

分子蒸馏技术在油脂精炼中应用的研究进展

孟佳, 刘建, 张旋, 史宣明, 方晓璞, 张煜

(中粮工科(西安)国际工程有限公司, 西安 710082)

摘要:为了探索特色油脂加工新工艺,介绍了分子蒸馏技术在油脂精炼工艺中脱除游离脂肪酸、塑化剂和提高油脂品质等方面的研究现状。分子蒸馏技术因具有加热温度低,受热时间短,分离程度高等优点,适合于高沸点和热敏性物质的分离,特别适合应用于特色油脂精炼工艺,在高效脱除游离脂肪酸和塑化剂的同时,有效保留其中的功能性微量活性成分。随着研究的深入,分子蒸馏技术在特色油脂精炼中将得到工业化应用。

关键词:分子蒸馏;脱酸;脱塑化剂;油脂精炼

中图分类号:TS224.6;TQ420.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)02-0011-03

Progress on application of molecular distillation in oil refining process

MENG Jia, LIU Jian, ZHANG Xuan, SHI Xuanming, FANG Xiaopu, ZHANG Yu

(COFCO ET (Xi'an) International Engineering Co., Ltd., Xi'an 710082, China)

Abstract: In order to explore the novel processing technology of special oil, the research status of molecular distillation technology were introduced in deacidification, removal of plasticizers and improvement of oil quality in the oil refining process, etc. Molecular distillation technology had the advantages of low heating temperature, short heating time and high degree of separation, so it is suitable for the separation of high boiling point and heat-sensitive substances, and is especially suitable for application in special oil refining process. Molecular distillation technology could effectively remove free fatty acids and plasticizers while effectively retain the functional trace active ingredients. With the deepening of research, molecular distillation technology would be industrialized in special oil refining.

Key words: molecular distillation; deacidification; removal of plasticizer; oil refining

在油脂加工过程中,由于毛油含有一定量游离脂肪酸,影响了油脂的色泽、风味及保质期^[1],需要采用一定的方法脱除游离脂肪酸以保证油脂品质。以酸值较高的核桃油为例,传统的碱炼脱酸方法虽然能够达到食用核桃油酸值的要求,但是会造成V_E、甾醇等活性营养成分的损失。

此外,目前已经发现在植物油脂中存在邻苯二

甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酮(DIBP)、邻苯二甲酸苄丁酯(BBP)以及邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)等塑化剂成分^[2],因此出于食品安全的需要,必须在油脂加工中进行严格脱除。塑化剂即邻苯二甲酸酯(PAEs),是一类类激素污染物,具有致畸、致突变、致癌以及生殖毒性,给食品安全带来高风险。目前,PAEs已被美国、日本、中国先后列入“优先控制污染物名单”,是我国食品安全领域重点监控对象^[2]。PAEs属脂溶性物质,在食用油脂中具有较好的溶解性,这也使得食用油脂成为PAEs高污染风险区,现有精炼工艺采用的常规蒸馏法往往很难将塑化剂有效脱除。

分子蒸馏技术作为一种特殊的新型分离技术,

收稿日期:2020-12-28;修回日期:2021-01-11

基金项目:国家重点研发计划(2019YFD1002400)课题二“木本油料提质增效加工关键技术与设备研究”(2019YFD1002402)

作者简介:孟佳(1980),女,高级工程师,硕士,主要从事油脂加工及油脂化工方面的设计工作(E-mail)6795662@qq.com。

与常规蒸馏有着本质区别。分子蒸馏是一种在高真空度下进行分离操作的连续蒸馏过程。分子蒸馏具有如下特点:真空度高,物料不易氧化受损;操作温度低,如某小品种油在传统脱臭工段时操作温度为240~250℃,而分子蒸馏仅为165℃左右;物料受热时间短,传热效率高,在蒸馏温度下停留时间一般几秒至几十秒之间,减少了物料热分解的机会;分离程度高,可分离常规蒸馏不易分离的物质;分子蒸馏是不可逆的,分离更彻底^[3]。总而言之,分子蒸馏无毒、无害、无污染、无残留,过程温和,可得到纯净安全的产物,且操作工艺简单,主要应用于分离高沸点、热敏性和易氧化的物质,能解决常规蒸馏技术不能解决的问题^[4]。实践证明,分子蒸馏技术是一项工业化应用前景十分广阔的高新技术^[5]。

本文主要通过总结叙述分子蒸馏技术在毛油脱酸、塑化剂脱除以及对油脂品质影响方面的研究成果,发现分子蒸馏技术在油脂精炼中应用的优点,以为特色油脂加工新工艺的开发提供新的思路。

1 分子蒸馏技术在毛油脱酸中的应用

在油脂精炼过程中脱除毛油中游离脂肪酸,传统的方法是化学碱炼法,近年来也有应用物理蒸馏法的,但对于像花椒籽油、米糠油、小麦胚芽油等高酸值的油脂,若采用目前工业生产中常用的化学碱炼法或物理蒸馏法脱酸则都有一定的局限性。化学碱炼法脱酸时,油碱之间皂化反应是不可避免的一种副反应。当碱炼的其他操作条件相同时,中性油

被皂化的概率随碱液浓度的增高而增加,由于油脂的酸值高,工艺中为保证精炼效果,所添加的超碱量大,碱在与游离脂肪酸中和的过程中,也会皂化大量中性油,使得炼耗增大^[6]。物理蒸馏法水蒸气汽提脱酸,蒸馏温度在200~280℃,蒸馏时间为2~8h,油脂在较长时间高温下处理,品质极易下降^[7]。而分子蒸馏法则可以克服传统化学碱炼法和物理蒸馏法的不足。张伟等^[1]利用分子蒸馏技术对深海鱼油进行脱酸工艺研究,结果显示在预热温度50℃、冷凝温度30℃、蒸发面温度175℃、进料速率2.5 mL/min、刮膜转速80 r/min、真空度3.5 Pa条件下,鱼油的酸值(KOH)从17.90 mg/g降至0.98 mg/g,脱酸率达94.5%。

李龙英等^[8]针对茶叶籽油进行分子蒸馏脱酸工艺研究,结果显示在最佳工艺条件(蒸馏温度130℃,进料速率1.7 mL/min,刮膜转速110 r/min,预热温度60℃)下,茶叶籽油的酸值(KOH)从5.06 mg/g降至0.38 mg/g,脱酸率达92.49%,产品氧化诱导时间为1.73 h,而采用传统碱炼脱酸工艺所得茶叶籽油的酸值(KOH)降至0.34 mg/g,但产品的氧化诱导时间为1.09 h,可见分子蒸馏脱酸工艺与传统碱炼脱酸工艺相比可提高产品的抗氧化性。

表1为几种脱酸方法的加工条件和效果比较。

由表1可见,分子蒸馏技术所采用的加工条件较化学碱炼法和物理蒸馏法更加温和,且脱酸效果明显,因此在油脂脱酸工艺中有着良好的应用前景。

表1 几种脱酸方法的加工条件和效果比较

脱酸方法	脱酸条件	效果
化学碱炼法	理论碱+超碱,温度100℃以下,时间1~2 h	脱酸率80%左右,产生大量废水,中性油损失较大
物理蒸馏法	蒸馏温度200~280℃,时间2~8 h	脱酸率90%以上,无废水,活性物质损失率较高
分子蒸馏技术	真空度0.1~2.5 Pa,蒸馏温度200℃以下,即时	脱酸率90%以上,无废水,活性物质损失率较低

2 分子蒸馏技术在塑化剂脱除中的应用

PAEs对人体虽然没有急性毒性,但在人体内长期积累的慢性毒性尤其对生殖发育的毒性不容忽视。在植物油脂生产过程中,使用的加工助剂、包装材料、塑料材质的设备零部件等,都可能将塑化剂引入油脂。由于环境污染,加之植物油料对塑化剂有富集作用^[8],油料中也可能含有塑化剂并随制油生产迁移至油脂中。因此,研究如何有效脱除PAEs对提高食用油脂品质安全有重要意义。

刘玉兰等^[9]利用分子蒸馏技术对塑化剂超标的成品油茶籽油进行塑化剂脱除的研究,发现在蒸馏温度200℃、刮膜转速190 r/min、进料速率50滴/min时,油茶籽油中DBP和DEHP的残留量可分

别由6.695、2.996 mg/kg降至0.179、0.853 mg/kg,远低于我国GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》和卫办监督函(2011)551号中规定的食品和食品添加剂中DBP、DEHP的限量分别为0.3 mg/kg和1.5 mg/kg的要求^[10]。

从分子蒸馏技术脱除油脂中PAEs的效果还可以看出,相较于相对分子质量小的PAEs组分(DMP和DEP),相对分子质量高的PAEs组分(DBP、DEHP)的脱除效果更好,另外蒸馏温度对PAEs脱除效果的影响明显^[9]。

3 分子蒸馏技术对于油脂品质的影响

传统的油脂精炼工艺过程较为复杂,且常采用

高温工序,油脂的功能性活性物质如 V_E 、甾醇等流失或破坏严重,降低了油品的营养价值和功能效用,在一定程度上限制了高品质油脂产品的开发空间。另外,油脂在精炼过程中,体系与外界不断发生能量和物质的交换,既可使油脂中各种天然的功能性微量成分损失,也可引入或产生多种其他有害微量成分,比如碱炼过程使用的加工辅料——工业级氢氧化钠会将少量重金属带入油脂体系,脱臭也会明显产生一定数量新的有害物(反式脂肪酸和低聚物等),而这些微量成分的消长对食用油的稳态化程度具有决定性影响^[11]。

李龙英等^[8]研究结果显示,与传统碱炼脱酸工艺相比,采用分子蒸馏技术能提高茶叶籽油中生育酚与植物甾醇的保留率,茶叶籽油中生育酚的保留率增加 25.3%,植物甾醇的保留率增加 21.1%,体现了分子蒸馏脱酸工艺的优越性。Jin 等^[12]将分子蒸馏技术应用于米糠油的精炼中,结果显示谷维素的保留率达到 80%。

司天雷等^[13]研究了分子蒸馏对沙棘果油品质的影响,结果表明:分子蒸馏处理沙棘果油虽然能够有效脱除油脂中的有害物质,但是一些功能性成分,如 V_E 、 α -生育酚、类胡萝卜素、 β -胡萝卜素也有一定损失,特别是 V_E 和 α -生育酚对分子蒸馏温度十分敏感,在 180℃ 时损失明显,由原料中的 209.43 mg/100 g 和 166.01 mg/100 g,分别下降到 72.91 mg/100 g 和 67.65 mg/100 g,损失率分别为 65.2% 和 59.2%,类胡萝卜素和 β -胡萝卜素的含量在 180℃ 时由原料中的 200.76 mg/100 g 和 6.96 mg/100 g,分别下降到 196.87 mg/100 g 和 5.25 mg/100 g,损失率分别为 1.9% 和 24.6%。因此,在使用分子蒸馏技术脱除有害物质的同时,应尽可能使用较低的温度以利于减少 V_E 、 α -生育酚、类胡萝卜素、 β -胡萝卜素等功能性物质的损失。

4 结 语

随着油脂工业发展的进程,油脂中的各种营养活性成分的功用逐渐被人们熟知,油脂的品质和安全得到了越来越多的重视。分子蒸馏技术因其特有的优点非常适于特色油脂的精炼加工,在脱除食用

油脂中游离脂肪酸和 PAEs 的同时,不使用任何化学试剂,降低了中性油的损耗,避免了大量废水的产生,较化学碱炼脱酸和物理蒸馏脱酸而言,活性物质的损失较少。虽然分子蒸馏技术还存在设备投资高等缺点,但相信随着这项技术在特色油脂精炼加工中应用的不断完善和成套设备成本的降低,其在特色油脂精炼加工中的应用必将受到人们的青睐,并逐步工业化。

参考文献:

- [1] 张伟,谢丹,金俊,等. 深海鱼油分子蒸馏法脱酸工艺研究[J]. 中国油脂,2014,39(2):20-23.
- [2] 赵曼,马传国,陈小威,等. 食用油脂生产过程中邻苯二甲酸酯类的迁移规律及其脱除方法的研究进展[J]. 中国油脂,2019,44(4):80-84.
- [3] 薛晓金,程凤彬,闫子鹏,等. 分子蒸馏技术在油脂深加工中的研究应用[J]. 粮食与食品工业,2014(3):12-15.
- [4] 王磊,袁芳,高彦祥. 分子蒸馏技术及其在食品工业中的应用[J]. 安徽农业科学,2013(14):6477-6479.
- [5] 吕尚庆,张强,周如金,等. 几种化工分离技术的发展与应用[J]. 当代化工,2015(6):1361-1364.
- [6] 马云肖. 浅析如何降低碱炼时的中性油损失[J]. 陕西粮油科技,1993(3):47-50.
- [7] 李巧玲,张朝珍. 分子蒸馏技术及在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂,2004(4):94-97.
- [8] 李龙英,金青哲,朱跃进,等. 茶叶籽油分子蒸馏脱酸工艺研究[J]. 中国油脂,2014,39(4):19-22.
- [9] 刘玉兰,杨金强,张明明,等. 分子蒸馏法脱除油脂中塑化剂效果的研究[J]. 粮食与油脂,2016(2):19-22.
- [10] 王瑞元,金青哲,安骏. 塑化剂与粮油制品的安全[J]. 粮食与食品工业,2013(1):1-4.
- [11] 金青哲,谢丹,张余权,等. 精炼过程中微量成分的消长及其对食用油稳态化的影响[J]. 中国油脂,2011,36(6):21-24.
- [12] JIN J, XIE D, CHEN H Q, et al. Production of rice bran oil with light color and high oryzanol content by multi-stage molecular distillation [J]. J Am Oil Chem Soc, 2016,93(1):145-153.
- [13] 司天雷,马靖轩,马传国. 分子蒸馏对沙棘果油品质影响的研究[J]. 中国油脂,2018,43(5):11-15.