

文章编号:2095-7386(2016)01-0095-04

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2016.01.021

高酸值米糠油脱酸脱蜡新工艺研究

胡健华,张星星

(武汉轻工大学 食品科学与工程学院,湖北 武汉 430023)

摘 要:采用卵磷脂或脂肪酸钠作增溶剂,95%乙醇为溶剂,首先对米糠原油进行液—液萃取,将含量高的脂肪酸和蜡从油中分离出来,从而简化传统的米糠油精炼工艺,提高原油的精炼得率并保留油中的天然活性物质。

关键词:米糠原油;增溶剂;液—液萃取;脱酸;脱蜡

中图分类号: TS 224.6

文献标识码: A

The studies on new dewaxing and deacidification of rice bran oil with high acid value

HU Jian-hua, ZHANG Xing-xing

(School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: This study used lecithin or fatty acid sodium as solubilizer and 95% ethanol as solvent, to separate the high content of fatty acid and wax from the rice bran crude oil by liquid-liquid extraction. It simplified the traditional rice bran oil refining process, improved the yield of crude oil refining and retained the natural active substances in the oil.

Key words: rice bran oil; solubilizer; liquid-liquid extraction; deacidification; dewaxing

1 引言

我国是世界上最大的稻米生产国和消费国,全国约有8亿人口以稻米为主食,每年直接食用稻米及其制品所耗用的稻米约1.4亿t^[1]。

米糠是稻谷加工的副产物,我国米糠年产量在1 000万t以上。米糠含油16%—22%,米糠油不仅脂肪酸构成比较完整,而且含有丰富的谷维素(2%—3%),维生素E、植物甾醇(1.5%—3.5%)、角鲨烯等多种天然生理活性物质,因而被营养学家誉为“营养保健油”^[2]。美国心脏学会在专项报告中指出:“米糠油能有效地缓解心脏和脑疾患,其有

效性表现为可降低血中低密度胆固醇的浓度,使高密度胆固醇上升”。研究表明,使用米糠油1周后,人体血清胆固醇可下降17%^[3]。因此,合理地开发利用能极大提高米糠的经济价值和社会价值。

2 目的意义

米糠原油(即用压榨法或溶剂浸出法制得的毛油)因其酸值高、色泽深、杂质多而使油的精炼工艺复杂,操作繁琐,导致原油精炼制得的成品油得率低,油中宝贵的天然活性物质如谷维素、植物甾醇、维生素E等损失大(60%以上),生产成本低,成为制约米糠油生产的瓶颈,严重阻碍了米糠油生产的

收稿日期:2015-12-22.

作者简介:胡健华(1944-),男,教授,E-mail:hjh1602@hotmail.com.

发展。米糠原油中最突出的问题是油的酸值极高、蜡的含量高:油的酸值可达 10 mg KOH/g—50 mg KOH/g,蜡的含量为 2%—4%。国内米糠油精炼数据表明,米糠原油中游离脂肪酸含量在一定的范围内每增加 1%,脱酸工序得率损耗为:物理精炼法损失为 1.1%;混合油精炼法损失为 1.55%;化学碱炼法损失为 1.8%^[4]。而米糠原油中含蜡量每增加 1%,脱蜡油得率会降低 2.5% 以上^[5]。因此业界人士认为米糠原油酸值超过 20 mg KOH/g,精炼制取成品油就不合算。国内最好水平是当酸值 ≤ 15 mg KOH/g,精炼一级米糠油得率为 65%。有鉴如此,去除米糠原油中的游离脂肪酸和蜡就成为油脂精炼的首要问题。笔者在实验室初步研究的基础上,提出新思路,探讨解决高酸值米糠油精炼难题。

本研究采用溶剂萃取的方法,力求将脂肪酸和蜡从油中分离出来,为此对物系组分性质进行分析。

3 脂肪酸、蜡及米糠油的相关理化性质

3.1 脂肪酸

脂肪酸是长碳链化合物,容易溶解于非极性溶剂中,同时脂肪酸具有极性羧基(-COOH),故也易溶于极性溶剂中^[6]。一般而论,其碳链多为直链,其介电常数为 2.3—2.9。米糠油的脂肪酸组成中,16 碳和 18 碳的总和占总酸量的 98% 以上,其相对分子质量在 254—284 之间,这些酸在乙醇中的溶解度见表 1。

表 1 脂肪酸在 95% 乙醇中的溶解度/(g/100g)

脂肪酸的碳数	温度/℃				
	20	30	40	50	60
16	4.39	16.7	73.4	287	2280
18	1.13	3.42	17.1	83.9	365

由表 1 可知,随着温度的升高,脂肪酸在含水乙醇中的溶解度急剧增加。

3.2 米糠蜡

糠蜡是以高级脂肪酸(C_{22} 和 C_{24} 饱和脂肪酸)与高级一元醇(C_{28} 、 C_{30} 和 C_{32} 饱和醇)所组成的酯为主的酯类混合物,通式为 R_1-COOR_2 ,糠蜡的碳链总长度为 C_{44-62} ,分子量在 750—800 之间,平均为 780。纯蜡中含脂肪醇 55%—60%,含脂肪酸 40%—45%,糠蜡脂肪醇为饱和正构一元伯醇,是同一系列的多种长链脂肪醇的混合物。米糠蜡碳链很长,空间结构类似棒状,糠蜡的碘值较小,为 7—10,也说明了蜡分子的饱和程度较高,蜡的介电常数为 2.4—

6.5。糠蜡在乙醇中的溶解度见表 2^[7-8]。

表 2 米糠蜡在乙醇中的溶解度/(g/100g 乙醇)

温度/℃	23	30	40	50	60	70	80
溶解度	0.06	0.1	0.17	0.25	0.30	0.40	0.45

由表 2 可以看出,米糠蜡在乙醇中的溶解度很低,且在温度升高时,溶解度增加也极其有限。

3.3 米糠油

油脂是由一个甘油分子与三个脂肪酸分子失去三分子水缩合而成。分子形状是伸直的,其脂肪酸根中的中间一个被引向一侧,其余两个在另一侧,故油脂分子是相当大的。其相对分子量为 863—938。米糠油的碘值为 99—108。分子中的碳链饱和程度较低。95% 乙醇在 25℃ 或更低温度下对油的溶解度低于 1%,在 60℃ 时溶解度为 5.4%,在 76℃ 左右时溶解度约为 8%^[9]。油的介电常数一般在 3—3.2 之间。

由以上叙述可以看出:①脂肪酸、蜡和糠油其介电常数较小,均属于弱极性物质。脂肪酸由于氢键以双分子相互结合,故极性较小;②脂肪酸较易溶于 95% 的乙醇中,且随温度升高而急剧增加,但蜡和糠油较难溶于 95% 的乙醇中,温度影响较小;③脂肪酸、蜡、糠油三者中,油的分子最大,无论是分子质量还是分子的体积。

4 溶剂与增溶剂

4.1 溶剂

含水乙醇是最常用的有机溶剂,因其来源丰富,价格便宜,无毒且易于回收。乙醇易与水形成共沸混合物,在 78.1℃ 时馏出,此时含乙醇 95.57% (W/W)。此外还有改善米糠油色泽的作用,以及难溶解谷维素、甾醇等天然活性物质,故选用 95% 乙醇作为萃取用溶剂。95% 乙醇水溶液的介电常数约为 28.4。

为了提高蜡在 95% 乙醇中的溶解度,有效分离出油中所含的蜡,利用表面活性剂增溶的方法无疑是一种较好的选择。

4.2 增溶剂

具有增溶能力的表面活性剂称为增溶剂(或称加溶剂),被增溶的物质称为增溶质。增溶剂是表面活性剂的一种。作为增溶剂分子要求整个分子偏重于亲水性,同时应具有长而直的碳链,这样形成的胶束(或胶团)有利于增溶^[10]。

4.2.1 磷脂

磷脂是一种两性表面活性剂,在磷脂分子中含

有磷酸、胆碱等亲水部分,又含有脂肪酸链疏水部分,具有一系列界面和胶体性质,如界面吸附、形成胶团、脂质体和乳化作用等。米糠原油中一般含磷脂 0.5% 左右,其中卵磷脂含量占 41.0%—48.9%。作为增溶剂其最适亲水亲油平衡值(HLB)是 13—18,磷脂的 HLB 为 7—10,卵磷脂的 HLB 为 3.0。HLB 值小,表明亲脂性强,表面活性弱。反之,HLB 值大,表面亲水性强。但这与增溶质的性质也有很大关系,非极性的增溶质亲油性强,与增溶剂的亲油基团有较强的亲和能力。显然,磷脂做增溶剂并不是最好选择。

4.2.2 脂肪酸钠

前述,米糠油的游离脂肪酸主要由 C_{16} 和 C_{18} 组成,尤其是 C_{18} 几乎占 80%。米糠原油脂肪酸含量高,容易与 NaOH 稀溶液反应而生成脂肪酸钠。众所周知,脂肪酸钠是阴离子表面活性剂。一般高碳脂肪酸盐的临界胶团浓度(CMC)较低,其数量级在 10^{-3} mol/L— 10^{-4} mol/L,例如 50 ℃ 时油酸钠的 CMC 约为 0.952×10^{-3} mol/L。因此只要添加很少的烧碱液即可满足要求。因为 CMC 越小,表示此种表面活性剂形成胶团所需的浓度越低,改变表面(界面)性质,起到增溶作用所需的浓度也越低。油酸钠的 HLB 为 18,且溶于水,是较适合作增溶剂的。

利用磷脂和微量脂肪酸盐具有增溶作用这一性质,采用液-液萃取的方法,可以将脂肪酸和蜡从油中分离出来,在一定温度下脂肪酸易溶于 95% 的乙醇,而蜡和油的溶解度有限。在一定的 CMC 范围内,表面活性剂所形成胶团的体积大体是一定的,而增溶质的分子量越大,其增容量越小,油分子大于蜡分子,即蜡分子比油分子更易于溶解在含增溶剂的 95% 乙醇中,这有利于增加油的得率。

为了进一步降低油的损耗,采取萃取塔进行连续的多级逆流萃取,其优越性是传质推动力较为均匀,可用较小的溶剂比,从而增加油的得率,降低溶剂消耗,降低能耗。

5 实验室初步研究

以卵磷脂为增溶剂进行实验室初步研究。米糠原油中虽然含有磷脂,但因磷脂的增溶能力有限,故需外界添加。

5.1 实验方法

称取一定质量的 95% 乙醇溶剂于烧杯内,按百分比称取一定质量的卵磷脂加入到 95% 乙醇溶液

中,搅拌使之完全溶解,备用。在 500 mL 烧杯中加入一定量的米糠原油,再加入一定料液比的含卵磷脂的 95% 乙醇溶液。在不同的温度下充分搅拌,然后倒入分液漏斗中静置分层,上层为醇相,下层为油相。分出的油相重复上述操作,直至油相中蜡含量降低至某一定值为止。集中醇相及油相,分别在真空旋转蒸发器上回收乙醇。醇相得游离脂肪酸、蜡、油等混合物,放入冰箱内(4 ℃ 左右)使蜡结晶,在 30 ℃ 左右进行离心分离,得到蜡(含少量油和脂肪酸)以及脂肪酸(含少量油)。回收乙醇后的油相即为半成品油。

5.2 结果与分析

当卵磷脂添加量为 95% 乙醇质量的 0.15%,料液比(米糠原油与卵磷脂 95% 乙醇溶液的质量比) 1:2.5,萃取时间 40 min,萃取温度 60 ℃,萃取次数 4 次时,其结果见表 3^[11]。

表 3 米糠原油脱酸脱蜡前后指标对比

项目	米糠原油	半成品油	得率及保留率%
酸值/(mgKOH/g)	41.81	0.23	99.45
蜡/%	3.45	0.005	99.86
谷维素/%	1.65	1.45	87.88
维生素 E/(mg/kg)	698.33	664.46	95.15
甾醇/(mg/kg)	20 288.7	19 809.8	97.64
糠油质量/g	100	45.67	45.67

由表 3 可知,添加卵磷脂为增溶剂的 95% 乙醇脱酸脱蜡方法,能有效脱除米糠原油中的游离脂肪酸和蜡,且米糠油中的天然活性物质保留率极高。与传统的精练方法以及当前研究的酯化脱酸、酶法脱酸、分子蒸馏脱酸、液晶态脱酸、膜分离脱酸等比较有其突出的优越性,唯一不足的是油的得率偏低,其原因是:①实验是以脱酸脱蜡为目标量,因而采用的料液比较大,萃取次数较多,溶解在醇相中的油也较多;②实验设备简陋,实验方法原始,萃取仍是一次一次的在烧杯中间断进行,实验条件的落后也造成油的得率降低。若采用萃取塔进行连续多级逆流萃取,则油的得率将会有较大提升。

6 拟采用的工艺路线及说明

6.1 工艺路线

根据实验室研究,高酸值米糠油脱酸脱蜡拟采用图 1 所示工艺路线。

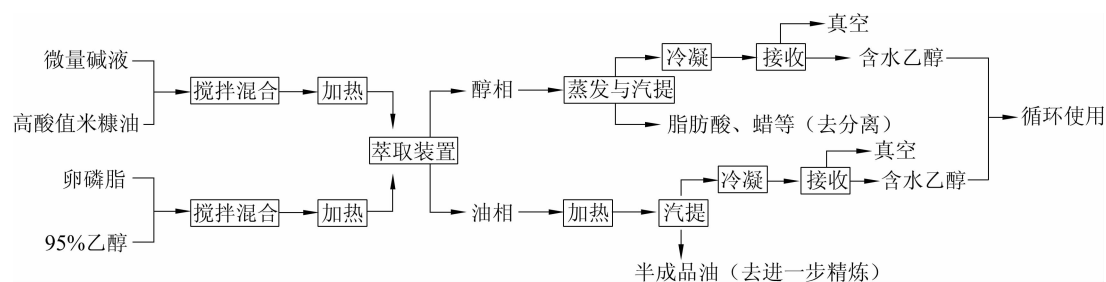


图1 高酸值米糠油脱酸脱蜡工艺流程图

6.2 说明

无论从米糠油得率,还是回收溶剂的经济性,采用少量多次的溶剂连续萃取方法还是合理的。

增溶剂若采用脂肪酸钠,可在米糠原油中加入微量的烧碱溶液。若采用卵磷脂为增溶剂,则在95%乙醇中添加少量的卵磷脂。混合均匀后,经加热至一定温度后分别进入萃取装置的上部和下部,在装置中通过多次逆流萃取,完成脂肪酸、蜡等与油的分离。分离后的醇相(95%乙醇、脂肪酸、蜡、油等)从装置的上部引出,经蒸发、汽提回收乙醇后,余下的脂肪酸、蜡及部分油进入脱蜡设备,进一步分离出蜡和脂肪酸(均含有部分油)。从装置下部出来的油相(含油及少量乙醇等),经加热汽提回收乙醇后,即为半成品油。根据市场需求,进入相应的常规设备进一步加工,以生产出质量要求更高的成品油。

参考文献:

- [1] 王瑞元. 中国稻米油发展的现状与展望[C]. //2014 国际稻米油理事会成立暨首届国际稻米油科学技术大会论文选集, 武汉: 武汉轻工大学, 2014: 1-3.
- [2] 侯飞, 秦卫国. 用稀碱碱炼法进行米糠油精

炼[J]. 粮食与食品工业, 2006, 13(2): 1-3.

- [3] 赵旭, 董殿文, 林琳, 等. 米糠油的功能特性及膨化浸出工艺[J]. 农业科技与装备, 2010(3): 38-40.
- [4] 郭应安. 米糠原油的制取[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(1): 31-32.
- [5] 郭应安. 米糠油规模化生产的实践与研究[J]. 中国油脂, 2013, 38(3): 95-97.
- [6] 张根旺. 油脂化学[M]. 北京: 中国财政经济出版社, 1999: 42.
- [7] 许仁溥. 米糠蜡制备和开发[J]. 粮食与油脂, 2005(4): 35-37.
- [8] 汪云, 雕鸿荪, 倪培德. 米糠蜡精制的研究[J]. 中国油脂, 1998, 23(5): 51-53.
- [9] 胡健华, 赵国志. 油脂浸出工艺学[M]. 北京: 中国商业出版社, 1997: 14.
- [10] 梁梦兰. 表面活性剂和洗涤剂制备、性质、应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1990: 300-335.
- [11] 王娟. 高酸值米糠油脱酸脱蜡新工艺的研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2015: 28-45.