第6卷 第2期 无锡轻工业学院学报 JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY Vol. 6 1987 No. 2

加晶种的油脂干法分提

华聘聘

（粮油系）

一、前　言

油脂是多种甘油三酯组成的。利用各类甘油三酯的物理化学性质的差异，将油脂中各类甘油三酯组分分离的加工技术，通称为“分提”。

分提的方法大致分为结晶分离、液—液萃取、蒸馏分离，除此还有特殊的化学或物理方法。

结晶分提是根据各类甘油三酯的熔点不同而进行分提的方法。工业上，无论那一种结晶分提的方法，基本上都可以分为冷却结晶，晶液分离二大过程。

1. 结晶分提方法

1）干法分提(Dry Fractionation)

2）界面活性剂分提(Lipofrac Process 或 Lanza Fractionation)

3）溶剂分提(Wet Fractionation)

以棕榈油分提为例，上述三种分提方法的比较见表 1、2。

表 1　工艺条件和产品质量

分提方法		工厂名	处理(T)	冷却温度(℃)	冷却时间(hrs)	得率(%)	M.P(℃)
干法		Uniata 炼油厂	160	20	24	液态油 60～70 固脂 30～40	20 48～50
界面活性剂法		南顺炼油厂	200	18	8	液态油 70～80 固脂 20～30	18～20 50～52
溶剂法	丙酮	Felda 炼油厂	120	16～18	4	液态油 80～85 固脂 15～20	18～20 50
	己烷	Eop 炼油厂	100	第一次 10 第二次 5	4 4	液态油 70～75 固脂(一)35～20 固脂(二) 10	18 50 25～40

表 2 工艺设备费用对比

工艺复杂程度	丙酮法＞己烷法＞界面活性剂法＞干法
设备投资	界面活性剂法＞丙酮法＞己烷法＞干法
生产费用	丙酮法＞己烷法＞界面活性剂法＞干法

本文 1986 年 10 月 29 日收到。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

显然，干法分提具有设备费用少，操作简易的优点。众所周知的油脂“冬化”技术，从牛脂中制取人造奶油软脂部分，用棉籽油制作色拉油等，均可采用干法分提的方法。

2．干法分提

干法分提主要由三个工序组成。

1）将油脂加热熔化为均一相液体。

2）将油脂熔体逐渐冷却，使油脂中高熔点组分结晶析出。

3）结晶固脂与液态油的分离。这种干法分提具有本质上的弊病。当油脂冷却时，由于粘度的增加，低熔点的液态油会附着在高熔点组分的晶体上从而影响了所需组分的质量和得率；并且干法分提所得到的晶体颗粒大小不规则，即使采用十分缓慢的冷却速度，也不能根本解决细小晶粒的问题，因此干法分提的晶液分离十分困难。为了去除或减少干法分提所得到的晶体形成物上所附着的油，可采用十二烷基磺酸钠等洗净剂，来洗涤晶体。但是这种洗净剂往往会污染分提所得的高熔点组分。

采用有机溶剂分提的方法可以避免这些缺点。由于溶剂对油脂的高熔点组分不能有选择的完全溶解，高熔点组分在溶剂中的浓度相当低，所以必须将油脂溶剂混合液冷却到相当低的温度，才能使其高熔点组分结晶析出。再则，溶剂分提必需有一个溶剂回收的过程，因此其所需的设备也较为复杂，生产成本也较高。

综上所述，油脂的结晶分提可以控制油脂冷却结晶过程晶体形状及其粒度，使继后的晶液过滤分离较为容易及有效，并具有结晶冷却速度较快，结晶所需时间较短的优点。采用加晶种的干法分提，可以达到上述要求。

3．加晶种以分离油脂中高熔点组分的干法分提

我们对加晶种的油脂干法分提进行了初步探讨。并在用乌桕皮油制取类可可脂的分提方面作了些尝试。研究了干法分提所添晶种的形状结构及数量，以及干法分提的工艺条件；以结晶动力学理论对这一工艺作出了解释。

乌桕皮油干法分提以分离其高熔点组分的方法包括以下步骤：

1）将被分提皮油重量的3～5%的皮油加热至70℃，使其完全熔化为均一相。然后迅速冷却至50℃，再以3～8℃/h的冷却速度将该油样冷至熔点附近，（熔点±1℃）保温10～20 min后，将此皮油以同样的冷却速度冷却到32℃。这时该皮油成晶浆状。

2）取100份同样的皮油，先加热到70℃，待其完全熔化为均一相后，迅速冷却到50℃再以3～8℃/h的冷却速度，将它冷却到该油样熔点下1～2℃，保温0.5h。皮油冷却后用30r/min的搅拌速度进行搅拌。

3）将晶浆物缓慢加入制得皮油中，以30r/min的速度搅拌，保持油样在其熔点下1～2℃，20～30min。

4）将3)的皮油以3～7℃/h的冷却速度冷却到33.5℃，保持此温度20～30min。

5）上述结晶物用真空吸滤的方法，分离出皮油的高熔点组分的晶体。

乌桕皮油用上述加晶种干法分提方法，与不加晶种干法进行分提的情况见表3。

由此可见，在分离高熔点组分的油脂干法分提过程中，添加晶种，无论在产品质量及得率上，还是在结晶所需时间等方面，均要优越得多。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　加晶种与不加晶种分提情况比较

		皮油加晶种干法分提			皮油不加晶种干法分提		
加晶浆液量(占油重量%)		3	5	5	—	—	—
晶种形式		β′	β′	β′	—	—	—
冷却速率(℃/h)		4	7	7	4	7	7
分提结晶温度(℃)		33.5	34.5	33.5	33.5	34.5	33.5
液态油得率(%)		72	80.9	61.5	56.5		
固脂	M.P (℃)	53.1	52.0	52.3	53.2		
	IV	22.76	25.12	22.2	25.62		
液油	M.P (℃)	34.3	36.0	32.9	32.3		
	IV	31.80	30.25	33.7	32.08		
分离所得晶体类型		β	β	β	β+β′	不规则	不规则
真空吸滤所需时间(min)		12	5	18	30	无法过滤	无法过滤

过滤有效面积为 1.04cm²

二、方法及讨论

1. 晶种的添加数量

本方法所采用的晶种数量取决于被分提油脂所含的高熔点组分的量，以及取决于所期望得到的晶体粒度。对于不同的油样，所加晶种的量应通过初步试验来决定。一般晶种的量为油重的 1% 以下。我们在皮油分提中所加的晶种量约为油重的 1%。晶种的量并不是指加入的晶浆量，而是指晶浆中晶体的重量。皮油分提试验中，我们加入的晶浆液所含的晶体约为 15～20%。

如果加入的晶种过多，那么，晶粒不能长成大的晶粒簇[5][8]。并且由于晶浆液温度较低，加入后会使被分提油脂在其熔点下 1～2℃，保温 20～30min，从而造成局部过冷，晶粒过细，过滤困难。

如果加入的晶种过少，那末干法分提中，油脂趋于过度冷却[1],[5]晶析出的晶粒大小不规则，同样造成晶液分离困难。

2. 晶种的结构形式

为了使结晶而得的高熔点晶体易于过滤，使晶体在液相油中残留微少，所溶加的晶种结构形式是尤为重要的。皮油干法分提所加晶种以β辐射晶体(radial β crystals)或β′辐射型晶体(Large radial β′ Crystals)为宜。前者形如栗子刺果，后者形同茸毛球。见图 1、2。β与β′的定义是参考 JAOCS 27, 276(1950), JAOCS 37, 539(1960)中规定。在皮油分提试验中，我们认为添加β′辐射型晶体为好。添加的晶种形状见图 3。

干法分提结晶过程所添加的晶种不一定是被结晶物质本身的细小晶粒。同晶型的物质，有机化合物的同系物，衍生物和异构体的结晶体都可以用来作为晶种[1][3]。

在油脂干法分提中，我们选用被分提油脂所固有的高熔点组分作为干法分提所用的晶种并且不是采用已分离得到的高熔点组分的晶体，而是把一少部分要分提的油脂在控制冷却下

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

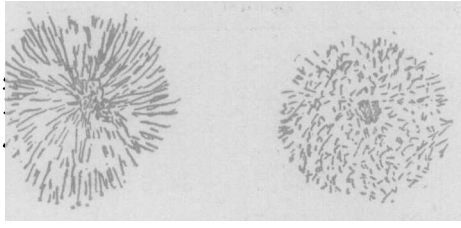


图1 β辐射型晶体（形如栗子刺果）

图2 β′辐射型晶体（形如茸毛球）

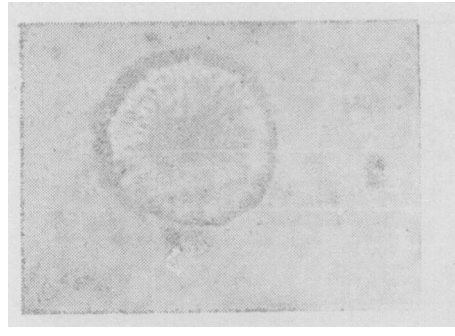


图3 乌桕皮干法分提所添加的β′型晶体（显微镜照片放大40倍）

所得到的晶浆物，作为干法分提所添加的晶种。这样处理，既可避免采用其他物系作晶种所带来的“污染”，换句话讲，即可减少分提产品后处理的过程；又可使加入的晶种粒度均匀，大小适宜，进入分提物系后，能悬浮在油中。这个效果是添加高熔点组分的固态晶粒所无法达到的。

D.Chapman报道：对甘油三酯进行x射线衍射的结果，确证了具有不同长，短间隔的各种晶型体的存在。

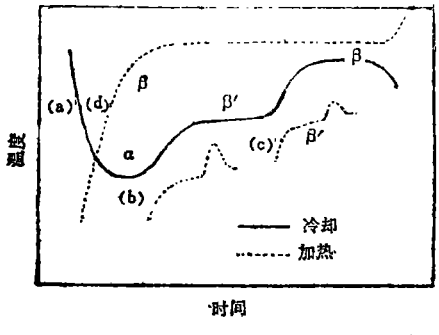


图4 硬脂酸精的热量曲线示意图

C. W. Horrr, Armonr等指出：一元酸的甘油三酯被急剧冷却，它将以最低熔点的α型凝固，将α型晶体缓缓加热，并使温度正好稍高于α型晶体的熔点，就可以得到β′型。如法泡之，可以从β′型得到最终稳定的β型晶体[8]。见图4。

S. S. Davis曾研究过甘油三酯晶体结构与其流变特性的关系。他指出甘油三酯的晶体是针状物，这些晶体易以肩并肩的形式聚集，而不是以端连端进行聚合。晶体的聚集以致长成球型，束形晶簇[11]。

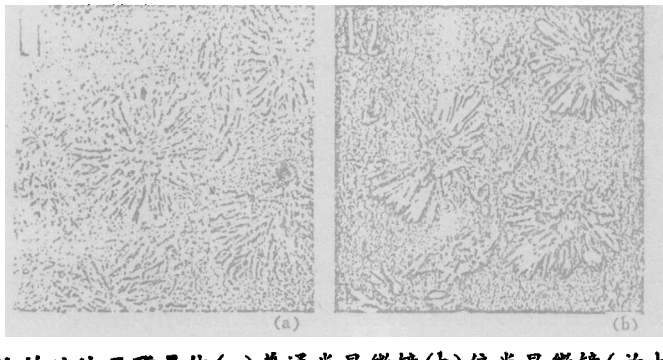


图5 猪油的甘油三酯晶体(a)普通光显微镜(b)偏光显微镜(放大600倍)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

根据上述研究，我们用显微镜观察了油脂冷却晶析的全过程。当作为晶种的油样冷却时首先产生α型针状晶体，由于晶体析出适量，以致释放出的结晶热使结晶母液温度回升0.4～0.5℃。

这时析出的晶体聚集为茸毛球，即β′型晶体。这时整个油液温度保持不变，油液里的晶析物全部为β′辐射型晶体。见图6。对于皮油所含有的高熔点组分GP_3来讲，β型最为稳定。GP_3的β型晶体熔点为66.0～66.4℃[10]。从β′型转变为β型需要将结晶液从34.7℃上升到38℃左右，或需要进行长时间搅拌才行。(约12h)。

在皮油干法分提中，基于缩短结晶分提所需的总时间，我们采用β′型晶体作为皮油干法分提所用的晶种。这样便大大缩短了制备晶种所需的时间，简化了晶种制备时需致冷剂的控制。当β′型晶种加入到38℃左右的被分提的皮油中，从显微镜观察到，晶体立即转变为β型晶体。见图7。皮油采用本方法干法分提所分离到的固体，从显微镜中观察到为均匀的β型晶体的聚合物，见图8。所以晶液分离较为容易。



图6　皮油的β′晶型的晶种
(显微镜照片，放大40倍)

3．晶种的大小

关于所添加的晶种大小，取决于被分提油脂的特性，如粘度；所含高熔点组分的多少，以及干法结晶过程所采用的冷却速度，搅拌速度等条件。

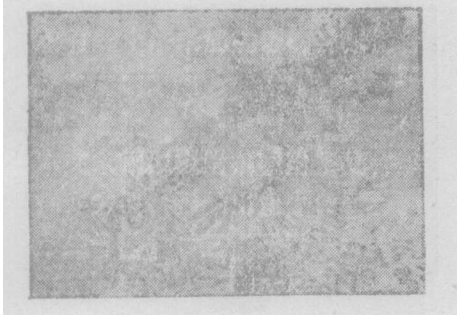


图7　皮油的β型晶体(显微镜照片放大40倍)



图8　皮油晶液真空吸滤后所得到的高熔点晶体(显微镜照片放大40倍)

本方法中，基于被分提皮油所含的高熔点组分约为10%，在结晶过程中，我们采用3～8℃/h冷却速度，30r/min的搅拌速度，所添加的晶种尺寸在ϕ0.015～0.035mm范围内。

4．添加晶种时油样的温度

添加晶种时，油脂的温度应在其熔点下1～2℃为宜。皮油中主要的高熔点组分为GP_3型。(P—棕榈酸基)其α型晶体M.P为45℃，β′型M.P为56℃，β型M.P为66.0～66.4℃。皮油冷却析出GP_3型酯，其过冷温度可达25℃左右。为了控制晶体生长，获得粒度均匀的晶体产品，必须尽一切可能防止意外的晶核生成。加入晶种前，必须小心将油脂的过饱和度控制

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在解稳区中，以避免发生初级成核现象。当在被分提的油脂中加入适当数量及适宜粒度的晶种后，应让被结晶的溶质只在晶体表面生长。如晶种加入时，被分提的油脂温度过高，加入的晶种会发生熔融现象，导致晶种数量过少。晶体表面积过小，晶体生长受阻，也就是油趋于过度冷却，以造成细小晶粒。如晶种加入时，被分提油脂温度过低，这时油脂中已发生初级成核，加入晶种后，总晶粒数目过多，晶体无法长成大晶粒，并且晶粒大小不规则，晶液分离困难。

5．被分提结晶的油样必须在其熔点附近温度下，保温一定时间

无论是制备晶种，还是在油脂结晶分提的冷却过程中，都应尽量延长油脂在解稳区所停留的时间，即要在油脂熔点 ±½℃下停留适当长的时间。

制备晶种时，要使油在其熔点±1℃保温 10～20min，这是为了提高晶核的半径。根据结晶动力学理论：[6][1][2]新相的晶核是一种能够继续生长的最细小的粒子，并且晶核是与过饱和浓度的溶液处于平衡的粒子。新相的粒子都是通过核前缔合物的合并逐渐生长的。缔合物是离子或分子的生成物，由数量不同的最简单的粒子组成。在溶液从稳定态转为不稳定态的过程中，这些缔合物逐渐长大，最后形成新相的粒子。

晶核出现之前，缔合物的粒度分布取决于溶液处于过饱和状态下的时间，见图9。当系统中相变的稳定条件尚未确立之前，接近 r 轴的一段分布曲线逐渐向较大粒子的方向移动。

由此可见，制备晶种时，使油样在其熔点 ±1℃停留一定时间，对提高晶种的粒度是十分必要的。

致于被分提油样也必须在熔点下 1～2℃保温适当时间，主要是保证晶种是在被分提油脂处于解稳状态时加入，以免发生初级成核，影响晶体粒度范围，导致晶液分离困难。

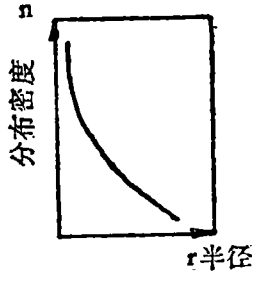


图9 核前缔合物的粒度分布

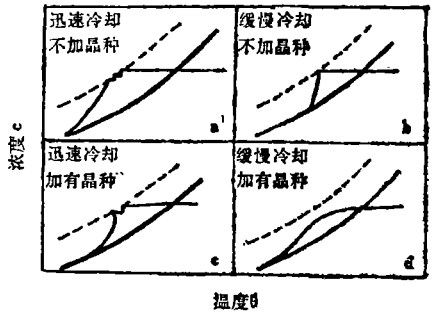


图10 冷却速度及加晶种对结晶操作的影响

6．加晶种的与不加晶种的结晶情况比较

加晶种的和不加晶种的油脂冷却结晶情况可用溶解度——超溶解度曲线图来说明。

图10(a)表示不加晶种而迅速冷却的情况。这时溶液的状态很快穿过解稳区而达到超溶解曲线上的某一点。出现初级成核的现象，溶液中有大量微小晶核骤然产生出来，属于无控制结晶。(b)表示不加晶种而缓慢冷却的情况。此时溶液的状态也会穿过解稳区到达超溶解度曲线，产生较多的晶核，过饱和度因成核而有所消耗后，溶液的状态当即离开超溶解度曲线，不再有晶核生成。由于晶体生长，过饱和度迅速降低。此法对结晶过程的控制作用有限。初级成核速率随过饱和度加大而增长非常迅猛，其晶核的生长量永远在过度亏损与严重过量之间动荡不已，故所得到的晶体粒度分布范围往往很宽。(c)表示加有晶种而迅速冷却的情况。溶液的状态一旦越过溶解度曲线，晶种便开始长大，由于溶质结晶出来，在解稳区中溶

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

液的浓度有所降低，但由于冷却迅速，溶液仍可很快到达不稳区，因而不可避免地会有细小的晶体产生。(d)表示加有晶种而缓慢冷却的情况。由于溶液中有晶种存在，且降温速度得到控制，在操作过程中，溶液始终保持在解稳状态，而且晶体生长速度完全由冷却速率加以控制。因为溶液不致进入不稳区，所以不会发生初级成核现象，以致能够产生粒度均匀的晶体。

图10中实线为溶解度曲线，虚线为溶液过饱和而能自发地产生晶核的浓度曲线。(即超溶解度曲线)实线以下为稳定区，在此区中溶液尚未达到饱和，因此没有结晶可能。实线与虚线间为解稳区。在这个区域中不会自发地产生晶核，但如果溶液中加入了晶种，这些晶种就会长大。虚线以上为不稳区，在此区域中，溶液能自发产生晶核。

在皮油干法分提以分离高熔点组分的过程中，当冷却速度为7℃/h时，不加晶种的皮油呈粘糊状，晶液不分层。见图11。用真空吸滤的办法，根本无法达到晶液有效分离。

三、应用范围

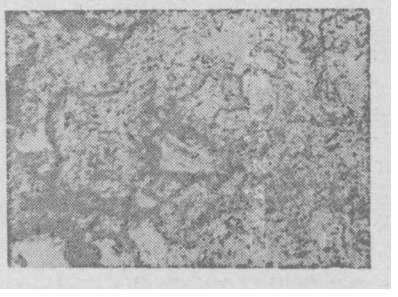


图11　不加晶种的皮油干法分提过程中晶液的情况，(显微镜片放大40倍)

无论从实验结果，还是从结晶理论上，都不难看出采用本方法的加晶种的油脂干法分提较不加晶种的油脂干法分提优越得多。

采用本方法，就可能抑制较难过滤的晶体形成，或是较难过滤的晶体形成量极少；在结晶过程中，冷却速率不需要十分缓慢；油脂分提去除高熔点组分的结晶过程只需3～5h就可完成；(一般油脂干法分提需24h)采用本方法，液态油得率大大高于不加晶种的油脂干法分提的得率，这说明液态油附着在高熔点组分晶粒上的现象大大减少。实验结果，可以看出，皮油采用本方法得到的液态油的碘价，熔点均符合类可可脂的有关质量指标。

本方法不需要特殊设备，分提所需操作费用也较低。虽然我们尚未在植物油的冬化、氢化油、交酯油的分提方面做些探索，但可以设想，本方法也是适用及有效的。

参　考　文　献

[1] E.B.哈姆斯基，《化学工业中的结晶》，方涛等译，化学工业出版社，1984

[2] 丁绪淮、谈道，《工业结晶》，北京化学工业出版社，1985

[3] 肖序刚，《晶体结构几何理论》，人民教育出版社，1960

[4] 闵乃本，《晶体生长的物理基础》，上海科学技术出版社，1982

[5] R.C.埃文思《结晶化学导论》，胡毛才译，上海科学技术出版社，1981

[6] 丰仑贤，ケミカルユソニジねソグ(化学工程)，1966No.4—8

[7] B.R潘普林，《晶体生长》，刘如水译，北京中国建筑工业出版社，1981

[8] JAOCS, 27, 276, 1950, E.S.Lutton

[9] JAOCS 37, 539, 1960, C.W.Hoerr

[10] JAOCS 12, 1672, 1985, J.M.Deman

[11] S.S.Davis "Rheological, Properties of Semi—Solid Foodstuffs." Journal of Texture Studies 4(1973)15～40

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

87010

加晶种的油脂干法分提《无锡轻工业学院学报》1987年，第6卷，第2期

主题词 晶种；油脂；干法

摘 要 本文对加晶种的油脂干法分提方法进行了初步研究、提出了分离高熔点组分的油脂分提过程中，添加一部分被分提油脂晶浆液的方法。叙述了该方法的工艺要点，讨论了所用晶种的形状结构和数量，指出该方法在油脂冬化、氢化油或交脂油分提方面应用的可能性。并试以结晶动力学理论对加晶种的油脂干法分提的原理作一解释。

作者：华骋骋

87011

忍冬叶中黄酮化合物分析《无锡轻工业学院学报》1987年，第6卷，第2期

主题词 忍冬；黄酮化合物；分析/忍冬黄素；木犀草素

摘 要 从忍冬叶(山东临沂地区)中分离得忍冬黄素，忍冬黄素—6—鼠李葡萄糖甙、木犀草素、木犀草素—3—半乳糖甙和木犀草素—7—新橙皮糖甙五种黄酮化合物，它们都经红外、紫外、核磁共振、质谱并结合薄层层析和纸层析等分析手段确定结构。其中忍冬黄素—6—鼠李葡萄糖甙首次从植物中分离得到。用分光光度法分析比较了花蕾和叶中总黄酮的含量，叶中含总黄酮1.66%。

作者：王建新 徐文俊

87012

DML.**67×106立式花铁筛打麦机的研制**《无锡轻工业学院学报》1987年，第6卷，第2期

主题词 打麦机；灰分；研究/清理效能；碎麦率

摘 要 研制的打麦机，采用无级变速传动、环形中心进料、打板加筋等新结构和筛筒用低碳马氏体热处理新工艺，从而使该机灰分降高，碎麦低，使用寿命长。

作者：梁心声 李 真

87013

蚕蛹异味的分离和鉴定《无锡轻工业学院学报》1987年，第6卷，第2期

主题词 蚕蛹；分离；气味；鉴定

摘 要 以Porapak Q作吸附剂，吸附蛹油的顶空气体，捕集蚕蛹异味。用特殊设计的电加热解析器进行解吸，液氮作致冷剂，分离蚕蛹异味。采用色—质联用仪分析，经图谱解析，标准质谱图鉴定，得烃、醇、醛、酮、酸、胺及其他共十九个化合物。其中胺类化合物可能为蚕蛹异味的关键化合物。

作者：沈若荃、汤 坚、张 昕

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

87012

THE DEVELOPMENT of DML 67×105 VERTICAL CYLINDRICAL SEIVE SCOURER《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》 Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS wheat scourers; ash constituent; researching/cleaning efficiency; broken wheat increase percentage

ABSTRACT This paper introduces the development of scourer dealing with the use of the new structures such as infinitely variable speed transmission, center annular feeder, beating plate with rib, and special heat treatment on cylindrical seive made of low carbon martensite. With higher ash reducing percentage and lower broken wheat increase percentage, the machine proves durable as well.

Author: Liang Xinsheng Li Zhen

87010

DRY FRACTIONATION of FATOROIL with the ADDITION of SEED CRYSTALS《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS inoculating crystal; oil; dry method

ABSTRACT Presented in this paper are the research results on dry Factionation of fat or oil with the addition of seed crystals. To fractionate fat or oil to remove the fractions with high melting points, this paper describes a method, in which, a portion of the crystal slurry of the fat or oil to be fractionated is added during the fractionating process. Also discussed in this paper are the important processing aspects of the method, the shape, structure and amount of the seed crystal used, and the possible application of the method in the winterization of oil and in the fractionation of hydrogenated or interesterificated fat or oil. The principles of the dry fractionation are explained in this paper according to the theory of crystallizational dynamics.

Author: Huia Pinpin

87013

ISOLATION and IDENTIFICATION of the SILK WORM CHRYSALID of FLAVOUR《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS silkworm pupa; isolation; smell certification

ABSTRACT Headspace vapours above the silk worm chrysalid oil were collected, using porapak-Q as absorbents to trap the off flavour. Desorption was carried out in an specially designed electrical heating apparatus. Liquid nitrogen was used as freezing agent. Off flavour compounds isolated from chrysalid oil were subjected to GC-MS fractionation. Nineteen compounds including hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, acids, amines and others were identified. Among them, amine compounds were considered to be one group of the key compounds responsible for the silk worm chrysalid off flavour.

Author: Shen Ruoquan Tang Jian Chang Xiang

87011

AN ANALYSIS of FLAVONOIDS in LEAVES of LONICERA JAPONICA THUNB《Journal of the Wuxi Institute of Light Industry》Vol.6, No.2, 1987

SUBJECTWORDS lonicera japonica; flavonoid; analysis/loniceraflavone; luteolin

ABSTRACT Five flavonoids were isolated from the dried leaves of lonicera japonica thunb in Ling-Yi Shang-Tong province. They were loniceraflavone, lonceraflavone-6-rhamnoglucoside, luteolin, lonicerin (luteolin-7-rhamnoglucoside), and luteolin-3′-galactoside. Their structures were identified by IR, UV, H-NMR, MS, paper and thin layer chromatography. Loniceraflavone -6-rhamnoglucoside was a new compound first obtained from plant. By spectrophotometry, the total flavonoids content of the leaves was 1.66%.

Author: Wang Jianxin Xu Wenjun