

异丙醇油脂浸出冷却分离工艺的研究与应用

刘文生¹, 徐子谦²

(1. 武汉工业学院, 湖北 武汉

430023 2. 中国农业机械化科学研究院, 北京

100083)

摘 要: 通过采用冷却分离的方法分离异丙醇浸出混合油及消耗的研究, 确定异丙醇及混合油浓度、温度对冷却分离上下相的影响, 探讨分离过程中上下相组分的变化及对磷脂, 游离脂肪酸的富集作用, 证明了异丙醇代替正己烷的可行性。

关键词: 异丙醇; 浸出; 冷却分离

Study on Soy Oil Chill-fractionated Extraction Technology with Isopropyl Alcohol

LIU Weng-sheng¹, XU Zi-qian²

(1. Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract The chill-fractionated extraction technology soy oil with isopropyl alcohol (IPA) was studied and the energy

收稿日期: 2006-03-31

基金项目: 国家“十五”科技攻关课题(2001BA501A27)

作者简介: 刘文生(1969-), 男, 讲师, 博士研究生, 研究方向为食品科学与工程。

品。本次实验是对酿造的新酒加以品评, 没有经过苹果酸-乳酸发酵, 经过苹果酸-乳酸发酵的红酒可能会在香气和口感上更为丰富^[14]。

3 结 论

经过冰冻浓缩的葡萄汁发酵成的葡萄酒, 与未经处理低糖葡萄汁发酵成的葡萄酒相比, 除可滴定酸含量偏高外, 其它理化指标都达到高品质葡萄酒的相关标准, 其感官品质特性也有很大的提高, 不仅在香气均衡上明显优于对照和添加蔗糖处理的成酒, 其酒体结构也明显改善。本实验结果证实了冰冻浓缩技术, 对提高特殊酿酒葡萄品种和特殊气候条件下的葡萄酒品质, 具有很好的效果, 具有在葡萄酒酿造工业上的应用前景。相信随着冰冻浓缩工业设备和工艺技术的不断研究和完善, 冰冻浓缩技术将会对葡萄酒行业的持续发展做出积极贡献。

参考文献:

- [1] DESHPANDE S S, CHERYAN M, SATHE S K, et al. Freeze concentration of fruit juices[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 1984, 20: 173-248.
- [2] WARCZOL J, FERRANDO M, LOPEZ F. Concentration of apple and pear juice by nanofiltration at low pressures[J]. Journal of Food Engineering,

2004, 63: 63-70.

- [3] 徐黎, 叶兴乾. 膜技术及其在水果加工中的应用[J]. 粮油加工与食品机械, 2004(2): 59-61.
- [4] KOBAYASHI A, SHIRAI Y. A method for making large agglomerated crystals for freeze concentration[J]. Journal of Food Engineering, 1996, 27: 1-15.
- [5] 张燮, 杨学强, 潘教麦. 间氯偶氮安替比林与钙显色反应的研究与应用[J]. 分析化学, 1988, 16(7): 619-621.
- [6] GOUW T H. Normal freezing progress in separation and application[J]. New York: John Wiley and Sons Inc, 1968: 57-64.
- [7] 高福成, 王海鸥. 现代食品工程高新技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1997: 477-4905.
- [8] 刘凌, 薛毅, 张瑾. 冷冻浓缩技术的应用与研究简介[J]. 化学工业与工程, 1999, 16(3): 151-156.
- [9] YAMAMOTO S A, HARRIS L J. The effects of freezing and thawing on the survival of *Escherichia coli* O157:H7 in apple juice[J]. Int J Food Microbiol, 2001, 67: 89-96.
- [10] 果蔬汁常压低温浓缩新技术——界面渐进冷冻浓缩[J]. 饮料工业, 2001, 4(6): 35-38.
- [11] LIU L, CUI M, XUE Y. Quantitative evaluation of the variation of aroma harmony in processed fruit and vegetable juices with gas chromatographic data[J]. China National Institute of Food and Fermentation Industries, 2005, 23: 426-430.
- [12] 马佩选. 葡萄酒质量与检验[M]. 北京: 中国计量出版社, 2002: 108-136.
- [13] 朱宝铺. 葡萄酒工业手册[M]. 北京: 北京轻工业出版社, 1995: 585-594.
- [14] 张春晖, 王华, 李华. 苹果酸-乳酸发酵对干红葡萄酒品质的影响[J]. 西北农业大学学报, 1999(6): 74-78.

consumptions were compared with the tradition methods so as to decide concentrations of isopropyl alcohol with miscellas and temperature effects on upper and lower phase. The changes of different oil contents and concentration effects of free fatty acid and phospholipid during the process were discussed. The study prove the feasibility of isopropyl alcohol to take the place of n-hexane.

Key words isopropyl alcohol; extraction; chill-fractionated

中图分类号: TQ64

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)05-0089-04

由于正己烷具有影响人体中枢神经系统及运动神经细胞的作用, 而正己烷泄漏又会造成环境污染, 故油脂浸出技术自从其诞生以来就受到人们的争议^[1]。随着美国及欧盟各国对食用油浸出溶剂有害气体排放标准的严格限制法案的实施, 以及油脂浸出新型溶剂新工艺的开发, 油脂浸出技术正处在一个新的重要的发展阶段^[2]。在我国, 随着食用油新的国家标准的实施, 要求对机榨油与浸出油做出明确的标示。开发新的油脂浸出溶剂, 是发展油脂浸出技术的关键措施, 由于异丙醇具有良好的可再生性, 可以直接从植物中制取。在醇类中, 以异丙醇的气化潜热最低且溶解度(对油脂而言)较高(表 1), 而且异丙醇对油脂的溶解度

随温度的变化而变化的幅度比乙醇大(图 1), 易于采用冷却分离的方法分离混合油和回收溶剂, 从而能耗较低^[3]。对磷脂、游离脂肪酸、色素、棉酚和黄曲霉的浸出能力较强, 同时在工艺过程中具有低能耗, 特别是能适应现有设备^[4]。因此, 我们最终决定选择异丙醇作为研究对象, 以替代正己烷作为油脂浸出溶剂。经过近几年的研究, 已取了一定的成果, 本文仅就应用异丙醇浸出大豆冷却分离工艺研究成果做一总结。

1 材料与方法

1.1 材料与溶剂

1.1.1 材料

大豆 黑龙江; IPA 吉林四平化工厂; 正己烷 辽宁锦州化工厂。

1.1.2 试剂

石油醚、氯仿、无水硫酸钠、硅胶 G、钨酸钠、硫酸锂、硫酸高铁铵、硫酸铜溶液、硫酸钾、4% 硼酸, 均为分析纯。

1.1.3 仪器

玻璃浸出器 自制 ZFQ 旋转薄膜蒸发器 天津玻璃仪器厂; TG328A 分析天平 上海天平仪器厂; 干燥器 德国 Krupp 公司; 蒸汽收集器 德国 Krupp 公司; 索氏脂肪抽提器 北京玻璃仪器厂; 凯氏定氮装置 北京玻璃仪器厂; 罗维朋色计 德国 Krupp 公司。

1.2 方法

浸出实验方法如下: (1) 大豆采用膨化预处理机进行膨化预处理, 不进行预榨出油; (2) 对比实验如下: 87.7%IPA 浸出的溶剂比是 1.5:1, 95%IPA 浸出的溶剂比是 1:1, 正己烷浸出的溶剂比是 1:1; (3) 浸出(循环)时间是 45min; (4) 浸出设备为自制玻璃浸出系统。

主要实验有: (1) IPA 浸出液的低温冷却分离处理; (2) 磷脂、游离脂肪酸的测定(GB/T5530—85 国家标准); (3) 低温冷却分离温度选择; (4) 不同工艺条件下能量需求对比。

2 结果与分析

2.1 IPA 浸出液的低温冷却分离处理

表 1 正己烷与异丙醇(IPA)性质的比较

Table 1 Characteristics comparison of hexane and isopropyl alcohol(IPA)

性质	溶剂种类	
	正己烷	异丙醇
密度(20℃)	0.6603	0.7863
闪火点(℃)	-22.8	11.7
自燃温度(℃)	225	456
油脂溶解度	完全溶解	在 50℃, 95% IPA 完全溶解
沸点(℃)	68.7	IPA _{WA} : 80.3 95% IPA(HCIPA): 81.5 100% IPA: 82.4
气化潜热(kCal/kg)	80	IPA _{WA} : 206 95% IPA(HCIPA): 179 100%IPA: 160
毒性LD ₅₀ (g/kg)	0.029	5.8
眼睛伤害量(×10 ⁻⁶)	5	20

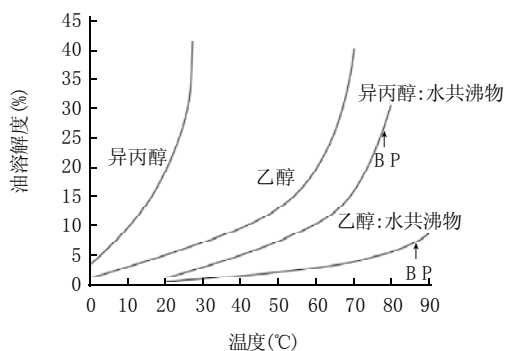


图 1 大豆油在乙醇和异丙醇(IPA)及其水共沸物(IPAWA)的溶解度

Fig.1 Solubilities of soybean oil in absolute ethanol and isopropanol and their azeotropes

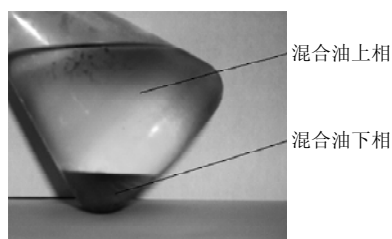


图2 混合油上下相分层图

Fig.2 Upper and lower phases of chill-separated miscella

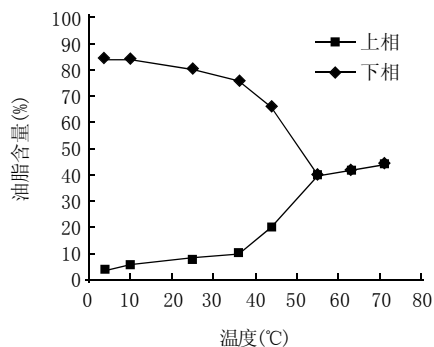


图3 大豆混合油冷却过程中上下相油脂浓度变化情况

Fig.3 Distribution of crude soybean oil in upper and lower phases with cooling

如图2、3所示,把混合油冷却到5℃并保持4h后混合油分层,其下层液的油脂浓度可达84%,而可大幅节省蒸发IPA回收能源成本。上层液的油脂浓度仅为3%~6%,可为循环浸出液之用,而予以逐步浓缩,经蒸馏回收IPAWA(isopropyl alcohol water azrotrope, 水分12.3%),再配合膜过滤方法予以提升到浓度95% IPA(即HCIPA),以供有效浸出油脂。

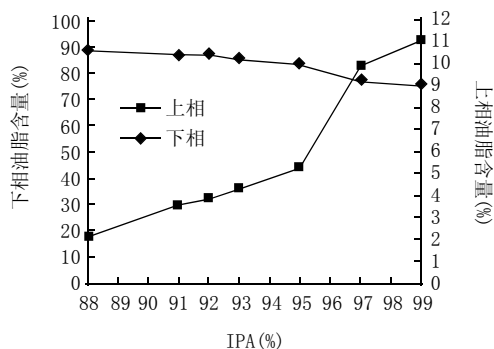


图4 预脱色大豆油与不同浓度IPA冷却到5℃时的分离情况

Fig.4 Partitioning of RBD soybean oil in IPAs of different concentrations with cooling at 5°C

图4所示为大豆油在5℃冷却分离后不同浓度IPA的可混合性,热油在浓度93%以上IPA可以完全溶解,冷却分离后,下相油脂浓度在93%IPA中可达84%,从在88% IPA中浓度为87%降到99%IPA中浓度为79%,上相油脂浓度(93% IPA中浓度为3.6%)从在88% IPA中浓度为1.2%升到99% IPA中浓度为9.8%。

冷却后下相中的油脂含量能够富集到82%~84%的浓度,并随IPA浓度的增加而轻微降低;上相轻液中的油脂含量随着IPA浓度的增加而增加,对混合油分离和IPA的回收有利,可以逆流循环上相液,以增加浸出率,提高溶剂利用率,减少溶剂回收百分比,减少能耗。使用HCIPA也能在冷却分离后IPA富集的上层液产生较高的油脂含量,油脂富集的下层液产生较高的IPA含量。需要较多的能耗来蒸脱溶剂,比较合适的IPA浓度为95%。

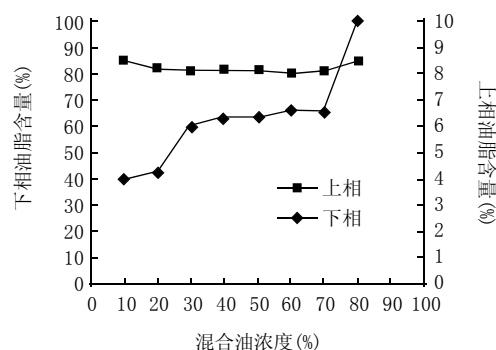


图5 不同混合油浓度在5℃冷却分离后上下相油脂含量

Fig.5 Oil contents in upper and lower miscella phases chill-separated at 5°C

如图5所示,下相液中的油脂含量在混合油中的油脂含量从较低的10%增长到90%的过程中略有上升,在混合油含量从20%到80%的这一段中,下相中的油脂含量保持在82.5%这一水平;上相中的油脂含量在混合油中油脂含量从10%升到70%的过程中,上升幅度不大,但在超过70%浓度以后到90%的过程中,则上相中的油脂含量急剧升高,对混合油分离不利。

2.2 低温冷却分离对磷脂、游离脂肪酸的富集作用

图6、7分别显示大豆混合油冷却分离后上相液和下相液的磷脂和游离脂肪酸变化情况。两者都显示,在冷却分离混合油过程中,上相液和下相液的游离脂肪酸,磷脂的含量发生变化,上相液中的游离脂肪酸能

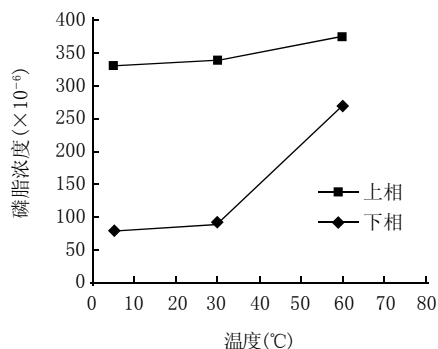


图6 大豆混合油冷却分离过程中上下相磷脂浓度的变化情况

Fig.6 Distribution of phosphorous in upper and lower miscella phases with cooling

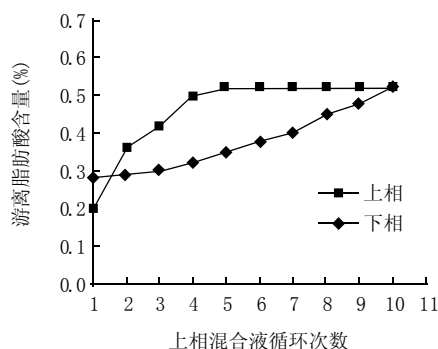


图7 大豆混合油冷却分离后上下相游离脂肪酸含量变化情况

Fig.7 Distribution of free fatty acid in upper and lower miscella phases with cooling

够富集到一个平衡浓度,大豆混合油上相液中的游离脂肪酸能够富集到0.5%,超过这个浓度后,下相中的游离脂肪酸开始增加。磷脂也出现同样的情况,大豆混合油上相液中的磷脂含量能够富集到 350×10^{-6} 。这说明冷却分离混合油后循环上相工艺能有效的把游离脂肪酸,磷脂富集到上相液中,从而减少下相液中毛油的游离脂肪酸,磷脂等物质的含量,在大幅度降低能耗的情况下提纯浸出的毛油。

2.3 冷却分离混合油后上下相组分特性

表2 95% IPA 在不同温度条件下浸出大豆油的数据

Table 2 Characteristics of 95% IPA-extraction soybean oil at different temperatures

项目	IPA/油相	55℃	70℃	78℃
油 (%)	IPA	6.300	5.100	3.300
	油相	58.200	65.300	87.100
挥发物 (%)	IPA	93.700	94.300	94.700
	油相	41.800	15.600	13.000
游离脂肪酸 (%)	IPA	2.300	5.500	6.000
	油相	0.400	0.100	0.090
中和油损失 (%)	IPA	2.800	65.790	82.800
	油相	6.000	5.930	5.800
丙酮不溶物 (%)	IPA	0.500	22.000	23.000
	油相	3.100	0.150	0.100

表2所示为95%IPA在溶剂比1:1,浸出时间45min的条件下,在不同温度条件下浸出大豆油的数据。95%IPA浸出随温度的升高油相中的油脂含量增加,溶剂残

留降低,游离脂肪酸含量、磷脂含量减少;IPA相中的油脂含量下降,IPA浓度增加,游离脂肪酸含量、磷脂含量增多。

2.4 能量需求对比

表3 不同工艺条件下处理混合油的能耗数据

Table 3 Theoretical energy requirements for miscella-separation

项目	传统方式	低温冷却	膜浓缩
IPAWA(混合油) (kJ/kg)	864.43	37.28	
水蒸发(kJ/kg)	699		46.7~69.9

如表3所示 蒸发回收1kg的IPAWA(即IPA共沸混合物)约需864.43kJ能源,然而若经上述低温冷却分离方式回收IPAWA,却仅需37.28kJ能源(约为蒸发方式的5%而已)。由此可知,该处理方法作为节省能源的一种方式而成为使用IPA做为替代溶剂的另一个可行性。

3 结 论

通过对用异丙醇浸出大豆冷却分离工艺及能量消耗的研究,证明了异丙醇代替正己烷的可行性,随温度的升高油相中的油脂含量增加,溶剂残留降低,游离脂肪酸含量、磷脂含量减少;IPA相中的油脂含量下降,IPA浓度增加,游离脂肪酸含量、磷脂含量增多。对游离脂肪酸含量、磷脂有一定富集作用。实验表明,异丙醇可由冷却混合油的方法进行部分分离。用冷却分离从混合油中回收溶剂可以大幅度节省能量。

异丙醇不易发生爆炸。异丙醇蒸汽的密度更小,蒸汽压低,比正己烷易燃性更低,因此,异丙醇在工艺过程上的操作安全性是可靠的。

参考文献:

- [1] SCHAUMBERG H H, SPENCER P S. Degeneration in central and peripheral nervous systems produced by pure N-hexane, an experimental study[J]. Brain, 1976, 99: 183-192.
- [2] WAKELYN P J. Overview of the clean air act of 1990, cottonseed oil mill [C]. Cotton Gin and Oil Mill Press, 1991, 92: 12-15.
- [3] ABRAHAM G, HRON JR R J, KOLTUN S P. Modeling the solvent extraction of oilseeds[J]. J Am Oil Chem Soc, 1988, 65: 129-135.
- [4] RICHARD D, WALTER E, PETER J. Introduction to fats and oils technology[M]. AOCS Press, Champaign Illinois, 2000: 236-247.