

食品级湿法磷酸在植物油脱胶中的应用

杨晓健^{1,2}, 王凤霞^{1,2}, 李文飞^{1,2}, 胡国涛^{1,2}, 张丹^{1,2}

(1. 中低品位磷矿及其伴生资源高效利用国家重点实验室, 贵阳 550016; 2. 瓮福(集团)有限责任公司, 贵阳 550000)

摘要:以市售常见菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油为实验对象, 进行酸化-水化脱胶实验, 并比较食品级湿、热法磷酸(85%)对4种植物毛油的脱胶效果。结果表明, 4种植物毛油的最佳脱胶工艺条件分别为: 菜籽毛油, 脱胶温度 50℃, 加酸量 0.3% (油质量), 酸化时间 10 min, 加水量 6% (油质量), 水化时间 20 min; 葵花籽毛油, 脱胶温度 65℃, 加酸量 0.4% (油质量), 酸化时间 20 min, 加水量 4% (油质量), 水化时间 40 min; 大豆毛油, 脱胶温度 50℃, 加酸量 0.3% (油质量), 酸化时间 15 min, 加水量 4% (油质量), 水化时间 30 min; 花生毛油, 脱胶温度 75℃, 加酸量 0.4% (油质量), 酸化时间 10 min, 加水量 3% (油质量), 水化时间 30 min。采用食品级湿法磷酸对菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油进行脱胶, 得到的平均脱胶率分别为 95.95%、64.04%、83.59%、66.29%, 而采用食品级热法磷酸其平均脱胶率分别为 95.99%、63.12%、83.30%、66.68%。食品级湿法磷酸与食品级热法磷酸对4种植物毛油的脱胶率不存在显著差异, 因此食品级湿法磷酸与食品级热法磷酸对植物油脱胶的效果基本一致。

关键词:湿法磷酸; 热法磷酸; 植物油; 脱胶

中图分类号: TS224.6; TS202.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)08-0014-04

Application of food grade wet phosphoric acid in degumming of vegetable oil

YANG Xiaojian^{1,2}, WANG Fengxia^{1,2}, LI Wenfei^{1,2},
HU Guotao^{1,2}, ZHANG Dan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rocks and Their Associated Resources, Guiyang 550016, China; 2. Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang 550000, China)

Abstract: Acidification-hydration degumming experiments were carried out with commercially available common crude rapeseed oil, crude sunflower seed oil, crude soybean oil and crude peanut oil as experimental objects, and the degumming effects of food grade wet and thermal phosphoric acid (85%) on four vegetable oils were compared. The results showed that the optimal conditions for the degumming of vegetable oils were obtained as follows: degumming temperature 50℃, dosage of phosphoric acid 0.3% (oil mass), acidification time 10 min, dosage of water 6% (oil mass) and hydration time 20 min for crude rapeseed oil; degumming temperature 65℃, dosage of phosphoric acid 0.4% (oil mass), acidification time 20 min, dosage of water 4% (oil mass) and hydration time 40 min for crude sunflower seed oil; degumming temperature 50℃, dosage of phosphoric acid 0.3% (oil mass), acidification time 15 min, dosage of water 4% (oil mass) and hydration time 30 min for crude soybean oil; degumming temperature 75℃, dosage of phosphoric acid 0.4% (oil mass), acidification time 10 min, dosage of water 3% (oil mass) and hydration time 30 min for crude peanut oil. Under the optimal conditions, the average degum-

收稿日期: 2019-10-29; 修回日期: 2019-11-25

作者简介: 杨晓健(1992), 女, 工程师, 硕士, 主要从事磷化工方面的研究工作(E-mail) 1046552436@qq.com。

ming rates of crude rapeseed oil, crude sunflower seed oil, crude soybean oil and crude peanut oil degummed by food grade wet phosphoric acid were 95.95%, 64.04%, 83.59% and 66.29%,

respectively, while they were 95.99%, 63.12%, 83.30% and 66.68% respectively by food grade thermal phosphoric acid. There was no significant difference in the degumming rates of the four vegetable oils between wet phosphoric acid and thermal phosphoric acid. Therefore, the effect of food grade wet and thermal phosphoric acid on the degumming of vegetable oil was basically the same.

Key words: wet phosphoric acid; thermal phosphoric acid; vegetable oil; degumming

在油脂工业中,食用植物油主要有压榨法和浸出法两种制取工艺,以压榨法、浸出法制得的未经精炼的植物油,称为粗脂肪,俗称毛油。植物毛油主要成分为甘油三酯,此外还含有胶溶性的磷脂、蛋白质、糖类,脂溶性的游离脂肪酸、色素,以及多种微量元素(Ca、Mg、Fe、Cu)形成的配位化合物和盐类等^[1-2],因此植物毛油通常不能直接食用,必须经过精炼处理。油脂精炼主要包括脱胶、脱酸、脱色、脱臭等工艺^[3],其中脱胶是植物油精炼中一道重要的工序,而毛油中的胶质主要为磷脂,所以“脱胶”又称“脱磷”。毛油中的磷脂可分为水化磷脂和非水化磷脂;水化磷脂可以通过水化脱胶的方法去除,非水化磷脂需要先在毛油中加入一定量的有机酸(常用柠檬酸)或无机酸(常用磷酸),将非水化磷脂转化成水化磷脂,使得胶溶性的杂质因吸水而膨胀、凝聚,进而分离脱除^[2,4]。脱胶效果直接影响后续脱酸、脱色、脱臭的效果,进而影响精炼油的品质^[5-6]。因此,研究油脂酸化法脱胶,对油脂精炼工艺有重要的指导意义。

生产食品级磷酸主要有热法工艺和湿法工艺:热法工艺^[7-8]是以磷硅石、矿石、焦炭等为原料,把磷矿石内所含磷物质还原成磷单质,然后将黄磷置于空气内燃烧制得五氧化二磷,最后将五氧化二磷和水反应制得磷酸,称之为热法磷酸;湿法工艺^[9-11]是采用强性无机酸使磷矿分解,然后过滤料浆以对粗磷酸进行离析,并通过净化(萃取、洗涤、精馏、脱色、浓缩、脱氟、漂白等工艺)以制取磷酸,称之为湿法磷酸。热法磷酸生产工艺所制磷酸质量好、浓度高,但由于能耗大、成本高,及在生产时伴有粉尘与毒性气体的产生等因素,致使其在国际上的应用比例正处于逐步降低的趋势;湿法磷酸工艺相对热法磷酸工艺生产成本可减少20%~30%,能耗降低2/3,经过净化^[12-14]工序后,产品质量甚至优于热法磷酸,尤其是重金属含量比热法磷酸低,目前国际上主要应用于金属表面处理及磷酸盐制备等行业。食品行业主要采用热法磷酸,对湿法磷酸的认可度较低。现以食品级湿法磷酸为对象,研究其作为脱胶剂在植物油脱胶中的作用,并与食品级热法

磷酸对比脱胶效果,旨在为食品级湿法磷酸在植物油脱胶工艺中的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油,市售。盐酸、氧化锌、氢氧化钾、浓硫酸、钼酸钠、硫酸联氨、磷酸二氢钾,均为分析纯;食品级湿法磷酸(含量85%,液体,瓮福(集团)有限责任公司)、食品级热法磷酸(含量85%,液体,江苏某磷酸厂),产品指标均符合GB 1886.15—2015要求。

DF-101S型磁力搅拌器,PE Lambda紫外-可见分光光度计,DFS-KW型恒温水浴锅,S10-3型电动搅拌器,DB-XAB型石墨加热板,TDL-5-A型高速离心机,BSA224S-CW型精密天平等。

1.2 实验方法

1.2.1 湿法磷酸与热法磷酸用于植物油脱胶实验

取500g植物毛油于1000mL烧杯中,将烧杯放入预先设定好温度的水浴中进行搅拌(300r/min),待温度达到水浴温度后,向烧杯中加入一定量85%磷酸溶液并持续搅拌一定时间,随后向烧杯中加入一定量的同温蒸馏水,继续搅拌一段时间后取出,离心(3000r/min,30min),取上层油样进行分析。

1.2.2 磷脂含量的测定

参照GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》第一法钼蓝比色法测定。

1.2.3 数据处理

采用SPSS17.0软件中的One-Way ANOVA对实验数据进行分析,多重比较(LSD)确定组间差异^[15],结果以“均值±标准偏差”表示,标注相同字母($P > 0.05$)表示无差异,标注不同字母($P < 0.05$)表示存在差异。

2 结果与分析

2.1 植物油最佳脱胶工艺条件

植物油料的磷脂含量与蛋白质含量有一定的相关性,因此油料不同,其磷脂含量和分布也有所不同。如大豆毛油、菜籽毛油、葵花籽毛油、花生毛油中磷脂含量分别为1.2%~3.2%、1.02%~1.20%、

0.60% ~ 0.84%、0.44% ~ 0.62%^[16]。因此,各种植物毛油脱胶工艺条件也不同。按照 1.2.1 方法,采用湿法磷酸,分别以脱胶温度、加水量、水化时间、加酸量以及酸化时间 5 个因素为变量,以脱胶率为考察指标进行系列单因素和多因素实验,得到 4 种植物毛油的最佳脱胶工艺条件,结果见表 1。由表 1 可以看出,4 种植物毛油脱胶工艺条件有所差异。

表 1 不同植物毛油的最佳脱胶工艺条件

植物毛油	脱胶温度/°C	加酸量/%	酸化时间/min	加水量/%	水化时间/min
菜籽毛油	50	0.3	10	6	20
葵花籽毛油	65	0.4	20	4	40
大豆毛油	50	0.3	15	4	30
花生毛油	75	0.4	10	3	30

2.2 植物油脱胶对比实验

在 4 种植物毛油的最佳脱胶工艺条件下,设置植物毛油组(空白对照)、仅水化组(阴性对照)、湿法磷酸酸化-水化组和热法磷酸酸化-水化组,按照 1.2.1 进行脱胶,分别测定脱胶前后油脂中磷脂含量并计算脱胶率,结果见表 2。

表 2 4 种植物毛油最佳条件下的脱胶效果($n=6$)

组别	磷脂含量/(mg/g)	脱胶率/%
菜籽油		
毛油	9.68 ± 0.14 ^a	0 ^a
仅水化	1.29 ± 0.05 ^b	86.72 ± 0.58 ^b
湿法磷酸酸化-水化	0.39 ± 0.05 ^c	95.95 ± 0.24 ^c
热法磷酸酸化-水化	0.39 ± 0.06 ^c	95.99 ± 0.62 ^c
葵花籽油		
毛油	2.31 ± 0.04 ^a	0 ^a
仅水化	1.73 ± 0.02 ^b	25.27 ± 1.44 ^b
湿法磷酸酸化-水化	0.83 ± 0.01 ^d	64.04 ± 0.99 ^d
热法磷酸酸化-水化	0.85 ± 0.12 ^d	63.12 ± 5.77 ^d
大豆油		
毛油	2.64 ± 0.16 ^a	0 ^a
仅水化	1.66 ± 0.12 ^b	37.28 ± 1.10 ^b
湿法磷酸酸化-水化	0.43 ± 0.07 ^c	83.59 ± 3.12 ^c
热法磷酸酸化-水化	0.44 ± 0.61 ^c	83.30 ± 2.47 ^c
花生油		
毛油	0.66 ± 0.02 ^a	0 ^a
仅水化	0.41 ± 0.02 ^b	37.42 ± 3.27 ^b
湿法磷酸酸化-水化	0.22 ± 0.03 ^c	66.29 ± 6.07 ^c
热法磷酸酸化-水化	0.22 ± 0.02 ^c	66.68 ± 5.02 ^c

注:同一种植物毛油每列上标相同字母代表无显著差异($P>0.05$),不同字母代表有显著差异($P<0.05$)。

由表 2 可以看出,菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆

毛油、花生毛油仅水化后得到的平均脱胶率分别为 86.72%、25.27%、37.28% 和 37.42%。菜籽毛油水化脱胶的效果显著,而其余 3 种植物毛油仅水化脱胶效果不佳。

采用食品级湿法磷酸对菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油进行脱胶,得到的平均脱胶率分别为 95.95%、64.04%、83.59%、66.29%,相比仅水化组,分别提高了 9.23、38.77、46.31、28.87 个百分点;而采用食品级热法磷酸对菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油进行脱胶,得到的平均磷脂含量分别为 0.39、0.85、0.44、0.22 mg/g,平均脱胶率分别为 95.99%、63.12%、83.30%、66.68%。通过对比 4 种植物毛油脱胶率的统计学分析结果可以看出,采用食品级湿法磷酸酸化-水化的脱胶效果显著优于仅水化脱胶,但与食品级热法磷酸酸化-水化无显著差异,说明湿法磷酸与热法磷酸在植物油脱胶过程中具有相同的功效。

2.3 植物油脱胶实验重现性

分别对菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油进行 3 次脱胶重现性实验,脱胶效果表现一致,因此湿法磷酸和热法磷酸在对植物油的脱胶率上无显著差异。

3 结论

(1)通过对 4 种不同植物毛油进行脱胶实验,得出 4 种植物毛油的最佳脱胶工艺参数,并且发现 4 种植物毛油最佳的脱胶温度、加酸量、加水量、酸化时间和水化时间均有所差异,这也进一步证明不同的植物油脱胶条件有所不同。

(2)对比湿法磷酸和热法磷酸对菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油的脱胶效果,结果显示采用湿法磷酸对菜籽毛油、葵花籽毛油、大豆毛油、花生毛油进行脱胶,得到的平均脱胶率分别为 95.95%、64.04%、83.59%、66.29%,而采用热法磷酸其平均脱胶率分别为 95.99%、63.12%、83.30%、66.68%。湿法磷酸和热法磷酸对 4 种植物毛油的脱胶率不存在显著差异,因此在油脂脱胶工艺中,食品级湿法磷酸与食品级热法磷酸对植物毛油的脱胶效果相当,为油脂脱胶工艺提供了一种性价比更高、安全、环保的脱胶助剂。

参考文献:

- [1] 倪培德. 油脂加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 高荫榆,郭磊,丁红秀,等. 植物油脱胶研究进展[J]. 食品科学,2006,27(9):268-270.

(下转第 21 页)

梔子皮油主要以棕榈酸(21.86%)、硬脂酸(5.68%)、油酸(9.07%)、亚油酸(44.12%)、二十碳烯酸(10.46%)为主,梔子肉油主要含有棕榈酸(17.57%)、硬脂酸(3.85%)、油酸(21.88%)、亚油酸(53.06%)和二十三烷酸(1.33%)。

参考文献:

- [1] 朱江,蔡德海,芮菁. 梔子的抗炎镇痛作用研究[J]. 中草药, 2000, 31(3): 198-200.
- [2] 张海燕, 邬伟魁, 李芳, 等. 梔子保肝利胆作用及其肝毒性研究[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(19): 2610-2614.
- [3] 孙旭群, 赵新民, 杨旭. 梔子苷利胆作用实验研究[J]. 安徽中医学院学报, 2004, 23(5): 33-36.
- [4] 黄洪林, 杨怀瑾, 刘立超, 等. 梔子降血糖作用的实验研究[J]. 中药新药与临床药理, 2006, 17(1): 1-3.
- [5] 李昊阳, 王飞运, 刘华敏, 等. 不同方法制备的梔子果油的理化性质比较[J]. 现代食品科技, 2016, 32(9): 209-215.
- [6] 包亚妮, 董建青, 袁芳. 超临界 CO₂ 萃取工艺条件对梔子油脂脂肪酸组成及其抗氧化活性的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 12-17.
- [7] 李宝莉, 陈雅慧, 杨暄, 等. 梔子油的提取和对中枢神经系统的作用[J]. 第四军医大学学报, 2008, 29(23): 2152-2155.
- [8] 刘继平, 许海, 胡锐, 等. 梔子油对 S180 荷瘤小鼠肿瘤

生长及胸腺、脾指数的影响[J]. 西北药学杂志, 2010, 25(2): 112-114.

- [9] 陈雅慧, 李宝莉, 胡锐, 等. 复方酸枣仁油梔子油对小鼠的镇静、催眠和抗惊厥作用[J]. 南方医科大学学报, 2008, 28(9): 1636-1639.
- [10] 吴敏, 谷令彪, 刘华敏, 等. 梔子果油及藏红花素的分步萃取研究[J]. 食品科技, 2017, 42(1): 231-235.
- [11] 张村, 肖永庆, 李丽, 等. 梔子果实不同部位中环烯醚萜苷类成分的比较研究[J]. 中国中药杂志, 2009, 34(15): 1949-1951.
- [12] 肖日传, 罗光明, 董丽华, 等. 基于多波长 HPLC-DAD 比较梔子不同部位化学成分差异[J]. 中国中药杂志, 2017, 42(23): 200-204.
- [13] 何兵, 田吉, 李春红, 等. 不同成熟期和不同部位梔子中 4 种主要活性成分的含量变化[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(5): 801-805.
- [14] 张鹤. 亚临界萃取梔子功能成分及活性研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2015.
- [15] 袁源见, 罗光明, 魏春华, 等. 响应面化超声波提取梔子油脂工艺研究[J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2016, 18(7): 1206-1211.
- [16] 李宝莉, 刘永仙, 袁秉祥. 超临界 CO₂ 萃取梔子油的工艺研究[J]. 医学理论与实践, 2008, 21(2): 113-114.
- [17] 张风波, 罗光明, 肖日传, 等. 响应面法优化梔子油提取工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 10-12.

(上接第 16 页)

- [3] 徐赢华, 王国敬, 李春. 酶法脱胶在植物油精炼中的应用进展[J]. 农业工程学报, 2015, 31(23): 269-276.
- [4] 韩惠芳, 崔英德, 蔡立彬. 油脂中胶质的去除[J]. 粮食加工与食品机械, 2003(4): 40-42.
- [5] 赵军. 脱胶效果对油脂精炼影响[J]. 粮食与油脂, 2002(6): 40-42.
- [6] 杨继国, 杨博, 林炜铁. 植物油物理精炼中的脱胶工艺[J]. 中国油脂, 2004, 29(2): 7-10.
- [7] 刘宝庆, 何锦林, 蒋家羚. 热法磷酸生产工艺与装备研究进展[J]. 无机盐工业, 2005(10): 4-6.
- [8] 刘一鸣, 李萍. 热法磷酸生产工艺改进[J]. 化学与生物工程, 2004(3): 50-51.
- [9] LEMBRIKOV V M, KONYAKHINA L V, VOLKOVA V V, et al. Interaction of tri-*n*-butyl phosphate, water, and phosphoric acid in purification of wet-process phos-

phoric acid[J]. Russ J Appl Chem, 2004, 77(10): 1606-1608.

- [10] 冯胜波, 李白玉, 何勇岗. 湿法磷酸净化的研究现状[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2012(2): 41-52.
- [11] 段利中, 黄国虎, 范宝安. 湿法磷酸精制技术的研究及其工业化进展[J]. 化工矿物与加工, 2013(5): 35-38.
- [12] 张团慧, 向鹏, 李国斌, 等. 湿法磷酸净化技术的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(8): 117-121.
- [13] 张雯雯, 明大增, 李志祥, 等. 湿法磷酸净化研究近况[J]. 化学工程师, 2013(12): 44-46.
- [14] 王娜, 庞世花, 孟昭颂, 等. 湿法磷酸净化技术[J]. 山东化工, 2016, 45(17): 60-62.
- [15] 李云雁, 胡传荣. 实验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 124-158.
- [16] 卢行芳, 卢荣. 天然磷脂产品的加工及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 24-25.