

## 米糠油精炼实践

左青<sup>1</sup>,甘光生<sup>2</sup>,孙勤<sup>2</sup>,左晖<sup>3</sup>,方厚凯<sup>4</sup>

(1. 江苏丰尚油脂技术工程有限公司,江苏扬州225127; 2. 安徽粮食工程职业学院,合肥230062;  
3. 广州星坤机械有限公司,广州510350; 4. 蚌埠市江淮粮油有限公司,安徽蚌埠233020)

**摘要:**米糠毛油因含杂多,酸价高、色泽深,使得其精炼困难。以酸价(KOH)25~26 mg/g、过氧化值5 mmol/kg、蜡含量3%~12%、磷含量280~300 mg/kg、糖脂含量6%~7%、固体脂含量7%~9%的米糠毛油为例,采取先酸后碱脱胶、预复脱色、脱蜡、物理脱酸脱臭、脱脂的精炼工艺,可得到一级米糠油,且成品液体油得率为61.6%,反式酸含量为0.9%,货架期大于等于14个月。

**关键词:**米糠油;精炼;先酸后碱;液体油;货架期

中图分类号:TS224;TS210.9 文献标识码:B 文章编号:1003-7969(2020)02-0021-04

### Refinery practice of rice bran oil

ZUO Qing<sup>1</sup>, GAN Guangsheng<sup>2</sup>, SUN Qin<sup>2</sup>, ZUO Hui<sup>3</sup>, FANG Houkai<sup>4</sup>

(1. Jiangsu FAMSUN Oils & Fats Engineering Co., Ltd., Yangzhou 225127, Jiangsu, China; 2. Anhui Food Engineering Professional College, Hefei 230062, China; 3. Guangzhou Xinmas Co., Ltd., Guangzhou 510350, China; 4. Bengbu Jianghuai Grain and Oil Co., Ltd., Bengbu 233020, Anhui, China)

**Abstract:** The rice bran oil is hard to refine for its high impurities, high acid value and deep color. The crude rice bran oil (containing 3%–12% wax, 280–300 mg/kg phosphorus, 6%–7% sugar ester and 7%–9% solid fat) with the acid value 25–26 mgKOH/g and peroxide value 5 mmol/kg was used as the material, and the refining process of the degumming with alkali after acid processing, pre- and re-bleaching, dewaxing, physical deacidification and deodorization, defatting was described. After refining, the first-grade rice bran oil containing 0.9% *trans* fatty acid could be obtained. The yield of the finished liquid oil was 61.6%, and the shelf life was greater than or equal to 14 months.

**Key words:** rice bran oil; refining; alkali after acid; liquid oil; shelf life

米糠是稻谷脱壳后依附在糙米上的表面层,米糠的质量占稻谷粒重的7.5%~8.0%,稻米胚芽占2.5%左右<sup>[1]</sup>,米糠含油16%~22%、含蛋白质8.5%~10%。米糠和稻米胚芽中均含有油脂,含量分别为21.5%和20.7%<sup>[2]</sup>。米糠油是一种营养价值较高的食用油。

米糠中含多种酶,如淀粉酶、过氧化酶、抗坏血酸氧化酶、细胞色素氧化酶、脱氢酶和脂肪酶,使得刚出米机的新鲜米糠在6 h内酸价急剧上升。胡萝卜素、叶绿素和美拉德反应褐变产物的存在,

使得浸出米糠油色泽呈暗棕色、暗绿色或绿黄色。米糠油酸价越高色泽越深。米糠毛油酸价高、色泽深等特点,使得其精炼困难、炼耗高,成品油质量不稳定。

本文以酸价(KOH)25~26 mg/g、过氧化值5 mmol/kg、蜡含量3%~12%、磷含量280~300 mg/kg、糖脂含量6%~7%、固体脂含量7%~9%的米糠毛油为例,详细阐述其精炼工艺,以为同行提供参考。

#### 1 米糠油精炼工艺

针对米糠油特点和毛油品质,选取如下工艺进行精炼:

先酸后碱脱胶—脱色—脱蜡—物理脱酸脱臭—脱脂—成品油

收稿日期:2019-04-21;修回日期:2019-10-24

作者简介:左青(1958),男,高级工程师,主要从事油脂企业的生产技术管理工作(E-mail)zuoqing\_bj@163.com。

### 1.1 先酸后碱脱胶

米糠毛油中含有铁离子,考虑  $\text{Fe}^{2+}$  在常温下无色,在高温下转为  $\text{Fe}^{3+}$  显深褐色或暗红色,采取中温先酸后碱的脱胶工艺。毛油经加热器(1~2 min)加热到 70 °C 左右,加入油质量 0.03%~0.2%、质量分数 85% 的磷酸,经油油换热(1~2 min)冷却到 40 °C 左右,加入油质量 2%~3%、质量分数 2.0%~2.3% 的淡碱溶液,混合反应后升温到 70 °C 左右,进蝶式离心机分离胶质。

酸炼碱炼工艺可以脱除游离脂肪酸(FFA)、胶质(先酸脱胶脱除部分胶质)、部分色素、过氧化物、金属离子和磷。低浓度碱炼絮凝作用可降低棕色、蓝色和绿色。脱胶油磷含量 50 mg/kg,酸价(KOH) 24 mg/g,色泽(罗维朋 25.4 mm 槽) Y70、R20。需要说明的是该工艺重点是脱胶,脱酸是在物理脱酸脱臭工序进行。

### 1.2 脱色

#### 1.2.1 预脱色

米糠毛油中的色素有脱镁叶绿素、胡萝卜素、叶黄素、磷脂、痕量金属、大分子氧化产物、脂肪酸金属盐、残留化学试剂、杀虫剂、多环芳香烃、二聚物和多聚物等。天然色素如类胡萝卜素分解产生胡萝卜素和叶黄素,分别显红色和黄色<sup>[3]</sup>,米糠在破损后产生棕色和蓝色,降解蛋白和磷脂及糖类产生棕色<sup>[4]</sup>,叶绿素产生绿色。

采用活性白土吸附类胡萝卜素,采用漂土吸附黄色物质,采用活性炭吸附红色物质。加热和光照可消除胡萝卜素。氧化能把不饱和酸转化为呈红色和黄色的有色物质,叶绿素经过加热会转化为趋于稳定的加工色素,增加脱色难度。

预脱色是向脱胶油中加入油质量 0.5% 的活性白土(内含 5% 活性炭),在 115 °C、真空 0.085 MPa 下充分混合,穿过复脱色在过滤网留下的滤饼进行预脱色。过滤器的过滤能力取决于颗粒分布均匀性、含水量和含杂量。

#### 1.2.2 复脱色

控制进油含水不大于 0.5%,把油加热到 110 °C,进入脱色塔,在残压 0.035 MPa 时加入油质量 4%~6% 的活性白土(内含 5% 活性炭)。提高脱色温度有利于脱色,氧化产物含量也快速下降。白土的催化活性能分解氢过氧化物,有效地脱除黄色和金属离子,而活性炭可降低红色增加油光亮。脱色时添加 0.06%~0.10% 的柠檬酸,可螯合金属离子,分解残皂,减少叶绿素转换为新的色素。复脱色过滤后过滤机内不排空不卸饼,为预脱色穿滤。

脱色油色泽(罗维朋 25.4 mm 槽) Y35、R6.1/6.5/7.3/7.9,酸价(KOH) 25 mg/g。脱色油酸价上升是活性白土含酸和白土催化油脂水解的双重作用所致。

### 1.3 脱蜡

脱蜡工艺中,在培养蜡晶、养晶和过滤过程中要重视油脂的黏度,其会影响晶体的成长期,磷则对蜡结晶起反作用。要注意控制冷却速率:快速冷却易形成晶体体积小  $\alpha$ -晶体或无结晶生成,过滤时易堵塞滤布孔隙;要在  $\beta$  和  $\beta'$  晶体成熟后,经板式或框式过滤机分离。脱蜡结晶罐为 12~15 t/个,搅拌速度在 10~12 r/min。另外,注意控制过滤温度:过滤温度升高,过滤速率加快,蜡糊含油量下降,但脱蜡油中蜡含量增加,浊点上升,油脂透明度差;过滤温度过低,过滤油中蜡含量下降,米糠油的浊点降低,提高了油脂的透明度,但过滤效率明显下降,蜡糊含油量增加<sup>[5]</sup>。

米糠毛油中 FFA 含量高,FFA 的熔点较高,降低油温部分 FFA 先凝固,使油脂黏度急剧上升。对于酸价(KOH)不小于 25 mg/g 的米糠油,温度降到 20 °C 时,油脂黏稠过滤困难。因此,选择脱蜡温度在 16~18 °C,考虑到结晶放热,温度上升,过滤温度控制在 25 °C 左右。75~80 °C 的脱色油泵入结晶罐,为得到透明的液体油,特别控制 38 °C→20 °C 的降温速率为 1~2 °C/h(冬季)、2~3 °C/h(夏季),20 °C→10 °C 的降温速率为 0.5 °C/h。水温比油温低 4~5 °C,结晶温度为 16~18 °C,时间 10~12 h,控制油温回升不大于 2 °C。

如果进行脱蜡的是冷油,先把油温预热到 55 °C,再按 1.5 °C/h 降温到 5 °C,低速搅拌 24~40 h,升温到 25 °C 左右过滤分离蜡质和液体油。

为了方便过滤,降低油脂黏度,还可加入油质量 0.1%~0.2% 的硅藻土作为助滤剂,过滤液压不得超过 0.35 MPa,过滤液体油蜡含量控制在 0.03% 以下(以丙酮不溶物计)。脱蜡过滤机采取开式的不卫生,采取闭式为好。

通过冷冻脱蜡,脱蜡油色泽(罗维朋 25.4 mm 槽)为 Y35、R3,磷含量为 15 mg/kg,蜡含量小于等于 10 mg/kg。

### 1.4 物理脱酸脱臭

碱炼脱酸可减少米糠油中的抗氧化剂和营养成分,如谷维素含量从 1.0%~1.2% 降到 0.1%。高酸价(酸价(KOH)在 10 mg/g 以上)米糠油采取碱炼损耗大<sup>[3-4]</sup>,在米糠油酸价(KOH)大于等于 20 mg/g 时,碱炼损耗的理论值大于等于 27%,外加一

定量的超量碱,炼耗会更大。如果碱炼效果不好,不仅油色加深,而且加深后的色泽很稳定,不宜脱除。物理脱酸的理论损耗<sup>[5]</sup>在18%左右,另外物理脱酸还具有不接触化学试剂、零污水排放等优点。

高酸价低含磷的油脂适合物理精炼,对高含磷油脂,物理脱酸脱臭前经过脱除胶、金属、色素、硫等。对进物理脱酸脱臭工段油的要求见表2。

表2 对进物理脱酸脱臭工段油的要求<sup>[4]</sup>

项目	指标
酸价(KOH)/(mg/g)	25~30
色泽(罗维朋25.4 mm槽)	≤R5 Y50
过氧化值/(mmol/kg)	≤2.0
苯胺值	≤1.5
$E_{230\text{nm}}/E_{270\text{nm}}$ (同步荧光法)	1.5/0.2
铁离子/(mg/kg)	≤0.1
磷含量/(mg/kg)	5~16

脱蜡油经过析气器,在120~140℃析气,加热到250℃进脱臭塔(填料塔)汽提,延时25 min高温分解色素,出塔油温稍降2℃,残压小于等100 Pa,再升温到250℃,进脱酸塔。酸价(KOH)25~35 mg/g的米糠毛油设计脱酸塔高度10~12 m,在残压100 Pa,240~250℃脱酸,出塔油温在235~240℃。

特别注意的是经物理脱酸的米糠油酸价回升较快,出油温度须迅速降温到40℃。成品油酸价(KOH)为0.2 mg/g,过氧化值为5 mmol/kg,色泽(罗维朋133.4 mm槽)为Y35、R3.5,谷维素含量1.1%~1.74%。

脱臭温度在260℃,成品油的色泽和气味好,但会产生反式酸;脱臭温度小于等于250℃,反式酸生成很慢,总量很低。

在脱臭过程中一些抗氧化剂组分如生育酚、甾醇等被蒸馏出来,经检测脱臭馏出物中含8.5%角鲨烯、3.5%植物甾醇、1.6%生育酚、58%三酰甘油、2.5%二酰基甘油+FFA。

### 1.5 脱脂

米糠油含20%左右的高熔点的甘三酯,在8~10℃很难结晶,如糖脂、固体脂等。把脱脂放在物理脱酸脱臭后进行,理由是低温下大量FFA在固体脂界面上结晶、凝固,使脱脂过滤无法进行。把脱臭油泵入冷却结晶塔,控制降温速率为3~5℃/h,把油温降到5℃以下,以10 r/min搅拌,在5℃静置48 h析出固体脂,把油温升到15℃过滤。注意避免用搅动强的输油泵加压过滤,不能打碎脂晶增加过滤难度。用压缩空气把油输送到热卸式压滤机中加压过滤出清油,在过滤压力达到预定值后,利用热卸式

过滤机的加热装置把固体脂熔化卸出,这样可提高12%左右的液体油的得率,一般固体脂得率在3%~7%。

## 2 米糠油精炼结果

以安徽江淮粮油有限公司的米糠毛油为例,毛油品质:磷含量280 mg/kg,色泽(罗维朋25.4 mm槽)Y50、R9,酸价(KOH)26 mg/g,过氧化值5 mmol/kg,固体杂质1%,蜡含量4.2%,固体脂含量7%~9%,水分0.5%。在100 t/d米糠油精炼生产线采取先酸后碱脱胶、预复脱色、脱蜡、物理脱酸脱臭、脱脂工艺,得到一级米糠油,其品质:色泽(罗维朋133.4 mm槽)Y35、R3.4,酸价(KOH)0.2 mg/g,过氧化值4.6 mmol/kg,冷冻试验(0℃,24 h)为澄清、不发朦,烟点218℃,磷含量9 mg/kg,反式酸含量0.9%。该条件下,米糠油得率为61.6%,瓶装一级米糠油的货架期大于等于14个月。酸价(KOH)25 mg/g米糠油的炼耗:脱胶5%、脱色2%~3%、脱蜡脱脂9%~12%、物理脱酸脱臭14%。副产物蜡和固体脂可分别出售给化工和食品行业,售价都在3 000~5 000元/t。

## 3 米糠油脱蜡顺序讨论

### 3.1 脱蜡在脱胶后

把脱蜡放在脱胶后,优点是能降低磷含量,降低金属离子含量如 $\text{Fe}^{2+}$ 。但是油中FFA含量高,在低温下黏度大不利于结晶,晶粒小而软,难过滤,蜡色深、FFA含量高,过滤后蜡质含油量高。

脱蜡也具有一定的脱色作用,米糠毛油色泽(罗维朋25.4 mm槽)在Y70、R20,经脱蜡后色泽(罗维朋25.4 mm槽)在Y70、R16。分析原因是 $\text{Fe}^{2+}$ 与脂肪酸络合物及熔点较高的色素在低温下结晶,脱蜡过滤时截留在蜡糊里。如果油含 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ,油色显棕色、绿色,在脱色前加柠檬酸螯合金属离子,控制磷含量。

### 3.2 脱蜡在脱色后

把脱蜡放在脱色后,蜡质色浅、可省去安全过滤器,减少金属离子含量。缺点是FFA含量高,同样结晶晶粒小而软,过滤后蜡质含油量高。

### 3.3 在物理脱酸脱臭后脱蜡脱脂同步

脱臭油只含少量的杂质和FFA。把脱蜡脱脂放在一起,按照脂质的凝固温度,在72 h把油缓慢下降到0~2℃,在5℃过滤,得到蜡质和脂质混合物。先经液压榨油机,把蜡脂混合物含液体油量从60%降到30%,液体油回到米糠毛油中。蜡脂混合物可以出售给焙烤食品作为脱模油,价格在3 000多元/t,

(下转第31页)

椒风味油中 $\alpha$ -生育酚和 $\gamma$ -生育酚含量以及维生素E总量明显高于大豆油,甾醇含量变化不大,脂肪酸组成与大豆油基本一致,花椒风味油的挥发性风味成分共鉴定出83种,远高于大豆油中的25种,烯烴类和醇类化合物对花椒风味油的风味贡献最大。

#### 参考文献:

- [1] 张希,靳岳,赵志峰,等.花椒油在储藏过程中麻味程度及麻味物质的变化研究[J].中国调味品,2018,43(3):23-27.
- [2] 马传国,毕艳兰,林敏刚,等.花椒籽皮油和仁油化学成分分析[J].郑州工程学院学报,2002,23(1):39-42.
- [3] 谢庆娟,邓才彬,曲中堂.GC-MS联用法分析花椒油化学成分[J].中国药房,2009(21):1653-1654.
- [4] 石爱华,欧阳玉祝,李佑稷,等.食用花椒油化学成分的GC-MS分析[J].吉首大学学报(自然科学版),2008,29(2):101-105.
- [5] 罗静,邢雅阁,车振明,等.花椒油生产及其货架期麻味物质变化研究[J].中国调味品,2013,38(8):22-25.
- [6] 徐坤,孟晓,孙俊秀,等.花椒油抗氧化活性研究[J].中国调味品,2010,35(7):48-51.
- [7] ZHAO Z F, ZHU R X, ZHONG K, et al. Characterization and comparison of the pungent components in commercial *Zanthoxylum bungeanum* oil and *Zanthoxylum schinifolium* oil[J]. J Food Sci, 2013, 78(10):1516-1522.
- [8] BADER M, STARK T D, DAWID C, et al. All-*trans*-configuration in *Zanthoxylum* alkylamides swaps the tingling with a numbing sensation and diminishes salivation[J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(12):2479-2488.
- [9] 牛欣欣,祝瑞雪,赵志峰,等.响应面法优化花椒油浸提工艺[J].食品工业,2015(1):86-91.
- [10] 王芳,石地娟,孙琛,等.油浸法提取花椒风味物质的

研究[J].中国调味品,2015(6):76-79.

- [11] 杨瑞丽.不同处理和贮藏条件对花椒及其制品麻味物质稳定性影响的研究[D].河北邯郸:河北工程大学,2018.
- [12] 龚韵.鲜花椒调味油制备技术研究[D].重庆:西南大学,2007.
- [13] 温运启,刘玉兰,王璐阳,等.不同食用植物油中维生素E组分及含量研究[J].中国油脂,2017,42(3):35-39.
- [14] 屠玉麟.顶坛花椒营养成分及微量元素测试研究[J].贵州师范大学学报(自然科学版),2000(4):31-36.
- [15] 郭锐.油脂和食品体系中甾醇的热迁移及氧化稳定性研究[D].合肥:合肥工业大学,2017.
- [16] 王立艳,陈吉江,安俊,等.SPME-GC-MS对五种加工工艺鲜花椒油挥发性风味成分的分析[J].中国调味品,2017(9):128-133,137.
- [17] 陈海涛,孙丰义,王丹,等.梯度稀释法结合气相色谱-嗅闻-质谱联用仪鉴定炸花椒油中关键性香气活性化合物[J].食品与发酵工业,2017,43(3):191-198.
- [18] 石超峰,殷中琼,魏琴,等. $\alpha$ -松油醇对大肠杆菌的抑菌作用及其机理研究[J].畜牧兽医学报,2013,44(5):796-801.
- [19] ZHOU H, TAO N, JIA L. Antifungal activity of citral, octanal and  $\alpha$ -terpineol against *Geotrichum citriauranti* [J]. Food Control, 2014, 37:277-283.
- [20] 黄巧娟,孙志高,龙勇,等.D-柠檬烯抗癌机制的研究进展[J].食品科学,2015,36(7):240-244.
- [21] 王金娥,朱岳麟,熊常健,等.月桂烯的来源及其在香料化学中的应用[J].山东化工,2011,40(3):47-50.
- [22] 徐立荣.食用油贮藏过程自动氧化变化规律研究[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2017.
- [23] 孙宝国.食用调香术[M].北京:化学工业出版社,2003.

(上接第23页)

也可以用溶剂醋酸乙酯、异丙醇、苯-醇混合溶剂分离出纯蜡和固体脂<sup>[4]</sup>,固体脂可作为食用级硬化油原料油。

#### 4 结束语

国内米糠油精炼存在的主要问题是精炼得率低,油中的营养素被破坏,成品油在一段时间出现微量结晶、发朦。另外,国内米糠油的消费量小,生产成本高而销售价格低。国内大型油脂集团生产的一级米糠油主要销售市场是日本。

为了提升米糠油的品质、减少炼耗,可以在米厂进行米糠稳定化。为了提升企业的经济效益,可以从米糠油的副产物中提取毛糠蜡(售价11 000~

13 000元/t)、谷维素等,以增加产品附加值,也可以生产富含谷维素(3 000~7 000 mg/kg)的米糠油作为保健油和特医油脂。

致谢:感谢何东平教授的支持!

#### 参考文献:

- [1] 何东平,相海.米糠加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2014.
- [2] 左青,钱胜峰,彭伟城,等.米糠稳定化技术和米糠功能性应用[J].粮食与食品工业,2019,26(1):5-9.
- [3] 何东平.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [4] CHONG L Z, XU X B. Rice bran and rice bran oil [M]. London: Academic Press and AOCS Press, 2016.
- [5] 罗晓岚,朱文鑫.浸出米糠油精炼工艺及难点分析[J].中国油脂,2008,33(11):57-60.