

# 米糠油脱胶和酸化凹凸棒土脱色工艺研究

陈雪芳<sup>1,2</sup>, 王 璨<sup>1,2</sup>, 张海荣<sup>1,2</sup>, 郭海军<sup>1,2</sup>, 陈新德<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院广州能源所盱眙凹凸棒土研发中心, 江苏 盱眙 211700)

**摘要:** 采用正交实验研究了米糠毛油脱胶工艺, 得到的酸法脱胶工艺最佳条件为磷酸添加量 0.3%、脱胶温度 70℃、加水量 3%、反应时间 40 min, 此时米糠油脱胶率为 87.7%。在此基础上, 采用单因素实验考察了酸化凹凸棒土添加量、脱色温度、脱色时间对脱色率的影响。结果表明: 在酸化凹凸棒土添加量 5%、脱色温度 110℃、脱色时间 30 min 条件下, 米糠油脱色率达到 96.6%。

**关键词:** 米糠油; 酸化凹凸棒土; 脱胶; 脱色

中图分类号: TS224.6; TQ644.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2017)02-0015-04

## Degumming and bleaching with acid - modified attapulgite of rice bran oil

CHEN Xuefang<sup>1,2</sup>, WANG Can<sup>1,2</sup>, ZHANG Hairong<sup>1,2</sup>,  
GUO Haijun<sup>1,2</sup>, CHEN Xinde<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Xuyi Center of Attapulgite Applied Technology Research Development & Industrialization, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, Jiangsu, China)

**Abstract:** The degumming process of crude rice bran oil was studied by orthogonal experiment. And the optimal acid degumming conditions were obtained as follows: dosage of phosphoric acid 0.3%, degumming temperature 70℃, dosage of water 3% and reaction time 40 min. Under these conditions, the degumming rate of rice bran oil was 87.7%. Then the effects of dosage of attapulgite, bleaching temperature and bleaching time on the bleaching rate of rice bran oil were studied by single factor experiment. The results showed that under the conditions of dosage of attapulgite 5%, bleaching temperature 110℃ and bleaching time 30 min, the bleaching rate of rice bran oil reached 96.6%.

**Key words:** rice bran oil; acid - modified attapulgite; degumming; bleaching

米糠是大米加工过程中的副产物, 占大米总质量 7% 左右。米糠含 20% 左右的油脂<sup>[1]</sup>。米糠油中富含维生素 E、谷维素、谷甾醇等, 具有很高的营养价值<sup>[2-3]</sup>。由于米糠中含有活性较高的解脂酶, 导致米糠容易发生酸败, 直接压榨得到的米糠毛油颜

色较深, 酸值较高, 杂质较多, 富含色素、胶质和多环芳烃等<sup>[4-5]</sup>, 因此米糠毛油必须经过过滤沉降、脱胶、脱色、脱蜡、脱酸、脱臭等一系列的精炼过程才能得到成品米糠油<sup>[6]</sup>。其中, 米糠毛油的脱胶和脱色处理是非常重要的两道工序。

脱胶主要是脱除米糠毛油中以磷脂为主的胶质物质, 降低脱色工序能耗, 提高脱色效果, 防止脱色后回色。目前, 应用最广泛的脱胶方法是酸法脱胶<sup>[7]</sup>和水化脱胶。近年来, 酶催化脱胶工艺由于能更好地降低油品色泽, 得到了研究者的关注<sup>[8]</sup>。但此类脱胶技术成本较高, 因此尚未得到普及。

米糠毛油颜色深, 色素含量高, 严重影响油品的的外观和性能, 因此常需要利用吸附剂去除油中的大量色素及部分残留胶质和其他杂质。新型脱色技术

收稿日期: 2016-05-11; 修回日期: 2016-10-10

基金项目: 淮安市科技创新平台与产学研载体建设计划 (HAP201418)

作者简介: 陈雪芳 (1988), 女, 助理研究员, 硕士, 主要从事非金属矿开发与综合利用、生物质资源的综合利用 (E-mail) chenxf@ms.giec.ac.cn。

通信作者: 陈新德, 教授级高级工程师 (E-mail) cxd\_cxd@hotmail.com。

硅胶脱色受到了关注<sup>[9]</sup>,但其缺点是脱色速率缓慢,耗时较长。传统的吸附剂为活性白土,屈岩峰等<sup>[10]</sup>利用活性白土对米糠脱胶油进行脱色,使米糠油色泽得到了较大的改善。

膨润土、凹凸棒土、海泡石、高岭土等均可作为制备活性白土的原料,但目前常用膨润土相对其他矿土而言,价格比较高。凹凸棒土是一种晶质含水富镁铝硅酸盐黏土矿物,具有较高的吸附脱色能力<sup>[11-12]</sup>。天然凹凸棒土原矿因含有大量杂质,严重影响其脱色、吸附等性能。通过酸活化改性能显著提高凹凸棒土的比表面积和吸附能力,增强其对油脂色素的吸附能力<sup>[13]</sup>。关于酸活化改性对凹凸棒土的孔道结构及吸附脱色性能的影响方面的研究已有很多,但酸活化改性凹凸棒土对米糠油脱色效果的研究还相对较少。因此,笔者通过对米糠毛油脱胶工艺及脱色工艺的优化,旨在为制备高品质的米糠油提供有益的参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

米糠毛油,由江西省合实实业有限责任公司提供;凹凸棒土,采自江苏盱眙猪咀山矿;酸化凹凸棒土,由中国科学院广州能源所盱眙凹土研发中心提供;85%磷酸;浓硫酸,工业级;柠檬酸,分析纯。

HH-2 数字恒温浴锅;JJ-1 精密增力电动搅拌器;LG10-2.4A 高速台式离心机;723 可见分光光度计。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 米糠油脱胶

水化脱胶:米糠毛油加热至 70℃,加入 3% 同温热水,搅拌 30 min,离心分离。

酸法脱胶:米糠毛油加热至 70℃,加入 0.2% 85% 磷酸,充分混合,反应 20 min 后,加入 3% 热水,搅拌 30 min,离心分离。

Unilever 脱胶<sup>[14]</sup>:70℃ 米糠毛油中,加入 0.2% 50% 柠檬酸,混合均匀后,加入 3% 同温水混合 20 min,再冷却到 25℃,保持 3 h 以上,待磷脂形成结晶,再将其加热至 60℃ 进行分离。

#### 1.2.2 酸化凹凸棒土对米糠油的脱色

准确称取一定量的酸化凹凸棒土于 100 mL 三口圆底烧瓶中,然后加入一定量的米糠脱胶油,置于油浴中加热,控制一定转速搅拌,反应结束后移出混合液体,离心,利用分光光度计测定液体吸光度。

#### 1.2.3 米糠油脱胶率及脱色率的测定

磷脂含量根据 GB/T 5537—1985 测定。

$$\text{脱胶率} = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100\%$$

式中: $P_0$ 、 $P_1$ 分别为米糠毛油脱胶前、后磷脂含量。

米糠油脱色率的测定<sup>[10]</sup>:采用可见分光光度计于 665 nm 波长处测定米糠油脱色前、后吸光度,脱色率计算公式如下:

$$\text{脱色率} = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \times 100\%$$

式中: $A_0$ 、 $A_1$ 分别为米糠油脱色前、后吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱胶工艺优化

#### 2.1.1 脱胶方法的确定

按照 1.2.1 采用 3 种脱胶方法对米糠毛油进行脱胶,然后在 100℃ 下利用酸化凹凸棒土对 3 种脱胶油脱色 2 h。3 种方法的脱胶率和脱色率见表 1。

表 1 3 种脱胶方法的脱胶率和脱色率比较 %

脱胶方法	脱胶率	脱色率
水化脱胶	48.9	32.0
酸法脱胶	83.5	89.1
Unilever 脱胶	72.5	66.9

从表 1 可以看出,相对于水化脱胶和 Unilever 脱胶,酸法脱胶对磷脂的脱除效果最好,Unilever 脱胶次之,水化脱胶效果最差。同时,通过后期的脱色实验结果比较可以发现,磷脂脱除越多,脱色效果越好,最好为酸法脱胶。因此,酸法脱胶比较适合本实验用米糠毛油。

#### 2.1.2 脱胶工艺的优化

参考文献报道和实践经验,以影响酸法脱胶效果的主要因素磷酸添加量(A)、脱胶温度(B)、加水量(C)及反应时间(D)为考察因素,脱胶率为考察指标,采用  $L_9(3^4)$  正交实验对脱胶工艺进行优化。正交实验因素水平见表 2,实验设计及结果见表 3。

表 2 正交实验因素水平

水平	磷酸添加量/%	脱胶温度/℃	加水量/%	反应时间/min
1	0.2	70	2	20
2	0.3	80	3	30
3	0.4	90	4	40

表 3 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	脱胶率/%
1	1	1	1	1	60.6
2	1	2	2	2	67.9
3	1	3	3	3	62.7
4	2	1	2	3	87.7
5	2	2	3	1	83.6
6	2	3	1	2	65.5
7	3	1	3	2	59.1

续表 3

实验号	A	B	C	D	脱胶率/%
8	3	2	1	3	45.0
9	3	3	2	1	45.4
$K_1$	191.2	207.4	171.1	189.6	
$K_2$	236.8	196.5	201.0	192.5	
$K_3$	149.5	173.6	205.4	195.4	
R	87.3	33.8	34.3	5.8	

从表 3 可以看出,最佳工艺条件为  $A_2B_1C_3D_3$ , 考虑到 C 因素的  $K_2$  与  $K_3$  相差不大,因此正交实验选择最优组合  $A_2B_1C_2D_3$ ,即磷酸添加量为 0.3%、脱胶温度为 70℃、加水量为 3%、反应时间为 40 min。在此条件下,脱胶率达 87.7%,经酸化凹凸棒土脱色后脱色率达到 93.4%。由表 3 还可以看出,磷酸添加量、加水量和脱胶温度对脱胶效果的影响远大于脱胶反应时间。这主要是因为磷酸可以把油脂中的非亲水性  $\beta$ -磷脂和磷脂金属复合物转变成可水化的磷脂,有效降低油脂中胶质和微量金属的含量,促使磷脂聚合沉降,达到与油分离目的<sup>[15]</sup>。另一方面,脱胶温度越高,脱胶效果越差。因此,应维持脱胶温度在 70~80℃。

## 2.2 脱色工艺优化

### 2.2.1 脱色时间对米糠油脱色效果的影响

在脱色温度 100℃、酸化凹凸棒土添加量 4% 的条件下,考察脱色时间对米糠油脱色效果的影响,结果见图 1。

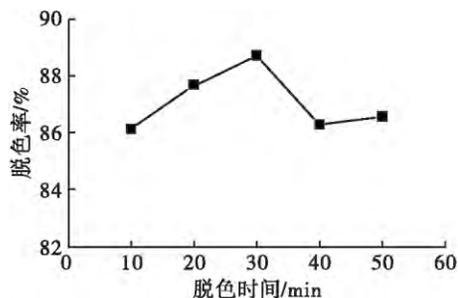


图 1 脱色时间对米糠油脱色效果的影响

由图 1 可以看出,随着脱色时间的延长,脱色率呈现先增加后降低的趋势。这是由于脱色前期,随着脱色时间的延长,脱色剂与米糠油不断接触,充分混合吸附,脱色率处于不断上升阶段;30 min 时米糠油的脱色效果最好,脱色率为 88.7%。之后脱色剂吸附容量达到饱和,继续延长脱色时间不能提高脱色效果,反而会因为脱色剂的存在导致米糠油的氧化作用增强,油色加重。因此,最佳脱色时间选择 30 min。

### 2.2.2 脱色温度对米糠油脱色效果的影响

在酸化凹凸棒土添加量 5%、脱色时间 30 min 的条件下,考察脱色温度对米糠油脱色效果的影响,结果见图 2。

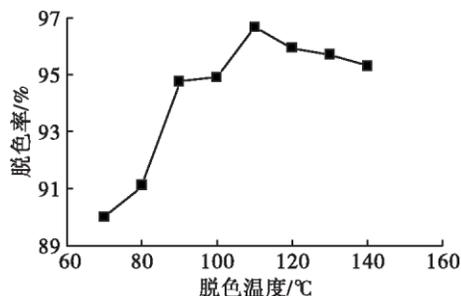


图 2 脱色温度对米糠油脱色效果的影响

由图 2 可以看出,随着脱色温度的升高,脱色率呈现先增加后降低的趋势,在 110℃ 时脱色率达最大值,为 96.6%。脱色温度继续升高时,会引起米糠油的氧化回色现象,导致脱色率出现下降。因此,最佳脱色温度选择 110℃。

### 2.2.3 酸化凹凸棒土添加量对米糠油脱色效果的影响

在脱色温度 110℃、脱色时间 30 min 的条件下,考察酸化凹凸棒土添加量对米糠油脱色效果的影响,结果见图 3。

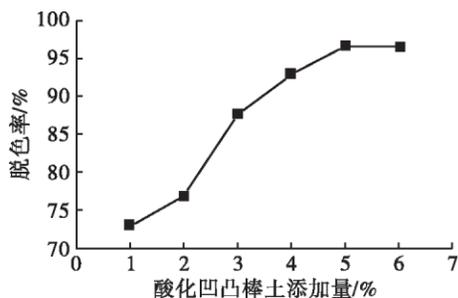


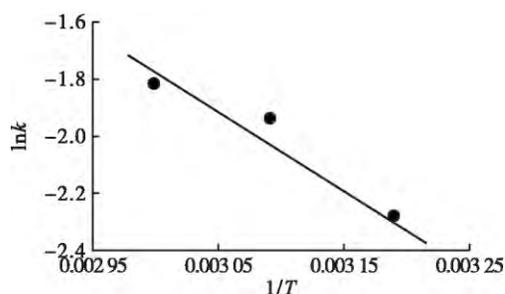
图 3 酸化凹凸棒土添加量对米糠油脱色效果的影响

由图 3 可以看出,随着酸化凹凸棒土添加量的增加,脱色率快速增加,当酸化凹凸棒土添加量达到 5% 时,脱色率达最大值,为 96.6%;继续增加酸化凹凸棒土添加量时,脱色率不再增加,且缓慢下降。原因在于脱色过程具有催化氧化作用,米糠油的氧化会导致成品油的回色。因此,最佳酸化凹凸棒土添加量选择 5%。

## 3 结论

米糠毛油酸法脱胶工艺优于水化脱胶和 Unilever 法脱胶工艺。酸法脱胶最佳工艺条件为磷酸添加量 0.3%、脱胶温度 70℃、加水 3%、反应时间 40 min。在此条件下,脱胶率达 87.7%。通过单因素实验确定的最佳脱色工艺条件为酸化凹凸棒土添加量 5%、脱色温度 110℃、脱色时间 30 min。在此条件下

(下转第 37 页)

图2  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

### 3 结论

对不同反应温度下 T1 脂肪酶催化油酸与甘油的酯化反应进行动力学研究,以油酸酯化率为指标进行反应过程分析,该反应速率方程为  $r_A = 252.674 \cdot 0 \cdot e^{-\frac{20.2729}{RT}} C_A^\alpha$ , 反应活化能为 20.2729 kJ/mol; 当反应温度从 40 °C 升高到 50.60 °C 时,该酯化反应从准一级反应变为准二级反应。

#### 参考文献:

- [1] LEOW T C, RAHMAN R N Z R A, BASRI M, et al. A thermoalkaliphilic lipase of *Geobacillus* sp. T1 [J]. *Extremophiles*, 2007, 11(3): 527-535.
- [2] LEOW T C, RAHMAN R N Z R A, BASRI M, et al. High level expression of thermostable lipase from *Geobacillus* sp. strain T1 [J]. *Biosci Biotechnol Biochem*, 2004, 68(1): 96-103.
- [3] RAHMAN R N Z R A, LEOW T C, BASRI M, et al. Se-

cretory expression of thermostable T1 lipase through bacteriocin release protein [J]. *Protein Expr Purif*, 2005, 40(2): 411-416.

- [4] WANG Y, WEI D Q, WANG J F. Molecular dynamics studies on T1 lipase: insight into a double-flap mechanism [J]. *J Chem Inf Model*, 2010, 50(5): 875-878.
- [5] HAGIWARA Y, MATSUMURA H, TATENO M. Functional roles of a structural element involving  $\text{Na}^+ - \pi$  interactions in the catalytic site of T1 lipase revealed by molecular dynamics simulations [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2009, 131(46): 16697-16705.
- [6] QIN X L, LAN D M, ZHONG J F, et al. Fatty acid specificity of T1 lipase and its potential in acylglycerol synthesis [J]. *J Sci Food Agric*, 2014, 94(8): 1614-1621.
- [7] QIN X L, HUANG H H, LAN D M, et al. Typoselectivity of crude *Geobacillus* sp. T1 lipase fused with a cellulose-binding domain and its use in the synthesis of structured lipids [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 91(1): 55-62.
- [8] XU Y, GUO S H, WANG W F, et al. Enzymatic hydrolysis of palm stearin to produce diacylglycerol with a highly thermostable lipase [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2013, 115(5): 564-570.
- [9] 钟金锋, 覃小丽, 王永华. T1 脂肪酶催化合成甘油酯过程酯化率变化规律研究 [J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(12): 60-64.

(上接第 17 页)

米糠油脱色率达到 96.6%。酸化凹凸棒土适用于米糠油脱色,能有效降低米糠油精炼成本。

#### 参考文献:

- [1] 周显青, 杨继红, 张玉荣. 国内外米糠资源利用现状与发展 [J]. *粮食加工*, 2014(5): 24-29.
- [2] 丁丽, 周维仁, 章世元, 等. 米糠油生理功能及制取工艺的研究 [J]. *粮食与食品工业*, 2009, 16(4): 9-11, 17.
- [3] 廖占权, 廖嫣然. 米糠油的物理精炼 [J]. *中国油脂*, 2012, 37(10): 25-27.
- [4] 刘玉兰. 高效保留米糠油营养成分的最佳吸附脱色条件研究 [J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(7): 37-41, 47.
- [5] 郑来宁, 刘玉兰, 王动民. 米糠储存条件对米糠毛油品质及脱色效果的影响 [J]. *中国油脂*, 2015, 40(4): 42-46.
- [6] 闫子鹏, 薛锦峰, 程凤彬. 米糠油制取工艺关键技术研究进展 [J]. *粮食与食品工业*, 2014(1): 4-6.
- [7] 罗晓岚, 朱文鑫. 米糠油草酸脱胶工艺介绍 [J]. *中国油脂*, 2009, 34(10): 16-17.

- [8] 李星, 徐远明. 脱胶和脱色工序对米糠油精炼的影响 [J]. *中国粮油学报*, 2007, 22(1): 79-82.
- [9] KRISHNA A G G. A method for bleaching rice bran oil with silica-gel [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1992, 69(12): 1257-1259.
- [10] 屈岩峰, 钱镭, 王鑫, 等. 米糠油脱色工艺的优化 [J]. *石河子大学学报(自然科学版)*, 2012, 30(1): 74-77.
- [11] 马玉恒, 方卫民, 马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展 [J]. *材料导报*, 2006(9): 43-46.
- [12] 胡涛, 钱运华, 金叶玲, 等. 凹凸棒土的应用研究 [J]. *中国矿业*, 2005, 14(10): 73-76.
- [13] 高华, 方兴. 凹凸棒土改性方法研究进展 [J]. *资源开发与市场*, 2008(12): 1090-1093.
- [14] 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.
- [15] 徐华雄. 浅析对菜油磷酸脱胶效果的影响因素 [J]. *粮食与油脂*, 1989(3): 48.