

综述

植物油脱胶研究进展

王虹

(安徽省粮食科学研究所)

植物油脂中磷脂的脱除(亦称脱胶)是食用油精炼的极其重要部分。脱胶方法因脱胶油的用途不同可分为水化脱胶和化学脱胶两大类。水化脱胶只能脱除油中可水化磷脂部分,因而不可水化磷脂(NHPL)仍留于油中,脱胶油含磷高,通常多用于制二级油。若要用于制一级油、精制油或更高级油脂,此脱胶油还必需通过化学脱胶及碱炼等方法将磷含量进一步降至许可水平。若采用物理精炼油脂,毛油采用化学脱胶是必需过程。另一方面,若考虑脱胶副产品——磷脂的应用,仍以水化脱胶为佳。因此,选取合适的脱胶工艺时,应综合考虑各个方面。我国目前以生产二级油为主,基本上都采用水化脱胶工艺,但随着技术的进步,消费观念的更新,新的更加完善的脱胶工艺必然受到重视。国内有关这方面的研究和报道极少,本文根据文献资料,系统地阐述植物油脱胶方面的最近进展,以期促进和指导生产。

1 现行的几种先进脱胶工艺

1.1 阿伐-拉伐水化脱胶工艺

该工艺只能脱除油中的可水化磷脂,适于大豆油、菜籽油、玉米油、葵花籽油和花生油的脱胶。工艺过程大致如下:毛油加热至70℃,喷入1%—3%(v/v)的75—80℃软水,再缓慢搅拌30min,然后用离心机分开胶质和脱胶油。工艺流程如图1所示。



图1 阿伐-拉伐水化脱胶工艺方框图

1.2 阿伐拉伐酸脱胶工艺

该工艺适用于植物油的精炼前的预处理,它已成功地用于棕榈油和椰子油的物理预处理,也适于其它油脂化学精炼前的预处理。工艺过程大致如下:毛油加热至75—80℃,将0.1%(v/v)的85% H_3PO_4 或0.3(v/v)的50%柠檬酸($C_6H_8O_7$)和油于刀式混合器中混合后,加入1%—3%(v/v)的75—80℃软水,再缓慢搅拌几分钟至1h,然后用离心机分离。工艺流程如图2所示。



图2 阿伐——拉伐酸脱胶工艺方框图

1.3 尤里勒尔超级脱胶工艺

该工艺特点是脱胶温度低,但效果很好。保持低温($<40^{\circ}\text{C}$)极其重要,因为温度高,磷返回油中的量增加(如图3所示)。工艺过程大致如下:浓柠檬酸溶液(50%v/v)加至 70°C 的毛油中,保温反应5—15min后,油冷至 40°C 以下,然后向油中加入约2%(v/v)的 40°C 软水,混合1h后,油再升温并离心分离。

1.4 阿伐-拉伐特种脱胶工艺

该工艺的显著特点是加添一个部分中和过程,以保证酸性脱胶剂与不可水化磷脂已经形成的配合物不致在高温下发生分解,同时保证磷酸解离完全,使脱胶油磷含量能降到最低限度。工艺过程大致如下:毛油加热至 $60-70^{\circ}\text{C}$,将磷酸(0.1%v/v)与油于刀式混合器中剧烈搅拌30S,然后加入2mol的碱液(加入量约为中和磷酸二个质子或柠檬酸三个质子所必需的碱量的70%)。混合物于同温度下用刀式混合器混合。接着加入2%(v/v)的 $75-80^{\circ}\text{C}$ 软水,并缓慢搅拌5—15min,让磷脂凝聚成可分离的絮凝体,然后用离心机分出胶质。脱胶油含磷5—30ppm(依毛油质量而定)。再经后道洗涤工序,含磷量可再降低一半。工艺流程如图4所示。

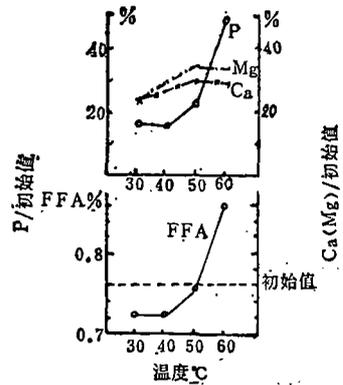


图3 温度对Ca、Mg、p和FFA影响



图4 阿伐-拉伐特种脱胶工艺方框图

1.5 完全脱胶工艺

该工艺类似于特种脱胶工艺,不同点在于它采用二台离心机分级分离。第一级分出的为贫油油脚,第二级分出的为富油油脚。富油油脚再返回重新处理。该工艺与特种脱胶工艺相比,缺点是增加一台离心机,因油脚返回,处理量降低10%—15%。优点是精炼得率增加0.5%,脱胶油磷含量进一步降低。工艺流程如图5所示。

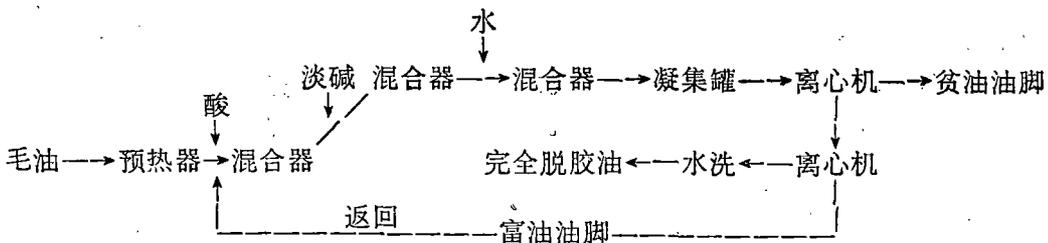


图5 完全脱胶工艺方框图

2 影响脱胶过程的因素

2.1 脱胶剂类型

文献中报道了许多种用于三甘油酯油化学脱胶的酸。Hvolby建议采用盐酸和柠檬酸。Paul推荐强无机酸如 HNO_3 、 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 ，Merat试验发现硫酸具有能与甘油酯反应生成磺化油的缺点，因而推荐含 CaCl_2 的 HCl ， H_3PO_4 和 H_3BO_3 ，Ohlson等研究认为可以用草酸替代 H_3PO_4 ，以解决废水污染问题。酸脱胶的实质就是脱除NHPL。因此，要保证NHPL分解，所用的酸必须足够强，不能与油但能与NHPL反应；无毒；价格尽可能低廉；腐蚀性尽可能小；它的盐还必须是油不溶性。Dijkstra等以水化脱胶葵花籽油(50.4ppmP 2.07ppmFe)为试验油按常法试验的结果列于表1。表1表明，乙酸不能脱除铁。这可能是因为形成的乙酸铁是油溶性的。采用 HCl 和 HNO_3 时，铁含量也很高，这可能与上述同样原因。硫酸无论是稀还是浓，都不适合。高腐蚀性，与甘油酯反应是其主要缺点。 H_3PO_4 和足够强的有机酸似乎是相当有效的。

表1 酸的类型对磷和铁残留量的影响

酸的类型	酸的浓度	加水量(wt%)	加酸量(wt%)	(ppm)	(ppm)
H_3PO_4	85(wt%)	0.6	0.15	7.2	0.01
HCl	36(wt%)	/	0.72	7.9	1.38
CH_3COOH	99(wt%)	0.33	0.42	29.5	2.00
HNO_3	65(wt%)	0.24	0.51	8.5	0.73
H_2SO_4	96(wt%)	0.55	0.20	16.2	0.31
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7^*$	64(g/l)	/	0.72	3.5	0.07
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4^*$	600(g/l)	/	0.75	8.6	0.13
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6^*$	1000(g/l)	0.20	0.54	5.8	0.19

* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 指柠檬酸； $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 指草酸； $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 指酒石酸。下同。

Aleen等用大豆油，葵花籽油和菜籽油试验了脱胶剂类型对磷、铁脱除效果的影响。结果见表2和表3。结果表明，尽管几乎所有酸性试剂的脱胶能力都大于水，但不同的油品之

表2 化学脱胶剂加入水平

试 剂	酸加入量(g/kg油)	水加入量(占油重)
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (50% w/v)	2.5	2%
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4^*$ (10% w/v)	2.0	—
H_3PO_4 (85%)	1.7	2%
乙酐(97.3%)	2.5	2%
马来酐(粉状)	2.5	2%

*配成10%水溶液

表3 脱胶剂类型对脱胶油中磷和铁残留量的影响及脱除百分率

脱胶剂	磷和铁残留量						磷和铁残留量					
	菜籽油		大豆油		葵花籽油		菜籽油		大豆油		葵花籽油	
	P (pmm)	Fe (pmm)	P (pmm)	Fe (pmm)	P (pmm)	Fe (pmm)	P (%)	Fe (%)	P (%)	Fe (%)	P (%)	Fe (%)
毛油	617	4.67	716	6.63	2.39	7.39						
H ₂ O	247	2.50	100	2.17	95	1.91	60	47	86	87	60	74
C ₆ H ₈ O ₇	57	0.49	14	0.91	36	0.43	91	90	98	86	85	94
H ₃ PO ₄	45	1.21	15	1.79	35	0.94	93	74	98	73	85	87
C ₂ H ₂ O ₄	78	1.31	16	2.83	24	2.48	87	72	98	57	90	66
乙酐	251	0.72	12	0.69	35	0.51	59	84	98	90	85	93
马来酐	94	4.15	18	1.51	13	5.09	85	12	98	70	95	31

间仍存在差异。菜籽油以柠檬酸和磷酸脱磷最好。大豆油采用所有酸性试剂均有效。葵花籽油以马来酐和草酸最好。差异的原因是菜籽油和葵花籽油含有40%的NHPL, 而大豆油仅含14%NHPL。综合考虑脱磷脱铁能力、试剂成本、试剂食用卫生等方面, 柠檬酸和磷酸理应是最广普的脱胶剂。

2.2 酸的量和浓度

Dijkstra等通过改变水和浓磷酸加入量(保持55.7%的中和度)用水化脱胶葵花籽油(50.4ppmP, 2.07ppmP)研究了酸的量和浓度的效应, 结果列于表4。表4表明, 要想有效地脱除Fe, H₃PO₄浓度<20%。加酸量无临界值。铁不能完全脱除是因油溶性(L)PA铁盐不完全分解所致。磷酸浓度高会导致磷残留量高, 但并不是线性关系。Nilsson-Johansson等研究的结果也证实了此结论, 不仅磷酸浓度与磷残留量之间不存在线性关系, 而且油品之间差

表4 酸的浓度和量对磷和铁残留量的影响

水量wt(%)	浓H ₃ PO ₄ 量v(%)	水相H ₃ PO ₄ 浓度wt(%)	P(ppm)	Fe(ppm)
5.0	0.10	3.0	19.6	1.00
2.5	0.10	5.8	11.6	0.94
2.0	0.10	7.2	11.9	0.54
1.5	0.10	9.3	8.2	0.38
1.2	0.10	11.3	6.6	0.33
0.6	0.05	11.3	11.5	0.33
0.9	0.10	14.5	8.1	0.25
0.6	0.10	20.1	6.6	0.19
0.6	0.15	27.1	4.7	0.10
0.3	0.10	32.8	10.3	0.16
0.6	0.20	32.8	6.5	0.25
0.6	0.25	37.5	3.0	0.17
0.6	0.30	41.3	2.5	0.12

续表 4

水量 (wt)%	浓H ₃ PO ₄ 量 (v)%	水相H ₃ PO ₄ 浓度 (wt)%	P (ppm)	Fe (ppm)
0.6	0.35	45.1	2.0	0.12
0.6	0.40	47.9	3.9	0.12
0.6	0.50	52.6	6.1	0.12
0.6	0.60	56.6	7.9	0.12
0.6	0.80	62.3	6.6	0.12
0.6	0.90	64.3	36.0	0.07
0.6	1.00	66.3	48.4	0.18
0.6	1.50	72.3	59.1	0.14
0.6	2.00	76.0	36.7	0.17
—	0.60	89.0	134.0	0.07
—	0.10	89.0	70.7	0.53

异也很大(见图6)。他们还提出一个新的概念,认为长时间后,磷残留量高并不是因脱胶无效,而是由于新型磷化合物的形成。这种新磷化合物是不可水化的。通常条件下,磷酸呈离解状态,此时的磷酸可与NHPL形成预期的可水化配合物。在4molH₂O/1molH₃PO₄的溶液中(相当于57.6% H₃PO₄),前二步离解是完全的。因此浓度大于57.6%的磷酸中含有某些未离解分子,这些分子很可能与油反应形成新型配合物。浓度为85%的磷酸溶液中,有一半分子未解离。浓度≤31%时,三个质子才全部离解。因此保证适当的酸浓度是必要的。

2.3 酸的分散程度

酸和油剧烈混合的重要性显而易见。短间接触面积越大,反应就越完全。Mag等和Diykstra等的研究结果都表明,保证分散酸与油溶性(L)PA盐之间在短时间内完全反应的酸-油乳液的液滴平均直径 $>10\mu\text{m}$ (相当于表面积为 $0.35\text{m}^2/100\text{g}$ 分散液)。采用静态混合器或旋转混合器混合均能满足此要求。

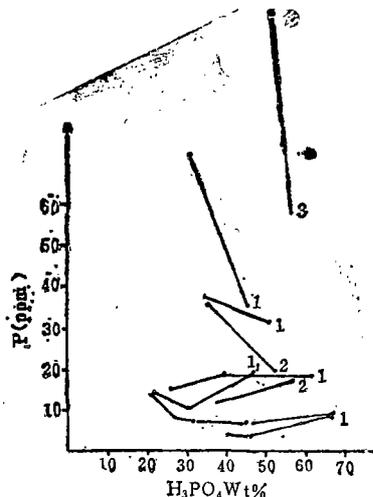


图6 磷酸浓度对磷残留量的影响

2.4 加水或部分中和

向酸性乳液中加入去离子水或加入2%(v/v)稀NaOH(5wt%)溶液进行部分中和对脱胶中磷和铁残留量的影响见表5。

表5 H₂O或NaOH的加入对脱胶油中磷和铁残留量的影响

温度(°C)	碱/水	初始浓度(ppm)		脱胶后浓度(ppm)	
		P(ppm)	Fe(ppm)	P(ppm)	Fe(ppm)
90	NaOH	114	0.71	5.3	0.04
90	H ₂ O	150	1.02	63.5	0.12
75	NaOH	114	0.71	3.9	0.01
75	H ₂ O	150	1.02	34.8	0.12

结果表明,加水时的磷残留量比加稀NaOH时高得多。此差别在于(L)PA的解离程度。如果加水,磷酸浓度尽管变稀但pH仍很低,这样PA和LPA大部分仍为油溶性的未解离状态。如果加NaOH, pH提高了, PA和LPA就转换成可水化的钠盐,从而和水相一起被分出。铁能有效地脱除是因它转变成不溶性的磷酸铁,无论磷酸处于稀态还是部分中和态。两种温度下,部分中和时,铁残留量非常低的原因目前尚不清楚,很有可能是部分中和形成的胶质相更能有效地净化油相,帮助残存的微量磷酸铁微粒的脱除。显而易见,加碱部分中和比只加水要优越得多。事实上,许多先进工艺中如特种脱胶和完全脱胶工艺均采用此法。

2.5 酸性试剂的中和程度

Dijkstra用葵花籽油(50.4ppmP, 2.07ppmFe)进行了中和程度的影响试验(水量0.6wt%, 89wt% H₃PO₄ 0.15v%), 结果见表6。结果表明pH>6时,就有皂形成,而且肥皂

表6 酸性试剂中和程度对磷和铁残留量的影响

7.5wt% NaOH (v%)	酸中和程度 (%)	P (ppm)	Fe (ppm)	皂 (ppm)	pH
0.8	22.3	11.3	0.16	0	2.0
1.0	27.9	3.9	0.12	0	2.4
1.2	33.4	7.0	0.15	0	3.4
1.4	39.1	4.5	0.11	0	5.4
1.6	44.6	3.3	0.13	0	6.0
1.8	50.2	7.9	0.13	25	6.8
2.0	55.7	2.2	0.10	16	7.2
2.2	61.3	12.8	0.24	95	7.9

浓度随pH升高而增加。肥皂的形成严重影响精炼得率,因此,要保证尽可能的低。另外,磷和铁残留量与磷酸中和程度高低关系并不很密切。中和程度高时,有肥皂形成,必须用自清式蝶式离心机分出胶质相,但随同分出的皂夹带着中性油,因而脱胶油得率降低。调整离

离心机参数,降低处理量,试验其它分离设备如笔析器等均未获得良好的结果。但是如果新增一台离心机,配成前述的完全脱胶工艺,就能解决这个问题。Nilsson-Johansson等报道的特种脱胶工艺研究结果认为,磷酸或柠檬酸的中和度为70%—95%时,脱胶效果最好,超过100%中和度时,有皂形成,油发生乳化现象,磷残留量增加。FFA仅在100%中和度以上才被中和。它们的100%中和度定义为:用滴定法(酚酞为指示剂)确定的中和磷酸二个质子或柠檬酸三个质子所需碱量。与Dijktsra等的中和程度概念不同。中和度对FFA含量和脱胶油磷含量的影响结果如图7所示。

2.6 碱的类型

Dijktsra等以葵花籽油(50.4ppmP, 2.07ppmFe)试验了碱的类型磷和铁残留量的影响(89wt% H_3PO_4 0.15v%)。结果见表7。结果表明,所试碱脱铁都很有效。采用二价金属碱时,磷残留量比采用一价金属碱时高得多,最可能的原因是被磷酸释放出的某些(L)PA与 $Ca(OH)_2$ 反应生成油溶性(L)PA钙盐。因此采用溶解度高的金属碱最好。

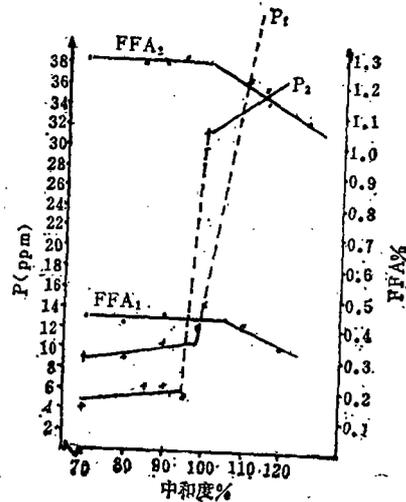


图7 中和度对脱胶油中FFA和P残留量的影响

表7 碱的类型对磷和铁残留量的影响

碱的类型	浓度 (wt%)	加水量 (v%)	P (ppm)	Fe (ppm)
NaOH	7.5	2	4.7	0.10
Na ₂ CO ₃	10.0	2	5.8	0.17
CaO	2	10	13.3	0.13
Na ₂ SiO ₃	18	2	5.7	0.13

2.7 反应时间和温度

Nilsson-Johansson关于此参数的研究结果见表8。结果表明,不同油品对温度和时间的

表8 反应时间和温度对磷残留量的影响

毛油含磷 (ppm)	反应温度 (°C)	反应时间 (S)	脱胶油含磷 (ppm)	水洗油含磷 (ppm)
大豆油	60	30	19	
	85	240	275	81
菜籽油	60	30	2	2
	85	240	47	11
亚麻籽油	60	15	60	53
	60	30	57	48
	85	240	132	50

依赖性是不一样的(关于反应时间长,磷含量反而高的原因前面已述)。不同磷酸浓度大,反应时间的影响结果如图8所示。结果表明,酸与油之间的反应是瞬间的,与酸的浓度高低关系不大。总之,反应温度和时间的影响不明显。

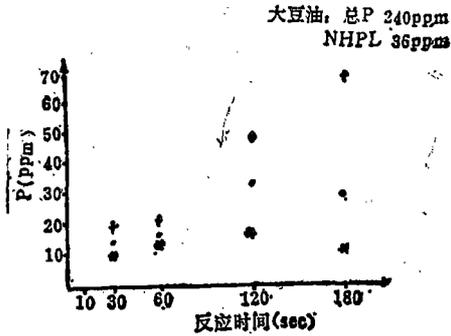


图8 反应时间和磷酸浓度对大豆油磷残留量影响

2.8 水洗

用3%(v/v)水于60℃进行脱胶油的水洗,能有效地降低油中磷含量(见表9)。几乎所有情况下,磷含量都降低一半。因此,软水洗滌工序对油脂脱磷也很重要。

表9 水洗对油中含磷量的影响

	毛油P(ppm)	脱胶油P(ppm)	水洗油P(ppm)
大豆油 (巴西)	292	2	2
大豆油 (巴西)	435	16	6
大豆油 (巴西)	664	12	3
大豆油 (巴西)	880	16	4
大豆油 (印度)	135	31	17
大豆油 (印度)	1000	38	15
大豆油 (美国)	590	26	7
菜籽油	580	14	2
亚麻籽油	412	60	53

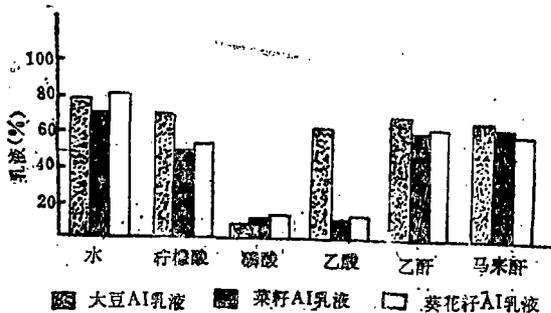


图9 大豆、菜籽油和葵花籽油AI乳液稳定化能力(60:40,油/水)

3 脱胶辅效应

植物油脱胶的辅助效应大致表现在以下两个方面。

3.1 对丙酮不溶物(AI)回收率和组成特性的影响

Aueen等研究表明,脱胶剂类型对AI回收率影响甚微(见表10),对AI中磷脂的组成也无显著影响(见表11),但对各别磷脂的主要脂肪酸组成略有影响(见表12)。一般地PC的不饱和脂肪酸含量高,PI的饱和脂肪酸含量较高。饱和与不饱和脂肪酸还存在如下趋势:即从PC→PI,饱和脂肪酸百分比渐增;从PI→PC,不饱和脂肪酸的不饱和程度渐增。此差别被认为正是PC和PI乳化特性的差异,前者具有较高的不饱和度,趋于形成油/水乳液,而PI饱和程度高,趋于形成水/油乳液。

表10 脱胶剂对丙酮不溶物回收率的影响

	H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	H ₃ PO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	乙酐	马来酐	算术平均值
菜籽油	1.53	2.31	1.73	1.89	0.87	1.82	1.69
大豆油	2.22	2.47	2.94	2.80	3.87	3.24	2.79
葵花籽油	0.47	0.65	0.68	0.55	0.61	0.54	0.58

表11 脱胶剂对丙酮不溶物中磷脂相对组成的影响

	脱 胶 剂					
	H ₂ O	C ₆ H ₈ O ₇	H ₃ PO ₄	C ₂ H ₂ O ₄	乙酐	马来酐
	磷 脂(%)					
菜籽油 AI						
PC	32.51	25.51	39.21	31.52	32.15	25.00
PE	21.09	22.04	17.89	18.29	22.32	13.52
PI	15.17	26.35	12.59	18.90	19.03	16.21
lyso PC	4.59	8.65	11.79	7.51	6.20	8.42
PA	3.19	2.77	1.06	1.54	2.76	1.73
PG + DPG	23.45	15.05	17.47	23.12	17.54	34.96
大豆油 AI						
PC	32.54	27.90	29.09	28.31	31.45	31.08
PE	33.30	32.61	32.89	29.36	15.13	19.23
PI	17.29	16.18	16.39	26.15	22.01	16.18
lyso PC	4.21	6.73	14.27	8.28	7.77	8.31
PA	3.50	4.37	1.80	2.22	8.96	2.94
PG + DPG	9.17	12.22	5.56	5.77	8.82	21.88
葵花籽油 AI						
PC	34.97	24.86	35.60	20.54	36.77	24.92
PE	31.41	24.56	23.71	31.02	10.70	33.18
PI	21.38	15.93	19.65	20.15	16.68	12.23
lyso PC	5.86	13.07	16.61	19.40	13.17	7.90
PA	2.39	2.87	1.17	2.30	7.40	1.67
PG + DPG	3.98	18.07	4.25	6.56	15.28	20.11

表12 丙酮不溶物中各别磷脂的脂肪酸组成(%)

油 品	磷 脂	主 要 脂 肪 酸				
		C _{16:0}	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
菜籽油	PC	7.12	1.12	56.74	31.54	4.18
	PE	11.43	2.12	42.10	42.23	4.17
	PI	19.44	2.16	31.21	38.98	7.21
大豆油	PC	14.90	3.75	12.29	62.31	6.91
	PE	19.12	3.19	8.64	63.82	5.34
	PI	27.73	6.33	10.62	49.15	6.17
葵花籽	PC	10.15	3.43	15.14	71.50	—
	PE	15.74	4.78	11.37	68.64	—
	PI	29.31	7.82	6.29	56.65	—

3.2 对丙酮不溶物乳化特性的影响

乳化特性研究结果表明(如图9), 尽管AI的磷脂组成相差不明显, 但乳化特性仍受脱胶剂的影响。除水脱胶AI具有优良的乳化特性外, 只有柠檬酸和乙醚提取的AI呈现出作为食品级乳化剂的潜力。草酸和磷酸提取的AI的乳化特性通常都比水提取差, 很容易离心破乳。有一种现在尚不能解释的现象, 即草酸提取的大豆AI能形成较稳定的乳液, 而同样处理的菜籽AI却不能形成稳定的乳液。由此可见, 如果考虑脱胶副产品的利用, 则以水化脱胶最好; 若同时考虑脱胶效果, 则以柠檬酸脱胶最好。

4 结 语

根据上述结果, 可以得出如下结论:

a. 生产二级油时, 由于质量要求不严格, 水化脱胶法已足够, 只是在加工刚收获的油料时, 可以采用化学脱胶法以解决脱磷困难问题(原因估计是NHPL尚未向可水化磷脂转化完全)。

b. 生产一级油以及更高级油脂, 采用化学脱胶即可。脱胶剂适应采用柠檬酸和磷酸。如果磷脂需再深加工用于食品等(考虑乳化性能指标), 宜采用柠檬酸, 反之宜采用磷酸(因价廉)。

c. 若采用物理精炼法精炼油脂, 前处理宜采用化学脱胶/部分中和复合工艺, 这样有助于精炼得率和油脂色泽。本文报道的为脱胶研究最新成果, 国内厂家在实际生产中可灵活运用。

附注:

NHPL: 不可水化磷脂, PI: 肌醇磷脂,
LPA: 溶血磷脂酸, LysoPC: 溶血磷脂酰胆碱,
PC: 磷脂酰胆碱, PG: 磷脂酰甘油,
PE: 磷脂酰氨基乙醇, DPG: 双磷脂酰甘油,
PA: 磷脂酸, FFA: 游离脂肪酸。

参 考 文 献

- 1 Fette Seifen Ansrichmitte, 1988;90(11): 447—451
- 2 JAOCS, 1988, 65(7): 1151—1155
- 3 Ibid, 1989;66(3): 348—352
- 4 Ibid, 1989, 66(7):1002—1009