

响应面法优化葵花籽油中蜡质脱除工艺

杨颖,包李林,熊巍林,汪增乾,金瑚,姜黎

(道道全粮油股份有限公司 国家油菜籽加工技术研发分中心,湖南岳阳414000)

摘要:以高油酸葵花籽原油为原料,采用冷冻脱蜡工艺,通过单因素试验和响应面试验研究了养晶时间、养晶温度、硅藻土添加量、搅拌速率对脱蜡效果的影响,并对脱蜡前后葵花籽油的脂肪酸组成进行了检测。结果表明:最优脱蜡工艺条件为养晶时间16 h、养晶温度11℃、硅藻土添加量1.5%、搅拌速率8 r/min,在此条件下脱蜡葵花籽油中蜡质含量为22.50 mg/kg;脱蜡前后葵花籽油脂肪酸组成无显著变化,说明脱蜡不会影响葵花籽油的脂肪酸组成。

关键词:葵花籽油;脱蜡;脂肪酸组成

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)06-0028-05

Optimization of wax removal from sunflower seed oil by response surface methodology

YANG Ying, BAO Lilin, XIONG Weilin, WANG Zengqian, JIN Hu, JIANG Li

(National R & D Center for Rapeseed Processing, Daodaoquan Grain & Oil Co., Ltd., Yueyang 414000, Hunan, China)

Abstract: The crude sunflower seed oil with high oleic acid was used as raw material, and the influences of crystallization time, crystallization temperature, diatomaceous earth dosage and stirring rate on the dewaxing effect were investigated by single factor experiment and response surface methodology. In addition, the fatty acid compositions of the sunflower seed oil before and after dewaxing were determined. The results showed that the optimal dewaxing parameters were obtained as follows: crystallization time 16 h, crystallization temperature 11℃, diatomaceous earth dosage 1.5% and stirring rate 8 r/min. Under the optimal conditions, the wax content of dewaxed sunflower seed oil was 22.50 mg/kg. There was no significant change in the fatty acid composition of sunflower seed oil before and after dewaxing, indicating that dewaxing would not affect the fatty acid composition of sunflower seed oil.

Key words: sunflower seed oil; dewaxing; fatty acid composition

葵花籽富含不饱和脂肪酸、多种维生素和微量元素,是重要的食用油料之一。近年来,我国葵花籽产业不断发展壮大,对外贸易规模逐步提高,是全球重要的葵花籽进口国和葵花籽油进口国^[1]。葵花籽含油量高,籽仁含油平均高达50%^[2]。葵花籽油香味浓郁、滋味纯正^[3],并且含有90%的不饱和脂肪酸,其中亚油酸含量高达66%,是我国食用最广泛的植物油之一。亚油酸被誉为“血管清道夫”,具

有调节新陈代谢、维持血压平衡、降低血液中胆固醇含量等作用^[4-6]。此外,葵花籽油还含有V_E、植物固醇、磷脂等营养成分,具有延缓衰老、提高免疫力、促进骨骼发育和提高记忆力等作用^[7-8]。

油脂中含有微量蜡质,可使浊点升高,透明度和消化吸收率下降,并使气味和适口性变差,从而降低油脂食用品质和营养价值。研究表明,未脱蜡的葵花籽油含蜡量为300~400 mg/kg,远高于一般植物油,因此为避免蜡质对葵花籽油品质和营养价值的不良影响,脱除其中的蜡质尤为重要^[9-10]。植物油常用的脱蜡方法有冷冻法、溶剂法、表面活性剂法等,其中冷冻法是最常用、最高效的脱蜡方法。此外,硅藻土是脱蜡工艺中的一种辅助剂,既可作为凝聚剂使蜡晶粒凝聚形成更大的结晶,同时也是助滤

收稿日期:2020-08-03;修回日期:2021-02-08

基金项目:科技部“十三五”国家重点研发计划(2016YFD0401401)

作者简介:杨颖(1994),女,硕士,研究方向为食品安全与加工(E-mail)2496801257@qq.com。

剂,能使油蜡分离更加快速高效,在工业生产中往往会加入少量硅藻土以提升脱蜡效率。

高油酸含量的植物油被认为是健康的、稳定的高品质食用油,近年来对于高油酸葵花籽油的培育逐渐成为热点,高油酸植物油产品也备受消费者青睐,但是关于高油酸葵花籽油的精炼工艺鲜有报道。为了探索高油酸葵花籽油的最佳脱蜡工艺,本试验以高油酸葵花籽原油为原材料,模拟工业化生产条件,在低温条件下添加硅藻土作为辅助剂,以加快蜡质结晶析出,缩短过滤时间,采用单因素试验和响应面试验优化脱蜡工艺条件,以期工业化生产提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

葵花籽原油,道道全粮油股份有限公司提供;硅藻土,食品级;氢氧化钾、氢氧化钠、乙醚、异丙醇、酚酞指示剂、无水硫酸钠、三氯甲烷、冰乙酸、碘化钾、丙酮等,均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

FYL-YS-281L 恒温箱,北京福意电器有限公司;HH-6 型数显恒温水浴锅,常州普天仪器制造有限公司;BioMIX1 型搅拌机,德国 Wiggins 公司;WSL 型比色计,杭州大吉光电仪器有限公司;101 型电热鼓风干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 葵花籽油脱蜡

准确称取 100 g 葵花籽原油于烧杯中,加热到 80℃ 后冷却至室温,加入一定量的硅藻土搅拌均匀,放入一定温度的恒温箱中以一定的速率进行搅拌,养晶一定时间后过滤分离出硅藻土及蜡质,得到脱蜡葵花籽油。

1.2.2 蜡质含量的测定^[11-12]

采用浊度仪测定葵花籽油中的蜡质含量。将 1 g 纯蜡溶于 1 kg 的基油(不含蜡质)中得到 1 000 mg/kg 的标准储备液,然后分别稀释成 25、50、75、100、125 mg/kg 的标准溶液,用浊度仪分别测其浊度值,以浊度值(y)为纵坐标、蜡质含量(x)为横坐标绘制标准曲线,得到标准曲线方程($y = 0.079 2x + 0.203 8$, $R^2 = 0.997 7$)。

将待测油样置于 $(130 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的烘箱中保持 20 min (目的是除去微量的水分,并且破坏可能出现的结晶核,消除对检测结果的影响),取出冷却至室温待用。准确称取 (13.7 ± 0.1) g 样品于 30 mL 浊度瓶中,然后准确量取 15 mL 丙酮于浊度瓶中,充分摇匀,用吸油纸轻轻擦拭浊度瓶上的油迹和指纹(若

难以擦净,可用脱脂棉沾无水乙醇擦拭浊度瓶外壁),室温(20℃)下静置 5 min 左右,观察浊度瓶中的溶液无气泡后将其置于浊度仪样品测量池内,盖上遮光盖,读取浊度值,连续测定 3 次以上,计算 3 次稳定(平行测量浊度值偏差要求小于 0.1)测定结果的平均值(U_0)。将浊度瓶取出放置于冰水混合物(要求水温在 5℃ 以下)中冷却 30 min 后,取出浊度瓶,用吸水纸将瓶壁的水迹擦拭干净(若瓶外壁上有油状物,可先用脱脂棉沾无水乙醇擦拭浊度瓶外壁),测定浊度值,连续测定 3 次以上,取 3 次稳定(平行测量浊度值偏差要求小于 0.1)测定结果的平均值(U_1)。将两个温度下的浊度值差值作为该样品的浊度值(U)。再根据标准曲线方程计算样品蜡质含量。

1.2.3 脂肪酸组成的测定

葵花籽油脂肪酸组成参照 GB/T 17376—2008、GB/T 17377—2008 进行测定。

1.2.4 数据处理

每个试验重复 3 次,采用 Origin 9.0 统计分析软件进行基础数据整理、分析与作图,利用 Design Expert 软件进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 养晶时间对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

在硅藻土添加量 1.0%、养晶温度 10℃、搅拌速率 10 r/min 条件下,考察养晶时间对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响,结果如图 1 所示。

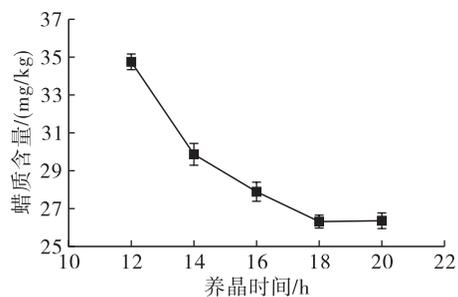


图1 养晶时间对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

由图 1 可知:随着养晶时间的延长,脱蜡葵花籽油的蜡质含量呈减少趋势;当养晶时间为 12 h 时,蜡质含量较高;当养晶时间大于 12 h 时,蜡质含量显著降低;但养晶时间超过 18 h 之后蜡质含量降低不显著。因为晶核形成晶体长成大而结实的结晶,需要足够的时间,因此养晶时间过短会导致脱蜡葵花籽油中蜡质含量较高,但脱蜡时间过长,晶体不再长大,蜡质含量降低不再明显。

2.1.2 养晶温度对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

在硅藻土添加量 1.0%、搅拌速率 10 r/min、养

晶时间 16 h 条件下,考察养晶温度对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响,结果如图 2 所示。

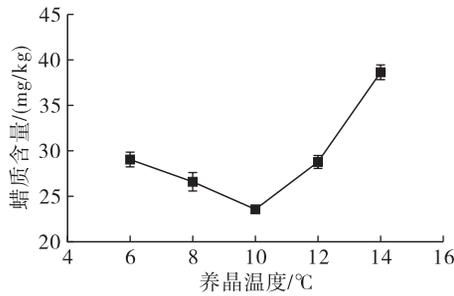


图 2 养晶温度对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

由图 2 可知:当养晶温度在 6 ~ 10 °C 时,随着养晶温度的升高脱蜡葵花籽油中蜡质含量逐渐减少;当养晶温度高于 10 °C 时,随着养晶温度的升高蜡质含量呈上升趋势。这是因为脱蜡温度未达到蜡的凝固点时,脱蜡效果差;脱蜡温度过低则会导致油脂黏度增加,油蜡分离困难,且熔点较高的固态脂也会一起析出,增加脱蜡损耗。

2.1.3 硅藻土添加量对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

在养晶温度 10 °C、搅拌速率 10 r/min、养晶时间 16 h 条件下,考察硅藻土添加量对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响,结果如图 3 所示。

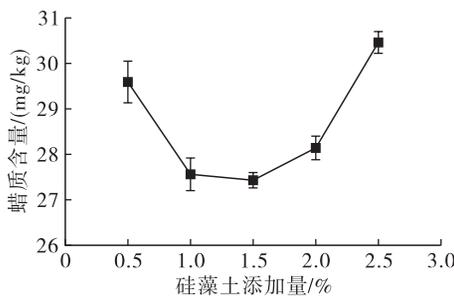


图 3 硅藻土添加量对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

由图 3 可知,随着硅藻土添加量的增加,脱蜡葵花籽油的蜡质含量先减少后增加,当硅藻土添加量为 1.5% 时,蜡质含量最低。

2.1.4 搅拌速率对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

在硅藻土添加量 1.5%、养晶温度 10 °C、养晶时间 16 h 条件下,考察搅拌速率对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响,结果如图 4 所示。

在养晶过程中加以一定的搅拌,可以加快热的传递速率,保持油温和各成分的均匀状态,加快结晶速率。搅拌速率不够,会产生局部晶核;搅拌速率过高,会使结晶撕碎,致使过滤困难。由图 4 可知,随着搅拌速率的增加,脱蜡葵花籽油蜡质含量先降低再升高,当搅拌速率为 10 r/min 时,蜡质含量最低。

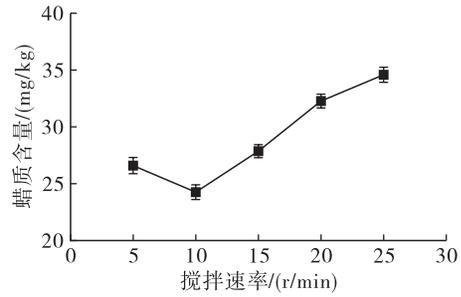


图 4 搅拌速率对脱蜡葵花籽油蜡质含量的影响

2.2 响应面实验

2.2.1 响应面实验设计及结果

在单因素试验的基础上,采用 Box - Behnken 试验设计方法,以养晶时间(A)、养晶温度(B)、硅藻土添加量(C)、搅拌速率(D)作为自变量,蜡质含量(R)为响应值设计四因素三水平响应面实验。响应面实验因素水平如表 1 所示,响应面实验设计及结果如表 2 所示。

表 1 响应面实验因素水平

水平	A 养晶时间/h	B 养晶温度/°C	C 硅藻土添加量/%	D 搅拌速率/(r/min)
-1	14	8	1.0	5
0	16	10	1.5	10
1	18	12	2.0	15

表 2 响应面实验设计及结果

试验号	A	B	C	D	R/(mg/kg)
1	0	-1	1	0	33.89
2	1	0	0	-1	27.81
3	0	0	1	1	32.03
4	1	0	-1	0	29.34
5	1	0	0	1	31.49
6	0	0	0	0	24.32
7	-1	0	0	-1	27.53
8	0	0	0	0	23.73
9	0	1	1	0	26.32
10	0	0	-1	1	30.78
11	-1	-1	0	0	33.57
12	-1	0	-1	0	28.73
13	0	0	0	0	23.48
14	1	-1	0	0	33.96
15	0	1	-1	0	26.83
16	0	0	0	0	23.13
17	-1	0	0	1	30.45
18	-1	1	0	0	25.87
19	0	0	0	0	22.19
20	1	1	0	0	26.03
21	-1	0	1	0	29.13
22	1	0	1	0	30.09
23	0	0	-1	-1	28.54
24	0	-1	-1	0	32.78

续表 2

试验号	A	B	C	D	R/(mg/kg)
25	0	1	0	-1	23.14
26	0	-1	0	1	33.09
27	0	-1	0	-1	31.73
28	0	1	0	1	27.38
29	0	0	1	-1	28.01

2.2.2 响应面试验分析

对表 2 数据进行多元回归拟合,得到回归方程为: $R = 23.37 + 0.29A - 3.62B + 0.21C + 1.54D - 0.057AB + 0.088AC + 0.19AD - 0.40BC + 0.72BD + 0.44CD + 3.04A^2 + 3.12B^2 + 3.35C^2 + 2.79D^2$ 。进一步对该回归模型进行方差分析,结果如表 3 所示。

由表 3 可知,该模型回归极显著($P < 0.01$),失拟项 P 值大于 0.05,表明该模型失拟不显著,说明其他因素对模型的干扰程度低,试验结果与回归模型拟合程度良好。回归方程的可信度分析显示,该模型的 R^2 为 0.983 3, R_{Adj}^2 为 0.966 7, CV 为 2.28%,说明预测值与试验值相关性较好,试验误差较小,因此可用此模型分析和预测葵花籽油脱蜡工艺。影响脱蜡葵花籽油蜡质含量的因素主次顺序为养晶温度 > 搅拌速率 > 养晶时间 > 硅藻土添加量,其中养晶温度和搅拌速率对蜡质含量的影响极显著($P < 0.01$),而养晶时间和硅藻土添加量影响不显著($P > 0.05$)。

表 3 方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	348.80	14	24.91	59.04	<0.000 1
A	0.99	1	0.99	2.34	0.148 6
B	157.33	1	157.33	372.79	<0.000 1
C	0.51	1	0.51	1.20	0.290 9
D	28.40	1	28.40	67.29	<0.000 1
AB	0.01	1	0.01	0.03	0.862 0
AC	0.03	1	0.03	0.07	0.791 6
AD	0.14	1	0.14	0.34	0.567 9
BC	0.66	1	0.66	1.55	0.232 9
BD	2.07	1	2.07	4.91	0.043 7
CD	0.79	1	0.79	1.88	0.192 3
A ²	60.08	1	60.08	142.35	<0.000 1
B ²	63.02	1	63.02	149.34	<0.000 1
C ²	72.89	1	72.89	172.70	<0.000 1
D ²	50.52	1	50.52	119.71	<0.000 1
残差	5.91	14	0.42		
失拟项	3.41	10	0.34	0.55	0.799 6
纯误差	2.49	4	0.62		
总和	354.71	28			

图 5 为各因素间交互作用的响应面三维曲面图。图 5 可直观反映各试验因素的交互作用情况,响应面越平缓,表明该因素对响应值(蜡质含量)影响越小;响应面越陡峭,说明该因素对响应值影响越显著^[12-13]。图 5 均为凹形图,说明各因素对响应值都有不同程度的影响,且在试验范围内存在响应值的最低值。

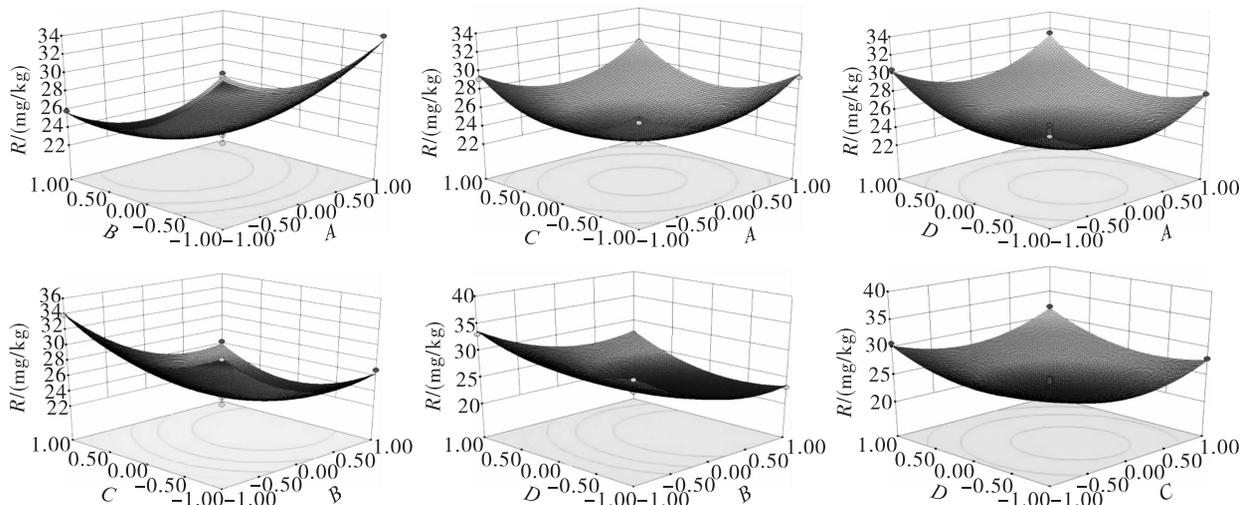


图 5 各因素间交互作用的响应面三维曲面图

对回归方程求一阶偏导数,当响应值最小时,得到葵花籽油脱蜡最优条件为:养晶时间 16 h,养晶温度 11 ℃,硅藻土添加量 1.5%,搅拌速率 8 r/min。在最优条件下,脱蜡葵花籽油蜡质含量预测值为 21.96 mg/kg。在最优条件下进行 3 次平行试验,脱蜡葵花籽油蜡质含量分别为 22.19、22.85、22.46 mg/kg,平均值为 22.50 mg/kg,与预测值无显著差

异,说明响应面法得到的葵花籽油脱蜡工艺条件真实可靠,具有一定的实际指导意义。

2.3 脱蜡葵花籽油脂肪酸组成

对最佳脱蜡工艺条件下得到的脱蜡葵花籽油的脂肪酸组成进行分析,并与脱蜡前的进行对比,结果如表 4 所示。由表 4 可知,脱蜡前后葵花籽油脂肪酸组成无显著变化,说明脱蜡不会影响葵花籽油的脂肪酸组成。

表4 葵花籽油脂肪酸组成及含量 %

脂肪酸	未脱蜡葵花籽油	脱蜡葵花籽油
月桂酸	ND	ND
豆蔻酸	0.072	0.071
棕榈酸	4.445	4.448
棕榈一烯酸	0.110	0.109
十七烷酸	0.043	0.045
十七碳一烯酸	0.022	0.021
硬脂酸	2.752	2.684
油酸	79.442	79.404
亚油酸	11.760	12.039
亚麻酸	0.099	0.095
花生酸	0.265	0.231
花生一烯酸	0.205	0.198
山嵛酸	0.784	0.654
芥酸	ND	ND
木焦油酸	ND	ND

注:ND表示未检出。

3 结论

以高油酸葵花籽原油为原料,在单因素试验的基础上进行响应面试验以优化添加硅藻土的葵花籽油冷冻脱蜡工艺。结果表明,当养晶时间16 h、养晶温度11℃、硅藻土添加量1.5%、搅拌速率8 r/min时,脱蜡效果最优,脱蜡葵花籽油蜡质含量降至22.50 mg/kg。对脱蜡前后葵花籽油脂肪酸组成的分析表明,脱蜡不影响葵花籽油的脂肪酸组成。

参考文献:

[1] 张莹,张雯丽.世界葵花籽生产、贸易结构变迁及趋势分析[J].世界农业,2018(9):119-126.

(上接第14页)

[9] 王青,王晓东,成安玮,等.酶解预处理对水酶法提取牡丹籽油提油率的影响[J].中国食物与营养,2019(10):26-29.

[10] 宋媛媛,杨瑞金,张文斌,等.牡丹籽油乙醇辅助水酶法提取工艺优化及品质分析[J].食品与机械,2018,34(4):180-185.

[11] ZHANG W B, XU T, YANG R J. Effect of roasting and grinding on the processing characteristics and organoleptic properties of sesame butter[J/OL]. Eur J Lipid Sci Tech, 2019, 121(7): 1800401 [2019-12-12]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201800401>.

[12] LI P F, GASMALLA M A A, ZHANG W B, et al. Effects of roasting temperatures and grinding type on the yields of oil and protein obtained by aqueous extraction processing[J]. J Food Process Eng, 2016, 173(3): 15-24.

[2] RAI A, MOHANTY B, BHARGAVA R. Supercritical extraction of sunflower oil: a central composite design for extraction variables[J]. Food Chem, 2016, 192: 647-659.

[3] 张亚丽,黄庆德,马建国,等.浓香葵花籽油生产技术研究[J].中国油脂,2016,41(12):9-14.

[4] ABEDI E, SAHARI M A. Long-chain polyunsaturated fatty acid sources and evaluation of their nutritional and functional properties[J]. Food Sci Nutr, 2014, 2(5): 443-463.

[5] MORIKI T A. Omega-3 fatty acids and hypertension in humans[J]. Clin Exp Pharmacol Physiol, 2010, 33(9): 842-846.

[6] 金青哲.功能性脂质[M].北京:中国轻工业出版社,2013.

[7] 任健.葵花籽水酶法取油及蛋白质利用研究[D].江苏无锡:江南大学,2008.

[8] 杨会琴,李惠荔,刘月英,等.葵花籽油提取方法的研究[J].河北化工,2007,30(6):26-28.

[9] 许多现,齐晓芬,张旭,等.低温压榨葵花籽油脱蜡工艺条件的优化[J].中国油脂,2016,41(8):11-14.

[10] 柴杰,薛雅琳,金青哲,等.精炼工艺对葵花籽油品质的影响[J].中国油脂,2016,41(2):12-15.

[11] MOULTON K J. Turbidimetric measurement of wax in sunflower oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65(3): 367-368.

[12] 唐萍华.葵花籽原油中胶质与蜡含量快速测定方法的探讨[J].粮食与食品工业,2014,21(3):90-92.

[13] 李疆,杨艳彬,李开雄.葵花籽油脱蜡生产实践[J].中国油脂,2008,33(5):74-75.

[13] 倪双双.蒸汽闪爆辅助乙醇水提法提取玉米胚芽油和蛋白质[D].江苏无锡:江南大学,2016.

[14] 侯双瑞,周波,孙亚娟,等.烘焙工艺及杏仁种皮对杏仁油品质的影响[J].食品工业科技,2019,40(6):62-67,75.

[15] ZHANG S B, WANG Z, XU S Y. Optimization of the aqueous enzymatic extraction of rapeseed oil and protein hydrolysates[J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 84(1): 97-105.

[16] 贾利蓉,俞凌云,张文学.酶法提取植物油脂及回收蛋白质研究进展[J].食品科技,2008(2):121-124.

[17] 杜宇,张文斌,杨瑞金,等.乙醇水提法提取葡萄籽油及其品质分析[J].中国油脂,2019,44(5):8-12,42.

[18] 李鹏飞.水酶法提取花生油和蛋白质[D].江苏无锡:江南大学,2016.