

## 蒜头果油水化脱胶和碱炼脱酸工艺优化

胡祥<sup>1</sup>, 刘云<sup>2</sup>, 杨晶晶<sup>2</sup>, 王春倩<sup>2</sup>, 阚欢<sup>2</sup>

(1. 西南林业大学 园林园艺学院, 昆明 650224; 2. 西南林业大学 生命科学学院, 昆明 650224)

**摘要:**以蒜头果毛油为原料, 采用单因素试验研究了水化脱胶过程中磷酸添加量、水添加量、脱胶温度和脱胶时间对脱胶率的影响, 采用正交试验优化了工艺条件; 采用单因素试验研究了碱炼脱酸过程中超碱量、碱液质量分数和脱酸温度对脱酸率的影响, 并用响应的试验优化了工艺条件。结果表明: 最优的脱胶工艺条件为磷酸添加量 0.4%、水添加量 4%、脱胶温度 30℃、脱胶时间 50 min, 此条件下脱胶油磷脂含量降至 0.023 mg/g, 脱胶率可达 98.67%; 最优的碱炼脱酸工艺条件为超碱量 0.2%、碱液质量分数 10%、脱酸温度 40℃、脱酸时间 30 min, 此条件下脱酸油的酸价(KOH)降至 0.34 mg/g, 脱酸率达 96.79%。

**关键词:**蒜头果油; 精炼; 水化脱胶; 碱炼脱酸; 工艺优化

中图分类号: TS225.1; TS224 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)08-0009-05

### Optimization of hydration degumming and alkali deacidification of *Malania oleifera* oil

HU Xiang<sup>1</sup>, LIU Yun<sup>2</sup>, YANG Jingjing<sup>2</sup>, WANG Chunqian<sup>2</sup>, KAN Huan<sup>2</sup>

(1. College of Horticulture and Landscape, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China;

2. College of Life Science, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

**Abstract:** With crude *Malania oleifera* oil as material, the effects of amount of phosphoric acid, amount of water, degumming temperature and degumming time on degumming rate in hydration degumming process were studied by single factor experiment, and the process was optimized by orthogonal experiment. The effects of amount of excess alkali, alkali mass fraction and deacidification temperature on deacidification rate in alkali deacidification process were studied by single factor experiment, and the process was optimized by response surface methodology. The results showed that the degumming rate could reach 98.67% with the phospholipid content 0.023 mg/g of degummed oil under the conditions of amount of phosphoric acid 0.4%, amount of water 4%, degumming temperature 30℃ and degumming time 50 min. The deacidification rate could reach 96.79% with the acid value 0.34 mgKOH/g of deacidified oil under the conditions of amount of excess alkali 0.2%, alkali mass fraction 10%, deacidification temperature 40℃ and deacidification time 30 min.

**Key words:** *Malania oleifera* oil; refining; hydration degumming; alkali deacidification; process optimization

蒜头果(*Malania oleifera*)为铁青树科蒜头果属, 又称马兰后、蒜头木、野桐, 是我国特有的单种属

植物之一, 主要分布于广西、云南等地<sup>[1]</sup>。蒜头果是典型的木本油料作物<sup>[2]</sup>, 蒜头果种仁含油率高达 64.5%, 油中神经酸含量可达 60% 以上<sup>[3]</sup>。神经酸是大脑神经细胞和神经纤维的核心成分, 是脑髓质的标志性成分, 具有促进大脑发育<sup>[4]</sup>、改善记忆<sup>[5]</sup>、延缓衰老<sup>[6]</sup>、治疗脑部疾病<sup>[7-8]</sup>、提高免疫功能<sup>[9]</sup>等多种生理功能, 是合成十五内酯、麝香酮等

收稿日期: 2019-11-19; 修回日期: 2020-04-26

基金项目: 云南省卓越工程师教育培养计划(514006110)

作者简介: 胡祥(1994), 男, 硕士研究生, 研究方向为农林食品研究与开发(E-mail)14736801647@163.com。

通信作者: 阚欢, 教授(E-mail)13700650213@163.com。

名贵香料的原料<sup>[10]</sup>,可用于合成珍贵的中药麝香,成为紧缺的动物麝香资源的替代品。截至2019年全国蒜头果总数在22 630株左右<sup>[11]</sup>,单株产量在3~160 kg<sup>[3]</sup>。

目前,对于蒜头果的研究主要集中在蒜头果种质资源<sup>[11]</sup>、油脂的提取<sup>[12]</sup>及脂肪酸组成分析<sup>[13-14]</sup>和神经酸含量测定<sup>[15-16]</sup>、有效成分提取及生物活性研究<sup>[17-18]</sup>等,对于蒜头果油的精炼鲜见报道。基于此,本文初步对蒜头果油脱胶及脱酸工序进行研究,优化工艺条件,为蒜头果油的精炼提供数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

蒜头果毛油(磷脂含量1.731 mg/g,水分含量0.092%,酸价(KOH)10.6 mg/g,相对密度0.91,折光指数1.475 9,过氧化值5.85 mmol/kg),由昆明萃醒生物科技有限公司提供。

乙醚、丙酮、石油醚、异丙醇、三氯甲烷、异辛烷、氢氧化钾、酚酞、冰乙酸、磷酸、碘化钾、硫代硫酸钠、氢氧化钠等均为分析纯。

#### 1.1.2 仪器与设备

3K15离心机, Sigma-Aldrich; FJS-4磁力搅拌水浴锅,金坛区金城富威实验仪器厂; WAY-2S数字阿贝折射仪,上海易测仪器有限公司; SHZ-D III循环水式真空泵,上海苍茂实业有限公司; XS105分析天平,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司; DGH-9140A数显电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 蒜头果油理化性质测定

酸价根据 GB 5009.229—2016 测定,磷脂含量根据 GB/T 5537—2008 测定。

#### 1.2.2 蒜头果油的水化脱胶

准确称取25 g蒜头果毛油于100 mL烧杯中,加入一定量的85%磷酸溶液和蒸馏水于油样中,然后把烧杯放入恒温磁力搅拌水浴锅中进行磁力搅拌一段时间后,5 000 r/min离心10 min,水洗干燥得到脱胶蒜头果油。蒜头果油脱胶率按下式计算。

$$\text{脱胶率} = \frac{M - m}{M} \times 100\%$$

式中: $M$ 为蒜头果毛油中磷脂含量,mg/g; $m$ 为脱胶油中磷脂含量,mg/g。

#### 1.2.3 蒜头果油的碱炼脱酸

准确称取50 g脱胶蒜头果油于150 mL烧杯中,加入一定量一定质量分数的碱液,放置于一定温

度的水浴锅中磁力搅拌30 min,冷却后于5 000 r/min离心15 min,经水洗得到脱酸蒜头果油。蒜头果油脱酸率按下式计算。

$$\text{脱酸率} = \frac{X - x}{X} \times 100\%$$

式中: $X$ 为脱酸前酸价(KOH),mg/g; $x$ 为脱酸后酸价(KOH),mg/g。

## 2 结果与分析

### 2.1 蒜头果油水化脱胶工艺优化

#### 2.1.1 水化脱胶单因素试验

##### 2.1.1.1 磷酸添加量对脱胶率的影响

在水添加量4%(以油质量计),脱胶温度30℃,脱胶时间30 min,磷酸添加量分别为0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%(以油质量计)的条件下,分析磷酸添加量对蒜头果油脱胶率的影响。结果见图1。

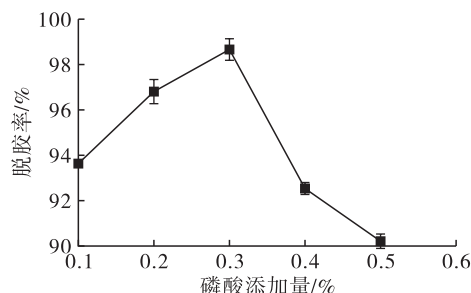


图1 磷酸添加量对蒜头果油脱胶率的影响

由图1可知,磷酸添加量低于0.3%时脱胶率随着磷酸添加量的增加而增加,超过0.3%时随着磷酸添加量的增加脱胶率降低。磷酸添加量低于0.3%时磷酸的加入使蒜头果油中的非水化磷脂向水化磷脂转化,因此脱胶率增加,磷酸添加量高于0.3%时体系酸度过大,导致已形成的胶质分解,油中磷脂含量升高,脱胶率下降。故最佳磷酸添加量为0.3%。

##### 2.1.1.2 水添加量对脱胶率的影响

在磷酸添加量0.3%,脱胶时间30 min,脱胶温度30℃,水添加量分别为2%、4%、6%、8%、10%的条件下,分析水添加量对蒜头果油脱胶率的影响。结果见图2。

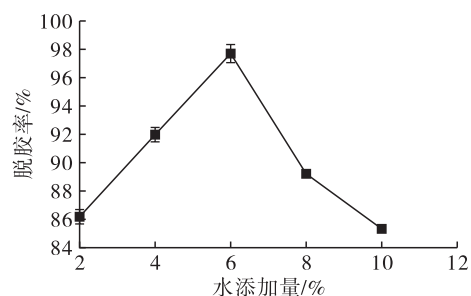


图2 水添加量对蒜头果油脱胶率的影响

由图2可知,脱胶率随水添加量的增加呈先上升后降低趋势,水添加量为6%时脱胶率最大。随着水添加量的增加,油中磷脂吸水膨胀,有较好的凝聚力,有利于离心分离;但水添加量过大,磷脂容易发生乳化,不利于分离,导致蒜头果油脱胶率下降。故最佳水添加量为6%。

### 2.1.1.3 脱胶温度对脱胶率的影响

在水添加量6%,磷酸添加量0.3%,脱胶时间30 min,脱胶温度分别为20、30、40、50、60℃的条件下,分析脱胶温度对蒜头果油脱胶率的影响。结果见图3。

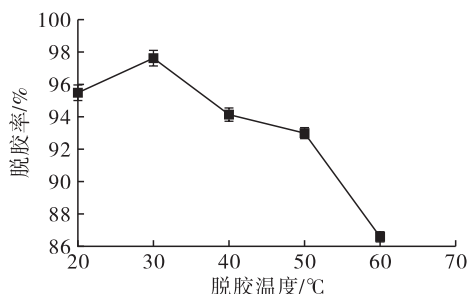


图3 脱胶温度对蒜头果油脱胶率的影响

由图3可知,20~30℃时脱胶率随脱胶温度的升高而增加,30~60℃时随着脱胶温度升高,脱胶率下降。20~30℃时,脱胶温度的升高可促进胶体的凝聚,脱胶率升高;当脱胶温度超过30℃时,凝聚的胶体重新分散,使得脱胶率下降。故最佳脱胶温度为30℃。

### 2.1.1.4 脱胶时间对脱胶率的影响

在脱胶温度30℃,水添加量6%,磷酸添加量0.3%,脱胶时间分别为10、20、30、40、50 min的条件下,分析脱胶时间对蒜头果油脱胶率的影响。结果见图4。

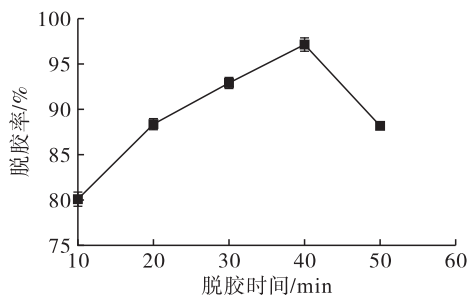


图4 脱胶时间对蒜头果油脱胶率的影响

由图4可知,在40 min前随着脱胶时间延长脱胶率提高,40 min后随着脱胶时间的延长脱胶率呈现下降趋势。脱胶时间延长,有利于磷脂的凝聚,脱胶率提高;但脱胶时间过长,油脂容易发生乳化,磷脂不易被分离,造成脱胶率下降。故最佳脱胶时间为40 min。

## 2.1.2 水化脱胶正交优化试验

根据单因素试验结果,以磷酸添加量(A)、水添加量(B)、脱胶温度(C)、脱胶时间(D)为考察因素,以脱胶率为考察指标,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验优化水化脱胶工艺条件。正交试验因素水平见表1,正交试验设计及结果见表2。

表1 正交试验因素水平

水平	A 磷酸添加量/%	B 水添加量/%	C 脱胶温度/°C	D 脱胶时间/min
1	0.2	4	20	30
2	0.3	6	30	40
3	0.4	8	40	50

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	96.63
2	1	2	2	2	97.48
3	1	3	3	3	96.91
4	2	1	2	3	98.28
5	2	2	3	1	92.74
6	2	3	1	2	95.38
7	3	1	3	2	97.67
8	3	2	1	3	97.61
9	3	3	2	1	97.83
$k_1$	97.007	97.527	96.540	95.733	
$k_2$	95.467	95.943	97.863	96.843	
$k_3$	97.703	96.707	95.773	97.600	
R	2.236	1.584	2.090	1.867	

由表2可以看出,影响蒜头果油水化脱胶的主要因素为磷酸添加量>脱胶温度>脱胶时间>水添加量,最佳因素水平组合为 $A_3B_1C_2D_3$ ,即磷酸添加量0.4%、水添加量4%、脱胶温度30℃、脱胶时间50 min。在最佳工艺条件下进行验证试验,脱胶率为98.67%,此时蒜头果油的磷脂含量为0.023 mg/g。

## 2.2 蒜头果油碱炼脱酸工艺优化

### 2.2.1 碱炼脱酸单因素试验

#### 2.2.1.1 超碱量对脱酸率的影响

在碱液质量分数10%、脱酸温度30℃、脱酸时间30 min的条件下,分析不同超碱量(0.05%、0.10%、0.15%、0.20%、0.25%)对脱酸率的影响。结果见图5。

由图5可知,超碱量从0.05%增加到0.1%时,脱酸率明显提高,超碱量在0.1%~0.2%范围内脱酸率上升缓慢,超碱量0.2%时脱酸率达到最高,超过0.2%后脱酸率略微下降。这是因为蒜头果油中游离脂肪酸的量是有限的,当加碱量在某一水平时完全中和游离脂肪酸,这时继续增加碱量已经不能

再提高脱酸率。因此,最佳超碱量为 0.2%。

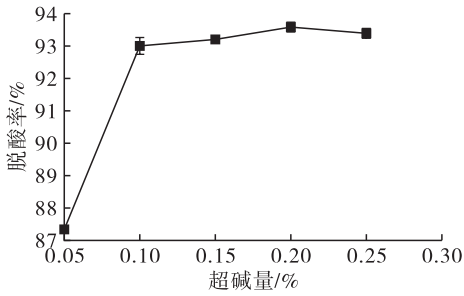


图5 超碱量对蒜头果油脱酸率的影响

2.2.1.2 碱液质量分数对脱酸率的影响

在超碱量 0.2%、脱酸温度 30℃、脱酸时间 30 min 的条件下,分析碱液质量分数(6%、8%、10%、12%、14%)对脱酸率的影响。结果见图 6。

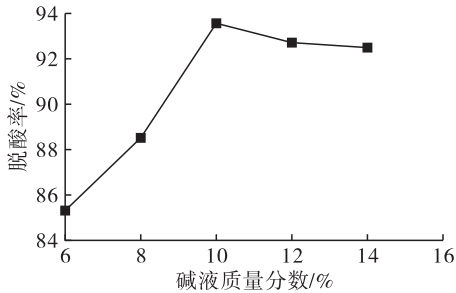


图6 碱液质量分数对蒜头果油脱酸率的影响

由图 6 可知,碱液质量分数小于 10% 时随碱液质量分数增大脱酸率增大,碱液质量分数 10% 时脱酸率最高,当碱液质量分数大于 10% 时脱酸率略微降低。碱液质量分数过大时,碱液与中性油易发生皂化反应,从而造成中性油损失。因此,最佳碱液质量分数为 10%。

2.2.1.3 脱酸温度对脱酸率的影响

在超碱量 0.2%、碱液质量分数 10%、脱酸时间 30 min 的条件下,分析不同脱酸温度(20、30、40、50、60℃)对脱酸率的影响。结果见图 7。

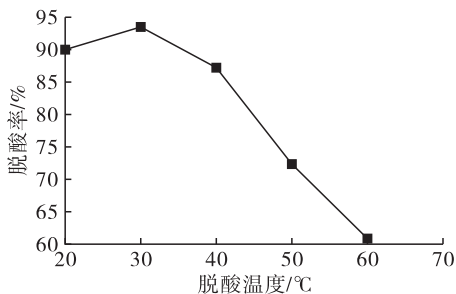


图7 脱酸温度对蒜头果油脱酸率的影响

由图 7 可知,脱酸温度偏低时随脱酸温度的升高脱酸率升高,当脱酸温度升至 30℃ 时脱酸率达到最大,脱酸温度超过 30℃ 后脱酸率下降。原因是温度升高,游离脂肪酸与碱液反应速度加快,碱炼更彻底,脱酸率增大,但持续升高温度也加快了中性油的

水解速度,游离脂肪酸量增加,使脱酸率下降<sup>[19]</sup>。因此,最佳脱酸温度为 30℃。

2.2.2 碱炼脱酸响应面优化试验

以超碱量(A)、碱液质量分数(B)、脱酸温度(C)为因素,脱酸率(Y)为响应值,根据 Box - Behnken 中心组合试验设计原理,采用 Desing - Expert10 软件设计三因素三水平的响应面优化试验,响应面试验因素水平见表 3,响应面试验设计及结果见表 4,回归模型方差分析见表 5。

表3 响应面试验因素水平

水平	A 超碱量/%	B 碱液质量分数/%	C 脱酸温度/℃
-1	0.15	8	20
0	0.20	10	30
1	0.25	12	40

表4 响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	Y/%
1	-1	1	0	94.47
2	0	0	0	95.80
3	0	0	0	96.06
4	0	1	-1	94.96
5	1	0	1	95.47
6	-1	0	1	96.44
7	1	0	-1	94.44
8	0	-1	1	95.84
9	1	1	0	94.05
10	0	1	1	95.95
11	0	0	0	95.91
12	1	-1	0	93.85
13	0	0	0	96.13
14	-1	0	-1	95.23
15	-1	-1	0	94.42
16	0	-1	-1	94.12
17	0	0	0	95.87

表5 回归模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	11.33	9	1.26	37.04	<0.000 1**
A	0.95	1	0.95	27.82	0.001 2**
B	0.18	1	0.18	5.30	0.054 9
C	3.06	1	3.06	90.12	<0.000 1**
AB	5.63E-03	1	5.63E-03	0.17	0.696 3
AC	8.10E-03	1	8.10E-03	0.24	0.640 3
BC	0.13	1	0.13	3.92	0.088 2
A <sup>2</sup>	2.62	1	2.62	77.22	<0.000 1**
B <sup>2</sup>	3.94	1	3.94	115.85	<0.000 1**
C <sup>2</sup>	0.22	1	0.22	6.58	0.037 2*
残差	0.24	7	0.03		
失拟	0.16	3	0.05	2.90	0.165 1
纯误差	0.08	4	0.02		
总变异	11.57	16			

注:P<0.05 为显著,用 \* 表示;P<0.01 为极显著,用 \*\* 表示。

应用 Design - Expert10 软件对表 4 中的数据进行多元非线性回归分析,得到超碱量( $A$ )、碱液质量分数( $B$ )、脱酸温度( $C$ )对脱酸率( $Y$ )的拟合方程: $Y=95.95-0.34A+0.15B+0.62C+0.038AB-0.045AC-0.18BC-0.79A^2-0.97B^2+0.23C^2$ 。由表 5 可知,模型的  $P<0.0001$ ,差异极显著,即回归方程有意义,失拟项  $P=0.1651>0.05$ ,不显著,说明模型与试验结果没有明显的差异,其他因素对试验结果基本无干扰。此方程的相关系数( $R^2$ )为 0.9530,说明预测值与试验值的相关性较好,可用回归方程对试验结果进行分析和预测。由方程可看出不同因素之间存在着交互作用, $C^2$ 呈显著影响, $A$ 、 $C$ 、 $A^2$ 、 $B^2$ 呈极显著影响。综合分析得到影响蒜头果油碱炼脱酸工艺因素的主次顺序为脱酸温度>超碱量>碱液质量分数,优化的蒜头果油碱炼脱酸工艺条件为超碱量 0.19%、碱液质量分数 9.9%、脱酸温度 40℃。基于试验可行性考虑将最优工艺调整为超碱量 0.2%、碱液质量分数 10%、脱酸温度 40℃。在调整的工艺条件下理论脱酸率高达 96.85%,3 次重复试验得到的平均脱酸率为 96.79%,二者相差仅 0.06 个百分点。通过脱胶和脱酸工艺处理后蒜头果油的酸价(KOH)由 10.6 mg/g 降低至 0.34 mg/g。

### 3 结论

本研究通过传统的水化脱胶和碱炼脱酸对蒜头果毛油进行精炼,优化得到的蒜头果油水化脱胶工艺条件为磷酸添加量 0.4%、水添加量 4%、脱胶温度 30℃、脱胶时间 50 min,此条件下脱胶油磷脂含量为 0.023 mg/g,脱胶率达 98.67%;碱炼脱酸工艺条件为超碱量 0.2%、碱液质量分数 10%、脱酸温度 40℃、脱酸时间 30 min,此条件下脱酸油酸价(KOH)降为 0.34 mg/g,脱酸率达 96.79%。本研究中只进行了蒜头果油脱胶和脱酸工序的优化,在后续的研究工作中,将继续探讨脱色和脱臭等工序工艺,以期对蒜头果油的开发利用提供理论支持。

### 参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 34-35.
- [2] 中国油脂植物编写委员会. 中国油脂植物[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 88-89.
- [3] 贾代顺, 卯吉华, 陈福, 等. 广南野生蒜头果资源调查分析[J]. 中国林副特产, 2017(3): 72-76.
- [4] 王性炎, 王姝清. 神经酸研究现状及应用前景[J]. 中国油脂, 2010, 35(3): 1-5.
- [5] 王泽宇, 胡佳, 康敏, 等. 神经酸制备方法研究进展[J]. 亚太传统医药, 2016, 12(1): 46-49.
- [6] 罗爱勤, 王小妹, 刘春芳, 等. 蒜头果油中神经酸的含量测定[J]. 中国当代医药, 2014, 21(14): 14-16.
- [7] LIVINGSTONE K M, LOVEGROVE J A, GIVENS D I. The impact of substituting SFA in dairy products with MUFA or PUFA on CVD risk: evidence from human intervention studies [J]. Nutr Res Rev, 2012, 25(2): 193-206.
- [8] 李文保, 孙昌俊, 王飞飞, 等. 神经酸及其在预防和治疗脑病中的应用研究进展[J]. 药学进展, 2014, 38(8): 591-596.
- [9] 赵立言, 于炎冰, 张黎. 神经酸研究现状及前景[J]. 中华神经外科疾病研究杂志, 2017, 16(3): 282-285.
- [10] 赵劲平, 欧乞铖. 蒜头果仁油的应用研究[J]. 中国油脂, 2010, 35(7): 12-16.
- [11] 李洪果, 李武志, 邓硕坤, 等. 蒜头果种质资源及其研究利用现状[J]. 林业科技通讯, 2019(7): 32-35.
- [12] 罗爱勤, 陈亮, 王小妹, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取蒜头果油工艺研究[J]. 中药材, 2015, 38(6): 1295-1298.
- [13] TANG T F, LIU X M, LING M. Constituents of the essential oil and fatty acid from *Malaria oleifera* [J]. Ind Crop Prod, 2013, 43: 1-5.
- [14] 周永红, 李伟光, 易封萍, 等. 气相色谱-质谱法测定蒜头果油中的脂肪酸[J]. 色谱, 2001, 19(2): 147-148.
- [15] YANG T Q, YU Q, XU W. Transcriptome analysis reveals crucial genes involved in the biosynthesis of nervonic acid in woody *Malaria oleifera* oilseeds [J]. BMC Plant Biol, 2018, 18(1): 247-260.
- [16] 赖福兵, 李伟光, 赖芳, 等. 高效液相色谱法测定蒜头果油分离出的神经酸含量[J]. 中国油脂, 2018, 43(6): 144-146, 160.
- [17] 王四海, 施蕊, 陈剑, 等. 蒜头果油对小鼠的急性毒性试验研究[J]. 西部林业科学, 2018, 47(5): 94-98.
- [18] TANG T F, LIU X M, LING M. Extraction and antioxidant properties of phenolic components from peel and flesh of *Malaria oleifera* Chun [J]. Food Sci, 2012, 33(2): 16-19.
- [19] 周润松, 鞠兴荣, 王博, 等. 碱炼脱酸条件对菜籽油综合品质的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(1): 9-14.