性很好的蛋白。此外,芝麻蛋白中的含硫氨基酸比其他植物蛋白丰富,营养价值极高^[3-4]。芝麻油的提取方法目前主要有高温压榨法^[5]和溶剂浸出法^[6]。压榨法得到的芝麻油虽然能保留其特殊风味,但出油率较低;浸出法出油率较高但毛油成分复杂,需要严格的精炼处理。此外,压榨法和浸出法得到的芝麻粕中蛋白质变性严重,常常被用于动物饲料,导致蛋白资源的严重浪费。水剂法提油工艺研究从 20 世纪开始于花生^[7],之后又应用到其他油料中^[8]。水剂法的最大特点是提油过程中同时还可以提取蛋白质。但这种方法在提油过程中会形成大量的乳状液(O/W),严重影响出油率,这也是制约该工艺推广应用的主要“瓶颈”。尽管蛋白酶深度水解可以有效破乳,但同

收稿日期:2018-03-17;修回日期:2018-08-19

基金项目:国家自然科学基金(31671887)

作者简介:娄丽丽(1990),女,硕士研究生,研究方向为食品资源开发与利用(E-mail)1183824396@qq.com。

通信作者:章绍兵,教授,博士(E-mail)shaobingzhang@126.com。

时得到的水解蛋白功能性质有所弱化,限制了油料蛋白的应用范围^[9-10]。因此,寻求替代蛋白酶水解的有效破乳方法对于推广水剂法提油工艺有重要意义。

吐温是一种表面活性剂,与蛋白质在界面上同时存在时,能够竞争参与乳化,形成不稳定的乳状液^[11]。Zhang 等^[12]将吐温 20 用于水剂法提取花生油中,研究发现在高 pH 体系中,加入吐温 20 后提油过程中形成的乳状液很不稳定,离心后一步提取游离油得率高达 76.1%,基本与使用蛋白酶的工艺所得油脂得率持平。本文以芝麻为研究对象,通过水剂法同步提取芝麻油和芝麻蛋白,分析影响芝麻油和芝麻蛋白提取率的关键因素,并研究吐温添加对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响,优化提取工艺参数。

1 材料与方法

1.1 实验材料

白芝麻(蛋白质含量 23.97%,粗脂肪含量 59.78%,水分含量 2.6%):市售。吐温 20、吐温 60 和吐温 80:化学纯。

水浴恒温振荡器;万能粉碎机;DT5-4B 型低速台式离心机。

1.2 实验方法

1.2.1 水剂法同步制备芝麻油和芝麻蛋白工艺

取一定量芝麻于粉碎机中分 4 次粉碎,时间为 3.5 min,取 20 g 粉碎的芝麻于 250 mL 的离心杯中,将蒸馏水按照一定的料液比加入离心杯中,并搅拌均匀,再用 3 mol/L 的氢氧化钠调节体系 pH,将装有样品的离心杯放入一定温度的水浴振荡器中,以 150 r/min 的转速进行振荡,振荡结束后将物料转移至离心机中进行离心(4 000 r/min,15 min),用小勺将离心过后上层油液移至 50 mL 的离心管中,再次离心(4 000 r/min,10 min),用吸管吸出上层清油,称重,并测水相中蛋白质含量,计算芝麻油和芝麻蛋白的提取率。

芝麻油提取率 = 清油质量/芝麻中总油质量 × 100%;芝麻蛋白提取率 = 水相蛋白质量/芝麻中总蛋白质量 × 100%。

1.2.2 吐温辅助水剂法同步制备芝麻油和芝麻蛋白

提前配制一定浓度的吐温表面活性剂水溶液备用。将芝麻粉碎后取 20 g 样品,加入配制好的吐温溶液混匀,调 pH 振荡离心。其他操作同 1.2.1。

1.2.3 相关指标测定

芝麻原料和水相中蛋白质含量的测定:凯氏定

氮法,参照 GB 5009.5—2010;油脂含量的测定:索氏抽提法,参照 GB/T 5009.6—2003。

1.2.4 数据统计与分析

实验结果以两次以上实验的平均值表示,并使用 SPSS 13.0 软件进行单因素方差分析, $P < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与讨论

2.1 水剂法提取芝麻油和芝麻蛋白单因素实验

2.1.1 pH 对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

在料液比 1:5、浸提温度 50℃、浸提时间 30 min 条件下,研究不同 pH 对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响,结果见图 1。

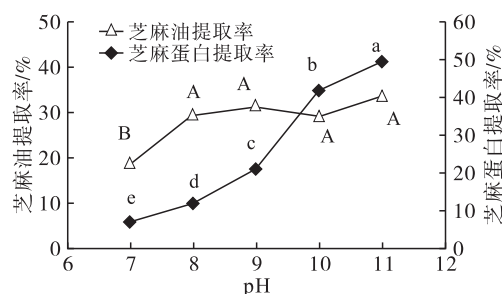


图1 pH对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

由图 1 可知,随着 pH 的增加,芝麻蛋白的提取率有显著提高。因为 pH 越大,蛋白质的溶解度也越大。pH 由 7 到 8 时,芝麻油的提取率有明显提高,但 pH 超过 8 之后,芝麻油的提取率几乎不再增加。可能是因为在中性条件(pH 7)下蛋白质的溶解度较低,油和蛋白结合较紧密难以被释放出来,而 pH 增加到 8 时,蛋白质溶解度增加有利于油的释放。随着 pH 的继续增加,蛋白质的溶解度也增加,但其乳化性也在提高,油和蛋白乳化容易形成乳状液,从而限制芝麻油的提取。

2.1.2 料液比对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

在 pH 11、浸提温度 50℃、浸提时间 30 min 条件下,研究不同料液比对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响,结果见图 2。

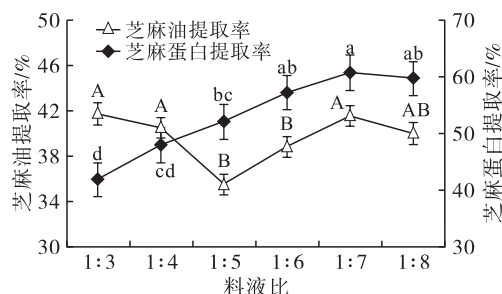


图2 料液比对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

由图 2 可知,随着料液比的增加,芝麻蛋白提取率逐渐增加后趋于稳定,当料液比为 1:7 时,芝麻蛋

白提取率达到最大值。可能是因为料液比较低时,水加入量少,原料与水的接触不完全,浆渣的黏度过高,不利于芝麻蛋白的析出^[13]。而芝麻油提取率随料液比变化比较复杂,在料液比为1:5时芝麻油提取率最低,料液比为1:3时芝麻蛋白溶解较少,油脂乳化现象较轻,芝麻油提取率较高;而料液比逐渐增大,芝麻蛋白溶解增加,与芝麻油产生乳化现象使芝麻油的提取率降低;当料液比超过1:5后,芝麻蛋白溶解量增加的同时也有利于芝麻油的提取。

2.1.3 浸提时间对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

在pH 11、料液比1:7、浸提温度50℃的条件下,研究不同浸提时间对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响,结果见图3。

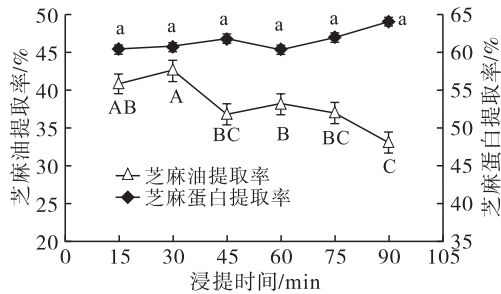


图3 浸提时间对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

由图3可知,随着浸提时间的延长,芝麻油提取率先升高后降低,浸提时间30 min时芝麻油提取率最高。可能是15 min时浸提时间较短,芝麻油没有被完全析出,当浸提时间30 min时芝麻油析出完全,提取率较高。而浸提时间超过30 min后,随着浸提时间的延长蛋白与油乳化程度增加,从而使芝麻油提取率降低。在本实验条件下,随着浸提时间的延长,芝麻蛋白提取率几乎没有变化,说明芝麻蛋白的溶出速率较快,可以在短时间内完成提取过程。

2.1.4 浸提温度对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

在pH 11、料液比1:7、浸提时间30 min的条件下,研究不同浸提温度对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响,结果见图4。

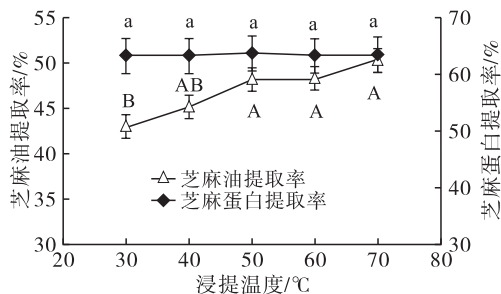


图4 浸提温度对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

由图4可知,随着浸提温度的升高,芝麻蛋白的

提取率并没有明显变化,说明浸提温度对芝麻蛋白的提取没有显著影响。当浸提温度由30℃升高到50℃时,芝麻油提取率逐渐增加,这可能是因为温度较低时,油脂黏度较大,油不易从细胞中分离;随着温度的升高,油脂黏度降低,易于油的分离。浸提温度在50℃之后,芝麻油提取率没有明显变化,可能在50℃时油脂黏度已经较低,温度再升高对油脂黏度的影响不是很大,因此芝麻油提取率也没有明显变化。

2.2 吐温辅助水剂法制备芝麻油和芝麻蛋白

由上述研究可知,单纯采用水剂法提取芝麻油和芝麻蛋白,芝麻油和芝麻蛋白提取率较低,为进一步提高芝麻油和芝麻蛋白提取率,尝试采用吐温辅助提取。

2.2.1 吐温种类对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

按1.2.2的实验方法,在pH 11、料液比1:7、浸提温度50℃、浸提时间30 min、吐温添加量1%的条件下,研究吐温种类对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响,结果见图5。

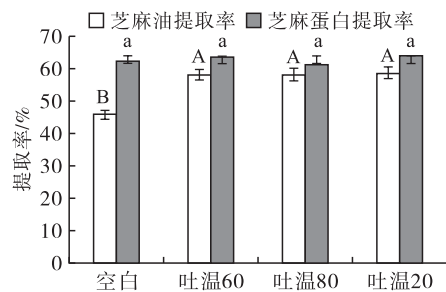


图5 吐温种类对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

由图5可知,吐温20、吐温60和吐温80对芝麻油的提取率都远高于单独水剂法的提取率,但对芝麻蛋白的提取没有作用。Wilde等^[14]研究认为当小分子表面活性剂和蛋白质共存时,起初表面活性剂可以吸附到蛋白质比较薄弱的区域,随着越来越多的表面活性剂吸附到这些蛋白质薄弱区域,界面会变得不牢固,由于排水速率和聚合速率的增加,泡沫和乳状液将变得更不稳定。随着表面活性剂的替代进行,表面活性剂富集区域的表面压力比蛋白质富集区域的表面压力要大,当蛋白质的表面压力达到破裂点时,蛋白质层将会坍塌,最后蛋白质的网络结构被破坏并从表面上被替换,乳状液稳定性变差。Zhang等^[12]也提出吐温20与花生蛋白共存时,会优先吸附到油水界面上,得到的乳状液不稳定、易破乳。因此,本文在后面实验中选用吐温20进行芝麻油的辅助提取。

2.2.2 吐温 20 添加量对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

按 1.2.2 的实验方法,在 pH 11、料液比 1:7、浸提温度 50℃、浸提时间 30 min 的条件下,研究吐温 20 不同添加量对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响,结果见图 6。

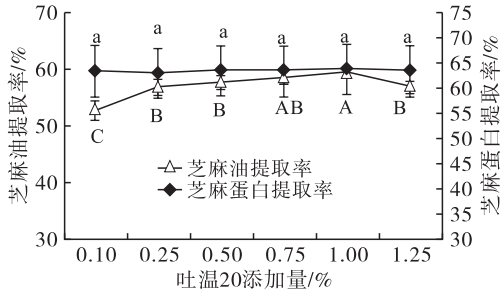


图 6 吐温 20 添加量对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响

由图 6 可知,随着吐温 20 添加量的增加芝麻蛋白提取率基本不变,而芝麻油提取率先增加后降低,吐温 20 添加量为 1% 时芝麻油提取率达到最大。这可能是因为吐温 20 添加量较低时,吐温对界面蛋白质的替换量较少,蛋白质和油形成的乳状液较稳定,芝麻油提取率较低。当吐温 20 添加量增加到 1% 时,吐温 20 能将界面上的大部分蛋白质替代掉,同时伴随着吸附层的松散和变薄,此时乳状液极不稳定,离心后就能破乳。而当吐温 20 添加量增加至 1.25% 时,较多的吐温 20 可能会与油发生乳化作用再次形成乳状液,从而影响芝麻油的提取。

2.3 正交实验

由单因素实验可知,浸提温度对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响较小,而 pH、料液比、浸提时间、吐温 20 添加量对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响较为显著,因此固定浸提温度 50℃,选取影响显著的因素进行四因素三水平的正交实验,正交实验因素水平见表 1,以芝麻油和芝麻蛋白的提取率为考察指标,正交实验设计及结果见表 2,芝麻油和芝麻蛋白提取率显著性分析分别见表 3、表 4。

由表 2~表 4 可知,pH、料液比、浸提时间、吐温 20 添加量对芝麻油提取率都有显著影响,pH 和料液比对芝麻蛋白提取率有显著影响,而浸提时间和吐温 20 添加量对芝麻蛋白提取率影响不显著。其中 pH 是影响芝麻油和芝麻蛋白提取率的最主要因素,各因素对芝麻油和芝麻蛋白提取率的影响分别为 A(pH) > D(吐温 20 添加量) > C(浸提时间) > B(料液比),A(pH) > B(料液比) > C(浸提时间) > D(吐温 20 添加量)。根据极差分析结果并综合考虑得到各因素的最佳水平组合为 A₃B₁C₂D₃,即优化的工艺参数为 pH 11、料液比 1:6、浸提时间 30 min、吐

温 20 添加量 1%。在最佳工艺条件下进行二次验证实验,芝麻油提取率为(60.97 ± 2.43)%,远高于单纯水剂法芝麻油提取率(45.90% ± 2.12)%,芝麻蛋白提取率为(63.53 ± 1.79)%,与单纯水剂法提取率无显著差别。

表 1 正交实验因素与水平

| 水平 | pH(A) | 料液比(B) | 浸提时间(C)/min | 吐温 20 添加量(D)/% |
|----|-------|--------|-------------|----------------|
| 1 | 9 | 1:6 | 15 | 0.50 |
| 2 | 10 | 1:7 | 30 | 0.75 |
| 3 | 11 | 1:8 | 45 | 1.00 |

表 2 正交实验设计及结果

| 实验号 | A | B | C | D | 芝麻油提取率/% | 芝麻蛋白提取率/% |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|----------|-----------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 52.68 | 44.50 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 56.54 | 50.85 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 3 | 55.56 | 52.54 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 3 | 52.93 | 53.81 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 49.88 | 59.42 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 49.34 | 59.32 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 2 | 60.69 | 61.78 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 59.09 | 63.77 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 57.90 | 63.63 |
| 芝麻油提取率 | | | | | | |
| <i>k</i> ₁ | 54.93 | 55.43 | 53.70 | 53.49 | | |
| <i>k</i> ₂ | 50.72 | 55.17 | 55.79 | 55.52 | | |
| <i>k</i> ₃ | 59.23 | 54.27 | 55.38 | 55.86 | | |
| <i>R</i> ₁ | 8.51 | 1.16 | 2.09 | 2.37 | | |
| 芝麻蛋白提取率 | | | | | | |
| <i>k</i> ₁ | 49.30 | 53.36 | 55.86 | 55.85 | | |
| <i>k</i> ₂ | 57.52 | 58.01 | 56.10 | 57.32 | | |
| <i>k</i> ₃ | 63.06 | 58.50 | 57.91 | 56.71 | | |
| <i>R</i> ₂ | 13.76 | 5.14 | 2.05 | 1.47 | | |

表 3 芝麻油提取率显著性分析

| 因素 | 离差平方和 | 自由度 | 方差 | <i>F</i> | <i>P</i> |
|----|---------|-----|---------|----------|----------|
| A | 218.104 | 2 | 109.052 | 374.185 | 0.000 |
| B | 4.196 | 2 | 2.098 | 7.199 | 0.014 |
| C | 10.795 | 2 | 5.397 | 18.520 | 0.001 |
| D | 17.424 | 2 | 8.712 | 29.894 | 0.000 |
| 误差 | 2.623 | 9 | 0.291 | | |

表 4 芝麻蛋白提取率显著性分析

| 因素 | 离差平方和 | 自由度 | 方差 | <i>F</i> | <i>P</i> |
|----|---------|-----|---------|----------|----------|
| A | 621.571 | 2 | 310.785 | 94.482 | 0.000 |
| B | 96.526 | 2 | 48.263 | 15.294 | 0.001 |
| C | 12.890 | 2 | 6.445 | 2.042 | 0.186 |
| D | 8.572 | 2 | 4.286 | 1.358 | 0.305 |
| 误差 | 28.402 | 9 | 3.156 | | |

(下转第 21 页)

的影响。结果表明,PA占比与PLA1深度脱胶油含磷量呈极显著正相关($p < 0.01$),PC占比与PLA1深度脱胶油含磷量呈显著负相关($p < 0.05$),PA与PC的比例与PLA1深度脱胶油含磷量呈极显著正相关($p < 0.01$)。大多数情况下,PLA1深度脱胶能够使得大豆毛油的含磷量降至10 mg/kg,甚至5 mg/kg以下,满足后续精炼工艺的要求。但对于部分PA含量较高或是PA在毛油磷脂中占比较高的毛油,经PLA1深度脱胶后,仍需进行进一步处理才能使含磷量降至10 mg/kg的精炼要求。

参考文献:

- [1] 蒋晓菲. 磷脂对食用油品质的影响及酶法脱胶技术的研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2015.
- [2] DAYTON C L G, STALLER K P, BERKSHIRE T L. Process for improving enzymatic degumming of vegetable oils and reducing fouling of downstream processing equipment: US 7713727[P]. 2010-05-11.
- [3] DAYTON C L G, GALHARDO F. Enzymatic degumming utilizing a mixture of PLA and PLC phospholipases: US 8956853[P]. 2015-02-17.
- [4] BOJSEN K, SVENDSEN A, FUGLSANG C C, et al. Lipolytic enzyme variants: US8679774 [P]. 2014-03-25.
- [5] JIANG X F, CHANG M, JIN Q Z, et al. Application of

phospholipase A1 and phospholipase C in the degumming process of different kinds of crude oils[J]. Process Biochem, 2015, 50(3): 432-437.

- [6] GOFFERJÉ G, MOTULEWICZ J, STÄBLER A, et al. Enzymatic degumming of crude jatropha oil: evaluation of impact factors on the removal of phospholipids[J]. J Am Oil Chem Soc, 2014, 91(12): 2135-2141.
- [7] DIJKSTRA A J. Enzymatic degumming[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2010, 112(11): 1178-1189.
- [8] GUPTA A K. Micellar structures and their implication in the chemistry and technology of fats and other lipids[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 1988, 90(7): 251-256.
- [9] 俞乐, 丛芳, 王兴国, 等. 不同来源大豆毛油磷脂组成的核磁检测及磷脂酸含量比较[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 130-133.
- [10] 胡学烟, 汪勇. 油脂中的非水化磷脂成因及去除方法的探讨[J]. 中国油脂, 2001, 26(1): 29-31.
- [11] HVOLBY A. Removal of nonhydratable phospholipids from soybean oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1971, 48(9): 503-509.
- [12] KANAMOTO R, WADA Y, MIYAJIMA G, et al. Phospholipid-phospholipid interaction in soybean oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1981, 58(12): 1050-1053.

(上接第8页)

3 结论

在水剂法提油过程中,pH是影响芝麻油和芝麻蛋白提取率的最主要因素;吐温类表面活性剂对芝麻油提取率都有显著影响,但对芝麻蛋白提取率影响不显著。吐温20辅助水剂法提取芝麻油和芝麻蛋白的最佳工艺条件为pH 11、料液比1:6、浸提时间30 min、浸提温度50℃、吐温20添加量1%,在此工艺条件下进行验证实验,芝麻油的提取率为(60.97 ± 2.43)%,芝麻蛋白的提取率为(63.53 ± 1.79)%。吐温20可以显著提高芝麻油提取率。

参考文献:

- [1] 刘玉兰, 汪学德, 马传国, 等. 油脂制取与加工工艺学[M]. 2版. 北京:科学出版社, 2009.
- [2] 沈旭丽. 芝麻的营养成分及保健价值[J]. 中国食物与营养, 2006(7): 51-52.
- [3] 李挣明, 王兰君. 植物蛋白生产工艺与配方[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1998.
- [4] 谷克仁, 梁少华. 植物油料综合利用[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001.
- [5] 胡小静, 郑大川, 黄凤勤. 高温压榨对花生蛋白功能性质的影响[J]. 文山学院学报, 2010, 23(3): 132-134.
- [6] 庄殿忠. 浸出法制油[J]. 新疆农垦科技, 1984(2): 62.

- [7] 章绍兵, 吕燕红, 胡玥, 等. 水剂法提取花生油中的破乳研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2010, 31(5): 1-5.
- [8] 迟晓星, 赵东星. 水酶法提取葵花籽油的研究[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(2): 71-73.
- [9] 郭兴凤, 陈定刚, 孙金全, 等. 水酶法提油技术概述[J]. 粮油加工, 2007(5): 70-72.
- [10] HAGENMAIER R D. Aqueous processing of full fat sunflowerseeds: yields of oil and protein[J]. J Am Oil Chem Soc, 1974, 51(10): 470-471.
- [11] 曹洪玉, 张莹莹, 唐乾, 等. 不同类型表面活性剂与蛋白质作用研究进展[J]. 大连大学学报, 2013, 35(6): 63-64.
- [12] ZHANG S B, WANG T. Destabilization of emulsion formed during aqueous extraction of peanut oil: synergistic effect of Tween 20 and pH[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93(11): 1551-1561.
- [13] 肖信锦, 陈艾霞, 李阳洋, 等. 水剂法同步提取米糠蛋白与油脂的工艺研究[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(4): 58-61.
- [14] WILDE P, MACKIE A, HUSBAND F, et al. Proteins and emulsifiers at liquid interface[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2004, 108(10): 63-71.