

超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶工艺优化

陈秋冰¹,熊双丽^{1,2},李安林¹,何建琼²

(1.西南科技大学生命科学与工程学院,四川绵阳621010;2.四川御康农业科技有限公司,四川德阳618500)

摘要:研究超声时间、超声温度、50%柠檬酸添加量、加水量4个因素对超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶效果的影响。在单因素试验基础上,利用响应面分析法对超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶工艺进行优化。结果表明:超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶的最优条件为超声时间15.5 min、超声温度45℃、50%柠檬酸添加量4%(以油质量计)、加水量4%(以油质量计),在此条件下脱胶后浓香菜籽油中磷脂含量为4.06 mg/100 g,脱磷率为92.11%,总酚含量为42.08 mg/100 g。在传统脱胶工艺条件下,即3%水(以油质量计),55℃下搅拌20 min后沉淀24 h,浓香菜籽油中磷脂含量为39.48 mg/100 g,脱磷率为23.31%,总酚含量为62.17 mg/100 g。经GC-MS分析,超声波辅助水化脱胶的浓香菜籽油中鉴定出27种主要的挥发性风味物质,其中主要呈味物质为硫甙降解产物。

关键词:浓香菜籽油;超声波;水化脱胶;挥发性风味成分

中图分类号:TS224.6;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)02-0005-06

Optimization of ultrasound – assisted hydration degumming of fragrant rapeseed oil

CHEN Qiubing¹, XIONG Shuangli^{1,2}, LI Anlin¹, HE Jianqiong²

(1. College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China; 2. Sichuan Yukang Agricultural Science and Technology Limited Company, Deyang 618500, Sichuan, China)

Abstract: The effects of ultrasonic time, ultrasonic temperature, 50% citric acid dosage and water dosage on ultrasound – assisted hydration degumming of fragrant rapeseed oil were investigated. On the basis of single factor experiment, the ultrasound – assisted hydration degumming conditions of fragrant rapeseed oil were optimized by response surface methodology. The results showed that the optimal ultrasound – assisted hydration degumming conditions were determined as follows: ultrasonic time 15.5 min, ultrasonic temperature 45℃, 50% citric acid dosage 4% (based on the mass of oil), water dosage 4% (based on the mass of oil). Under these conditions, the phospholipid content of degummed oil was 4.06 mg/100 g with the dephosphorization rate 92.11%, and the total phenols content was 42.08 mg/100 g. Under the traditional degumming process conditions of water dosage 3% (based on the mass of oil), degumming temperature 55℃, stirring time 20 min and precipitation time 24 h, the phospholipid content of degummed oil was 39.48 mg/100 g with the dephosphorization rate 23.31%, and the total phenols content was 62.17 mg/100 g. GC – MS analysis showed that 27 volatile flavor compounds were identified in fragrant rapeseed oil obtained with ultrasound – assisted hydration degumming, and the main flavor components were degraded glucosinolate products.

Key words: fragrant rapeseed oil; ultrasound; hydration degumming; volatile flavor compound

收稿日期:2020-04-27;修回日期:2020-09-21

基金项目:德阳市科技局项目(CKJ019)

作者简介:陈秋冰(1995),女,在读硕士,研究方向为食用油脂(E-mail)780819837@qq.com。

通信作者:熊双丽,教授(E-mail)372364129@qq.com。

菜籽油是我国居民的主要食用油之一。菜籽油中含有丰富的营养成分,如不饱和脂肪酸、维生素E、多酚、甾醇等,除了给机体提供生长代谢所需要的能量外,还具有抗衰老、预防动脉粥样硬化和心血

管疾病等多种生理功能^[1-3]。此外,菜籽油中磷脂对油脂具有抗氧化增效作用,但磷脂热稳定性差,加热到 150 ℃ 后会逐渐分解,影响菜籽油品质^[4]。因此,需要将菜籽油进行脱胶处理来降低磷脂含量以及脱去一些杂质,从而减少菜籽油在储藏及运输过程中的沉淀^[5]。目前,浓香菜籽油脱胶方法有水化脱胶、酸法脱胶、酶法脱胶等,其中水化脱胶和酸法脱胶分别是利用胶溶性杂质亲水性和在介质作用下非水化胶质转化为水化胶质,使胶溶性杂质吸水膨胀、凝聚并分离出来^[4],其成本低,操作简单,能减少菜籽油风味物质的损耗,更好地保留菜籽油浓郁醇厚的香味。

超声波是一种可以在固体、液体或气体中传播且具有特定方向、反射和透射等特性的声波,其能量形式不仅可以改变介质的形态,且在液体中传播时两者之间还会产生一定的空化作用,目前已被广泛应用于油脂和生物活性物质的提取^[6]。超声波辅助提取能够以较低的温度,较短的处理时间,较低的有机溶剂消耗和较低的能源投入进行,具有效率高、使用方便、设备易使用等优点。超声波产生的热效应、机械作用和空化效应可以使原料细胞壁快速破碎,促进提取剂进入细胞内与目标提取成分充分混合,加速胞内物质溶出、扩散和释放,大多数研究证明,相比于传统提取方法,超声波辅助提取能够明显提高目标成分的提取量^[7]。本文对超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶工艺条件进行研究,针对超声时间、超声温度、50% 柠檬酸添加量以及加水量进行单因素试验,探索超声波对浓香菜籽毛油脱胶效果的影响,通过响应面试验对超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶工艺进行优化,并采用 GC-MS 对挥发性风味物质进行测定。

1 材料与方法

1.1 试验材料

浓香菜籽毛油,初始磷脂含量为 51.48 mg/100 g,实验室自制。柠檬酸、氧化锌、氢氧化钾、钼酸钠、硫酸联氨、磷酸二氢钾、碘化钾、可溶性淀粉、碳酸钠、过硫酸钾、浓硫酸、盐酸、异丙醇、乙醚、冰乙酸、三氯甲烷、甲醇、正己烷、福林酚,均为分析纯;氢氧化钠标准溶液(0.6 mol/L)、硫代硫酸钠标准溶液(2.0 mol/L),购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

Saturn2100 气相色谱质谱联用仪(GC-MS),RHCX-350 超声波清洗机,UV5800PC 紫外可见分光光度计,SF-FDL-550 台式低温大容量离心机,SF-TDL-4A 低速自动平衡离心机,HH-S 数显恒温水浴锅,高温箱式马弗炉,电子天平。

1.2 试验方法

1.2.1 超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶

称取 100 g 浓香菜籽毛油于 250 mL 烧杯中,水浴加热至一定温度,加入一定量相同温度的 50% 柠檬酸溶液和去离子水,在超声功率 300 W,一定的超声温度下超声处理一定时间,超声结束后于 5 000 r/min 离心 10 min,取上层油样待测。

1.2.2 传统水化脱胶

称取 100 g 浓香菜籽毛油于 250 mL 烧杯中,置于磁力搅拌器上加热至 55 ℃,加入相同温度的 3% 水(以油质量计),搅拌 20 min 后沉淀 24 h,取上层油样待测。

1.2.3 磷脂含量、酸值和过氧化值的测定

参照 GB/T 5537—2008(钼蓝比色法)进行磷脂含量的测定;参照 GB 5009.229—2016 进行酸值的测定;参照 GB 5009.227—2016 进行过氧化值的测定。

1.2.4 总酚含量的测定

总酚含量的测定参考文献[8]。称取 1.25 g 油样于 10 mL 塑料离心管中,加入 1.5 mL 正己烷和 1.5 mL 80% 甲醇溶液,旋涡混合 5 min 后,于 4 000 r/min 离心 15 min,吸取 1 mL 下层提取液于 10 mL 比色管中,加入 5 mL 去离子水和 0.5 mL 福林酚溶液,反应 3 min 后加入 2 mL 饱和碳酸钠溶液,充分混合后定容,避光放置 30 min,以甲醇溶液为空白对照,765 nm 下测定吸光值。再根据标准曲线计算总酚含量。

1.2.5 挥发性风味物质分析

顶空固相微萃取:取 5 g 油样置于 25 mL 顶空进样瓶中,用聚四氟乙烯隔垫密封。将顶空进样瓶置于 80 ℃ 恒温水浴锅中,加热平衡 20 min 后,通过隔垫插入已活化好的 SPME 萃取头(于 250 ℃ 活化 30 min),推出纤维头,于 80 ℃ 水浴中顶空吸附 40 min,抽回纤维头,于 250 ℃ 解吸 4 min,进 GC-MS 分析。

气相色谱条件:SLB-5MS 毛细管色谱柱;升温程序为起始温度 40 ℃,以 4 ℃/min 的速率升温至 180 ℃,然后以 10 ℃/min 的速率升温至 220 ℃。

质谱条件:EI 源,离子源温度 200 ℃,电子能量 70 eV,质量扫描范围(m/z) 30 ~ 500,扫描速度 1 666 u/s。化合物经计算机检索同时与 NIST library 谱库相匹配。

1.2.6 数据处理

采用 SPSS Statistics 17.0 对数据进行显著性分析,并用 Design Expert V8.0.6.1 软件对响应面试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 超声时间对浓香菜籽油水化脱胶的影响

在加水量2% (以油质量计,下同)、50%柠檬酸添加量3% (以油质量计,下同)、超声温度45℃的

条件下,调整超声时间分别为5、10、15、20 min和25 min,对浓香菜籽毛油进行脱胶处理,对脱胶油进行磷脂含量、酸值、过氧化值和总酚含量的测定,结果如表1所示。

表1 超声时间对浓香菜籽油水化脱胶的影响

项目	传统水化脱胶	超声波辅助水化脱胶				
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
磷脂含量/(mg/100 g)	39.48 ± 2.11 ^a	34.04 ± 0.06 ^b	23.05 ± 0.65 ^c	12.15 ± 0.18 ^d	13.01 ± 0.04 ^d	20.59 ± 0.11 ^c
酸值(KOH)/(mg/g)	1.88 ± 0.11 ^a	2.01 ± 0.19 ^a	1.91 ± 0.18 ^a	1.84 ± 0.06 ^a	1.50 ± 0.17 ^a	1.65 ± 0.39 ^a
过氧化值/(mmol/kg)	1.07 ± 0.11 ^a	1.45 ± 0.14 ^a	1.34 ± 0.13 ^a	1.12 ± 0.04 ^a	1.49 ± 0.12 ^a	1.60 ± 0.28 ^a
总酚含量/(mg/100 g)	62.17 ± 1.82 ^{ab}	66.73 ± 0.06 ^a	58.22 ± 2.14 ^{bc}	51.35 ± 2.71 ^c	42.57 ± 1.73 ^d	67.51 ± 1.00 ^a

注:同行不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。下同

由表1可知,超声时间对浓香菜籽油磷脂含量有显著影响($P < 0.05$)。当超声时间在5~15 min时,脱胶油中磷脂含量随着超声时间的延长逐渐减小。这可能是由于超声波产生的机械效应和空化效应使加入的电解质(柠檬酸)更好地与油脂中的磷脂分子结合,促使非水化磷脂转变为亲水性磷脂,充分地吸水膨胀、凝聚后被分离脱除。超声时间为20~25 min时,随着超声时间的延长,脱胶油中的磷脂含量呈逐渐上升趋势。这可能是由于随着超声时间的延长,油脂中形成的聚集性胶团被超声波冲散,细小分散的胶粒难以克服周围流体的浮力和黏滞阻力,导致浓香菜籽油中磷脂难以在后续的沉淀和离心作用下分离出来^[9]。超声处理能显著降低浓香菜籽毛油中的磷脂含量($P < 0.05$),与传统水化脱胶工艺相比,超声处理脱胶效果显著($P < 0.05$)。

由表1可知,超声时间对浓香菜籽油的酸值和过氧化值没有显著影响($P > 0.05$),两种脱胶工艺下浓香菜籽油的酸值和过氧化值也没有显著差异

($P > 0.05$)。超声时间为20 min时浓香菜籽油的酸值最低,超声时间为15 min时过氧化值最低。

由表1可知,超声时间对浓香菜籽油总酚含量的影响显著($P < 0.05$)。随着超声时间的延长,脱胶油的总酚含量先逐渐降低,当超声时间长于20 min时,总酚含量又开始增加。这可能是由于在脱去浓香菜籽油中磷脂的同时,也损失了部分的酚类物质,当超声时间长于20 min时,浓香菜籽油中脱去的磷脂减少,酚类物质的损失也在减少,表现为脱胶油中总酚含量增加。传统水化脱胶处理所得脱胶油中的总酚含量高于超声波辅助水化脱胶10、15、20 min所得脱胶油的总酚含量。

2.1.2 50%柠檬酸添加量对浓香菜籽油水化脱胶的影响

在加水量2%、超声时间15 min、超声温度45℃的条件下,调整50%柠檬酸添加量分别为1%、2%、3%、4%和5%,对浓香菜籽毛油进行脱胶处理,对脱胶油进行磷脂含量、酸值、过氧化值和总酚含量的测定,结果如表2所示。

表2 50%柠檬酸添加量对浓香菜籽油水化脱胶的影响

项目	传统水化脱胶	超声波辅助水化脱胶				
		1%	2%	3%	4%	5%
磷脂含量/(mg/100 g)	39.48 ± 2.11 ^a	20.19 ± 0.52 ^b	18.08 ± 2.57 ^b	9.52 ± 1.56 ^c	13.44 ± 0.38 ^{bc}	17.85 ± 0.28 ^b
酸值(KOH)/(mg/g)	1.88 ± 0.11 ^a	1.52 ± 0.26 ^a	1.84 ± 0.06 ^a	1.37 ± 0.05 ^a	1.56 ± 0.29 ^a	1.66 ± 0.35 ^a
过氧化值/(mmol/kg)	1.07 ± 0.11 ^a	1.37 ± 0.10 ^a	1.21 ± 0.18 ^a	1.12 ± 0.02 ^a	1.10 ± 0.05 ^a	1.07 ± 0.08 ^a
总酚含量/(mg/100 g)	62.17 ± 1.82 ^a	52.61 ± 0.26 ^{bc}	49.86 ± 2.37 ^{cd}	52.04 ± 0.98 ^{bc}	56.24 ± 0.47 ^b	46.52 ± 0.25 ^d

由表2可知,50%柠檬酸添加量对浓香菜籽油磷脂含量的影响显著($P < 0.05$)。当50%柠檬酸添加量在1%~3%时,脱胶油中磷脂含量逐渐降低,但是继续增加50%柠檬酸添加量,脱胶油中磷脂含量又开始逐渐升高,50%柠檬酸添加量为3%时脱胶油中磷脂含量最低。这可能是由于随着50%柠

檬酸添加量的增多(1%~3%),使菜籽油中更多的非水化磷脂转化为水化磷脂从而被除去,迅速减少了脱胶油中磷脂的含量,再继续添加50%柠檬酸脱胶效果不明显。50%柠檬酸添加量对脱胶油酸值和过氧化值没有显著影响($P > 0.05$)。传统水化脱胶处理与超声波辅助水化脱胶处理脱胶油的酸值、过

氧化值也没有显著差异($P > 0.05$)。与传统水化脱胶相比,超声处理显著降低了浓香菜籽油的总酚含量($P < 0.05$),当50%柠檬酸添加量为4%时,对脱胶油中总酚含量的影响最小。

2.1.3 加水量对浓香菜籽油水化脱胶的影响

在50%柠檬酸添加量3%、超声时间15 min、超声温度45℃的条件下,调整加水量分别为1%、2%、3%、4%和5%,对浓香菜籽毛油进行脱胶处理,对

脱胶油进行磷脂含量、酸值、过氧化值和总酚含量的测定,结果如表3所示。由表3可知,随着加水量的增加,脱胶油中磷脂含量先减少后增加,但是减少和增加的变化趋势都不显著($P > 0.05$)。可能是因为当加水量小于3%时,加水量不足,磷脂水化不完全;随着加水量的增加(加水量为3%时),磷脂充分吸水凝聚,利于离心去除;但当加水量大于3%时,加水量过大造成乳化,磷脂分离困难^[10]。

表3 加水量对浓香菜籽油水化脱胶的影响

项目	传统水化脱胶	超声波辅助水化脱胶				
		1%	2%	3%	4%	5%
磷脂含量/(mg/100 g)	39.48 ± 2.11 ^a	10.96 ± 0.52 ^b	10.11 ± 0.00 ^b	5.61 ± 2.14 ^b	7.05 ± 1.07 ^b	9.03 ± 1.03 ^b
酸值(KOH)/(mg/g)	1.88 ± 0.11 ^a	1.40 ± 0.22 ^{bc}	1.53 ± 0.11 ^{abc}	1.84 ± 0.57 ^{ab}	1.31 ± 0.85 ^c	1.44 ± 0.02 ^{abc}
过氧化值/(mmol/kg)	1.07 ± 0.11 ^b	1.71 ± 0.12 ^a	1.61 ± 0.01 ^{ab}	1.12 ± 0.18 ^{ab}	1.57 ± 0.11 ^{ab}	1.35 ± 0.01 ^{ab}
总酚含量/(mg/100 g)	62.17 ± 1.82 ^a	57.78 ± 0.82 ^a	53.34 ± 2.04 ^{ab}	50.68 ± 0.67 ^{ab}	41.09 ± 0.80 ^b	51.12 ± 0.73 ^{ab}

由表3可知,加水量对脱胶油酸值的影响显著($P < 0.05$),对过氧化值的影响不显著($P > 0.05$)。

由表3可知,加水量对浓香菜籽油总酚含量有显著影响($P < 0.05$)。随着加水量的增加,脱胶油的总酚含量逐渐减少,这可能是由于在脱除磷脂的同时,也损失了部分的酚类物质;当加水量大于4%时,总酚含量又开始增加。

2.1.4 超声温度对浓香菜籽油水化脱胶的影响

在加水量2%、50%柠檬酸添加量3%、超声时间15 min的条件下,调整超声温度分别为25、35、45、55℃和65℃,对浓香菜籽毛油进行脱胶处理,对脱胶油进行磷脂含量、酸值、过氧化值和总酚含量的测定,结果如表4所示。

表4 超声温度对浓香菜籽油水化脱胶的影响

项目	传统水化脱胶	超声波辅助水化脱胶				
		25℃	35℃	45℃	55℃	65℃
磷脂含量/(mg/100 g)	39.48 ± 2.11 ^a	18.47 ± 0.99 ^b	12.48 ± 1.45 ^b	3.03 ± 1.69 ^c	5.61 ± 2.14 ^c	6.00 ± 0.65 ^c
酸值(KOH)/(mg/g)	1.88 ± 0.11 ^a	2.09 ± 0.25 ^a	1.90 ± 0.11 ^a	2.19 ± 0.32 ^a	1.84 ± 0.56 ^a	1.88 ± 0.23 ^a
过氧化值/(mmol/kg)	1.07 ± 0.11 ^a	0.59 ± 0.18 ^a	1.04 ± 0.78 ^a	0.71 ± 0.17 ^a	1.12 ± 0.18 ^a	0.76 ± 0.04 ^a
总酚含量/(mg/100 g)	62.17 ± 1.82 ^a	27.81 ± 1.10 ^c	31.45 ± 1.04 ^c	45.85 ± 0.15 ^b	43.91 ± 1.18 ^b	41.16 ± 1.03 ^b

由表4可知,超声温度对浓香菜籽油磷脂含量有显著影响($P < 0.05$)。随着超声温度的升高磷脂含量呈先降低后增加的趋势,当超声温度为45℃时磷脂含量最低,超过45℃后磷脂含量升高但变化不显著($P > 0.05$)。超声温度较低时($< 45℃$),随着温度的升高,磷脂分子吸水能力逐渐增强导致磷脂吸收的水分逐渐增多,迅速增大了胶体的密度,使胶粒更易从油中分离出来;然而,胶粒凝聚过程具有可逆性,当温度持续升高并超过胶体分散性的凝聚临界温度时,已经聚集的胶质会重新分散,使得磷脂含量增加^[11]。

由表4可知,超声温度对脱胶油酸值和过氧化值的影响不显著($P > 0.05$)。超声温度为55℃时浓香菜籽油的酸值最低,25℃时过氧化值最低。

由表4可知,超声温度对浓香菜籽油中总酚含量

的影响显著($P < 0.05$)。当超声温度在25~45℃范围内,随着温度的上升,脱胶油中总酚含量呈上升趋势,当温度超过45℃时,总酚含量又逐渐减少。

2.2 响应面试验

结合单因素试验结果,选择超声时间(A)、50%柠檬酸添加量(B)、加水量(C)、超声温度(D)为自变量,浓香菜籽油脱胶综合得分(Y)为因变量,采用Box-Behnken Design组合设计进行响应面试验。响应面试验设计及结果见表5,回归模型方差分析见表6。

通过Design Expert V8.0.6软件对表5中的综合得分进行响应面回归分析,得到回归方程: $Y = 84.18 + 3.01A + 2.19B + 0.63C - 0.69D + 0.55AB + 4.82AC + 2.44AD + 3.51BC + 0.32BD - 2.59CD - 21.89A^2 - 20.41B^2 - 18.41C^2 - 22.28D^2$ 。

表5 响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	D	Y
1	0(15 min)	0(4%)	0(4%)	0(45℃)	62.34
2	0	0	-1(3%)	1(55℃)	44.54
3	1(20 min)	0	0	1	46.48
4	1	0	1(5%)	0	50.41
5	-1(10 min)	0	0	-1(35℃)	38.96
6	-1	0	1	0	36.31
7	1	0	0	-1	40.35
8	0	-1(3%)	1	0	41.76
9	0	-1	0	-1	39.23
10	0	1(5%)	1	0	50.40
11	0	0	1	1	40.92
12	-1	-1	0	0	36.73
13	0	-1	-1	0	47.87
14	-1	0	-1	0	45.38
15	0	0	0	0	86.74
16	-1	1	0	0	40.80
17	0	-1	0	1	35.79
18	-1	0	0	1	35.33
19	0	0	-1	-1	41.22
20	1	-1	0	0	42.95
21	0	1	0	1	42.79
22	1	1	0	0	49.22
23	1	0	-1	0	40.22
24	0	0	0	0	63.67
25	0	0	0	0	68.00
26	0	1	0	-1	44.96
27	0	1	-1	0	42.47
28	0	0	1	-1	49.41
29	0	0	0	0	60.15

注:Y(综合得分) = (磷脂含量分值 + 多酚含量分值)/2,其中磷脂含量最小值为100分,多酚含量最大值为100分,均按线性分配相应分值。

由表6可知,此回归方程极显著,失拟项不显著。该模型总决定系数(R^2)为0.9899,调整决定系数(R^2_{Adj})为0.9798,表明该模型拟合度好,可利用此回归方程对试验数据进行分析 and 预测。模型中因素A、B、AC、BC、 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 影响极显著,因素CD影响显著,说明各个因素对超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶综合得分的影响并非简单的线性关系。各因素对超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶综合得分的影响程度从大到小依次为超声时间 > 50% 柠檬酸添加量 > 超声温度 > 加水量。

通过 Design Expert V8.0.6 软件对响应值(Y)进行优化分析,得出最优工艺参数为超声时间 15.36 min、50% 柠檬酸添加量 4.06%、加水量

4.03%、超声温度 44.87℃,此条件下综合得分理论值为 84.37。

表6 回归模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	7 576.75	14	541.20	97.85	<0.000 1**
A	108.72	1	108.72	19.66	0.000 6**
B	57.68	1	57.68	10.43	0.006 1**
C	4.70	1	4.70	0.85	0.372 2
D	5.71	1	5.71	1.03	0.326 7
AB	1.21	1	1.21	0.22	0.647 2
AC	92.74	1	92.74	16.77	0.001 1**
AD	23.81	1	23.81	4.31	0.056 9
BC	49.28	1	49.28	8.91	0.009 8**
BD	0.40	1	0.40	0.07	0.791 1
CD	34.87	1	34.87	6.30	0.024 9*
A^2	3 106.72	1	3 106.72	561.72	<0.000 1**
B^2	2 701.07	1	2 701.07	488.37	<0.000 1**
C^2	2 199.35	1	2 199.35	397.66	<0.000 1**
D^2	3 219.88	1	3 219.88	582.18	<0.000 1**
残差	77.43	14	5.53		
失拟项	36.40	10	3.64	0.35	0.916 2
纯误差	41.03	4	10.26		
总和	7 654.18	28			

注: * 表示显著, $P < 0.05$; ** 表示极显著, $P < 0.01$ 。

2.3 验证试验

为便于实际操作,将响应面试验确定的最优工艺参数调整为超声时间 15.5 min、50% 柠檬酸添加量 4%、加水量 4%、超声温度 45℃,在此条件下进行 3 组平行试验,得到的平均磷脂含量为 4.06 mg/100 g,平均总酚含量为 42.08 mg/100 g,平均脱胶综合得分为 84.01。试验结果与理论值吻合,相对误差在有效范围内,说明采用响应面法优化的超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶工艺参数可靠。

2.4 浓香菜籽油的挥发性风味物质

将浓香菜籽油进行 GC-MS 分析,经检索整理,分离鉴定出主要的挥发性物质及其相对含量,结果见表 7。

由表 7 可知,浓香菜籽毛油中共鉴定出 33 种化合物,超声波辅助水化脱胶后的油样中共鉴定出 27 种化合物,传统水化脱胶后的油样中共鉴定出 19 种化合物,均主要以硫甙降解产物的含量最高,醇、醛类次之,这些化合物的协同作用共同体现出浓香菜籽油特征性风味。超声波辅助水化脱胶油样与传统水化脱胶油样挥发性风味物质相对含量基本相近,与毛油有差别。

表7 浓香菜籽油挥发性风味物质的组成及相对含量

%

化合物	浓香菜籽油	超声波辅助水化脱胶油	传统水化脱胶油	化合物	浓香菜籽油	超声波辅助水化脱胶油	传统水化脱胶油
醛类				烯类			
己醛	0.20	-	-	西松烯	0.37	0.42	0.36
壬醛	2.47	2.74	3.15	小计	0.37	0.42	0.36
苯乙醛	0.51	0.13	-	苯环类			
反-2-辛烯醛	0.20	0.07	-	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	2.16	1.86	4.28
反-2-丁烯醛	1.28	1.09	1.11	异硫氰酸苯乙酯	0.23	0.34	-
柠檬醛	0.06	-	-	小计	2.39	2.20	4.28
反反-2,4-癸二烯醛	4.08	3.54	3.98	硫甙降解产物			
2-十一烯醛	2.39	2.79	2.83	巴豆腈	8.58	7.19	7.04
丁香醛	0.13	0.03	-	甲基腈	23.14	20.33	17.56
小计	11.32	10.39	11.07	2-甲基-3-丁烯腈	0.59	0.31	0.30
酮类				5-己腈	1.80	1.54	1.91
3-乙基-4-甲基-1H-吡咯-2,5-二酮	0.09	0.72	-	4,6-二甲基嘧啶	0.40	0.11	-
四氢-6-甲基-2H-吡喃-2-酮	0.31	0.27	-	4-异硫氰基-1-丁烯	28.25	24.78	21.45
小计	0.40	0.99	0	5-甲硫基戊腈	1.41	1.29	-
酸类				苯基丙腈	2.47	3.46	4.16
辛酸	0.39	-	-	小计	66.64	59.01	52.42
戊酸	0.35	0.22	0.17	杂环类			
壬酸	1.35	1.09	1.70	异硫氰酸环戊酯	3.27	1.78	1.66
小计	2.09	1.31	1.87	5-甲基-2-呋喃甲醛	0.17	-	-
醇类				2-羟基-4-甲基苯甲醛	1.20	0.78	1.01
1,5-己二烯-3-醇	14.03	2.22	1.38	2-乙基-3-甲基吡嗪	0.91	0.56	0.12
苯乙醇	0.51	-	-	2-甲基吡嗪	1.33	-	-
小计	14.54	2.22	1.38	2,3-二甲基吡嗪	0.59	0.46	0.13
				小计	7.47	3.58	2.92

注：“-”为未检出。

3 结论

采用超声波辅助水化脱胶工艺对浓香菜籽油中的磷脂进行脱除,通过单因素试验和响应面试验对脱胶工艺进行优化,结合实际可操作性得出较优工艺条件为超声时间 15.5 min、50% 柠檬酸添加量 4% (以油质量计)、加水量 4% (以油质量计)、超声温度 45 ℃,在优化条件下脱胶后浓香菜籽油中磷脂含量为 4.06 mg/100 g,总酚含量为 42.08 mg/100 g,脱磷率为 92.11%,比传统水化脱胶工艺脱磷率(23.31%)高,且脱胶处理的时间大大缩短。经 GC-MS 分析,超声波辅助水化脱胶的浓香菜籽油共鉴定出 27 种挥发性风味成分,其中主要呈味物质为硫甙降解产物。

参考文献:

- [1] 韦东林,魏冰,孟橘,等. 不同加工工艺制取菜籽油理化性质的研究[J]. 粮食与食品工业,2014,21(6):18-22.
- [2] 严佑君,刘玉兰,马宇翔. 菜籽制油过程中主要成分变化的研究[J]. 农业机械,2011(11):61-64.

- [3] 薛莉,黄晓荣,汪雪芳,等. 食用植物油营养成分及检测技术的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报,2017,8(2):446-451.
- [4] 胡林子,李新华,马永全,等. 山毛豆油磷酸辅助脱胶工艺条件优化[J]. 食品科学,2011,32(8):83-87.
- [5] 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(1):79-82.
- [6] SU D, XIAO T Y, GU D Y, et al. Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: effects of bleaching conditions and underlying mechanisms[J]. J Food Eng, 2013,117(1):8-13.
- [7] 叶展,罗质,何东平,等. 超声波技术在油脂适度精炼中的应用研究进展[J]. 食品工业,2015,36(7):231-236.
- [8] 王会. 微波处理油菜籽对冷榨菜籽油品质的影响[D]. 武汉:华中农业大学,2011.
- [9] 康媛解,张振山. 超声波辅助米糠油水化脱胶工艺研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2018,39(3):32-37.
- [10] 王伟. 混合油脱胶方法的研究[D]. 郑州:河南工业大学,2006.
- [11] 韩抒. 高酸值米糠油酯化脱酸工艺的研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2009.