

木瓜籽毛油精炼条件筛选及其理化指标分析

杨海月¹, 徐增莱¹, 晏艳², 于金平¹, 顾战省³, 汪琼^{1,①}

[1. 江苏省·中国科学院植物研究所(南京中山植物园), 江苏 南京 210014; 2. 白河县科技局, 陕西 白河 725800;
3. 白河天裕农业高新技术有限公司, 陕西 白河 725800]

摘要:以磷脂含量为指标对木瓜[*Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne]籽毛油水化脱胶过程中脱胶剂种类、脱胶剂添加量、脱胶时间、加水量和脱胶温度进行单因素实验,并在此基础上对脱胶时间、加水量和脱胶温度进行 $L_9(3^3)$ 正交实验;以酸价为指标对碱炼脱酸过程中的碱液(NaOH溶液)浓度、碱炼温度和超碱用量进行单因素实验和 $L_9(3^3)$ 正交实验;并比较了毛油、脱胶油、脱酸油和精炼油的主要理化指标变化。单因素实验和正交实验结果表明:在木瓜籽毛油水化脱胶过程中采用不同的脱胶剂种类(包括柠檬酸、草酸和蒸馏水)、脱胶剂添加量(质量分数0.1%~0.5%)、脱胶时间(10~70 min)、加水量(质量分数1%~6%)和脱胶温度(65℃~85℃),毛油中的磷脂含量均有明显差异;而碱炼脱酸过程中采用不同的碱液浓度(质量分数6%~14%)、碱炼温度(40℃~80℃)和超碱用量(质量分数0.15%~0.40%),毛油酸价也有明显变化。总体上看,木瓜籽毛油水化脱胶的适宜条件为添加质量分数0.2%柠檬酸为脱胶剂、脱胶温度75℃、加水量为质量分数4%、脱胶时间50 min;碱炼脱酸的适宜条件为碱液浓度为质量分数12%、碱炼温度80℃、超碱用量为质量分数0.30%。理化指标的测定结果表明:与毛油相比,脱胶油、脱酸油和精炼油的碘值略升高但差异不明显、过氧化值明显升高,磷脂含量和皂化值均明显下降,而脱酸油和精炼油的酸价也明显下降。研究结果显示:经过脱胶、脱酸、水洗干燥一系列过程后获得的木瓜籽精炼油的理化指标基本符合国家食用植物油卫生标准。

关键词:木瓜籽毛油;水化脱胶;碱炼脱酸;理化指标;单因素实验;正交实验

中图分类号: Q946.4; R565.9 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2015)02-0032-08

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2015.02.05

Selection on refining conditions and analysis on physical-chemical indexes of *Chaenomeles sinensis* seed crude oil YANG Haiyue¹, XU Zenglai¹, YAN Yan², YU Jinping¹, GU Zhansheng³, WANG Qiong^{1,①} (1. Institute of Botany, Jiangsu Province and Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210014, China; 2. Baihe Technology Bureau, Baihe 725800, China; 3. Baihe Tianyu Agricultural High-Tech Co., Ltd., Baihe 725800, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2015, 24(2): 32-39

Abstract: Taking phospholipid content as index, single factor experiments on type and additive amount of degumming agent, degumming time, water addition and degumming temperature during hydrated degumming process of *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne seed crude oil were carried out, and on this basis, $L_9(3^3)$ orthogonal experiment on degumming time, water addition and degumming temperature was conducted. Taking acid value as index, single factor experiments and $L_9(3^3)$ orthogonal experiment on alkaline (NaOH solution) concentration, alkali refining temperature and ultra-alkali addition during alkali refining deacidification process were carried out. And changes of main physical-chemical indexes of crude oil, degummed oil, deacidification oil and refined oil were compared. The results of single factor experiments and orthogonal experiment show that by means of different degumming agent types (including citric acid, oxalic acid and distilled water), degumming agent additive amounts (mass fraction 0.1% - 0.5%), degumming times (10-70 min), water additions (mass fraction 1% - 6%) and degumming temperatures (65℃ - 85℃) during hydrated degumming process of *C. sinensis* seed crude oil, there is

收稿日期: 2015-01-04

基金项目: 陕西省科学技术厅资助项目(2012XY-11)

作者简介: 杨海月(1990—),女,云南大理人,硕士研究生,主要从事药用植物学方面的研究工作。

①通信作者 E-mail: wqjan2002@sina.com

obvious difference in phospholipid content in crude oil. While by means of different alkaline concentrations (mass fraction 6%–14%), alkali refining temperatures (40 °C–80 °C) and ultra-alkali additions (mass fraction 0.15%–0.40%) during alkali refining deacidification process, there is also obvious difference in acid value of crude oil. Overall, the suitable condition for hydrated degumming of *C. sinensis* seed crude oil is taking citric acid with mass fraction of 0.2% as degumming agent, degumming temperature 75 °C, water addition with mass fraction of 4%, degumming time 50 min; the suitable condition for alkali refining deacidification is alkaline concentration with mass fraction of 12%, alkali refining temperature 80 °C, ultra-alkali addition with mass fraction of 0.30%. The determination result of physical-chemical indexes shows that compared with crude oil, iodine values of degummed oil, deacidification oil and refined oil increase slightly but the difference is not obvious, peroxide value increases obviously, phospholipid content and saponification value all decrease obviously, while acid values of deacidification oil and refined oil decrease obviously, too. It is suggested that physical-chemical indexes of *C. sinensis* seed refined oil obtained after a series of processes of degumming, deacidification and washing and drying are basically conformed to national hygienic standard of edible vegetable oil.

Key words: *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne seed crude oil; hydrated degumming; alkali refining deacidification; physical-chemical index; single factor experiment; orthogonal experiment

木瓜[*Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne]又名光皮木瓜、海棠、土木瓜,为蔷薇科(Rosaceae)木瓜属(*Chaenomeles* Lindl.)植物,主要分布于中国陕西、山东、江苏、安徽、浙江、广西和云南等省(区)。木瓜的果实营养丰富^[1],为常见的食品原料;还含有多种活性物质,具有抗肿瘤、保肝、抑菌、强心、利尿、抗衰老等功效^[2-4],是重要的医药原料,因而,对木瓜果实的化学成分和药理活性^[5-12]以及挥发油和香气成分^[13-15]等均有较多的研究报道。木瓜籽营养丰富,且含油率高达31%左右,明显高于大豆[*Glycine max* (Linn.) Merr.]的含油率(22%);木瓜籽油中不饱和脂肪酸含量十分丰富,富含油酸和亚油酸,可作为保健营养油脂进行开发和利用^[16]。但目前对木瓜籽的相关研究并不多见。

通常情况下,油料经压榨或浸提后可得到毛油。毛油中含有大量的磷脂胶杂、色素和非酯化脂肪酸等物质,不仅影响油脂的口感和品质,还不利于油脂的长期贮藏,有些毛油甚至含有抗营养因子和天然毒素等物质(如菜籽油中含有芥酸和芥子苷等物质)^[17],因而,通常情况下毛油必须经过精炼处理后才能够直接食用。油脂的精炼工艺通常包括脱胶、脱酸、脱色、脱臭和脱蜡5个重要步骤^[17-18],但由于不同油脂的制油方式、成分及性质差异较大,因此不同油脂的精炼方法也各不相同^[19-21]。木瓜籽油为新型油脂,对其精炼工艺尚未有相关的研究报道,因而,对木瓜籽毛油精炼条件的研究和筛选对木瓜籽油的深度开发利用具有重要意义。

木瓜籽毛油为黄色、透明、油状、无异味的液体,

因此,其精炼过程中无需脱色和脱臭处理。鉴于此,作者分别通过单因素实验和正交实验对木瓜籽毛油的水化脱胶和碱炼脱酸条件进行筛选,并比较了精炼过程中木瓜籽毛油、脱胶油、脱酸油及其精炼油的主要理化指标的变化,以期为木瓜籽油精炼工艺的确定提供基础数据。

1 材料和方法

1.1 材料

实验用木瓜种子来源于陕西省白河县,经江苏省·中国科学院植物研究所徐增莱研究员鉴定。取木瓜成熟种子,采用压榨法提取毛油,获得的木瓜籽毛油为黄色、透明的油状液体,具有木瓜籽油特有的气味和滋味。

主要仪器有 Pharmacia LKB Ultrospec III 紫外可见分光光度计(瑞典 Pharmacia LKB 公司)、SX2-8-10 箱式电阻炉(沈阳市节能电炉厂)、RE-52 旋转蒸发器(上海亚容生化仪器厂)和 AB204 电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)。所用试剂及药品均为国产分析纯。

1.2 方法

1.2.1 水化脱胶条件的筛选

1.2.1.1 基本脱胶过程 称取 100 g 木瓜籽毛油,置于恒温水浴中加热至 60 °C(期间不断搅拌),加入一定量的脱胶剂并高速搅拌 10 min,再加入一定量的 60 °C 蒸馏水,加热到脱胶温度后,在设定的脱胶时间内继续搅拌,待脱胶结束后静置,收集上层油脂(即脱

胶油),并测定脱胶油中的磷脂含量。水化脱胶主要是脱除毛油中的磷脂胶杂^[18],由于毛油中的磷脂含量与脱胶效果呈负相关关系,因此可用毛油中的磷脂含量来判定水化脱胶的效果。

1.2.1.2 单因素实验 按照上述基本脱胶方法,对水化脱胶过程中的脱胶剂种类、脱胶剂添加量、脱胶时间、加水量和脱胶温度进行单因素实验,每个单因素实验均重复3次。

脱胶剂种类单因素实验:分别以柠檬酸、草酸和蒸馏水为脱胶剂,以未使用任何脱胶剂为对照(CK);按照上述基本脱胶过程进行水化脱胶,其中脱胶剂添加量为质量分数0.2%、蒸馏水添加量为质量分数4%、脱胶时间30 min、脱胶温度80℃。

脱胶剂添加量单因素实验:分别设置脱胶剂添加量为质量分数0.1%、0.2%、0.3%、0.4%和0.5%;按照上述基本脱胶过程进行水化脱胶,其中脱胶剂为柠檬酸、蒸馏水添加量为质量分数4%、脱胶时间30 min、脱胶温度80℃。

脱胶时间单因素实验:分别设置脱胶时间为10、20、30、40、50、60和70 min;按照上述基本脱胶过程进行水化脱胶,其中脱胶剂为柠檬酸、脱胶剂添加量为质量分数0.2%、蒸馏水添加量为质量分数4%、脱胶温度80℃。

加水量单因素实验:分别设置蒸馏水添加量为质量分数1%、2%、3%、4%、5%和6%;按照上述基本脱胶过程进行水化脱胶,其中脱胶剂为柠檬酸、脱胶剂添加量为质量分数0.2%、脱胶时间50 min、脱胶温度80℃。

脱胶温度单因素实验:分别设置脱胶温度65℃、70℃、75℃、80℃和85℃;按照上述基本脱胶过程进行水化脱胶,其中脱胶剂为柠檬酸、脱胶剂添加量为质量分数0.2%、蒸馏水添加量为质量分数4%、脱胶时间50 min。

1.2.1.3 正交实验 根据上述各单因素实验结果,选择脱胶温度、加水量和脱胶时间进行3因素3水平 $[L_9(3^3)]$ 正交实验。其中,脱胶温度设定为70℃、75℃和80℃;加水量设定为质量分数2%、3%和4%;脱胶时间设定为30、40和50 min。按照上述基本脱胶过程进行水化脱胶,其中脱胶剂为柠檬酸,脱胶剂添加量为质量分数0.2%。实验重复3次。

1.2.2 碱炼脱酸条件的筛选

1.2.2.1 基本脱酸过程 称取100 g光皮木瓜籽脱

胶油,置于水浴中于一定的碱炼温度下加热,根据碱液浓度控制超碱用量并将碱液缓慢加入毛油中,边加边搅拌,然后升温至90℃,至毛油中出现皂脚颗粒时减缓搅拌速度,待皂脚颗粒变大时持续搅拌约10 min,保温并静置;收集上层清油(即脱酸油),并测定脱酸油的酸价。其中,理论加碱量 $= (0.713 \times \text{酸价} \times \text{油质量}) / (\text{碱液浓度} \times 1000)$;超碱用量 $= [(\text{实际加碱量} - \text{理论加碱量}) / \text{理论加碱量}] \times 100\%$;加碱质量^[22] $= [0.713 \times \text{酸价} \times \text{油质量} \times (1 + \text{超碱用量})] / (\text{碱液浓度} \times 1000)$ 。碱炼脱酸的主要作用是中和毛油中的非酯化脂肪酸^[23],由于毛油的酸价与脱酸效果呈负相关关系,因此可用毛油的酸价来判定碱炼脱酸的效果。

1.2.2.2 单因素实验 按照上述基本脱酸方法,对碱炼脱酸过程中的碱液浓度、碱炼温度和超碱用量进行单因素实验,每个单因素实验均重复3次。

碱液浓度单因素实验:碱液使用NaOH溶液,分别设置碱液浓度为质量分数6%、8%、10%、12%和14%;按照上述基本脱酸过程进行碱炼脱酸,其中碱炼温度为60℃、超碱用量为质量分数0.30%。

碱炼温度单因素实验:分别设置碱炼温度为40℃、50℃、60℃、70℃和80℃;按照上述基本脱酸过程进行碱炼脱酸,其中碱液浓度为质量分数8%、超碱用量为质量分数0.30%。

超碱用量单因素实验:分别设置超碱用量为质量分数0.15%、0.20%、0.25%、0.30%、0.35%和0.40%;按照上述基本脱酸过程进行碱炼脱酸,其中碱炼温度为70℃、碱液浓度为质量分数8%。

1.2.2.3 正交实验 根据上述各单因素实验结果,选择碱液浓度、碱炼温度和超碱用量进行3因素3水平 $[L_9(3^3)]$ 正交实验。其中,碱液浓度设定为质量分数8%、10%和12%;碱炼温度设定为60℃、70℃和80℃;超碱用量设定为质量分数0.25%、0.30%和0.35%。按照上述基本脱酸条件进行碱炼脱酸。实验重复3次。

1.2.3 水洗和干燥 将经过水化脱胶和碱炼脱酸的木瓜籽油加热至80℃,加入木瓜籽油质量10%的相同温度的蒸馏水,慢速搅拌10 min,分离出废水后重复此水洗过程,直至废水中滴加酚酞不变色为止,此时获得的水洗油为中性油。将水洗油转入旋转蒸发仪中,用最大真空度在温度约90℃的条件下进行真空干燥脱水,获得水洗和干燥后的精炼油。

1.2.4 主要理化指标分析 对精炼前的木瓜籽毛油以及经过水化脱胶、碱炼脱酸和水洗干燥后的木瓜籽油的碘值、酸价、过氧化值、磷脂含量和皂化值进行测定。碘值采用 GB/T 5532—2008 中的方法测定;酸价采用 GB/T 5009.37—2003 中的方法测定;过氧化值采用 GB/T 5009.37—2003 中的滴定法测定;磷脂含量采用 GB/T 5537—2008 中的钼蓝比色法测定;皂化值采用 GB/T 5534—2008 中的方法测定。每个指标重复测定 3 次,结果取平均值。其中,酸价为 1 g 籽油中消耗的 KOH 质量(mg);碘值为 1 g 籽油吸收的碘质量(mg);皂化值为 1 g 籽油皂化过程中消耗的 KOH 质量(mg)。

2 结果和分析

2.1 木瓜籽毛油水化脱胶条件的筛选

2.1.1 单因素实验结果 木瓜籽毛油水化脱胶过程中脱胶剂种类筛选的单因素实验结果见表 1;脱胶剂

添加量、脱胶时间、加水量和脱胶温度的单因素实验结果见图 1。

由表 1 可知:与对照(未使用任何脱胶剂)相比,柠檬酸、草酸和蒸馏水 3 种脱胶剂均能够使木瓜籽毛油中的磷脂含量下降,脱胶能力由高到低依次为柠檬酸、草酸、蒸馏水。因此,宜选择柠檬酸对木瓜籽毛油进行水化脱胶。

根据以上实验结果,以柠檬酸为脱胶剂,对脱胶剂添加量进行单因素实验,结果见图 1-A。结果表

表 1 经不同脱胶剂处理后木瓜籽毛油中磷脂含量的比较
Table 1 Comparison on phospholipid content in *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne seed crude oil after treated by different degumming agents

脱胶剂 Degumming agent	磷脂含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ Phospholipid content
柠檬酸 Citric acid	1.549
草酸 Oxalic acid	1.722
蒸馏水 Distilled water	1.812
对照 ¹⁾ CK ¹⁾	1.868

¹⁾未使用任何脱胶剂 No using any degumming agent.

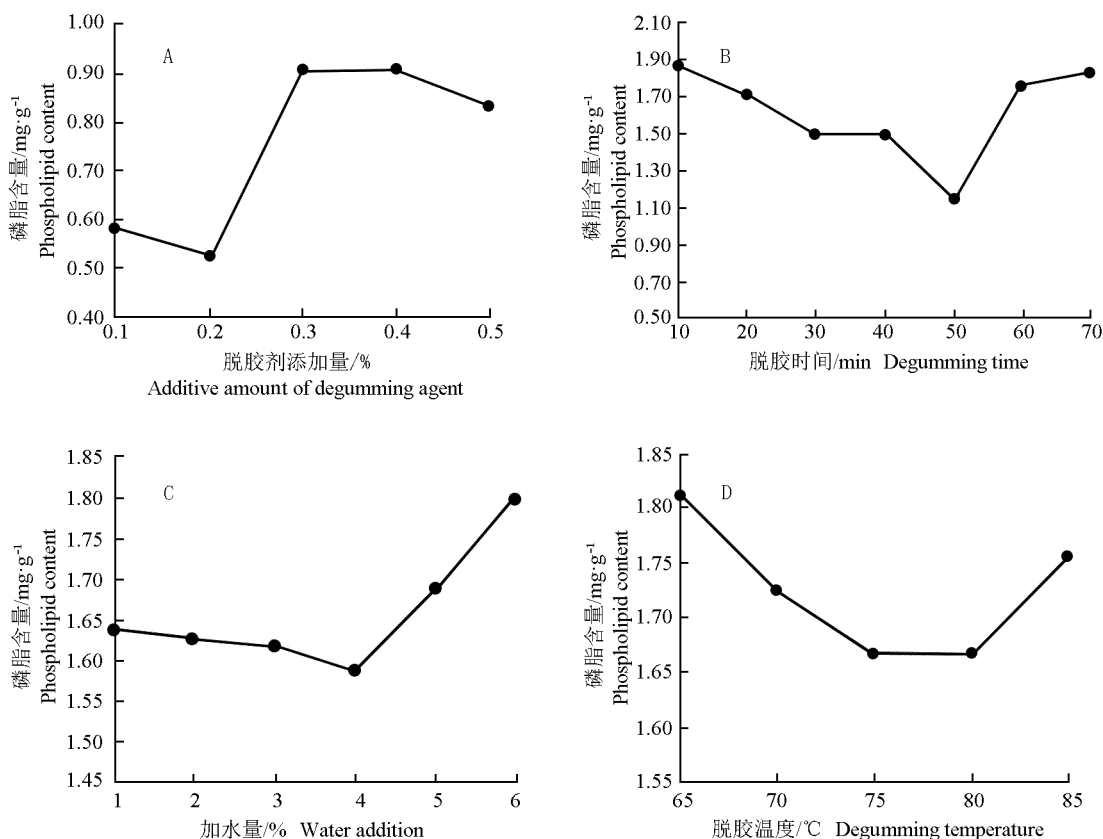


图 1 脱胶剂添加量(A)、脱胶时间(B)、加水量(C)和脱胶温度(D)对木瓜籽毛油中磷脂含量的影响

Fig. 1 Effects of additive amount of degumming agent (A), degumming time (B), water addition (C) and degumming temperature (D) on phospholipid content in *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne seed crude oil

明:脱胶剂(柠檬酸)添加量低于质量分数0.2%时,木瓜籽毛油中的磷脂含量随脱胶剂添加量的提高而下降,至脱胶剂添加量为质量分数0.2%时毛油中的磷脂含量降至最低;当脱胶剂添加量高于质量分数0.2%时,毛油中的磷脂含量则有所升高。因此,木瓜籽毛油水化脱胶过程中适宜的脱胶剂(柠檬酸)添加量为质量分数0.2%。

脱胶时间筛选的单因素实验结果(图1-B)显示:随脱胶时间的延长,木瓜籽毛油中的磷脂含量呈现先降低后升高的趋势,脱胶时间为50 min时毛油中的磷脂含量降至最低。因此,木瓜籽毛油水化脱胶过程中适宜的脱胶时间为50 min。

加水量筛选的单因素实验结果(图1-C)显示:在加水量为质量分数1%~4%的条件下,随加水量的提高木瓜籽毛油中的磷脂含量逐渐下降,在加水量为质量分数4%的条件下毛油中的磷脂含量降至最低;随加水量的持续提高,毛油中的磷脂含量逐渐升高。因此,木瓜籽毛油水化脱胶过程中适宜的加水量为质量分数4%。

脱胶温度的单因素实验结果(图1-D)显示:在脱胶温度65℃~85℃的条件下,木瓜籽毛油中的磷脂含量呈现在65℃~75℃的条件下降低,75℃~80℃的条件下平稳,80℃~85℃的条件下升高的趋势。因此,木瓜籽毛油水化脱胶过程中适宜的脱胶温度为75℃~80℃。

2.1.2 正交实验结果 根据上述各单因素实验结果对木瓜籽毛油水化脱胶过程中的脱胶温度(A)、加水量(B)和脱胶时间(C)进行 $L_9(3^3)$ 正交实验,结果见表2。

由表2中的极差(R)分析结果可知:在木瓜籽毛油水化脱胶过程中,设置脱胶剂(柠檬酸)添加量为质量分数0.2%,上述3个因素对脱胶效果的影响效应从大至小依次为脱胶温度、加水量、脱胶时间。根据K值推测出这3个因素正交实验的理论最佳水平为 $A_1B_2C_1$,而3个因素正交实验的实际最佳水平为 $A_3B_1C_3$,在此水化脱胶条件下木瓜籽毛油中的磷脂含量为 $1.607 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对脱胶温度、加水量和脱胶时间3个因素的正交实验理论最佳水平 $A_1B_2C_1$ 、正交实验实际最佳水平 $A_3B_1C_3$ 和单因素实验最佳水平 $A_2B_3C_3$ 分别进行3次重复验证实验,获得的木瓜籽脱胶油中的磷脂含量分别为 1.809 、 1.738 和 $1.605 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,据此认为木瓜籽

毛油的最佳水化脱胶水平为 $A_2B_3C_3$,即木瓜籽毛油水化脱胶过程中脱胶温度、加水量和脱胶时间分别设置为脱胶温度75℃、加水量为质量分数4%、脱胶时间为50 min。

表2 木瓜籽毛油水化脱胶过程中脱胶温度、加水量和脱胶时间的正交实验结果

Table 2 Result of orthogonal experiment on degumming temperature, water addition and degumming time during hydrated degumming process of *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne seed crude oil

处理组 Treatment group	因素与水平 ¹⁾ Factor and level ¹⁾			磷脂含量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ Phospholipid content
	A/℃	B/%	C/min	
1	70	2	30	1.812
2	70	3	40	1.812
3	70	4	50	1.811
4	75	2	40	1.752
5	75	3	50	1.753
6	75	4	30	1.724
7	80	2	50	1.607
8	80	3	30	1.809
9	80	4	40	1.754
K_1	5.435	5.171	5.345	
K_2	5.229	5.374	5.318	
K_3	5.170	5.289	5.171	
k_1	1.812	1.724	1.782	
k_2	1.743	1.791	1.773	
k_3	1.723	1.763	1.724	
R	0.089	0.067	0.058	

¹⁾A: 脱胶温度 Degumming temperature; B: 加水量 Water addition; C: 脱胶时间 Degumming time.

2.2 木瓜籽毛油碱炼脱酸条件的筛选

2.2.1 单因素实验结果 木瓜籽毛油碱炼脱酸过程中碱液浓度、碱炼温度和超碱用量的单因素实验结果见图2。

由图2-A可见:碱液(NaOH溶液)浓度对木瓜籽毛油酸价有明显的影 响。碱液浓度为质量分数6%~8%,木瓜籽毛油的酸价随碱液浓度提高而下降,当碱液浓度为质量分数8%时降至最低;碱液浓度超过质量分数8%,毛油的酸价则随碱液浓度的持续提高而不断升高。因此,木瓜籽毛油碱炼脱酸过程中适宜的碱液浓度为质量分数8%。

由图2-B可见:碱炼温度对木瓜籽毛油酸价也有明显的影 响。在碱炼温度低于50℃的条件下,木瓜籽毛油的酸价随碱炼温度的升高而上升;在碱炼温度高于50℃的条件下,随碱炼温度升高木瓜籽毛油的酸价逐渐下降;当碱炼温度高于70℃后木瓜籽毛油酸价的下降趋势变缓。可见,碱炼温度越高越有利于

油脂脱酸,但过高的温度会促进油脂的皂化反应,使油脂精炼率下降,同时带来碱炼脱酸环节能耗增加的问题。因此,木瓜籽毛油碱炼脱酸过程中适宜的碱炼温度为70℃。

由图2-C可见,超碱用量对木瓜籽毛油酸价也有明显的影响。随超碱用量的提高,木瓜籽毛油中的非酯化脂肪酸被逐渐中和,毛油的酸价逐渐降低;当超碱用量大于质量分数0.25%时,毛油的酸价趋于稳

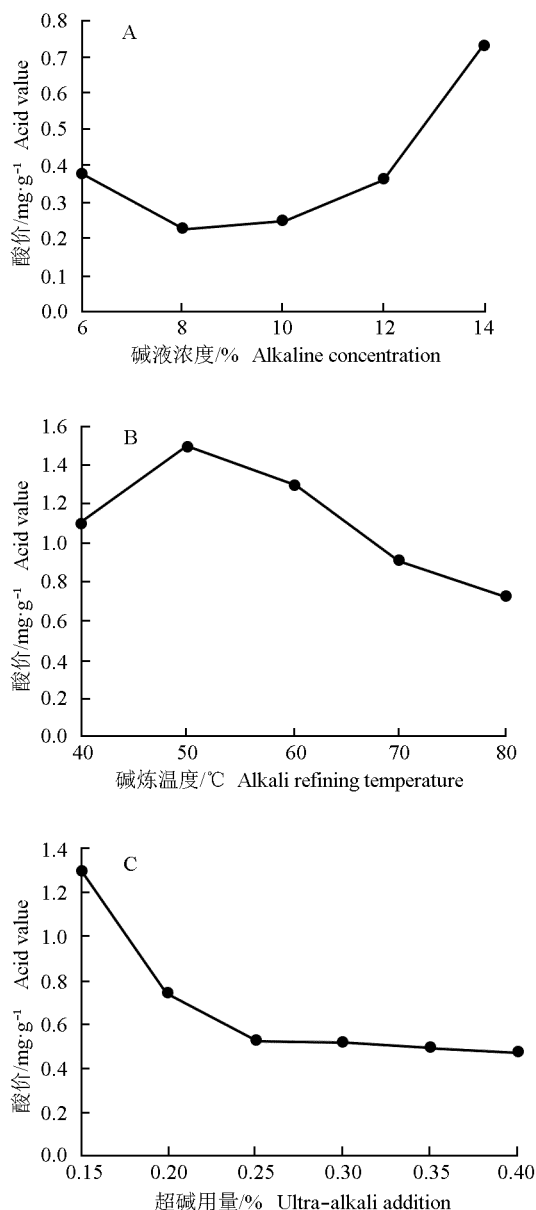


图2 碱液(NaOH溶液)浓度(A)、碱炼温度(B)和超碱用量(C)对木瓜籽毛油酸价的影响

Fig. 2 Effects of alkaline (NaOH solution) concentration (A), alkali refining temperature (B) and ultra-alkali addition (C) on acid value of *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne seed crude oil

定。因此,木瓜籽毛油碱炼脱酸过程中适宜的超碱用量为质量分数0.25%。

2.2.2 正交实验结果 根据上述各单因素实验结果对木瓜籽毛油碱炼脱酸过程中的碱液(NaOH溶液)浓度、碱炼温度和超碱用量进行 $L_9(3^3)$ 正交实验,结果见表3。

表3 木瓜籽毛油碱炼脱酸过程中碱液(NaOH溶液)浓度、碱炼温度和超碱用量的正交实验结果

Table 3 Result of orthogonal experiment on alkaline (NaOH solution) concentration, alkali refining temperature and ultra-alkali addition during alkali refining deacidification process of *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne seed crude oil

处理组 Treatment group	因素与水平 ¹⁾ Factor and level ¹⁾			酸价/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ Acid value
	A/%	B/ $^{\circ}\text{C}$	C/%	
1	8	60	0.25	1.65
2	8	70	0.30	1.62
3	8	80	0.35	1.29
4	10	60	0.30	1.39
5	10	70	0.35	1.56
6	10	80	0.25	1.34
7	12	60	0.35	1.23
8	12	70	0.25	1.40
9	12	80	0.30	1.18
K_1	4.56	4.27	4.39	
K_2	4.29	4.58	4.19	
K_3	3.81	3.81	4.08	
k_1	1.52	1.42	1.46	
k_2	1.43	1.53	1.40	
k_3	1.27	1.27	1.36	
R	0.25	0.26	0.10	

¹⁾A: 碱液浓度(NaOH的质量分数) Alkaline concentration (mass fraction of NaOH); B: 碱炼温度 Alkali refining temperature; C: 超碱用量 Ultra-alkali addition.

由表3中的极差(R)分析结果可知,上述3个因素对木瓜籽毛油脱酸效果的影响效应从大至小依次为碱炼温度、碱液浓度、超碱用量。根据K值推测这3个因素正交实验的理论最佳水平为 $A_1B_2C_1$,与单因素实验结果一致;而3个因素正交实验的实际最佳水平为 $A_3B_3C_2$,在此碱炼脱酸条件下木瓜籽毛油的酸价降至 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

对碱液浓度、碱炼温度和超碱用量3个因素正交实验的理论最佳水平 $A_1B_2C_1$ 和实际最佳水平 $A_3B_3C_2$ 分别进行3次重复验证实验,获得的木瓜籽毛油的酸价分别为 1.10 和 $0.95 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,据此认为3个因素的最佳水平为 $A_3B_3C_2$,即木瓜籽毛油碱炼脱酸过程中的碱液浓度为质量分数12%、碱炼温度80℃、超碱用量为质量分数0.30%。

2.3 精炼过程中木瓜籽油主要理化指标的变化

精炼前及精炼过程中木瓜籽的毛油、脱胶油、脱胶酸和精炼油的碘值、酸价、过氧化值、磷脂含量和皂化值的变化见表4。

由表4可知:与精炼前的毛油相比,脱胶油、脱酸油和精炼油的碘值均有所提高,但差异不大,说明木瓜籽油的不饱和程度较高,是1种半干性油脂。与精炼前的毛油相比,脱胶油、脱酸油和精炼油的过氧化值依次升高,且差异较大,但仍维持在较低水平(低于

2.50 mg · g⁻¹),这可能是由于精炼过程中的高温加热措施加速了油脂的氧化。与精炼前的毛油相比,脱胶油的酸价略有升高、脱酸油和精炼油的酸价均明显下降;脱胶油、脱酸油和精炼油的磷脂含量和皂化值均降低。总体上看,与精炼前的毛油相比,经过脱胶、脱酸以及水洗干燥后获得的木瓜籽精炼油的碘值变化不大,酸价、磷脂含量和皂化值均降低,而过氧化值明显提高。

表4 精炼过程中木瓜籽油主要理化指标的变化

Table 4 Change of main physical-chemical indexes of *Chaenomeles sinensis* (Thouin) Koehne during refining process seed oils

籽油 Seed oil	碘值/mg · g ⁻¹ Iodine value	酸价/mg · g ⁻¹ Acid value	过氧化值/mg · g ⁻¹ Peroxide value	磷脂含量/mg · g ⁻¹ Phospholipid content	皂化值/mg · g ⁻¹ Saponification value
毛油 Crude oil	1 090	3.30	0.74	1.868	197.7
脱胶油 Degummed oil	1 110	3.40	1.20	1.547	191.3
脱酸油 Deacidification oil	1 170	0.72	1.80	0.583	195.7
精炼油 Refined oil	1 160	0.79	2.10	0.700	89.3

3 讨论和结论

在毛油的水化脱胶过程中,温度是影响脱胶效果的最重要因素。随着脱胶温度的升高木瓜籽毛油中的磷脂含量大幅降低,但当脱胶温度超过80℃时磷脂含量却有所升高,这可能是因为胶体凝聚是可逆反应,当温度高于凝聚的临界温度^[24]后,已凝聚的胶体重新分散到木瓜籽油中,从而使其中的磷脂含量升高;在脱胶温度75℃~80℃的条件下磷脂含量降至最低且变化甚微,根据这一现象可推测75℃~80℃是木瓜籽毛油中磷脂胶体凝聚的临界温度,因此木瓜籽毛油的脱胶温度不宜超过80℃。加水量也是影响木瓜籽毛油脱胶效果的关键因素;随加水量的提高,木瓜籽毛油中的磷脂含量呈先降后升的趋势,在加水量低于质量分数4%的条件下逐渐下降、在加水量高于质量分数4%的条件下急剧升高,这可能与过量的水使油脂发生乳化反应^[25]有关。另外,脱胶时间对木瓜籽毛油的脱胶效果也有较大影响,随脱胶时间的延长木瓜籽毛油中的磷脂含量呈先降后升的趋势,脱胶时间超过50min磷脂含量则升高,这是因为水化脱胶是可逆反应,脱胶时间过长可能使部分磷脂发生逆向反应,致使油脂乳化^[24]。

在木瓜籽毛油的碱炼脱酸过程中,碱液(NaOH溶液)浓度是关键因素之一,添加低浓度碱液就能使

木瓜籽毛油的酸价明显下降,碱液浓度过高反而使木瓜籽毛油的酸价升高,这可能是因为碱液浓度过高时,NaOH不能与非酯化脂肪酸充分接触^[18],致使油脂的脱酸反应不完全。此外,碱液浓度过高还会增加NaOH与中性油的皂化反应^[25-26],造成部分油脂损失,导致精炼油得率降低。

对木瓜籽毛油水化脱胶和碱炼脱酸的单因素实验和正交实验结果的综合分析结果显示:木瓜籽毛油水化脱胶的适宜条件为添加质量分数0.2%的柠檬酸为脱胶剂、脱胶温度75℃、加水量为质量分数4%、脱胶时间50min;碱炼脱酸的适宜条件为碱液(NaOH溶液)浓度为质量分数12%、碱炼温度80℃、超碱用量为质量分数0.30%。

本研究结果表明:在木瓜籽毛油的精炼过程中,磷脂含量降低主要发生在水化脱胶和碱炼脱酸过程中,尤其碱炼脱酸后油脂中的磷脂含量大幅下降,这是因为碱炼脱酸后生成的皂化物质具有很强的吸附能力,可将其他杂质(蛋白质、黏液质、色素和磷脂等)吸附并形成沉淀^[21]。经过一系列精炼过程后,木瓜籽油的主要理化指标均符合GB/T 2716—2005《食用植物油卫生标准》的要求,说明筛选出的精炼条件适用于木瓜籽毛油的精炼生产。值得一提的是,从磷脂含量变化来看,虽然经过碱炼脱酸后木瓜籽油中的磷脂含量下降明显,但如果不经水化脱胶过程直接进

行脱酸处理,则磷脂含量的降幅远小于经过水化脱胶和碱炼脱酸2个精炼步骤后的木瓜籽油,并且由于木瓜籽毛油中胶质含量较高,直接碱炼脱酸还会使籽油出现严重的乳化现象^[22],因此木瓜籽毛油的水化脱胶过程必不可少。

参考文献:

- [1] 张建新,杜双奎. 白河县不同地区光皮木瓜营养成分分析[J]. 西北农业学报, 2005, 14(4): 106-109.
- [2] 高慧媛,吴立军,黑柳正典. 光皮木瓜的化学成分[J]. 中国天然药物, 2003, 1(2): 82-84.
- [3] 高慧媛,吴斌,李文,等. 光皮木瓜的化学成分Ⅱ[J]. 中国天然药物, 2004, 2(6): 351-353.
- [4] 张冬松,高慧媛,吴立军. 光皮木瓜的化学成分药理活性及临床研究进展[J]. 沈阳药科大学学报, 2007, 24(11): 721-726.
- [5] 洪艳平,尹忠平,上官新晨,等. 光皮木瓜总三萜化合物提取和含量测定[J]. 江西农业大学学报, 2007, 29(2): 225-229.
- [6] 徐怀德,秦盛华. 超声波辅助提取光皮木瓜多糖及其体外抗氧化性研究[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 106-111.
- [7] 张婷,糜漫天,唐勇,等. 光皮木瓜多酚粗提物的体内外抗氧化效应[J]. 第三军医大学学报, 2007, 29(20): 1954-1957.
- [8] TENG H, JO I H, CHOI Y H. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from Chinese quince (*Chaenomeles sinensis*) by response surface methodology[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2010, 53(5): 618-625.
- [9] 胡仲秋,洪小迪,岳田利. 光皮木瓜绿原酸的提取及抗菌活性测定[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 8-13.
- [10] 纪学芳,徐怀德,刘运潮,等. 光皮木瓜黄酮和多糖降血脂与抗氧化作用研究[J]. 中国食品学报, 2013, 13(9): 1-7.
- [11] SAWAI R, KURODA K, SHIBATA T, et al. Anti-influenza virus activity of *Chaenomeles sinensis*[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2008, 118(1): 108-120.
- [12] SANCHETI S, SANCHETI S, BAFNA M, et al. Antihyperglycemic, antihyperlipidemic, and antioxidant effects of *Chaenomeles sinensis* fruit extract in streptozotocin-induced diabetic rats[J]. European Food Research and Technology, 2010, 231(3): 415-421.
- [13] 史亚歌,刘拉平. 光皮木瓜挥发油成分的GC-MS分析[J]. 西北农业学报, 2005, 14(3): 163-166.
- [14] 周广芳,赵峰,孙岩,等. 光皮木瓜果实中香气成分的GC-MS分析[J]. 分析实验室, 2008, 27(8): 25-28.
- [15] 李育钟,白志川,刘世尧,等. 重庆光皮木瓜鲜果挥发油成分的GC-MS分析[J]. 西南师范大学学报:自然科学版, 2012, 37(8): 60-65.
- [16] 徐怀德,李海鹏,刘乐全,等. 光皮木瓜籽的营养成分分析[J]. 营养学报, 2008, 30(1): 111-112.
- [17] 苏望懿. 油脂加工工艺学[M]. 长沙:湖北科学技术出版社, 1997: 1-4.
- [18] 姚玉静,龚倩,朱雯冬,等. 食用植物油精炼工艺探讨[J]. 粮食与食品工业, 2010, 17(1): 7-10.
- [19] 韩金志. 大豆油精炼新工艺的研究[D]. 福州:福建农林大学食品科学学院, 2012: 19-56.
- [20] 李小元. 米糠油精炼新工艺研究[D]. 长沙:湖南农业大学食品科学技术学院, 2011: 10-35.
- [21] 白喜婷,朱文学,罗磊,等. 牡丹籽油的精炼及理化特性变化分析[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 351-354.
- [22] 王维敏,梁霄,梁宗锁,等. 水飞蓟籽油精炼工艺研究[J]. 西北林学院学报, 2012, 27(2): 143-148.
- [23] 陈克纯,陈曼虹,郭无暇,等. 茶籽油的制备及其应用[J]. 中国民族民间医药, 2008(10): 12-14.
- [24] 罗美,李捷,熊华. 米胚油精炼工艺与精炼油理化指标分析[J]. 食品工业科技, 2013, 34(1): 233-237.
- [25] 朱传合,万本屹,郭良文. 核桃油提取和精炼研究[J]. 粮食与油脂, 2001(10): 34-35.
- [26] 陈升荣,罗家星,张彬. 茶叶籽油精炼实验研究[J]. 江西食品工业, 2012(1): 34-35.

(责任编辑:佟金凤)