

# 山毛豆油磷酸辅助脱胶工艺条件优化

胡林子<sup>1,2</sup>, 李新华<sup>1</sup>, 马永全<sup>2</sup>, 于新<sup>2,\*</sup>

(1.沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110866; 2.仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东 广州 510225)

**摘要:**目的: 研究酸种类、酸添加量、加水量、脱胶温度、搅拌时间对山毛豆毛油脱胶率的影响。方法: 在单因素试验基础上, 利用响应面分析法对山毛豆毛油脱胶工艺进行优化。结果: 得到山毛豆酸辅助脱胶最佳工艺条件为磷酸添加量 2.47g/kg、加水量 4.1%、脱胶温度 62℃、搅拌时间 45min。该条件下山毛豆毛油脱胶率为 92.48%, 与模型预测值 91.5256% 接近, 脱胶山毛豆油中磷脂含量为 0.095%。结论: 磷酸辅助脱胶技术可对山毛豆毛油中的磷脂进行有效脱除。

**关键词:** 非洲山毛豆; 磷酸; 脱胶; 响应面法

## Optimizing Process Conditions for Phosphoric Acid-assisted Degumming of *Tephrosia vogelii* Hook f. Seed Oil

HU Lin-zi<sup>1,2</sup>, LI Xin-hua<sup>1</sup>, MA Yong-quan<sup>2</sup>, YU Xin<sup>2,\*</sup>

(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2. College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

**Abstract:** Objective: To optimize process conditions for the degumming of *Tephrosia vogelii* Hook f. seed oil such as acid kind and amount, water amount, temperature and stirring time for maximizing degumming rate. Methods: On the basis of single factor experiments, phosphoric acid amount, water amount, temperature and stirring time were optimized by response surface analysis. Results: Phosphoric acid was found to be the best degumming agent for *T. vogelii* Hook f. seed oil. The optimum degumming conditions were determined as follows: stirring at 62 °C for 45 min in the presence of 2.47 g/kg phosphoric acid and 4.1% water. Under these conditions, the actual degumming rate was 92.48 % (the degummed oil contained 0.095% phosphatide), close to the predicted value of 91.5256%. Conclusion: The phosphoric acid aided degumming process can effectively remove phospholipid from *T. vogelii* Hook f. seed oil.

**Key words:** *Tephrosia vogelii* Hook f. seed; phosphoric acid; degumming; response surface methodology

中图分类号: TS224.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0083-05

非洲山毛豆(*Tephrosia vogelii* Hook f.)又称福氏灰毛豆、窝氏灰叶, 属豆科, 蝶形花亚科, 灰叶属, 多年生灌木, 是一种优良的水土保持、荒坡绿化、土壤改良植物<sup>[1-2]</sup>。非洲山毛豆种子含有粗脂肪质量分数 13.47%, 其中, 不饱和脂肪酸质量分数 66.94%, 粗蛋白质量分数 38.73%, 是潜在的食品与饲料优质资源<sup>[3]</sup>。有报道指出, 丰富的不可耕地资源为开发木本粮油产品提供了广阔的发展前景, 国内外学者也对木本油料进行了大量的研究<sup>[4]</sup>, 但非洲山毛豆作为新的野生木本粮油资源尚未得到开发利用。

脱胶是植物油精制重要步骤。脱胶处理是油脂精炼工艺中的重要环节, 通过脱胶可以除去毛油中所含的磷

脂、蛋白质等胶质, 特别是磷脂, 故又称脱磷。毛油中胶质的存在不仅降低油脂使用价值和储藏稳定性, 而且影响后续的精炼工序和油脂的深加工<sup>[5]</sup>。目前, 大多采用水化、磷酸化及柠檬酸等脱胶方法, 其原理是利用胶溶性杂质亲水性和在介质作用下使非水化胶质转化为可水化胶质原理, 使胶溶性杂质吸水膨胀, 凝聚并分离而出。

本实验对山毛豆毛油的脱胶工艺进行研究, 以期非洲山毛豆作为新的木本粮油资源相关开发利用提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

收稿日期: 2010-06-30

基金项目: 广东省科技计划项目(2008B030302001)

作者简介: 胡林子(1985—), 女, 硕士, 研究方向为粮食油脂及植物蛋白质工程。E-mail: hulinzi-lny@163.com.cn

\* 通信作者: 于新(1959—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为农产品加工与储藏。E-mail: yuxin1959@yahoo.com.cn

成熟非洲山毛豆种子, 2010年4月采自肇庆市高要市蛟塘镇(北纬22°53', 东经112°36'); 山毛豆毛油采用溶剂浸提法制得, 提取溶剂为石油醚。

85% 磷酸、草酸、酒石酸、氢氧化钾、柠檬酸、石油醚、乙醇等均为分析纯。

## 1.2 仪器与设备

MJ-176NR型多功能粉碎机 日本松下电器产业株式会社; DHG-9140A型电热恒温干燥箱 广东环凯微生物科技有限公司; R系列旋转薄膜蒸发器 无锡星海生化设备有限公司; SHZ-D(III)循环水式真空泵 于华仪器有限责任公司; HH数显恒温水浴锅 金城国胜实验仪器厂; Sxcl-3型数显加热磁力搅拌器 英峪予华仪器厂; GL-20全自动高速冷冻离心机 湘西仪器仪表总厂机械仪器厂。

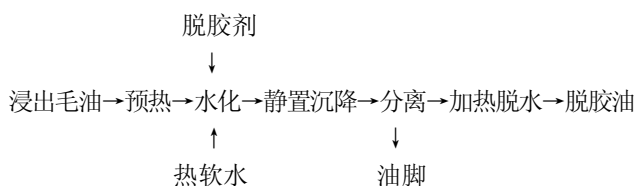
## 1.3 方法

1.3.1 山毛豆油脂中水化磷脂(hydratable phospholipids, HP)与非水化磷脂(nonhydratable phospholipids, NHP)的含量测定

采用GB5537—1985《植物油脂检验: 磷脂测定法》测定磷脂含量<sup>[6]</sup>。

包括山毛豆毛油的磷脂含量 $P_1$ (即油样的总磷脂含量)和脱水后的脱胶油样磷脂含量 $P_2$ (即油样中非水化磷脂含量)测定。山毛豆油脂中水化磷脂的脱除: 称取油样约25g, 加热至80~90℃, 边搅拌边缓慢加入约2.5mL 90℃的热蒸馏水, 在磁力搅拌器上保温至80~90℃, 中速搅拌15min, 再低速搅拌20min, 然后静置3~8h, 以增进胶质的水化使胶团充分絮凝、趋于稳定, 更易与油脂分离。将上层油样离心分离, 90℃下真空脱水。

## 1.3.2 酸法脱胶工艺流程<sup>[7]</sup>



工艺要点: 将毛油预热到脱胶温度, 在快速搅拌下(60r/min)缓慢加入脱胶剂和软水, 其温度与油温相近, 加水后保温继续慢速搅拌30min, 然后静置3~8h。采用离心法分离油脚, 水化净油在绝对压强8kPa、温度90℃下真空脱水, 即得脱胶油<sup>[8]</sup>。

## 1.3.3 脱胶率计算

$$\text{脱胶率}/\% = \frac{\text{毛油中磷脂含量} - \text{脱胶油中磷脂的含量}}{\text{毛油中磷脂含量}} \times 100$$

## 1.3.4 响应面分析法试验

以不同脱胶剂添加量、脱胶温度、加水量、搅拌时间为因素, 以脱胶率为指标, 根据单因素确定最佳脱

胶剂以及显著水平, 采用Design Expert7.0统计分析软件的响应面分析法设计试验, 以获取最适工艺参数<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 山毛豆油中水化磷脂与非水化磷脂的含量

表1 山毛豆油中水化磷脂与非水化磷脂的含量  
Table 1 HP and NHP contents in *T.vogelii* Hook f. seed oil

试验号	1	2	3	4	5	均值	相对标准偏差RSD/%
总磷脂含量/%	1.255	1.279	1.237	1.289	1.227	1.257	2.124
非水化磷脂含量/%	0.318	0.295	0.292	0.294	0.323	0.304	4.951
水化磷脂含量/%	0.937	0.984	0.945	0.995	0.903	0.953	3.908

由表1可知, 在山毛豆毛油中, 非水化磷脂含量较水化磷脂含量要小, 但仍占有不可忽略的比例。

### 2.2 山毛豆油脱胶单因素试验

#### 2.2.1 脱胶剂的确定

采用酸法辅助脱胶, 酸脱胶的实质是脱除非水化磷脂中的磷酸肌醇脂和 $\beta$ -磷脂等。在强酸作用下, 非亲水性的 $\beta$ -磷脂分解并合成亲水型的 $\alpha$ -磷脂, 同时, 磷脂金属复合物也必须用酸处理方法除去<sup>[10]</sup>。在脱除 $\beta$ -磷脂时, 硫酸、硝酸、磷酸、柠檬酸、草酸等效果都不错。但从食用角度和腐蚀性及成本的角度上考虑, 选择磷酸、柠檬酸、草酸、酒石酸作为脱胶剂, 比较4种酸的脱胶效果。经测定脱胶前山毛豆毛油的磷脂含量为1.257%, 将毛油加热到70℃, 将4种酸分别按照2.1、2.31、2.52、2.73、2.94、3.15、3.36、3.57g/kg的量添加到油中(由于市购的磷酸质量分数为85%, 添加时经过折算), 加水量为体积分数4%, 搅拌30min, 计算脱胶率。

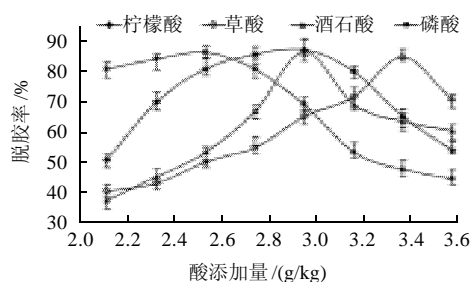


图1 不同脱胶剂的脱胶效果

Fig.1 Effect of different acids on degumming rate

由图1可知, 在较低添加量时, 磷酸的脱胶率最大, 其次柠檬酸, 当酒石酸、草酸添加量分别为3.0g/kg和3.4g/kg时脱胶率最大。较低的酸添加量条件下, 要想达到理想的脱胶效果, 选择添加磷酸和柠檬酸较合适。

#### 2.2.2 脱胶温度对脱胶效果的影响

由于磷酸比柠檬酸价格便宜, 从生产成本上考虑,

选定磷酸为脱胶剂,添加量为2.5g/kg,加水量为体积分数4%,分别设在40、50、60、70、80、90℃下搅拌30min,计算脱胶率。

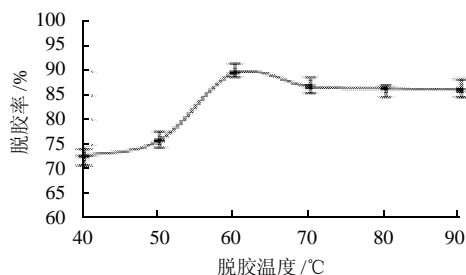


图2 脱胶温度对脱胶效果的影响

Fig.2 Effects of temperature on degumming rate

由图2可知,在40~60℃之间,脱胶率随温度的升高而升高;温度超过60℃后,脱胶率有所降低。其原因可能是粗油胶粒凝聚的过程是可逆的,已凝聚的胶粒在水化温度高于临界温度时重新分散,不利于磷脂的沉降。

### 2.2.3 加水量对脱胶效果的影响

加水量对脱胶效果亦有一定影响,确定磷酸添加量为2.5g/kg,加水量分别为体积分数2%、3%、4%、5%、6%、7%在60℃下搅拌30min,计算脱胶率。

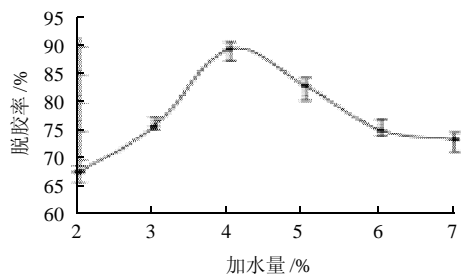


图3 加水量对脱胶效果的影响

Fig.3 Effects of water amount on degumming rate

从图3可得出,加水量在1%~4%之间,脱胶率随加水量的升高而增大;加水量超过4%后,脱胶率有所降低。这主要是因为加水量少,则形成的磷脂颗粒比较细小,不易与油分离,而过量的游离水使磷脂成为乳化剂而造成油脂的乳化,使磷脂分离困难。

### 2.2.4 搅拌时间对脱胶效果的影响

确定磷酸添加量2.5g/kg,加水量4%,在60℃条件下分别搅拌10、20、30、40、50、60min,计算脱胶率。

在其他条件相同的情况下,当脱胶搅拌时间少于20min时,脱胶效果随时间的延长而明显增强。当搅拌时间大于50min时,脱胶效果随时间的延长而略有降低。因此,选取40min为山毛豆油的最佳脱胶时间。

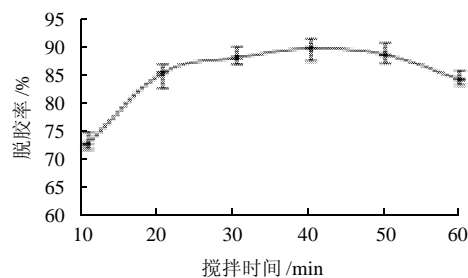


图4 搅拌时间对脱胶效果的影响

Fig.4 Effects of stirring time on degumming rate

## 2.3 响应面法优化试验结果

### 2.3.1 试验设计及模型分析

依据 Design Expert 7.0 软件,采用中心组合试验设计建立数学模型<sup>[11]</sup>,以磷酸添加量( $X_1$ )、加水量( $X_2$ )、脱胶温度( $X_3$ )、搅拌时间( $X_4$ )值为自变量,以+1、0、-1分别代表自变量的高、中、低水平,按方程 $x_i = (X_i - X_0) / \Delta X$ 对自变量进行编码。其中, $x_i$ 为自变量的编码值, $X_i$ 为自变量的真实值, $X_0$ 为试验中心点处自变量的真实值, $\Delta X$ 为自变量的变化步长,因素编码及水平见表2。

表2 山毛豆毛油酸法脱胶工艺响应面试验因素水平表

Table 2 Factors and levels in response surface design

因素	代码		水平				
	编码	非编码	-2	-1	0	1	2
磷酸添加量/(g/kg)	$x_1$	$X_1$	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
加水量/%	$x_2$	$X_2$	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
脱胶温度/℃	$x_3$	$X_3$	50	55	60	65	70
搅拌时间/min	$x_4$	$X_4$	20	30	40	50	60

注:  $x_1 = (X_1 - 2.5) / 0.1$ ;  $x_2 = (X_2 - 4) / 0.5$ ;  $x_3 = (X_3 - 60) / 5$ ;  $x_4 = (X_4 - 40) / 10$ 。

试验重复3次,取平均脱胶率为响应值( $Y$ ),测定结果见表3。依据 Design Expert 7.0 软件中的中心组合试验设计方法,对试验设计中各组山毛豆毛油的脱胶效果进行回归分析,得回归方程为:

$$Y = 90.27 - 0.64x_1 + 1.42x_2 + 2.7x_3 + 1.74x_4 + 0.79x_1x_2 - 0.32x_1x_3 - 0.79x_1x_4 + 0.48x_2x_3 - 1.14x_2x_4 + 0.85x_3x_4 - 1.91x_1^2 - 3.12x_2^2 - 3.58x_3^2 - 2.13x_4^2$$

式中: $Y$ 为脱胶率的预测值; $x_1 \sim x_4$ 分别为上述4个自变量的编码值。对模型进行方差分析(表4)、模型系数显著性检验(表5)。

由表4可知,本试验所选模型不同处理间差异极显著( $P < 0.0001$ ),说明回归方程应变量与全体自变量之间的相关关系是显著的,即这种试验方法是可靠的;失拟项 $P = 0.0536 > 0.05$ ,失拟项差异不显著,表明该方程对试验拟合情况好,试验误差小,可以用该方程对不同条件下的脱胶效果进行预测。本试验中,变异系数较低(0.93%),说明了试验可靠性强;模型的校正决定

系数  $R^2_{Adj}=0.9831$ , 说明回归方程可以较好地描述各因素与响应值之间的真实关系。该模型的信噪比( $R_{SN}$ )为 36.804, 远大于 4, 可知回归方程拟合度和可信度均很高, 能够很好地对脱胶率进行预测。可以用此模型对山毛豆毛油的脱胶工艺进行优化和预测。

表 3 山毛豆毛油酸法脱胶工艺响应面试验设计及结果

Table 3 Scheme and experimental results of response surface design

标准 顺序	试验 顺序	磷酸添加 量/(g/kg)	加水 量/%	脱胶温 度/℃	搅拌时 间/min	脱胶率/%	
						实测值	预测值
1	1	-1	-1	-1	-1	73.64	74.19
7	2	-1	1	1	-1	81.49	82.06
4	3	1	1	-1	-1	79.69	79.28
25	4	0	0	0	0	89.95	90.27
24	5	0	0	0	2	84.64	85.24
30	6	0	0	0	0	90.25	90.27
6	7	1	-1	1	-1	76.24	75.62
16	8	1	1	1	1	85.12	84.61
18	9	2	0	0	0	80.64	81.34
20	10	0	2	0	0	81.29	80.63
29	11	0	0	0	0	91.07	90.27
13	12	-1	-1	1	1	86.15	80.60
8	13	1	1	1	-1	82.81	83.29
27	14	0	0	0	0	90.22	90.27
15	15	-1	1	1	1	87.03	86.53
3	16	-1	1	-1	-1	76.15	76.76
2	17	1	-1	-1	-1	73.09	73.53
5	18	-1	-1	1	-1	78.03	77.57
9	19	-1	-1	-1	1	80.36	79.82
17	20	-2	0	0	0	84.59	86.91
11	21	-1	1	-1	1	77.18	77.84
28	22	0	0	0	0	90.15	90.27
26	23	0	0	0	0	89.97	90.27
10	24	1	-1	-1	1	76.55	76.02
22	25	0	0	2	0	80.72	81.33
23	26	0	0	0	-2	78.86	78.28
12	27	1	1	-1	1	76.80	77.21
19	28	0	-2	0	0	74.27	74.95
21	29	0	0	-2	0	71.14	70.54
14	30	1	-1	1	1	82.17	81.51

表 4 回归模型方差分析表

Table 4 ANOVA for the established quadratic model for degumming rate

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	978.13	14	69.87	121.62	< 0.0001
残差	8.62	15	0.57		
失拟项	7.77	10	0.78	4.57	0.0536
纯误差	0.85	5	0.17		
总差	986.74	29			
相关系数	0.9913				
校正决定系数	0.9831				
变异系数/%	0.93				

由表 5 可知, 模型一次项、二次项差异极显著; 交互项  $x_1x_3$  ( $P=0.1094$ ) 差异不显著,  $x_2x_3$  ( $P=0.0230$ ) 差异显

著, 其他项差异极显著。  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$  系数估计值分别为: -0.64、1.42、2.70、1.74, 影响因素主次顺序为脱胶温度>搅拌时间>加水量>磷酸添加量。

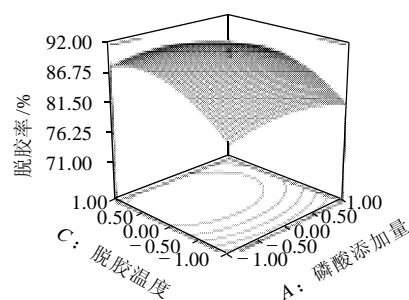
表 5 回归方程模型系数的显著性检验

Table 5 Significance test of each regression coefficient of the established quadratic model for degumming rate

模型系数	系数估计值	标准误差	F 值	P 值
截距	90.27	0.31		
$x_1$	-0.64	0.15	17.34	0.0008
$x_2$	1.42	0.15	84.24	< 0.0001
$x_3$	2.70	0.15	303.99	< 0.0001
$x_4$	1.74	0.15	126.61	< 0.0001
$x_1x_2$	0.79	0.19	17.55	0.0008
$x_1x_3$	-0.32	0.19	2.90	0.1094
$x_1x_4$	-0.79	0.19	17.27	0.0008
$x_2x_3$	0.48	0.19	6.42	0.0230
$x_2x_4$	-1.14	0.19	36.20	< 0.0001
$x_3x_4$	0.85	0.19	20.06	0.0004
$x_1^2$	-1.91	0.14	174.41	< 0.0001
$x_2^2$	-3.12	0.14	464.77	< 0.0001
$x_3^2$	-3.58	0.14	612.78	< 0.0001
$x_4^2$	-2.13	0.14	216.11	< 0.0001

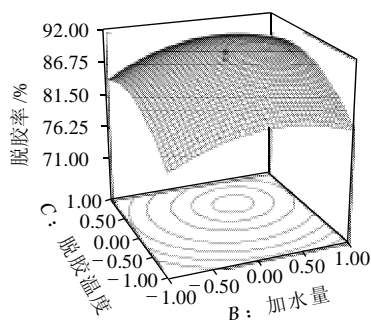
### 2.3.2 响应面分析与优化

选择影响较大的交互项作响应面图<sup>[12-13]</sup>见图 5。由图 5 可知, 加水量和时间变化对脱胶率影响的交互作用相对其他因素之间的交互作用最大, 而磷酸添加量和温度之间的交互作用最小。



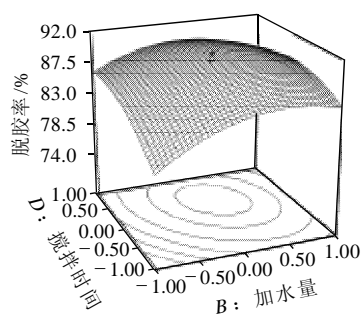
固定水平: 加水量 4%; 搅拌时间 40min。

A. 磷酸添加量和脱胶温度



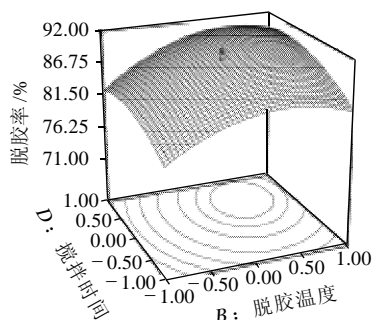
固定水平: 磷酸添加量 2.5g/kg; 搅拌时间 40min。

B. 加水量和脱胶温度



固定水平：磷酸添加量 2.5g/kg；脱胶温度 60℃。

C.加水量和搅拌时间



固定水平：磷酸添加量 2.5g/kg；加水量 4%。

D.脱胶温度和搅拌时间

图5 两因素对脱胶率影响的响应面图

Fig.5 Three-dimensional plot for the effects of any two factors on degumming rate

由图5C可看出，随着加水量和搅拌时间的增加，山毛豆油的脱胶率先快速增大随后缓慢减小。可见，适当的增大加水量并合理的延长搅拌时间，有利于山毛豆油脂中磷脂的脱除，但加水量与搅拌时间超过一定范围，山毛豆油脂的脱胶率反而减小。优化试验与单因素试验结果一致，原因可能是过多的加水量和过长的搅拌时间，致使磷脂颗粒被打碎，使其在油脂中重新分散，促进了磷脂与油脂的乳化，不利于磷脂最终分离，影响了山毛豆油的脱胶率。

山毛豆油的脱胶响应面呈抛物线趋势，用 Design-Expert 软件对试验模型进行典型性分析，以获得脱胶率最大的优化提取条件。经分析， $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  最适值分别为 2.47g/kg、4.07%、62.29℃、45.18min，理论脱胶率为 91.5256%。

## 2.4 最优条件的验证

将提取条件修正为磷酸添加量 2.47g/kg，加水量 4.1%、脱胶温度 62℃、搅拌时间 45min，以验证响应面法优化条件的可靠性。在优化条件下，重复实验 5 次，取平均值。实验测得脱胶率为 92.48%，与模型预测值相差 1.04%。证明该模型具有一定的可靠性。

## 3 结 论

采用酸法辅助脱胶技术对山毛豆毛油中的磷脂进行脱除，通过单因素试验和响应面试验分析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：磷酸添加量 2.47g/kg，加水量为 4.1%、脱胶温度 62℃、搅拌时间 45min。该条件下的山毛豆毛油脱胶率 92.48%，脱胶山毛豆油中磷脂含量 0.095%。与模型预测值接近。

## 参考文献：

- [1] MANSON A. The action of certain assamese plant as larvicides[J]. Journal of the Malaria Institute of India, 1939, 2(1): 85-93.
- [2] KWESIGA F, AKINNIFESIF K, MAFONGOYA P L, et al. Agroforestry research and development in southern Africa during the 1990s: Review and challenges ahead[J]. Agroforestry Systems, 2003, 59(3): 173-186.
- [3] 于新, 严卓勤, 李小华, 等. 非洲山毛豆种子物理特征、成分分析与油脂组成的研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2009, 48(1): 37-41.
- [4] MARTIN-CARRATALA M L. Comparative study on the triglyceride composition of almonds kernel oil. A new basis for cultivar chemometric characterization[J]. Journal of Agric Food Chem, 2000(9): 3688-3692.
- [5] 倪培德. 油脂深加工[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 306-307.
- [6] GB/T 5537—1985 植物油脂检验: 磷脂测定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1985.
- [7] 刘玉兰. 植物油脂生产与综合利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999: 140-145.
- [8] 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, 22(1): 79-82.
- [9] 郭宇星, 潘道东. 超声波破碎法提取瑞士乳杆菌氨肽酶条件的优化[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 140-144.
- [10] 刘大川, 苏望懿. 食用植物油与植物蛋白[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 100-108.
- [11] AHMADI M, VAHABZADEH F, BONAKDARPOUR B, et al. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123(1/3): 187-195.
- [12] 邓红, 仇农学, 孙俊, 等. 超声波辅助提取文冠果籽油的工艺条件优化[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11): 249-253.
- [13] 易建华, 李静娟, 朱振宝, 等. 响应面法优化苹果籽油脱酸工艺研究[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(1): 111-115.