

溶剂萃取脱除大豆油中游离脂肪酸的研究

崔子雨,孔娜,刘伟

(河南工业大学粮油食品学院,郑州450001)

摘要:为开发处理条件温和的油脂脱酸方法,并为后续脱色工序减轻压力,采用溶剂萃取脱除大豆油中的游离脂肪酸(FFA),系统研究溶剂种类、溶剂体积分数、萃取方式、油溶比(大豆油与溶剂质量体积比)、萃取时间、萃取温度、搅拌速度和萃取次数对大豆油 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响,对溶剂进行回收利用,并对脱酸前后大豆油的品质进行了分析。结果表明:溶剂萃取脱除大豆油中 FFA 的最佳工艺条件为以 90% 乙醇为萃取剂、油溶比 1:2、萃取时间 15 min、萃取温度 30℃、搅拌速度 600 r/min、萃取 3 次、静置分离,在此条件下 FFA 脱除率为 87.6%,中性油得率为 94.3%,大豆油脱色率为 56.2%,大豆油酸值(KOH)由 3.46 mg/g 降至 0.43 mg/g,满足国家标准一级大豆油的酸值要求;乙醇回收前后 FFA 脱除率、中性油得率和副产物得率均无明显差别;脱酸后大豆油的色素含量明显降低,油脂色泽得到明显改善。综上,乙醇萃取脱除大豆油中 FFA 条件温和,溶剂可回收,同时还有辅助脱色的作用。

关键词:大豆油;有机溶剂;脱酸;辅助脱色

中图分类号:TS224.6;TS222+.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)08-0041-08

Removal of free fatty acid from soybean oil by solvent extraction

CUI Ziyu, KONG Na, LIU Wei

(College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to develop mild oil deacidification method, reduce pressure for subsequent decolorization stage, free fatty acid (FFA) was removed from soybean oil by solvent extraction. The effects of solvent type, solvent volume fraction, extraction method, oil - solvent ratio, extraction time, extraction temperature, stirring speed and extraction times on the FFA removal rate, neutral oil yield and soybean oil decolorization rate were systematically investigated. The solvent was recycled, and the quality of soybean oil before and after deacidification was analyzed. The results showed that the optimal conditions for removing FFA from soybean oil by solvent extraction were obtained as follows: 90% ethanol extraction, ratio of soybean oil mass to solvent volume 1:2, extraction time 15 min, extraction temperature 30℃, stirring speed 600 r/min, extraction three times, and separation with sedimentation. Under these conditions, the FFA removal rate, neutral oil yield and soybean oil decolorization rate were 87.6%, 94.3% and 56.2%, respectively. The acid value of soybean oil decreased from 3.46 mgKOH/g to 0.43 mgKOH/g, meeting the acid value requirement of the national standard first grade soybean oil. There was no significant difference in FFA removal rate, neutral oil yield and by-product yield before and after ethanol recovery. The pigment content of soybean oil was significantly reduced after deacidification by ethanol extraction, and the color of the oil was significantly improved. In conclusion, the ethanol extraction method for removing FFA from soybean oil has mild conditions, recyclable solvents and auxiliary decolorization effect.

收稿日期:2023-06-19;修回日期:2024-04-14

作者简介:崔子雨(1997),女,硕士研究生,研究方向为油脂化学与深加工技术(E-mail)cui ziyu155@163.com。

通信作者:刘伟,教授,硕士研究生导师(E-mail)liuwei307@hotmail.com。

Key words: soybean oil; organic solvent; deacidification; auxiliary decolorization

大豆油中富含不饱和脂肪酸、维生素 E、甾醇等

营养物质^[1],是我国主要的食用油之一。然而大豆原油中含有较多的胶质、游离脂肪酸(FFA)、色素、臭味组分等杂质,需要采用脱胶、脱酸、脱色、脱臭等精炼工序对其进行处理。酸值是评价成品油质量的重要指标之一,大豆原油中的 FFA 会产生难闻的“哈喇味”,影响大豆油的食用价值^[2],因此脱酸工序是大豆油精炼过程中必不可少的一步。传统的油脂脱酸方法如碱炼脱酸^[3]、蒸馏脱酸^[4]等在工业上已得到广泛应用,但碱炼脱酸产生的废水会带来一定的环境污染问题,蒸馏脱酸对原料油要求较高且较严格的反应条件(高温)易对油脂的营养物质造成破坏,因此开发处理条件温和、绿色无污染的油脂脱酸方法很有必要。

溶剂萃取脱酸技术是利用 FFA 与甘油三酯在某些特定有机溶剂中溶解度的差异来达到分离 FFA 的目的^[5]。该方法的条件较为温和^[6],具有萃取剂价格低廉^[7]且溶剂可以回收^[8]等优点,其中萃取剂的选择是脱酸的关键。溶剂萃取脱酸除用于高酸值油脂,如米糠油^[9]、棕榈油^[10]、麻疯树籽油^[11]等,近些年在低酸值油脂中也多有应用,如大豆油^[12]、葵花籽油^[13]、菜籽油^[14]等。Gonçalves 等^[15]对棕榈油进行连续溶剂萃取脱酸后,棕榈油的红值由 29 降至 10,黄值由 21 降至 20,颜色变浅。这说明溶剂萃取脱酸的同时还有一定的辅助脱色作用。因此,研究溶剂萃取脱酸过程中的脱色规律,对后续的脱色工序也有积极作用。

考虑到溶剂萃取脱酸工艺具有较好的脱酸效果与可持续性,且目前关于溶剂萃取脱酸对大豆油辅助脱色效果的研究报道较少,本文以溶剂萃取脱除大豆油中的 FFA,系统研究萃取溶剂种类、萃取溶剂体积分数、萃取方式、油溶比、萃取时间、萃取温度、搅拌速度和萃取次数对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响,获得最佳工艺条件,并对溶剂进行回收利用,对脱酸前后大豆油的品质进行分析,以期为大豆油的脱酸脱色研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

脱胶大豆油,由中央储备粮新郑直属库有限公司提供;油酸,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;亚油酸(纯度 $\geq 95\%$)、乙二醇,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醇、无水乙醇、95%乙醇、正己烷、正丙醇、异丙醇、氢氧化钠、氢氧化钾,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;丙酮,分析纯,郑州轩之成化工科技有限公司;乙醚,分析纯,西陇科学股份有限公司;酚酞,分析纯,天津

市科密欧化学试剂有限公司。

BSA224S 分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;RCT 磁力加热搅拌器、RVC10DS25 涡旋振荡器、RVC10DS25 旋转蒸发仪,德国 IKA 公司;T6 新世纪紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;离心机,北京京立离心机有限公司;DH92-IIIN 超声波细胞破碎仪,上海狄昊实业发展有限公司;SHZ-D(iii)循环水真空泵,巩义市予华仪器有限公司;RS-4 旋片式真空泵,上海树立仪器仪表有限公司;WSL-2 比较测色仪,上海精密科学仪器有限公司;E2695 高效液相色谱仪,美国 Wasters 公司;7890B 气相色谱仪,美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆油样品的制备

从工厂获得的脱胶大豆油酸值较低,将其酸值适当提高,以便于后续萃取脱酸实验的进行。根据郭峰等^[16]研究中的大豆皂脚酸化油的脂肪酸组成(棕榈酸 11.79%、硬脂酸 3.67%、油酸 21.73%、亚油酸 59.85%、亚麻酸 0.11%)可知,油酸、亚油酸为主要组成部分,因此在脱胶大豆油中添加 1.2% (以大豆油质量计)的 FFA(油酸含量 33%,亚油酸含量 67%),将脱胶大豆油酸值(KOH)由 1.04 mg/g 调整至 3.46 mg/g。

1.2.2 溶剂萃取脱除大豆油中的 FFA

称量 10 g 大豆油样品和一定体积的有机溶剂于圆底烧瓶中,将油溶(油脂和溶剂的简称)加热至规定温度后涡旋或超声或搅拌萃取一定时间,然后将油溶两相分离(离心或静置),移去上层溶剂相,保留下层油相。根据萃取次数重复上述步骤。萃取结束后,将油相在 80℃ 下旋蒸脱溶 10 min,冷却。在搅拌状态下用油泵将油相再次真空脱溶 10 min,以去除残留溶剂,得到脱酸大豆油。FFA 脱除率(Y_1)按式(1)计算,中性油得率(Y_2)按式(2)计算。

$$Y_1 = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为脱酸前油脂酸值(KOH),mg/g; A_1 为脱酸后油脂酸值(KOH),mg/g。

$$Y_2 = A_1 / A_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_0 为脱酸前大豆油质量,g; A_1 为脱酸后大豆油质量,g。

1.2.3 脱色率的计算

用 1 cm 比色皿,以正己烷为空白,调零。在分析天平上称取 0.5 g 油样于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容并摇匀。用待测样品将比色皿润洗 3 次后

于400~800 nm全波长扫描得到最大吸收波长为445 nm,在445 nm处测定待测样品的吸光度,按式(3)计算大豆油脱色率(Y_3)。

$$Y_3 = (B_0 - B_1) / B_0 \times 100\% \quad (3)$$

式中: B_0 为脱酸前大豆油吸光度; B_1 为脱酸后大豆油吸光度。

1.2.4 大豆油指标测定

酸值测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;色泽测定参照 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》;甾醇含量测定参照 GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》;叶绿素含量测定参考 AOCS Official Method Cc 13i-96;维生素 E 含量测定参考刘玉兰等^[17]的方法。

类胡萝卜素含量测定参考 Chandrasek 等^[18]的方法。用1 cm比色皿,以正己烷为空白,调零。在分析天平上称取0.5 g(精确至0.001 g)油样于10 mL容量瓶中,用正己烷定容并摇匀。用待测样品将比色皿润洗3次后于446 nm处测定待测样品的吸光度,按式(4)计算类胡萝卜素含量。

$$C = (383 \times A \times V) / (100 \times m) \quad (4)$$

式中: C 为类胡萝卜素含量,mg/kg;383为类胡萝卜素的消光系数; A 为大豆油在446 nm处的吸光度; V 为定容体积,mL; m 为大豆油质量,g。

1.2.5 数据处理

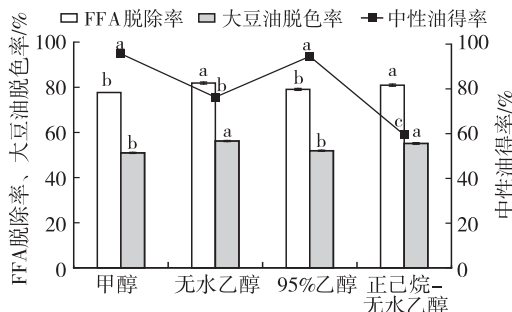
数据结果均以重复3次及以上平行实验的“平均值±标准偏差”来表示,采用 SPSS 25.0 进行单因素方差分析(ANOVA)和邓肯(Duncan)检验, $p < 0.05$ 判定为差异显著,采用 Origin 8.5 作图。

2 结果与分析

2.1 萃取条件优化

2.1.1 萃取剂的筛选

选择甲醇、无水乙醇、95%乙醇、乙二醇、正丙醇、异丙醇、丙酮7种单相萃取剂,正己烷-无水乙醇(体积比1:4)、正己烷-95%乙醇(体积比1:4)2种双相萃取剂,共9种萃取剂对大豆油进行萃取脱酸,其中正丙醇、异丙醇、丙酮萃取脱酸后,静置分离时油溶分层不明显,乙二醇(FFA脱除率28.9%)、正己烷-95%乙醇(FFA脱除率61.0%)脱酸效果较差,故不再使用其进行实验。溶剂种类对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响见图1。



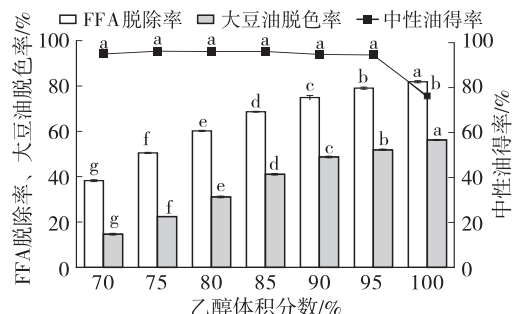
注:固定条件为萃取2次,单相萃取剂油溶比1:2,双相萃取剂油溶比1:2.5,萃取时间20 min,萃取温度30℃,搅拌速度600 r/min,静置分离。同一指标不同字母表示差异显著($p < 0.05$)。下同

图1 溶剂种类对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

由图1可知,4种萃取剂对大豆油的脱酸效果依次为无水乙醇>正己烷-无水乙醇>95%乙醇>甲醇。4种萃取剂的中性油得率从大到小依次为甲醇>95%乙醇>无水乙醇>正己烷-无水乙醇。其中无水乙醇和正己烷-无水乙醇的中性油得率显著低于甲醇和95%乙醇的,这可能是因为正己烷和无水乙醇比甲醇、95%乙醇的极性小,正己烷-无水乙醇和无水乙醇在萃取 FFA 的同时也将更多的中性油带入溶剂相而造成中性油损失。4种萃取剂对大豆油的脱色效果依次为无水乙醇>正己烷-无水乙醇>95%乙醇>甲醇。以上结果说明,萃取剂脱除 FFA 的能力越强,其脱色效果也越好。虽然无水乙醇和正己烷-无水乙醇的脱酸效果最好,但中性油得率过低(均低于80%)。95%乙醇与甲醇脱酸效果相似,但95%乙醇相对于甲醇毒性更低。综合考虑,选择乙醇为萃取剂进行后续研究。

2.1.2 乙醇体积分数的选择

乙醇体积分数对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响见图2。



注:固定条件为萃取2次,油溶比1:2,萃取时间20 min,萃取温度30℃,搅拌速度600 r/min,静置分离

图2 乙醇体积分数对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

由图2可知,乙醇体积分数越高,FFA脱除率越

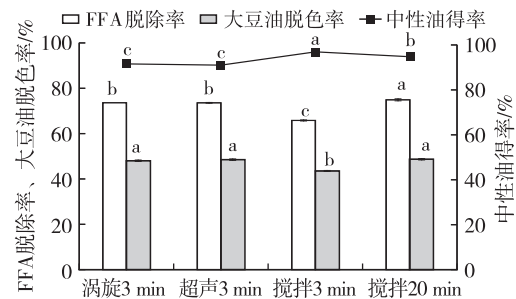
高。这是因为乙醇体积分数越高,萃取剂中乙醇浓度增大,萃取剂极性逐渐降低,有利于 FFA 向乙醇相中转移。中性油得率随乙醇体积分数的增加呈先稳定后下降的趋势。含水乙醇的中性油得率无显著差异,无水乙醇使中性油得率显著降低。大豆油脱色率随乙醇体积分数的增加呈显著升高的趋势,与 FFA 脱除率的变化趋势相同。Rodrigues 等^[19]研究表明,乙醇中少量水的加入对油脂脱酸效果影响不大,但可减少中性油的损失,同时有利于微量营养物质的保留。出于成本考虑,选择 90% 乙醇作为萃取剂进行后续研究。

2.1.3 萃取方式的选择

萃取方式对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响见图 3。

由图 3 可知,在相同萃取时间内(3 min),涡旋萃取和超声萃取的 FFA 脱除率和大豆油脱色率优于搅拌萃取,这是因为强烈的涡旋和超声作用,使 FFA 加速转移至乙醇相中从而达到萃取平衡。但在相同萃取时间内(3 min),涡旋萃取和超声萃取的中性油得率显著低于搅拌萃取。实验过程中发现,涡旋和超声萃取后,油相和溶剂相难以通过静置的方式分层,需要离心分离,因为强烈的涡旋和超声作用使油脂乳化导致静置分层困难,中性油得率较低。随着搅

拌萃取时间由 3 min 延长至 20 min,FFA 脱除率由 65.8% 升至 74.9%,大豆油脱色率由 43.5% 升至 48.7%,均高于涡旋和超声萃取,而中性油得率虽略有降低,但仍显著高于涡旋和超声萃取,并且搅拌萃取结束后,静置后油溶两相可快速分层。相对于涡旋萃取和超声萃取,搅拌萃取较为温和,中性油得率较高。因此,在后续实验中选择搅拌萃取方式脱除大豆油中 FFA。

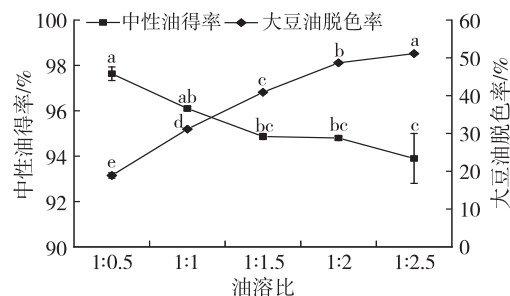
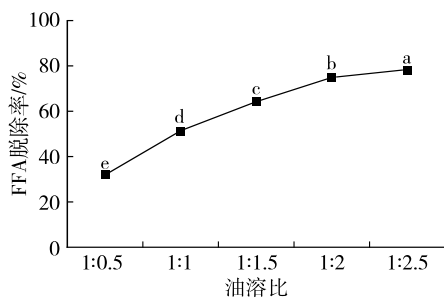


注:固定条件为 90% 乙醇萃取,萃取 2 次,油溶比 1:2,萃取温度 30℃,涡旋、超声萃取为离心分离,搅拌萃取(600 r/min)为静置分离

图 3 萃取方式对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

2.1.4 油溶比的选择

油溶比对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响见图 4。



注:固定条件为 90% 乙醇萃取,萃取 2 次,萃取时间 20 min,萃取温度 30℃,搅拌速度 600 r/min,静置分离

图 4 油溶比对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

由图 4 可知,随着油溶比的增加,FFA 脱除率显著升高。这是因为随着萃取剂在体系中浓度的增大,FFA 与溶剂的接触面积增大,导致溶解在乙醇相中的 FFA 增多。当油溶比从 1:2 增加到 1:2.5 时,FFA 脱除率上升趋势变缓,说明油中大部分 FFA 已转移至乙醇相中。中性油得率随着油溶比的增加而降低。大豆油脱色率随着油溶比的增加显著升高。当油溶比为 1:2 和 1:2.5 时,脱酸效果差异较小,但油溶比为 1:2 时中性油得率更高。在相似效果的前提下,溶剂用量越低,越有利于控制生产成本^[20]。综合考虑,选择油溶比为 1:2 进行下一步优化。

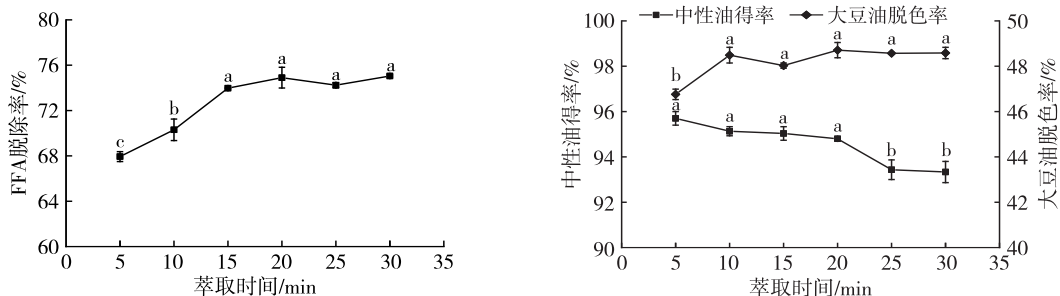
2.1.5 萃取时间的选择

萃取时间对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响见图 5。

由图 5 可知,FFA 脱除率随萃取时间延长呈先升高后稳定的趋势。在萃取时间由 5 min 延长至 15 min 时,FFA 脱除率由 67.9% 显著升高至 74.0%,为 FFA 快速萃取阶段,溶剂的传质效率保持在较高水平,在萃取时间 15 min 以后,FFA 脱除率无显著变化,反应达到平衡,FFA 在乙醇相中的溶解度达到饱和。在萃取时间 5~20 min 范围内,中性油得率无显著差异,萃取时间超过 20 min 后,中性油得率显著降低,这可能是由于搅拌萃取时间延长,部分中

性油溶解到乙醇相中而造成损失。大豆油脱色率随萃取时间的延长先升高后趋于稳定,萃取时间由5 min 延长至10 min 时,脱色率由46.8% 显著升高至48.7%,当萃取时间继续延长,脱色率无显著变

化。萃取时间在15 min 时已达到 FFA 萃取平衡,萃取时间的延长不但会增加时间成本还会造成中性油的损失。综合考虑,选择萃取时间为15 min 进行下一步优化。



注:固定条件为90%乙醇萃取,萃取2次,油溶比1:2,萃取温度30℃,搅拌速度600 r/min,静置分离

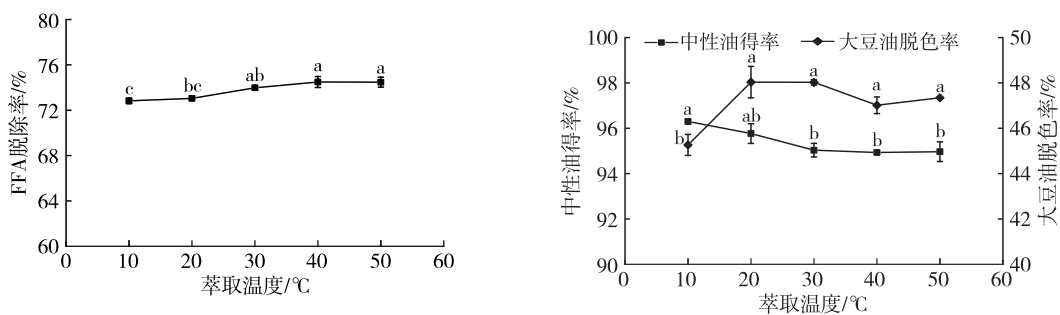
图5 萃取时间对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

2.1.6 萃取温度的选择

萃取温度对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响见图6。

由图6可知,FFA 脱除率随萃取温度的升高呈先上升后稳定的趋势。萃取温度为10~30℃时,FFA 脱除率显著升高,随着萃取温度继续升高,FFA 脱除率无显著变化。中性油得率随萃取温度的升高呈先降低后稳定的趋势。萃取温度为10~30℃时,中性油得率逐渐降低,这是因为溶剂的溶解能力随温度的改变而改变,温度升高使溶剂扩散系数增大,

所以传质速度加快,中性油在乙醇相中的溶解度也随之增大从而造成其得率降低。萃取温度继续升高,中性油得率无显著变化。大豆油脱色率随萃取温度的升高呈先上升后稳定的趋势,萃取温度从10℃升高至20℃时,脱色率由45.3%显著升高至48.0%,萃取温度继续升高,脱色率无显著变化。萃取温度30℃和40℃时 FFA 脱除率无明显差别,温度的升高会加速萃取剂的挥发,不利于成本控制。综合考虑,选择30℃为后续实验的萃取温度。



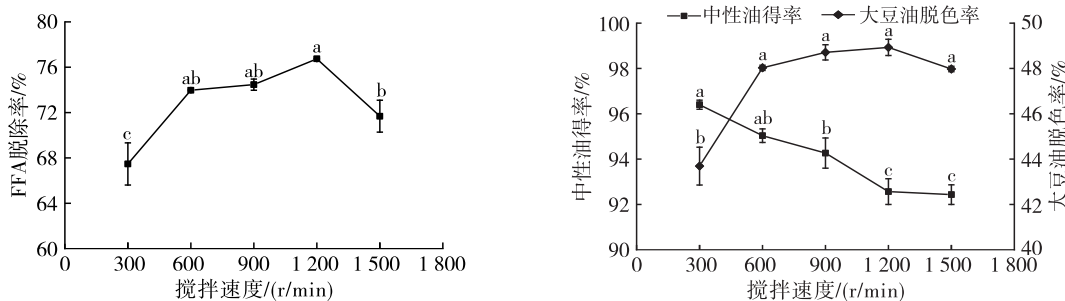
注:固定条件为90%乙醇萃取,萃取2次,油溶比1:2,萃取时间15 min,搅拌速度600 r/min,静置分离

图6 萃取温度对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

2.1.7 搅拌速度的选择

搅拌速度对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油

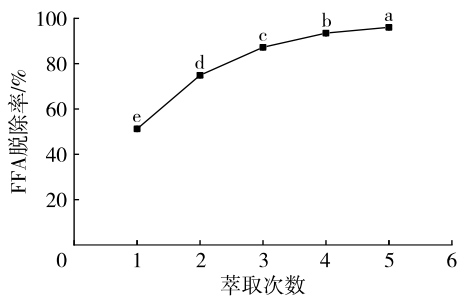
脱色率的影响见图7。



注:固定条件为90%乙醇萃取,萃取2次,油溶比1:2,萃取时间15 min,萃取温度30℃,静置分离

图7 搅拌速度对 FFA 脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

由图7可知,FFA脱除率随着搅拌速度的增加呈先升高后降低的趋势。搅拌速度从300 r/min增加到600 r/min时,萃取剂与油样得到充分接触,FFA脱除率迅速升高;搅拌速度为600~1200 r/min时,FFA脱除率上升缓慢;继续增大搅拌速度至1500 r/min时,FFA脱除率降低,这是因为强烈的搅拌作用使油脂发生乳化,界面膜的存在阻碍了FFA从油相到乙醇相的迁移和溶解^[21]。随着搅拌速度的增加,中性油得率逐渐降低,这与Rodrigues等^[22]报道的结果一



注:固定条件为90%乙醇萃取,油溶比1:2,萃取时间15 min,萃取温度30℃,搅拌速度600 r/min,静置分离

图8 萃取次数对FFA脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响

由图8可知,随着萃取次数的增加,FFA脱除率显著升高。萃取次数为1~3次时,FFA脱除率迅速上升,萃取次数为3~5次时,上升趋势变缓。中性油得率随着萃取次数的增加而不断降低。萃取次数过多会造成中性油明显损失。大豆油脱色率随着萃取次数增加显著升高。在萃取5次时,FFA脱除率高达96.1%,大豆油脱色率为65.6%,说明90%乙醇对色素萃取的能力有限,仅能起到辅助脱色的作用。在萃取3次时,FFA脱除率为87.6%,中性油得率为94.3%,大豆油脱色率为56.2%,大豆油酸值(KOH)由3.46 mg/g降至0.43 mg/g,符合国家标准一级大豆油的酸值要求,继续增加萃取次数不利于中性油的保留。综合考虑,选择萃取3次为最佳萃取次数。

综上,溶剂萃取脱除大豆油中游离脂肪酸的最佳工艺条件为90%乙醇萃取、油溶比1:2、萃取时间15 min、萃取温度30℃、搅拌速度600 r/min、萃取3次、静置分离。

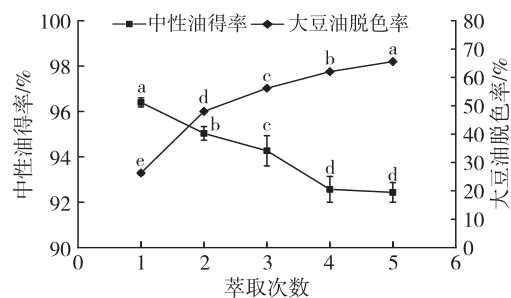
2.2 乙醇的回收利用

根据萃取剂和萃取物(FFA和少量中性油等物质)的沸点差异,在最佳条件下采用溶剂萃取脱除大豆油中的FFA,将萃取脱酸后的上层乙醇相(溶剂相)在减压条件下于80℃下旋蒸分离,得到低沸点的乙醇和高沸点的副产物酸化油。用回收1次后的乙醇对大豆油进行萃取脱酸,研究乙醇回收前后对FFA脱除率、中性油得率和副产物得率的影响,

致。大豆油脱色率随搅拌速度的增加先升高后稳定,搅拌速度从300 r/min增加至600 r/min时,脱色率从43.7%显著升高至48.0%,搅拌速度为600~1500 r/min时,脱色率无显著变化。过高的搅拌速度不利于中性油的保留还会增加能耗。综合考虑,选择600 r/min为后续实验的搅拌速度。

2.1.8 萃取次数的选择

萃取次数对FFA脱除率、中性油得率和大豆油脱色率的影响见图8。



结果见表1。

表1 乙醇回收前后对FFA脱除率、中性油得率和副产物得率的影响

项目	90%乙醇	回收乙醇
脱酸前大豆油酸值(KOH)/(mg/g)	3.46	3.46
脱酸后大豆油酸值(KOH)/(mg/g)	0.43 ± 0.01	0.45 ± 0.02
FFA脱除率/%	87.6 ± 0.3	87.1 ± 0.4
中性油得率/%	93.0 ± 0.3	93.2 ± 0.2
副产物得率/%	6.9 ± 0.4	6.7 ± 0.4
总得率/%	99.9 ± 0.1	99.9 ± 0.1

注:总得率为中性油得率和副产物得率之和

由表1可知,乙醇回收前后FFA脱除率、中性油得率和副产物得率均无明显差别。回收1次后的乙醇仍能有效脱除大豆油中的FFA且对中性油得率无影响。乙醇回收前后,对大豆油进行萃取脱酸后的中性油得率和副产物得率之和(总得率)均高达99.9%,对中性油和回收得到的副产物几乎未造成损失。

2.3 大豆油脱酸前后品质对比分析

在最佳条件下采用溶剂萃取脱除大豆油中的FFA,对脱酸前后大豆油的主要指标进行对比,结果见表2。

由表2可知,脱酸后大豆油酸值(KOH)由3.46 mg/g降至0.43 mg/g,FFA脱除率为87.6%,过氧化值也略有降低。脱酸前大豆油中的色素主要为类胡萝卜素,叶绿素含量较低,脱酸后类胡萝卜素脱除率为54.7%,叶绿素脱除率为13.6%。大豆油中类

胡萝卜主要有 β -胡萝卜素、叶黄素和玉米黄质^[23],其中叶黄素和玉米黄质等易溶于乙醇^[24],故乙醇萃取脱酸后大豆油中的类胡萝卜素含量明显降低。总的来说,大豆油色泽较脱酸前发生明显改善,红色值和中性色值降低,而黄色值和蓝色值无变化。萃取脱酸后大豆油中维生素E和甾醇有所损失。

表2 脱酸前后大豆油的主要指标

项目	脱酸前	脱酸后
酸值(KOH)/(mg/g)	3.46 ± 0.00	0.43 ± 0.01
过氧化值/(g/100 g)	0.08 ± 0.00	0.04 ± 0.00
类胡萝卜素含量/(mg/kg)	32.17 ± 0.01	14.56 ± 0.02
叶绿素含量/(mg/kg)	3.54 ± 0.00	3.06 ± 0.00
色泽(25.4 mm 罗维朋比色槽)	R4.8 Y70.0 B0.0 N2.1	R3.2 Y70.0 B0.0 N1.7
维生素E含量/(mg/kg)	420.02 ± 4.57	255.93 ± 4.33
甾醇含量/(mg/kg)	358.95 ± 1.79	251.79 ± 4.84

注:R为红色,Y为黄色,B为蓝色,N为中性色

3 结论

溶剂萃取脱除大豆油中FFA的最佳工艺条件为90%乙醇萃取、油溶比1:2、萃取时间15 min、萃取温度30℃、搅拌速度600 r/min、萃取3次、静置分离,在此条件下FFA脱除率为87.6%,中性油得率为94.3%,大豆油脱色率为56.2%,大豆油酸值(KOH)由3.46 mg/g降至0.43 mg/g,满足国家标准一级大豆油的酸值要求。乙醇回收利用1次,FFA脱除率、中性油得率和副产物得率均无明显变化。乙醇萃取脱酸使大豆油的色泽得到明显改善。乙醇萃取脱除大豆油中FFA条件温和,溶剂可回收,还有辅助脱色作用,具有应用价值。

参考文献:

[1] 倪江枫,姜碧若,杨静媚,等.未成熟与成熟大豆油脂成分分析及其低温结晶特性的研究[J].中国油脂,2023,48(6):32-38,66.

[2] BACICHETI J M O, MACHADO G D, CABRAL V F. Liquid-liquid equilibrium calculations of systems containing vegetable oil + fatty acids + ethanol + water using new parameters for the unifac subgroups of ethanol and water[J/OL]. Fluid Phase Equilib, 2021, 548: 113182 [2023-06-19]. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113182>.

[3] ZHU M, WEN X, ZHAO J, et al. Effect of industrial chemical refining on the physicochemical properties and the bioactive minor components of peanut oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93(2): 285-294.

[4] SAMPAIO K A, AYALA J V, VAN HOED V, et al. Impact of crude oil quality on the refining conditions and composition of nutraceuticals in refined palm oil[J]. J

Food Sci, 2017, 82(8): 1842-1850.

[5] REIPERT É C D, RODRIGUES C E C, MEIRELLES A J A. Phase equilibria study of systems composed of refined babassu oil, lauric acid, ethanol, and water at 303.2 K[J]. J Chem Thermodyn, 2011, 43(12): 1784-1790.

[6] FLORIDO P M, LOBO D P S, PINTO C N, et al. Physical properties of systems of interest to the edible oil industry: Viscosities and densities of model systems formed by (triacylglycerol + fatty acid + solvent) [J]. J Chem Thermodyn, 2017, 113: 198-212.

[7] DA COSTA RODRIGUES C E, OLIVEIRA R. Response surface methodology applied to the analysis of rice bran oil extraction process with ethanol [J]. Int J Food Sci Technol, 2010, 45(4): 813-820.

[8] SHIOZAWA S, FERREIRA M C, GONÇALVES D, et al. Liquid-liquid equilibrium data for systems involving triacylglycerols from (soybean, cottonseed, or rice bran) oil + partial acylglycerols + anhydrous ethanol at $T=303.2$ and 318.2 K[J]. J Chem Eng Data, 2019, 64(5): 2153-2162.

[9] OLIVEIRA C M, GARAVAZO B R, RODRIGUES C E C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of rice bran oil and alcohol-rich solvents: Application to extraction and deacidification of oil[J]. J Food Eng, 2012, 110(3): 418-427.

[10] FERREIRA M J A, MOTA M F S, MARIANO R G B, et al. Evaluation of liquid-liquid extraction to reducing the acidity index of the tucuma (*Astrocaryum vulgare* Mart.) pulp oil[J/OL]. Sep Purif Technol, 2021, 257: 117894 [2023-06-19]. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117894>.

[11] DA SILVA C A S, SANAIOTTI G, LANZA M, et al. Liquid-liquid equilibrium data for systems containing *Jatropha curcas* oil + oleic acid + anhydrous ethanol + water at (288.15 to 318.15) K[J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(7): 2416-2423.

[12] DE SÁ L A, CAPELLINI M C, RODRIGUES C E C, et al. Soybean oil deacidification by liquid-liquid extraction using hydrous ethanol [J/OL]. J Food Process Eng, 2022, 45(7):13523 [2023-06-19]. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13523>.

[13] MAY C P, HOMRICH P O B, CERIANI R. Pseudoternary liquid-liquid equilibria for refined sunflower seed oil + carboxylic acids + anhydrous ethanol at 298.15 K[J]. Fluid Phase Equilib, 2016, 427: 297-302.

[14] TIRITAN M G, TONIAL I B, DALMOLIN I A L, et al. Improving quality of refined canola oil by liquid-liquid extraction on pilot scale apparatus [J/OL]. J Food Process Eng, 2020, 43(11): 13513 [2023-06-19]. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13513>.

(下转第91页)

余热利用等多个方面。

(3)研究数据是基于对典型油脂加工企业的调研以及行业内从事油脂加工的专业人士访谈得出,本企业生产能耗参数在全国居于平均水平,样本数据有代表性,反映了全国油脂加工业的基本情况,但由于缺少系统性统计,精准度还有待提高。建议粮食行业行政主管部门委托第三方单位研发专业的碳排放信息填报与计算系统并建立完整的数据库,统计小麦加工、大米加工、饲料加工、玉米精深加工、大豆蛋白加工等各粮油加工子行业碳排放参数,从而明确全行业的碳达峰目标年限和设计减排路径。

参考文献:

- [1] 赵敏娟,石锐,姚柳杨. 中国农业碳中和目标分析与实现路径[J]. 农业经济问题, 2022(9): 24-34.
- [2] 常莎莎,冯国会,崔航,等. 建筑行业碳排放特征及减排潜力预测分析[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2023, 39(1): 139-146.
- [3] 薛英岚,张静,刘宇,等. “双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图[J]. 环境科学, 2022, 43(10): 4392-4400.
- [4] 李明煜,张诗卉,王灿,等. 重点工业行业碳排放现状与减排定位分析[J]. 中国环境管理, 2021, 13(3): 28-

39.

- [5] 张鸿宇,王媛,郝成亮,等. 双碳约束下煤化工行业节煤降碳减污协同[J]. 环境科学, 2023, 44(2): 1120-1127.
- [6] HUANG B J, ZHAO J, GENG Y, et al. Energy-related GHG emissions of the textile industry in China[J]. Resour Conserv Recy, 2017, 119:69-77.
- [7] 刘演景,黄春兰,唐华臣,等. 双碳背景下广西食品行业碳排放分析及路径研究[J]. 食品工业, 2022, 43(8): 249-253.
- [8] 何旭丹,李永智,贾学桦,等. 造纸行业碳排放研究现状及发展趋势可视化分析[J]. 中国造纸, 2022, 41(7): 85-94.
- [9] 鲁海龙,钱瑾蓉,杨静雯,等. 我国油脂加工行业碳排放及认证现状[J]. 中国油脂, 2023, 48(3): 52-55.
- [10] 杨杰,史展菲,鲁海龙. 食用油精炼加工厂的碳排放核算及碳减排分析[J]. 中国油脂, 2023, 48(6): 79-85.
- [11] 王瑞元. 2021年我国粮油产销和进出口情况[J]. 中国油脂, 2022, 47(6): 1-7.
- [12] 包检青,王其营. 轮胎生产企业碳排放碳中和的管理及规划[J]. 橡塑技术与装备, 2023, 49(1): 70-75.

(上接第47页)

- [15] GONÇALVES C B, RODRIGUES C E C, MARCON E C, et al. Deacidification of palm oil by solvent extraction[J]. Sep Purif Technol, 2016, 160: 106-111.
- [16] 郭峰,乌日娜,梁志霞,等. 生物基炭质催化剂催化大豆皂脚酸化油制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2009, 34(4): 35-38.
- [17] 刘玉兰,彭团儿,马宇翔. 米糠油及其脱臭馏出物中生育酚和生育三烯酚的分析检测[J]. 中国油脂, 2010, 35(3): 70-74.
- [18] CHANDRASEK K, NG M H, CHOO Y M, et al. Effect of storage temperature on the stability of phytonutrients in palm concentrates[J]. Am J Appl Sci, 2009, 6(3): 529-533.
- [19] RODRIGUES C E C, ONOYAMA M M, MEIRELLES A J A. Optimization of the rice bran oil deacidification process

by liquid-liquid extraction[J]. J Food Eng, 2006, 73(4): 370-378.

- [20] 胡晓军,李群,许光映,等. 乙醇萃取米糠油脱酸脱蜡工艺研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(8): 33-36.
- [21] 邹曼,王娟,何东平,等. 高酸值米糠油同步脱酸脱蜡工艺[J]. 中国油脂, 2021, 46(7): 14-19.
- [22] RODRIGUES C E C, GONÇALVES C B, MARCON E C, et al. Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent[J]. Sep Purif Technol, 2014, 132: 84-92.
- [23] 杨亚,刘启东,孙百创,等. 食用植物油脂精炼过程中色素的定量分析[J]. 中国油脂, 2021, 46(5): 43-47.
- [24] 黄留敏. 热损大豆的油脂成分分析及其中四种色素的稳定性和吸附脱除效果的研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2022.