

响应面法优化山桐子油脱色工艺

宋明发¹, 刘晓燕², 章 乾², 白冉冉², 梁芳芳², 陈高飞²,
常云鹤², 许 粟², 马立志^{2,3}

(1. 贵州大学 酿酒与食品工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵阳学院 食品与制药工程学院, 贵阳 550005;
3. 贵州省果品加工工程技术研究中心, 贵阳 550005)

摘要: 对山桐子原油进行脱胶、脱酸、脱色精炼处理。考察了脱色剂种类对脱色率的影响, 并以脱色率为考察指标, 活性白土(优选的脱色剂)添加量、脱色温度、脱色时间为考察因素, 在单因素实验的基础上结合响应面法优化山桐子油的脱色工艺。对精炼前后山桐子油的理化指标和脂肪酸组成进行了测定。结果表明: 最佳脱色条件为活性白土添加量 17%、脱色温度 94 ℃、脱色时间 94 min, 在此条件下山桐子油的脱色率为(91.07 ± 0.43)%; 精炼后, 山桐子油的品质得到显著提升, 脂肪酸组成及含量基本不变, 亚油酸含量高达 73.46%。

关键词: 山桐子油; 脱色; 活性白土; 响应面法

中图分类号: TQ645.1; TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)05-0014-05

Optimization of bleaching process of idesia oil by response surface methodology

SONG Mingfa¹, LIU Xiaoyan², ZHANG Qian², BAI Ranran², LIANG Fangfang²,
CHEN Gaofei², CHANG Yunhe², XU Su², MA Lizhi^{2,3}

(1. School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Food and Pharmaceutical Engineering Institute, Guiyang University, Guiyang 550005, China; 3. Guizhou Engineering Research Center for Fruit Processing, Guiyang 550005, China)

Abstract: The idesia oil was refined by degumming, deacidification and bleaching. The effect of decolorizer type on bleaching rate was investigated. With bleaching rate as an index and activated clay (preferred bleaching agent) dosage, bleaching temperature and bleaching time as factors, the bleaching process of idesia oil was optimized by response surface methodology. The physicochemical indexes and fatty acid composition of the idesia oil before and after refining were determined. The results showed that the optimal bleaching conditions were obtained as follows: activated clay (preferred bleaching agent) dosage 17%, bleaching temperature 94 ℃ and bleaching time 94 min. Under these conditions, the bleaching rate of idesia oil was (91.07 ± 0.43)%. After refining, the quality of idesia oil was improved significantly, and the fatty acid composition and content of idesia oil remained the same with linoleic acid content of 73.46%.

content of 73.46%.

Key words: idesia oil; bleaching; activated clay; response surface methodology

收稿日期: 2020-08-26; 修回日期: 2021-01-25

基金项目: 贵州省果品加工、贮藏与安全控制协同创新中心项目(20130355110); 贵州省果品加工工程技术研究中心项目建设(黔科合农 G 字[2011]4001 号); 贵阳市科技局专项基金(GYU-KYZ[2019-2020]PT09-04); 2019 大学生创新创业训练计划; 贵阳学院科研基金(GYU-YJS[2019]-17)

作者简介: 宋明发(1996), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与安全(E-mail)1023361803@qq.com。

通信作者: 马立志, 教授, 硕士(E-mail)418829419@qq.com。

山桐子别名水冬瓜、水冬桐, 为大风子科, 属于落叶乔木。山桐子能耐高温及低温, 对气候条件没有要求, 生长适应性极强, 分布于中国、日本、朝鲜等地, 在我国主要分布在云南、广西、四川、贵州等地^[1]。山桐子是木本植物油料, 有“树上的油库”美

誉,其果肉占果实总质量的62.3%,种子占37.6%^[2]。山桐子果实含油率为36.71%,山桐子油不饱和脂肪酸含量达80%以上,其中亚油酸含量高达68%~71%^[3],还富含维生素E,具有增强人体的抗氧化能力和免疫能力^[4],促进生长发育,调节血液胆固醇和甘油三酯水平的作用^[5]。山桐子压榨饼可用作饲料^[6]。目前对山桐子油精炼加工及产品开发的研究较少。

本文以贵州仁怀山桐子原油为研究对象,对其进行脱胶、脱酸、脱色处理,以脱色率为指标,采用单因素实验和响应面法对山桐子油脱色条件进行优化,并对精炼前后山桐子油的理化指标及脂肪酸组成进行测定,旨在为山桐子油的精炼加工提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

山桐子原油,自制(将由贵州省仁怀市新华丰农业发展有限公司提供的山桐子果于75℃烘干1h,再采用螺旋式压榨机压榨得到山桐子原油);活性白土、高岭土、硅藻土、活性炭均为食品级;石油醚(沸程60~90℃)、异丙醇、95%乙醇、乙醚、甲醇、正己烷、丙酮均为分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;无水硫酸钠、氢氧化钠、硫酸联氨、钼酸钠、氧化锌均为分析纯,成都金山化学试剂有限公司;百里香酚酞(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;三氯甲烷(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;重铬酸钾(分析纯),重庆川江化学试剂厂;氢氧化钾(分析纯),重庆川东化工(集团)有限公司;37种脂肪酸甲酯混标,上海安谱实验科技股份有限公司。

温度计(0~200℃);DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;紫外分光光度计、202-1AB电热恒温干燥箱、马弗炉,天津市泰斯特仪器有限公司;WSL-2型罗维朋比色计,杭州大成光成仪器有限公司;GC-2014气相色谱仪,岛津企业管理(中国)有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 山桐子原油精炼

脱胶:称取一定量山桐子原油,加热至75℃,加入质量浓度为25g/mL、添加量为0.25%且温度与油温相近的柠檬酸溶液^[7],搅拌均匀后加入10%蒸馏水(70℃),继续搅拌10min,于5000r/min离心20min,取上清液,得到脱胶油^[8]。

脱酸:采取碱炼脱酸,超碱量^[9]按油质量的0.2%计算。称取一定量的脱胶油,加热至45℃,添加0.05g/mL的NaOH溶液进行碱炼,在5000

r/min下离心20min,取上清液水洗至中性,干燥后得到脱胶脱酸油^[10]。

脱色:称取一定量的脱胶脱酸油,加热至一定温度,恒温处理,加入一定量的脱色剂搅拌一定时间后,抽滤,得到脱色油^[11]。

1.2.2 山桐子油脱色率的测定^[12]

用石油醚(沸程60~90℃)将山桐子原油稀释100倍,以石油醚为参比液,使用1cm比色皿,放入紫外分光光度计中进行最佳波长的扫描,得到山桐子油最佳波长为441nm^[13]。以石油醚为参比液,使用1cm比色皿,在波长441nm下测定脱色前后山桐子油的吸光度,根据式(1)计算脱色率(R)。

$$R = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为脱色前山桐子油的吸光度; A_1 为脱色后山桐子油的吸光度。

1.2.3 山桐子油理化指标的测定

过氧化值的测定参照GB 5009.227—2016,酸值的测定参照GB 5009.229—2016,皂化值的测定参照GB/T 5534—2008,不皂化物的测定参照GB/T 5535.2—2008,色泽的测定参照GB/T 22460—2008,磷脂含量的测定参照GB/T 5537—2008。

1.2.4 山桐子油脂肪酸组成分析

甲酯化处理:称取山桐子油0.03g,放置于试管中,加入体积比为1:1的苯-石油醚(沸程60~90℃)混合试剂2mL溶解样品,待样品完全溶解后,加入0.4mol/L KOH-CH₃OH溶液2mL,涡旋混匀,放入43℃恒温水浴反应35min^[14],反应结束后,加入5mL纯净水,静置40min(待上清液澄清即可),取上清液,用正己烷稀释10倍,稀释液经无水硫酸钠除去水分,使用0.4μm有机滤膜进行过滤,将滤液进气相色谱检测。

气相色谱条件:SH-Rt-2560毛细管色谱柱(100m×0.25mm×0.20μm);FID检测器;程序升温为初始温度130℃,保持5min,以4℃/min升高至240℃,保持20min;载气为氮气,载气流速3.0mL/min;柱内压力240.3kPa;进样口温度240℃;分流比20:1;进样量1μL。

1.2.5 数据处理

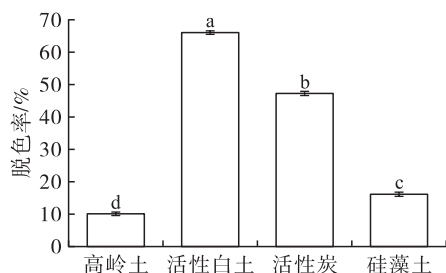
利用Origin软件作图,得到的数据以“平均值±标准差”表示,采用SPSS软件中Duncan分析对数据进行统计分析及其差异性检验(显著水平 $P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 最佳脱色剂的选择

将脱胶脱酸油加热至75℃,分别添加7%的不

同脱色剂(活性白土、高岭土、硅藻土、活性炭)持续搅拌 40 min,考察脱色剂种类对山桐子油脱色率的影响,结果见图 1。



注:图中不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。下同

图 1 脱色剂种类对山桐子油脱色率的影响

从图 1 可以看出,4 种脱色剂对山桐子油脱色效果强弱顺序依次为活性白土 > 活性炭 > 硅藻土 > 高岭土,所以选取活性白土作为山桐子油的最佳脱色剂。

2.2 山桐子油脱色单因素实验

2.2.1 活性白土添加量对脱色率的影响

将脱胶脱酸油加热至 75℃,分别添加 13%、15%、17%、19%、21% 的活性白土,持续搅拌 40 min,考察活性白土添加量对山桐子油脱色率的影响,结果见图 2。

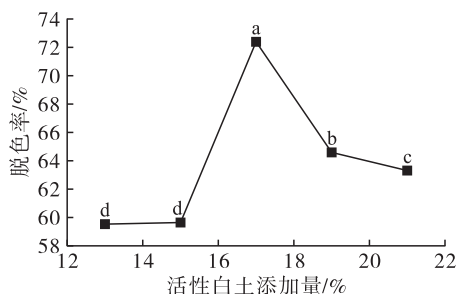


图 2 活性白土添加量对山桐子油脱色率的影响

从图 2 可以看出,随着活性白土添加量的增加,山桐子油脱色率逐渐增大,当活性白土添加量超过 17% 后,脱色率呈逐渐下降趋势。原因是活性白土添加量过少时,不能完全吸附山桐子油中的色素,达不到脱色效果,活性白土添加量超过 17%,活性白土之间逐渐相互聚集,不能充分吸附色素,造成脱色率下降,同时油脂损耗量增加。因此,选取 17% 为最佳活性白土添加量。

2.2.2 脱色温度对脱色率的影响

分别将脱胶脱酸油加热至 35、55、75、95、105℃,添加 17% 的活性白土,持续搅拌 40 min,考察脱色温度对山桐子油脱色率的影响,结果见图 3。

从图 3 可以看出,随着脱色温度的升高,山桐子油的脱色率显著增加,当脱色温度升高到 75℃ 时,

达到最大脱色率(72.71%),之后山桐子油脱色率逐渐稳定,当脱色温度超过 95℃ 时,随着脱色温度继续升高,脱色率呈逐渐下降趋势。原因是脱色温度过低时,山桐子油的黏度大^[15],活性白土与山桐子油中的色素达不到最大吸附平衡,当脱色温度升高后,分子间的运动增强,活性白土吸附色素的概率增加,脱色率升高,当脱色温度持续升高后,油的黏度变小,由于分子之间的剧烈运动,造成部分色素从活性白土中重新解吸,产生回色现象^[16],使得脱色率逐渐下降。因此,选取 75℃ 为最佳脱色温度。

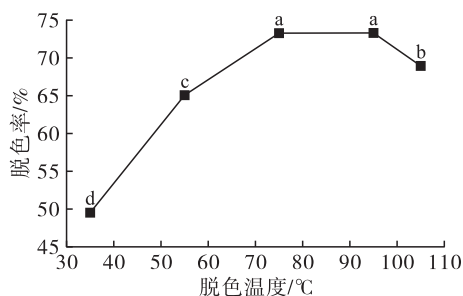


图 3 脱色温度对山桐子油脱色率的影响

2.2.3 脱色时间对脱色率的影响

将脱胶脱酸油加热至 75℃,添加 17% 的活性白土,分别持续搅拌 40、60、80、100、120 min,考察脱色时间对山桐子油脱色率的影响,结果见图 4。

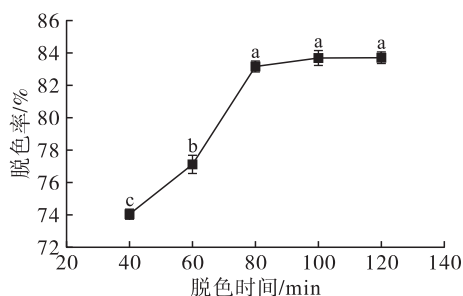


图 4 脱色时间对山桐子油脱色率的影响

从图 4 可以看出,在山桐子油脱色的过程中,随着脱色时间的延长,脱色率显著增大,当脱色时间延长到 80 min 时,脱色率趋于稳定。原因是脱色时间过短时,活性白土对山桐子油中色素的吸附未能达到饱和状态^[17],脱色时间达到一定值时,油中色素与活性白土之间的吸附已达到平衡状态,脱色率逐渐稳定。80 min 与 100、120 min 时的脱色率没有显著差异,与 40、60 min 时的脱色率存在显著差异,因此选取 80 min 为最佳脱色时间。

2.3 山桐子油脱色的响应面优化

2.3.1 响应面分析

根据 Design - Expert. V8.0.6.1 软件中 Box - Behnken 设计原理,结合单因素实验结果,以活性白

土添加量(A)、脱色温度(B)、脱色时间(C)为因素,脱色率为(Y)为响应值,设计三因素三水平的响应面实验,响应面实验因素水平见表1,响应面实验设计与结果见表2。

表1 响应面实验因素水平

水平	$A/\%$	$B/^\circ\text{C}$	C/min
-1	15	55	60
0	17	75	80
1	19	95	100

表2 响应面实验设计与结果

实验号	A	B	C	$Y/\%$
1	0	1	1	91.71
2	0	-1	-1	68.77
3	-1	1	0	82.89
4	1	0	-1	78.26
5	0	1	-1	86.84
6	1	1	0	90.89
7	-1	0	-1	74.31
8	1	-1	0	69.96
9	0	-1	1	71.05
10	0	0	0	82.21
11	0	0	0	79.84
12	-1	-1	0	68.21
13	0	0	0	83.12
14	0	0	0	82.91
15	-1	0	1	77.76
16	1	0	1	82.16
17	0	0	0	83.86

根据 Design - Expert. V8.0.6.1 软件中 Box - Behnken 设计模型对表2的实验数据进行回归拟合,得到回归方程 $Y = 82.39 + 2.26A + 9.29B + 1.81C + 1.56AB + 0.11AC + 0.65BC - 2.94A^2 - 1.47B^2 - 1.33C^2$ 。为检验得到的回归方程是否有效,对 Box - Behnken 设计模型进行方差分析,结果见表3。

由表3可以看出: A 、 B 、 C 、 A^2 的 P 值均小于0.01,说明其对脱色率的影响极显著; AB 、 B^2 的 P 值均小于0.05,说明其对脱色率的影响显著;3个因素对山桐子油脱色率影响的主次顺序依次为脱色温度>活性白土添加量>脱色时间。Box - Behnken 设计模型的 P 值小于0.0001,说明模型极显著。失拟项 P 值为0.8875,不显著,表明实验结果的实际值与模型预测值拟合程度高。模型相关系数(R^2)为0.9869,调整复相关系数(R^2_{Adj})为0.9701,两者数值接近且同时接近于1,说明模型的预测值与实际结果间拟合情况好,能够准确预测山桐子油的脱

色率。因此,利用该模型能够得到山桐子油最佳脱色率的工艺条件。

表3 方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	827.39	9	91.93	58.68	<0.0001**
A	40.95	1	40.95	26.14	0.0014**
B	690.80	1	690.80	440.97	<0.0001**
C	26.28	1	26.28	16.78	0.0046**
AB	9.77	1	9.77	6.23	0.0412*
AC	0.05	1	0.05	0.03	0.8624
BC	1.68	1	1.68	1.07	0.3352
A^2	36.28	1	36.28	23.16	0.0019**
B^2	9.04	1	9.04	5.77	0.0473*
C^2	7.45	1	7.45	4.76	0.0656
残差	10.97	7	1.57		
失拟项	1.47	3	0.49	0.21	0.8875
纯误差	9.50	4	2.37		
总差	838.35	16			

注:**表示 $P < 0.01$; *表示 $0.01 < P < 0.05$ 。

2.3.2 模型的验证

通过 Design - Expert. V8.0.6.1 软件 Box - Behnken 设计模型对山桐子油的脱色工艺条件进行优化,得到最佳脱色条件为活性白土添加量17.75%、脱色温度94.19 $^\circ\text{C}$ 、脱色时间94.08 min。考虑实际操作情况,将优化的脱色条件调整为活性白土添加量17%、脱色温度94 $^\circ\text{C}$ 、脱色时间94 min,在此条件下脱色率预测值为92.04%。对最佳脱色条件进行验证,进行3次重复实验,得到的山桐子油脱色率为(91.07 \pm 0.43)%,与模型预测值基本一致。因此,利用 Design - Expert. V8.0.6.1 软件 Box - Behnken 设计模型对山桐子油的脱色率进行分析与预测是可行的。

华婉等^[18]研究山桐子油的理化性质及脱色工艺,脱色率达到45%;崔艳南等^[19]对山桐子原油的精制工艺进行研究,脱色率达到80%。以上研究均低于本实验优化结果。

2.4 山桐子油理化指标(见表4)

从表4可以看出:山桐子原油经脱胶后,磷脂得到有效去除;油脂的酸值和过氧化值与精炼程度有关,酸值和过氧化值越低,说明油脂精炼的程度就越高,经过脱胶、脱酸、脱色后山桐子油的酸值和过氧化值都有明显改善($P < 0.05$);脱色油的色泽为黄35、红11、灰0.1,红值从原油的30降低至11,脱色效果显著。

表4 不同精炼阶段山桐子油的理化指标

油样	磷脂含量/ (mg/g)	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (g/100 g)	皂化值(KOH)/ (mg/g)	不皂 化物/%	色泽(25.4 mm 比色槽)
原油	1.25 ± 0.02b	11.25 ± 0.02c	0.06 ± 0.02b	190.56 ± 0.65c	1.15 ± 0.10a	Y40, R30, N0.1
脱胶脱酸油	0.59 ± 0.04a ^Δ	6.86 ± 0.04b	0.05 ± 0.01b	193.90 ± 0.36b	1.09 ± 0.01a	Y40, R21, N0.1
脱色油		6.05 ± 0.08a	0.02 ± 0.01a	203.29 ± 2.24a	0.87 ± 0.00b	Y35, R11, N0.1

注:Δ为脱胶油指标;同列不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

2.5 山桐子油脂肪酸组成(见表5)

表5 不同精炼阶段山桐子油主要脂肪酸组成 %

脂肪酸	原油	脱胶脱酸油	脱色油
棕榈酸	16.60 ± 0.11a	16.65 ± 0.11a	16.59 ± 0.06a
棕榈油酸	2.99 ± 0.07a	2.92 ± 0.02a	2.93 ± 0.02a
硬脂酸	1.83 ± 0.01a	1.81 ± 0.03a	1.86 ± 0.02a
油酸	4.63 ± 0.07a	4.60 ± 0.01a	4.66 ± 0.01a
亚油酸	73.49 ± 0.21a	73.46 ± 0.06a	73.46 ± 0.06a
亚麻酸	0.50 ± 0.02a	0.50 ± 0.02a	0.48 ± 0.00a

从表5可以看出,山桐子油主要由棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸组成,饱和脂肪酸以棕榈酸和硬脂酸为主,不饱和脂肪酸以亚油酸为主,脱色油的亚油酸含量高达73.46%,与旷春桃等^[20]报道的亚油酸含量相差不大。山桐子原油经过脱胶、脱酸、脱色后,其中主要脂肪酸含量均没有显著变化($P > 0.05$)。

3 结论

以山桐子原油为原料,对其进行脱胶、脱酸、脱色精炼处理。对脱色剂进行选择,并以脱色率为指标,以活性白土添加量、脱色温度、脱色时间为因素,通过单因素实验及响应面实验 Box - Behnken 设计优化山桐子油的脱色条件。结果表明,山桐子油在活性白土添加量17%、脱色温度94℃、脱色时间94 min的条件下,脱色率最高,为(91.07 ± 0.43)%。经精炼处理,山桐子油的酸值、过氧化值明显改善,红值由30降低至11,脱色效果显著;山桐子油的脂肪酸组成没有显著变化,脱色油的亚油酸含量高达73.46%。添加17%活性白土能够最大程度上提高山桐子油脱色率,但不适用于工业化生产,还需进一步优化。

参考文献:

[1] 方晓璞,李欣,鲁海龙,等. 山桐子产业在我国开发利用情况[J]. 中国油脂,2019,44(2):86-89,98.
 [2] 吴志文,谢双喜,刘青,等. 山桐子的研究进展及应用前景[J]. 贵州农业科学,2010,38(1):161-164.
 [3] 王玉琴,双全. 山桐子油水酶法提取工艺优化及品质分析[J]. 食品与机械,2018,34(11):156-160.
 [4] 马素换,张苗,郭萍梅,等. 微波预处理对山桐子果细胞结构及油脂品质的影响[J]. 中国油脂,2018,43(7):

19-22.
 [5] HOU K X, YANG X B, BAO M L. Composition, characteristics and antioxidant activities of fruit oils from *Idesia polycarpa* using homogenate - circulating ultrasound - assisted aqueous enzymatic extraction[J]. Ind Crop Prod, 2018,117:205-215.
 [6] 刘曦南北,孙意冉,唐琳,等. 利用响应面优化固态发酵生产毛叶山桐子脱脂果渣发酵饲料[J]. 四川大学学报(自然科学版),2017,54(4):863-869.
 [7] 李彤. 驼峰脂肪精炼工艺及其品质测定[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学,2019.
 [8] 吴斌,张思碧,付卓锐,等. 山桐子油脱胶工艺研究[J]. 广东化工,2012,39(10):49-50,36.
 [9] 汤翠,王明力,赵婕,等. 高酸值薏米糠油脱酸技术及其活性研究[J]. 中国油脂,2017,42(3):18-23.
 [10] 陈园顺,刘玉兰,董婷,等. 米糠混合油碱炼脱酸工艺效果的研究[J]. 中国油脂,2014,39(1):6-9.
 [11] 袁芝,朱孝晨,孙利芹. 响应面法优化拟微绿球藻油脱色工艺[J]. 食品科学,2017,38(24):183-188.
 [12] 彭彰文,马添,马浩瑞,等. 山核桃油脱色工艺及脱色效果研究[J]. 农产品加工,2017(10):30-33,43.
 [13] 薛菁,张海生,薛婉瑞. 苦杏仁油脱色工艺优化[J]. 包装与食品机械,2019,37(1):6-10,34.
 [14] 陈福民. 山桐子脂肪酸提取及成分分析[J]. 江苏科技信息,2013(16):74-75.
 [15] 孙元宾,张旭,邹德志,等. 改进脱色工艺条件对玉米油脱蜡效果影响的研究[J]. 粮食与油脂,2018,31(10):13-16.
 [16] 周海荣,王乃富,杨丽萍,等. 瓜蒌籽油脱色工艺研究[J]. 中国油脂,2017,42(6):16-19.
 [17] 魏贞伟,王俊国,常云鹤,等. 高温辅助脱色对精炼大豆油色泽影响的研究[J]. 农业机械,2012(33):41-43.
 [18] 华婉,叶扬,王战国,等. 山桐子油的提取分离及理化性质研究[J]. 四川大学学报(自然科学版),2016,53(1):181-186.
 [19] 崔艳南,杜开峰,汪全义,等. 毛叶山桐子油的精制工艺研究[J]. 农业机械,2011(11):70-73.
 [20] 旷春桃,吴斌,唐宏伟,等. 山桐子油的超临界CO₂萃取工艺优化及脂肪酸组成分析[J]. 食品与机械,2016,32(11):154-157,228.