

食用油脂精炼新技术研究进展

胡燕,袁晓晴

(河南牧业经济学院,河南 郑州 450011)

摘要: 油脂精炼对于提高油脂的品质至关重要。结合国内外的研究进展,分别对食用油脂精炼过程中的一些新方法、新工艺以及近些年出现的新设备和新技术进行介绍,并对未来我国食用油脂精炼加工的发展趋势进行展望,为该行业的发展提供参考意义。

关键词: 食用油脂;精炼;设备;技术

Research Progress of New Technology on Edible Oil Refining

HU Yan, YUAN Xiao-qing

(Henan University of Animal Husbandry and Economy, Zhengzhou 450011, Henan, China)

Abstract: Oil refining was very important for improving the quality of oil. Overseas and domestic researches were reviewed, and some new methods, new technology and new equipment of edible oil refining were introduced, besides, the future development trend were prospected, so as to provide reference for the development of this industry.

Key words: edible oil; refine; equipment; technology

油脂精炼是提高油脂品质的基本工艺过程。通过对油脂进行精炼,可以除去油脂中所含杂质,使油脂获得良好的色泽和风味以及较为稳定的贮藏特性。此外,随着人们生活水平的提高,对食用油脂的品质要求也逐步提高。食用油脂除了要满足人们对于风味口感等基本要求,还要满足人们对于营养健康等方面的需求。另外,随着食品加工业的日益发展,食品加工方式和烹饪方式都发生了很多的变化,这也对食用油脂的某些加工性能提出了新的要求。为了适应这些新的要求,油脂的精炼加工技术也必须适时的更新和改进。

1 精炼方法

油脂的精炼技术一般可以分为物理精炼和化学精炼两大类。化学精炼的基本原理是将毛油中的游离脂肪酸采用苛性钠皂化后去除,而物理精炼的方法则是采用蒸馏的方法去除游离脂肪酸。化学精炼的基本工艺步骤一般概括为“五脱”:毛油→脱胶→脱酸→脱色→脱蜡→脱臭。而物理精炼方法没有脱酸这一工序。

2 精炼工艺

2.1 脱胶

脱胶是指将毛油中所含磷脂等胶质去除。脱胶工艺被认为是油脂精炼加工中最重要的一环之一。脱胶效果的好坏将直接影响成品油脂的质量和产量。在化学精炼时,因为脱胶之后伴随的脱酸工序可以进一步将残余磷脂等胶质去除,所以在化学精炼中脱胶工序后磷脂等物质允许有一定的残留量;但是物理精炼过程中,如果脱胶后的磷脂残留量超标,往往在其后工序中很难完全去除,会影响最终产品的风味和氧化稳定性。所以相对化学精炼,物理精炼方法虽然无需脱酸,可减少废弃物的产生,有利于环境保护,但是因其对脱胶效果要求极高,目前应用并不是很多。

2.1.1 酸法脱胶

传统的脱胶方法为水化脱胶,即在加热的条件下让磷脂水化,然后实现分离。但是这种方法一般效果不太理想,对非水化磷脂很难去除。酸法脱胶的基本原理是在毛油中加入一定浓度的磷酸和柠檬酸等,使其与毛油中的磷脂充分接触,将非水化磷脂转化为水化磷脂,从而易于分离去除^[1]。在间歇工艺中,油中加入酸后需快速搅拌充分,然后才能加水水化,否则,因磷酸数量太少而未能与油充分接触,脱胶则会不彻

底;而连续工艺采用的是专用混合设备,混合效果一般没有问题,但同样需要控制酸和油的流量之间的平衡,以达到预期的效果。

2.1.2 酶法脱胶

酶法脱胶的原理是通过酶的添加使磷脂等胶质酶解成小分子亲水性物质,再通过水合作用将其去除。与其它脱胶方法相比,酶法脱胶实用性强,且反应条件简单温和,所以被国外很多油脂生产企业广泛使用。最适合的酶为磷脂酶,该酶能水解磷脂的脂肪酸链,使其生成亲水性的物质,再经离心便可实现胶质的分离。

2.1.3 吸附脱胶

采用吸附脱胶的方法,吸附剂的选择极为关键。若要达到好的吸附脱胶效果,要求吸附剂只对毛油中的极性组分有很好的吸附力,而对油的吸附力却很弱。经研究,用于油脂吸附脱胶比较理想的吸附剂有硅胶吸附剂和经活化处理的稻壳。硅胶吸附剂对毛油中的磷脂等有很强的吸附能力而对油的吸附能力不强,可以有效的去除毛油中的极性杂质,减少油耗和废物排放。稻壳中含有约15%的二氧化硅,并以网状分布,经稀酸和一定量双氧水在高温下水解处理后可使得网状的二氧化硅暴露于表面,再于活化釜中加入一定量无机酸活化后便可制备成具有很强吸附能力的吸附剂。使用这种稻壳吸附剂来对食用油脂进行脱胶处理,不仅效果好,而且经济环保^[3]。

2.1.4 膜法脱胶

磷脂和甘油三酯具有相似的分子量,理论上应用膜技术进行分离比较困难。但是磷脂是一种天然表面活性剂,同时具有亲水和疏水末端,在非溶液环境中会形成球状结构的反向胶束,反向胶束的分子量大大增加,因此可以应用膜技术实现其与甘油三酯的分离^[3]。

Ana Garcia等试验了聚醚砜微孔超滤膜对葵花籽混合油的脱胶效果,研究了加工条件和截留分子量对截留率和通量的影响,并对截留分子量分别为4 000 Da和9 000 Da的两种管式聚醚砜膜进行了比较,结果显示,两种膜对磷脂的截留率都能达到95%~97%^[4]。S. Manjula等选用了一种以聚二甲硅氧烷作为活性层,以聚酰亚胺作为支撑层的疏水性复合材料膜,结果表明,用其处理植物油其磷脂截留率可以达到97.5%^[5]。

2.2 脱酸

不管是动物油还是植物油都含有一定量的游离脂肪酸,动物油中游离脂肪酸含量取决于其熬制成油前的新鲜程度,而植物油中游离脂肪酸含量则取决于

榨油方法及油料质量。游离脂肪酸的存在会使得油脂不耐贮藏,尤其是在有水分或其它杂质存在的情况下,油脂更容易发生水解等化学反应,一些高度不饱和的脂肪酸甘油酯还容易发生氧化反应,散发出令人厌恶的异味,使油脂品质下降。

脱酸工艺的主要目的就是去除油脂中的游离脂肪酸。传统的脱酸方法是利用酸碱中和的原理,向油脂中加入一定量的碱,将游离脂肪酸中和。最常用的碱是氢氧化钠,相对于氢氧化钾经济便宜,而且也不会像碳酸钠一样发生中和反应时生成二氧化碳气体,影响油与皂的分离。但是采用氢氧化钠进行脱酸,所产生的皂脚和废水还需进一步处理,否则对环境影响比较大。所以也有一些新方法正在被尝试,如氢氧化钾工艺。氢氧化钾虽相对于氢氧化钠售价高,看似不经济,但是采用氢氧化钾替代氢氧化钠也有它突出的优点。主要体现于以氢氧化钾代替氢氧化钠后,游离脂肪酸就变成了钾皂,将脱酸废水采用氨或氢氧化铵处理,就可以将废水转变成含N-P-K的液体营养肥料^[6]。另外,膜技术应用于油脂中游离脂肪酸的脱除也已经被尝试。R.A.Azmi等试验了用聚乙烯醇交联聚偏氟乙烯(PVDF)膜脱除棕榈油中的游离脂肪酸的效果,结果显示脱除效果不错^[6]。

2.3 脱色

天然油脂都或多或少的含有一些色素物质,如叶绿素、叶黄素、类胡萝卜素等。一般来说动物油脂含有的色素物质较少,而植物油中色素物质含量一般较高。不同来源的植物油脂所含色素物质种类和含量都有所不同。这些色素物质的存在不仅会影响油脂的感官品质,而且在油脂的加工和贮藏过程中还很容易与其它成分发生化学反应,使油脂品质变差。

常用的脱色方法是吸附法。采用一些具有选择性吸附的物质对油脂进行吸附不仅可以将油脂中大部分色素去除,同时还可以将油脂中残留的一些磷脂、过氧化物和微量金属元素等杂质去除^[7]。目前,国内外对油脂进行脱色使用的最多的吸附剂为活性白土,也叫酸活化膨润土。其优点是价格低廉,脱色效果理想^[8],但其缺点是白土在吸附色素物质的同时也会吸附大量油脂,造成油脂的提取率低。另外,使用后的白土很难再次使用,所以对其中残留油脂进行回收后要当作废弃物进行妥善处理,否则会污染环境。为了应对这些问题,有许多新的方法正在逐步探索中。

2.3.1 混合吸附剂脱色

活性炭也能吸附去除一部分油脂中的色素,尤其是油脂中的类胡萝卜素,且价格便宜,但其对叶黄素

和叶绿素的吸附能力较差,而且过滤分离时有些困难。在脱色时用一部分活性炭吸附剂取代活性白土,可以在一定程度上克服白土使用量大成本高,以及活性白土脱色时可能发生部分异构化,生成一定量含共轭键的甘油三酯等缺点^[2]。

Bijay Krishna De 等试验了用稻壳灰、酸活化稻壳灰、稻壳二氧化硅和氢氧化铝凝胶等几种吸附剂部分代替活性白土对芥菜油的脱色效果。结果显示,稻壳灰、氢氧化铝凝胶和稻壳二氧化硅与活性白土一起作为吸附剂使用,都可以在一定程度上减少活性白土的使用量^[9]。

2.3.2 复脱色工艺

赵影等研究了油脂复脱色工艺对油脂的脱色效果。在脱色时间和白土添加总量不变的前提下,将白土均分为两等分两次进行添加的复脱色工艺与传统脱色工艺相比较,复脱色工艺的脱色效果明显优于传统脱色工艺^[7]。

2.3.3 膜技术脱色

采用膜分离技术可以减少白土吸附色素物质的同时吸附中性油造成油脂产量降低的现象,同时可以减轻废白土造成的环境污染问题。S. Manjula 等用两种非极性膜(NTGS-2100 和 NTGS-2200)同时处理米糠油中,结果表明其中磷脂截留率>99%,色素物质含量降低了 50%~55%,蜡的含量减少了 40%~50%^[9]。Subramanian 等用非极性膜(NTGS-2100)对大豆混合油脱色,其中叶绿素含量减少 78%;用另一种膜(NTGS-2200)基本完全脱除叶绿素^[10]。

2.4 脱蜡

蜡质是主要油脂中的一些高级脂肪酸和脂肪醇形成的酯类混合物。蜡质一般熔点较高,容易在油中形成细微的结晶,使得油脂透明度变差,品质降低。因此,脱蜡是油脂精炼过程中不可缺少的一个环节。传统的脱蜡方法是先对油进行冷冻,冷冻后油脂中生成的结晶以及其它混合沉淀物再用过滤的方法进行分离。但是这种方法脱蜡不彻底,脱蜡操作后油脂中仍会残留少量的悬浮蜡质结晶,油脂依然品质不佳。为了改善脱蜡效果,需要探索一些新的方法。

2.4.1 硅酸钠凝胶脱蜡

硅酸钠凝胶能很快形成具有高吸附性的表面,对包括蜡质在内的极性有机化合物的吸附效果极好。若要达到更理想的分离效果,需将温度控制在高于被脱蜡油脂熔点 5℃以上,因为此时蜡质在油中呈现极性。另外,在使用硅酸钠溶液之前可以先用磷酸进行处理,使蜡质更容易与油脂分离^[2]。

2.4.2 电场絮凝

在电场中,油脂中的蜡质颗粒会随着温度的降低而形成电荷。应用该原理,可以在电场中实现蜡质的分离。在电场中使用卧式排列电极可以强化电荷的吸附效应,带正电荷的蜡质和极性物质可以很快的凝聚、沉淀,进而可以被除去^[2]。

2.5 脱臭

各种植物油脂都含有该植物的特征气味,通过脱臭除去气味,同时也可以除去霉烂油料中蛋白质的挥发性分解物及残留农药等,使之降至安全范围。传统的脱臭方法是利用真空脱臭锅。将油脂在真空中吸入脱臭锅,油脂在蒸汽和真空的作用下,其内部挥发性物质与水蒸气一起被抽出并进入汽液分离器中,分离气体中带有液滴,然后混合蒸汽去冷凝器中冷凝,冷凝液排到收集池中,而不冷凝气体则由冷凝器顶部出口排出。近年来新开发的工艺有:软塔系统脱臭工艺、双重低温脱臭工艺和冻结-凝缩真空脱臭工艺。

2.5.1 软塔系统脱臭工艺

与传统的脱色工艺相比,软塔系统将传统的塔盘式脱臭塔改进为薄膜式的填料塔,油在填料塔中呈垂直方向分布成薄膜,使得油脂的比表面积大大增加,从而可以快速与热蒸汽充分接触,实现高效的热传递,进而使其中挥发性物质快速分离。该法的优点在于可以使用较少的能源,在较低的温度下,在较短的时间内实现挥发性物质的分离,同时可以有效的抑制 V_E 的损失和减少油脂中反式脂肪酸的生成^[11]。

2.5.2 双重低温脱臭工艺

所谓的双重脱臭工艺指的是利用不同温度的水蒸气进行两次脱臭处理,相较一次脱臭处理可以取得更好的脱臭效果。另外,在工业上,两次蒸汽处理可以实现热量的回收和循环利用。

2.5.3 冻结-凝缩真空脱臭工艺

该工艺是指将脱臭中吹入的水蒸气与游离脂肪酸在水的三相点(160℃,613.27 Pa)以下的条件下,使液相不经过在冷凝器冷却管的传热面上进行冻结析出去除。该方法与传统的脱臭工艺相比,能大大节省水蒸气的使用量,同时减少废水的排放。

3 油脂加工新设备和新技术

3.1 低温压榨螺旋冷榨机

采用螺旋压榨的原理,利用螺旋轴的旋转推进作用,把油料连续不断的推进榨笼,榨堂空间不断变小进而对油料产生挤压作用,促使油脂从榨笼的出油孔中流出,而油料渣则被压成一定形状,从榨膛的末端

排出。在压榨过程中,油脂和油渣的温度能保持在75℃以下,避免了高温对油脂品质的不利影响^[2]。

3.2 双螺旋冷榨机

在对有些油料进行榨油时,单螺杆榨油机存在油料在榨膛内难推进、饼渣不成型、出油量少等问题。针对单螺杆榨油机油料输送过程中螺旋轴推进能力较弱的问题,可将其改进为双螺杆。双螺杆的设计采用啮合式与非啮合式相结合:第一段螺杆左右的榨螺相互啮合,即一根螺杆的螺棱插到另一根螺杆的螺槽内,周围留有一定的空间,使其能产生强大的物料轴向推进能力;第二段螺杆左右榨螺外径相切,即所谓非啮合式,这种设计不仅能产生强大的物料轴向推进能力,而且方便对榨膛压力进行调整。另外,针对单螺杆榨油机榨螺长径比和总理论压缩比偏小的缺陷,在设计双螺杆冷榨机时加长榨螺轴总长,设计为多节榨螺与榨圈的组合形式,通过在两榨螺之间插入多个锥形榨圈,实现多级压缩与松弛^[13]。

3.3 高压蒸汽锅炉

油脂的脱臭操作需要热源,传统的热源大多由导热油来提供。导热油是由石油产品提供而来的,具有食品安全等方面的隐患。近些年来,食品安全问题广受关注,因此导热油有逐渐被高压蒸汽锅炉取代的趋势。应用于食用油脂脱臭工艺的自然循环式的高压蒸汽锅炉,具有耗电量低、自动化程度高、安装方法简便以及安全可靠等优点,目前在很多油脂加工厂已经得到广泛的应用。高压蒸汽锅炉是一体化设备,所有的控制装置全部都整合在一起,安装时将其放在平面基础上,将换热设备的管口与蒸汽进出口管焊接起来即可。同时,高压蒸汽锅炉也配备了烟道废气的热回收系统,从而可以节省能源,并减少对环境的污染^[14]。

3.4 冷冻真空技术

蒸汽喷射真空泵虽然具有诸如设备结构简单、真空度稳定等优点,但因其蒸汽消耗量大,且脱臭馏出物虽经脂肪酸捕集器等设备处理,仍有些许有机物残留,影响环境。真空冷冻技术因能有效克服这些不足而被越来越多油脂加工企业采用。脱臭馏出物为气、液混合物,经冷凝器时,被-20℃的冷媒冷凝为固态,仅少量不凝气体进入真空机组,因此真空机组的抽气能力可以相应减小,降低动力消耗^[14]。

3.5 自动化控制系统

油脂精炼车间可以采用可编程逻辑控制器(PLC)作为控制主机,通过对PLC进行编程,对工艺流程中的关键设备进行自控检测和控制;通过对PLC与计算机通讯组态编程,计算机的显示屏幕上可以对生产线

上设备运行状况、仪表参数和故障报警等情况进行动态显示。该控制系统的运用可以在很大程度上降低工作人员的劳动强度,减少人为因素造成的生产事故,提高设备运行率和生产效率^[15]。

3.6 自动检测技术

酸值是衡量食用油脂质量好坏的重要标准之一。目前大多数企业都是采用抽样送到理化实验室进行检测的方法,但是这种方法存在检测周期长、检测误差较大等缺点,不能满足生产线上对于检测结果的及时性需要,因而有可能造成参数调整不及时,进而出现不必要的浪费。张元生等在大豆油脂精炼生产线上将单片机控制技术和数字图像处理技术与PLC为控制器相结合,将计算机、滴定仪、照相机和变频器集成为一体,通过计算机实时的采集和处理参数,实现了油脂酸值自动检测方法在生产线上的运用^[16]。

3.7 检测新方法

反式脂肪酸不利于人体健康的结论已经深入人心。油脂生产过程中有可能生成一定量的反式脂肪酸,反式脂肪酸的存在会降低食用油脂的品质。M.Zhang等研究了用气相色谱法-质谱法对食用植物油中C18反式脂肪酸含量进行快速检测,结果证明该方法是可行的,并具有分析时间短、分析步骤简单、分析结果精确等优点,可作为食用油脂质量的常规检验方法^[17]。

食用油脂的掺假问题一直备受关注,掺假的食用油脂有可能影响人体健康,并涉及恶性的商业竞争,社会影响极坏。但很多掺假情况以常规的物理化学检测手段很难检测出来。Zhen Wu等研究出了一种应用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和化学计量学相结合的方法,可以对菜籽油中是否掺入了地沟油进行检测,结果表明该方法是确实可行的^[18]。

另外,很多食品的配料表中只简单的标明使用了植物油脂,但具体是哪一种或哪几种植物油脂却并不作说明。Maria Teresa Osorio等研究出了一种利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和拉曼光谱相结合的方法,可以有效的鉴定出混合油脂的种类^[19]。

4 展望

我国的油脂加工业经过近几十年的发展,不论是加工设备还是技术水平都得到了很大的提高,很多加工设备已经达到或接近国际先进水平,一些新的工艺和技术也位于世界前列。食用油脂的种类不断丰富,质量也得到了逐步提升。但是仍然有一些问题没有得到很好的解决,还有很多问题值得我们去思考和探

索:1)进一步降低能源消耗水平:我们国家中小型的油脂加工企业数量比较多,一些大型的节能设备短时间内没办法全面推广,所以探索一些低成本的节能技术非常有必要。2)关键设备的技术创新:近年来我国很多成套设备已经接近国际先进水平,但是有些关键设备和关键技术还存在一定的差距,影响了整体的生产效率。3)环保技术和环保意识都需进一步得到提高:近年来我国经济飞速发展的同时也带来了环境的破坏,工业生产与环境密切相关。油脂加工厂的废气废水处理问题广受关注,探索一种操作简单、成本低且处理效果好的废气废水处理方法将带来很好的经济效益和社会效益。4)新技术的推广:近些年来,在油脂加工方面探索出了很多新方法、新技术,但是很多新技术由于各种原因都没有得到推广,下一步我们要想办法将这些技术进行推广使用,真正使科技促进生产力的发展。

参考文献:

- [1] 赵国志,刘喜亮,刘智锋. 油脂精炼技术最新进展[J]. 粮食与油脂, 2007(5):5-9
- [2] 严晞霆. 油脂精炼工艺技术的探讨与应用[J]. 中国洗涤用品工业,2011(3):78-84
- [3] 刘军海,任慧兰.膜分离技术在植物油脂精炼中应用进展[J]. 粮食与油脂,2008(6):1-6
- [4] Ana Garcí'a, Silvia Alvarez, Francisco Riera,et al. Sunflower oil miscella degumming with polyethersulfonemembranesEffect of process conditions and MWCO on fluxes and rejections[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 74(4):516-522
- [5] Manjula S, Subramanian R. Enriching Oryzanol in Rice Bran Oil using Membranes[J]. ApplBiochemBiotechnol ,2008, 151(2):629-637
- [6] Azmi R A, Goh P S, Ismail A F, et al. Deacidification of crude palm oil using PVA-crosslinked PVDF membrane[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 166(12):165-173
- [7] 赵影,王喜泉,马丽娜,等. 复脱色技术对提高油脂精炼率的研究[J]. 农业机械,2013(1):45-47
- [8] Bjay Krishna De, JigneshDahyabhai Patel, JigneshBharatbhai Patel, et al. Bleaching of mustard oil with some alternative bleaching agents and acid activated clay[J].Journal of Oleo Science,2009,58(2): 57-63
- [9] Manjula S, Subramanian R. Simultaneous degumming, dewaxing and decolorizing crude rice bran oil using nonporous membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2009,66(2): 223-228
- [10] Subramanian R, Nakajima M, Raghavarao K S M S, et al. Processing Vegetable Oils Using Nonporous Denser Polymeric Composite Membranes[J]. Am Oil Chem Soc,2004,81(4):313-321
- [11] 赵国志,刘喜亮,刘智锋. 油脂工业技术的进步[J].粮油加工与食品机械,2004(11):37-41
- [12] 项文生. 茶叶籽低温压榨专用设备的研究及应用[J].农业装备技术,2012,38(5):10-11
- [13] 李文林,黄凤洪,顾强华,等. 双螺杆冷榨机的研制与应用[J]. 农业工程学报,2006,22(6):91-95
- [14] 陈世波. 试论油脂精炼生产线建设过程中的关注点[J].食品安全导刊,2015(7):126-127
- [15] 张科红,李春宝,郭立,等. 油脂精炼节能减排新技术及装备的探讨[J]. 粮食与食品工业,2013,20(6):13-20
- [16] 张元生,孙立斌,解桂东,等. 油脂酸值自动检测技术在 100t/d 大豆油脂精炼生产线的应用[J]. 粮油加工,2014(5):29-31
- [17] M Zhanga, X Yang, H T Zhao,et al. A quick method for routine analysis of C18transfatty acids in nonhydrogenated edible vegetable oils by gas chromatographyemass spectrometry[J]. Food Control, 2015,57(11): 293-301
- [18] Zhen Wu, HongLi, Dawei Tu. Application of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy Combined with Chemometrics for Analysis of Rapeseed Oil Adulterated with Refining and Purifying Waste Cooking Oil[J]. Food Anal Methods ,2015,8(10):2581-2587
- [19] Maria Teresa Osorio, Simon A. Haughey, Christopher T. Elliott et al. Identification of vegetable oil botanical speciation in refined vegetable oil blends using an innovative combination of chromatographic and spectroscopic techniques[J]. Food Chemistry, 2015, 189(12): 67-73

收稿日期:2016-09-25

牢固树立

政治意识、大局意识、核心意识、看齐意识

“四个意识”, 坚决维护党中央权威。