

# 高酸值米糠油的活性白土与硅胶联合脱色工艺研究

孟 思,肇立春,武家琪,胡盛安,容 磊,王文静,魏雨峰

(沈阳师范大学 粮食学院,沈阳 110034)

**摘要:**对高酸值米糠油的活性白土与硅胶联合脱色工艺进行研究。对酸值(KOH)为 27 mg/g 的米糠油进行先活性白土后硅胶脱色,以脱色率、谷维素含量和精炼率为考察指标,在单因素试验的基础上采用响应面试验优化活性白土与硅胶联合脱色条件。结果表明:活性白土脱色最优工艺条件为活性白土添加量 2.5%、脱色时间 30 min、脱色温度 90℃;硅胶脱色最优工艺条件为硅胶添加量 2.0%、脱色时间 30 min、脱色温度 82℃。在最优工艺条件下,活性白土脱色后,米糠油脱色率为 79.15%,谷维素含量为 2.14%,精炼率为 90.05%;再经硅胶脱色后,米糠油脱色率为 47%,谷维素含量为 2.10%,精炼率为 88.36%。经过活性白土与硅胶联合脱色后米糠油的色泽明显改善,色泽(25.4 mm 罗维朋比色槽)由原油的 Y35、R15 降至 Y5、R0.3。

**关键词:**高酸值米糠油;活性白土脱色;硅胶脱色;联合脱色

中图分类号:TS225.1;TQ644.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)01-0017-05

## Bleaching of high acid value rice bran oil through activated clay combined with silica gel

MENG Si, ZHAO Lichun, WU Jiaqi, HU Sheng'an, RONG Lei, WANG Wenjing, WEI Yufeng

(College of Grain Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

**Abstract:** The bleaching of high acid value rice bran oil through activated clay combined with silica gel was studied. The rice bran oil with acid value 27mgKOH/g was firstly bleached by activated clay then by silica gel. With the bleaching rate, oryzanol content and refining rate as indexes, response surface methodology was used to optimize the combined bleaching conditions based on single factor experiment. The results showed that the optimal bleaching conditions for activated clay were obtained as follows: activated clay dosage 2.5%, bleaching time 30 min and bleaching temperature 90℃. The optimal bleaching conditions for silica gel were obtained as follows: silica gel dosage 2.0%, bleaching time 30 min and bleaching temperature 82℃. Under the optimal conditions, the bleaching rate of rice bran oil was 79.15%, the content of oryzanol was 2.14%, and the refining rate was 90.05% after bleaching by activated clay, and the bleaching rate of rice bran oil was 47%, the content of oryzanol was 2.10%, and the refining rate was 88.36% after bleaching by silica gel. After combined bleaching of activated clay and silica gel, the color of the rice bran oil improved significantly from Y35, R15 of crude oil to Y5, R0.3 (25.4 mm Rovipon colourimetric bath).

**Key words:** high acid value rice bran oil; activated clay bleaching; silica gel bleaching; combined bleaching

收稿日期:2021-01-15;修回日期:2021-10-06

基金项目:辽宁省教育厅服务地方科研项目(LFW201905)

作者简介:孟 思(1995),女,硕士研究生,研究方向为植物油脂的深加工(E-mail)1948438383@qq.com。

通信作者:肇立春,教授(E-mail)Zhao-lichun@163.com。

米糠油含有 80% 以上的不饱和脂肪酸和维生素 E、谷维素等生物活性成分<sup>[1-3]</sup>,具有很高的营养价值。色泽是成品米糠油一项很重要的外观质量指标,长期的试验研究与生产实践发现,高酸值(KOH)(大于 25 mg/g)米糠油中含有很多色素高温

变体、脂肪酸盐(铁盐为主)以及甘一酯、甘二酯等物质,导致米糠油加工色素增加,从而使米糠油色泽加深且脱色困难<sup>[4-5]</sup>。目前常规的活性白土、活性炭吸附脱色以及两者复合脱色的方法不能有效脱除米糠油加工色素,脱色效果不理想。我们前期研究了草酸辅助活性白土脱色,取得了一定的效果,但仍达不到国标一级油的要求<sup>[6]</sup>。硅胶是一种富含水的非结晶胶体结构,是典型的高活性多孔吸附材料,硅胶内部的多孔状结构使其对磷脂、皂化物、类脂物和金属离子等呈色物质都具有一定的吸附能力,对高酸值米糠油中的加工色素会产生较好的吸附脱除作用<sup>[7]</sup>。但硅胶对油脂中天然色素吸附作用较弱,因此本文研究采用活性白土联合硅胶吸附脱色的方法,对高酸值米糠油中的天然色素与加工色素进行脱除,以最大程度地改善米糠油的色泽。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

米糠原油(谷维素含量 2.16%,酸值(KOH)27 mg/g,色泽 Y35、R15(25.4 mm 罗维朋比色槽))。活性白土,河南振邦环保科技有限公司;层析硅胶(化学纯)、正己烷(分析纯)、正庚烷(分析纯)等。

#### 1.1.2 仪器与设备

MODEL JD2000-2L 电子天平、MODEL ESJ120-4B 电子天平,沈阳龙腾电子有限公司;LXJ-IIB 型离心机,上海安亭科学仪器厂;UV-1200S 紫外分光光度计,上海翱艺仪器有限公司;SHB-III 循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;SHT 数显恒温搅拌电热套,山东鄞城华鲁电热仪器有限公司;WSL-2 比较测色仪,上海精密科学仪器有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 米糠原油脱酸

参照文献[8]对米糠原油进行脱酸,得脱酸米糠油。

#### 1.2.2 活性白土吸附脱色

称取 50 g 脱酸米糠油于 250 mL 三颈瓶中,加入转子,电热套升温到 90 ℃ 后进行真空脱水。再真空吸入活性白土,在一定温度和负压条件下以 60 r/min 磁力搅拌脱色一定时间后自然冷却,以 6 000 r/min 离心 20 min,取出上层米糠油,称重。

#### 1.2.3 硅胶吸附脱色

称取 50 g 活性白土脱色米糠油置于三颈瓶中,电热套将米糠油升温到 90 ℃,加入一定量硅胶。在一定温度和负压下以 60~70 r/min 磁力搅拌反应

一定时间后自然冷却,以 6 000 r/min 离心 20 min,取出上层米糠油,称重。

#### 1.2.4 米糠油色泽与谷维素含量的测定

色泽参照 GB/T 22460—2008,采用罗维朋比色法测定;谷维素含量参照 LS/T 6121.1—2017 测定。

#### 1.2.5 脱色率及精炼率的测定

脱色率的测定:采用分光光度法,以正己烷为参比溶液调整零点,在 448 nm 波长下,采用 10 mm 比色皿,测定样品的吸光度,计算样品脱色率。脱色率( $x$ )按式(1)进行计算。

$$x = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_0$ 为脱色前米糠油的吸光度; $A_1$ 为脱色后米糠油的吸光度。

精炼率( $y$ )按式(2)进行计算。

$$y = m_1 / m_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m_0$ 为脱色前米糠油的质量; $m_1$ 为脱色后米糠油的质量。

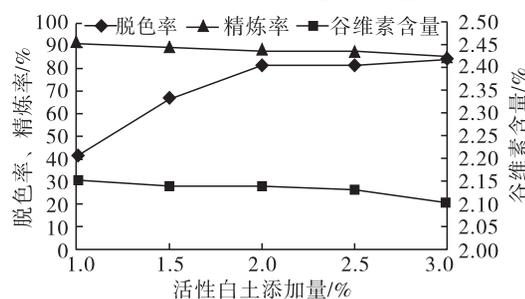
## 2 结果与分析

### 2.1 活性白土吸附脱色

#### 2.1.1 单因素试验

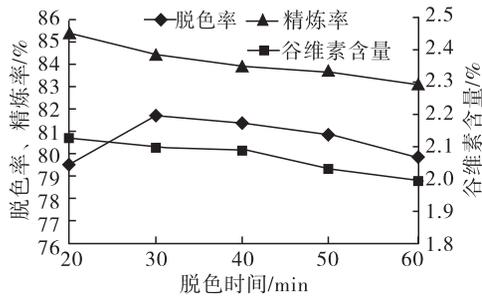
活性白土添加量、脱色时间及脱色温度对米糠油脱色的影响分别见图 1、图 2、图 3。

由图 1 可看出:随着活性白土添加量的增加,脱色率呈上升趋势,活性白土添加量超过 2.0% 之后,脱色率趋于稳定;精炼率和谷维素含量随活性白土添加量的增加呈略微下降趋势。综合考虑,取活性白土添加量 2.25%、2.50%、2.75% 3 个水平进行响应面试验。由图 2 可看出,随着脱色时间的延长,精炼率和谷维素含量下降,脱色率呈先上升后下降趋势,脱色时间为 30 min 时,脱色率达到最高,谷维素含量和精炼率综合指标较理想,故选择脱色时间 25、30、35 min 3 个水平进行响应面试验。由图 3 可看出,随脱色温度的上升,脱色率呈微弱上升趋势,精炼率和谷维素含量呈先上升后下降趋势,综合考虑,脱色温度为 90 ℃ 时,各项指标较理想,故选择脱色温度 85、90、95 ℃ 3 个水平进行响应面试验。



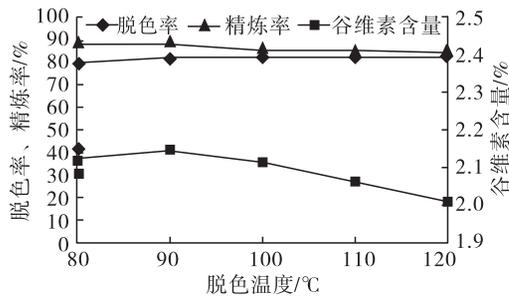
注:脱色温度 100 ℃,脱色时间 30 min。

图 1 活性白土添加量对米糠油脱色的影响



注:脱色温度 100℃,活性白土添加量 3%。

图2 脱色时间对米糠油脱色的影响



注:活性白土添加量 3%,脱色时间 30 min。

图3 脱色温度对米糠油脱色的影响

## 2.1.2 响应面试验

### 2.1.2.1 模型的建立及方差分析

在单因素试验的基础上,以脱色率( $X$ )、谷维素含量( $Y$ )、精炼率( $Z$ )为考察指标,选取活性白土添加量、脱色时间和脱色温度为自变量,进行三因素三水平的 Box - Behnken 试验。活性白土脱色响应面试验因素水平见表 1,活性白土脱色响应面试验设计及结果见表 2,活性白土脱色方差分析见表 3。

表1 活性白土脱色响应面试验因素水平

水平	A 活性白土添加量/%	B 脱色时间/min	C 脱色温度/°C
-1	2.25	25	85
0	2.50	30	90
1	2.75	35	95

利用 Design - Expert 8.0.6 软件对表 2 脱色率试验结果进行多元拟合回归,得到脱色率的多项回归方程为  $X = 79.16 - 0.21A - 0.23B + 0.47C - 0.78AB - 0.82AC - 1.32BC - 1.41A^2 - 2.73B^2 - 1.79C^2$ 。

由表 3 可知,失拟项  $P$  为 0.227 0,大于 0.05,不显著,模型的  $P < 0.000 1$ ,极显著,说明该模型的预测值与实际值比较相符,试验结果可靠。由  $P$  值可知, $C$ 、 $AB$ 、 $AC$  影响显著( $P < 0.05$ ), $BC$ 、 $A^2$ 、 $B^2$  和  $C^2$  影响极显著( $P < 0.01$ )。由  $F$  检验可知,3 个因素贡献率为  $C > B > A$ 。

表2 活性白土脱色响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	X/%	Y/%	Z/%
1	1	-1	0	75.28	2.08	87.56
2	-1	0	1	77.21	2.12	89.32
3	0	-1	-1	73.36	2.05	88.14
4	0	-1	1	76.92	2.11	87.71
5	0	1	-1	75.00	2.07	89.37
6	1	0	1	75.68	2.07	87.56
7	0	0	0	79.73	2.14	91.28
8	0	0	0	79.03	2.14	90.02
9	0	0	0	78.64	2.14	89.96
10	1	1	0	73.79	2.06	87.78
11	-1	0	-1	74.58	2.09	89.12
12	1	0	-1	76.35	2.12	89.89
13	0	0	0	78.99	2.14	90.91
14	-1	-1	0	74.67	2.07	88.02
15	0	1	1	73.26	2.05	88.89
16	0	0	0	79.40	2.14	91.21
17	-1	1	0	76.31	2.10	89.41

表3 活性白土脱色方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	73.73	9	8.19	30.71	<0.000 1	极显著
A	0.35	1	0.35	1.31	0.290 6	
B	0.44	1	0.44	1.64	0.241 3	
C	1.79	1	1.79	6.69	0.036 1	显著
AB	2.45	1	2.45	9.18	0.019 1	显著
AC	2.72	1	2.72	10.20	0.015 2	显著
BC	7.02	1	7.02	26.32	0.001 4	极显著
A <sup>2</sup>	8.40	1	8.40	31.50	0.000 8	极显著
B <sup>2</sup>	31.44	1	31.44	117.86	<0.000 1	极显著
C <sup>2</sup>	13.49	1	13.49	50.58	0.000 2	极显著
残差	1.87	7	0.27			
失拟项	1.17	3	0.39	2.23	0.227 0	不显著
纯误差	0.70	4	0.17			
总误差	75.60	16				

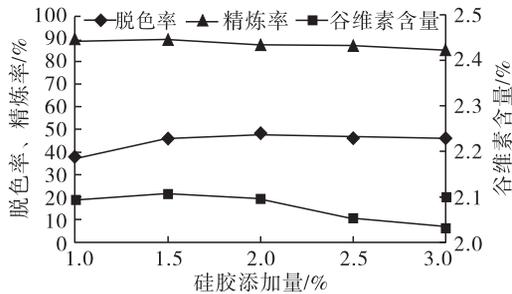
### 2.1.2.2 活性白土吸附脱色最优条件的确定及验证

以脱色率为考察指标,兼顾谷维素含量和精炼率,由响应面软件得出理论最优因素水平分别为活性白土添加量 2.46%、脱色时间 30.42 min、脱色温度 89.97℃,在此条件下的理论脱色率为 79.13%。考虑到试验操作的可行性,将工艺条件修正为活性白土添加量 2.5%、脱色时间 30 min、脱色温度 90℃,在此条件下进行验证试验,米糠油脱色率为 79.15%,与预测结果接近,预测可靠,此时米糠油中的谷维素含量为 2.14%,精炼率为 90.05%。

## 2.2 硅胶吸附脱色

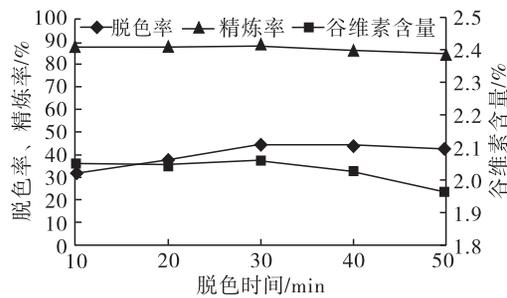
### 2.2.1 单因素试验

硅胶添加量、脱色时间、脱色温度对米糠油脱色的影响分别见图4、图5和图6。



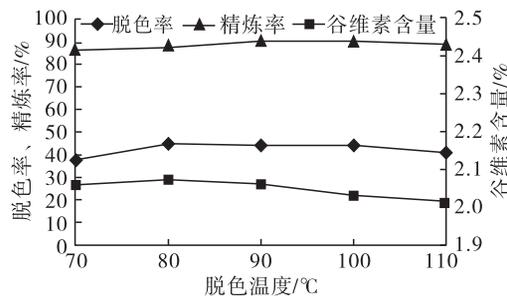
注:脱色时间 30 min,脱色温度 90 ℃。

图4 硅胶添加量对米糠油脱色的影响



注:硅胶添加量 3%,脱色温度 90 ℃。

图5 脱色时间对米糠油脱色的影响



注:硅胶添加量 3%,脱色时间 30 min。

图6 脱色温度对米糠油脱色的影响

由图4可看出:随着硅胶添加量的增加,脱色率呈上升趋势,硅胶添加量超过2.0%之后,脱色率上升缓慢;随着硅胶添加量的增加,谷维素含量呈先略上升后下降趋势,而精炼率变化不明显。综合考虑取硅胶添加量1.75%、2.00%、2.25%3个水平进行响应面试验。由图5可看出,随着脱色时间的延长,脱色率先上升后趋于稳定,谷维素含量和精炼率整体呈略下降趋势。脱色时间为30min时,脱色率达到最高,谷维素含量和精炼率综合指标较理想,故选择25、30、35min3个水平进行响应面试验。由图6可看出,随脱色温度的升高,脱色率呈先上升后微弱下降趋势,谷维素含量呈先上升后下降趋势,精炼率变化较小,综合考虑,脱色温度为80℃时,各项指

标较理想,故选择脱色温度75、80、85℃3个水平进行响应面试验。

### 2.2.2 响应面试验

#### 2.2.2.1 模型的建立及方差分析

在单因素试验的基础上,以脱色率( $X$ )、谷维素含量( $Y$ )、精炼率( $Z$ )为考察指标,选取硅胶添加量、脱色时间和脱色温度为自变量,进行三因素三水平的Box-Behnken试验。硅胶脱色响应面试验因素水平见表4,硅胶脱色响应面试验设计及结果见表5,硅胶脱色方差分析见表6。

表4 硅胶脱色响应面试验因素水平

水平	A 硅胶添加量/%	B 脱色时间/min	C 脱色温度/℃
-1	1.75	25	75
0	2.00	30	80
1	2.25	35	85

表5 硅胶脱色响应面试验设计及结果

试验号	A	B	C	X/%	Y/%	Z/%
1	0	0	0	45.23	2.11	89.12
2	0	-1	1	42.83	2.01	85.12
3	1	1	0	41.34	1.95	82.05
4	-1	-1	0	42.97	2.03	83.12
5	0	-1	-1	41.24	2.01	81.75
6	0	0	0	46.12	2.10	88.95
7	1	-1	0	42.17	2.06	87.22
8	0	1	1	44.51	2.08	85.42
9	1	0	1	43.92	2.07	86.29
10	0	0	0	45.87	2.10	88.21
11	-1	1	0	42.72	2.01	83.77
12	-1	0	-1	43.47	2.05	85.28
13	0	0	0	46.01	2.10	89.39
14	0	0	0	45.99	2.07	87.72
15	1	0	-1	43.10	2.04	86.37
16	0	1	-1	41.14	1.99	84.14
17	-1	0	1	44.33	2.08	85.23

表6 硅胶脱色方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
模型	44.79	9	4.98	11.70	0.000 9	极显著
A	1.10	1	1.10	2.58	0.152 6	
B	0.03	1	0.03	0.07	0.794 2	
C	5.51	1	5.51	12.96	0.008 7	极显著
AB	0.08	1	0.08	0.20	0.670 0	
AC	4.00	1	4.00	9.41	0.976 4	
BC	0.79	1	0.79	1.86	0.214 6	
A <sup>2</sup>	5.42	1	5.42	12.74	0.009 1	极显著
B <sup>2</sup>	24.45	1	24.45	57.48	0.000 1	极显著
C <sup>2</sup>	4.25	1	4.25	9.99	0.015 9	显著

续表 6

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
残差	2.98	7	0.43			
失拟项	2.47	3	0.82	6.56	0.050 4	不显著
纯误差	0.50	4	0.13			
总误差	47.77	16				

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 5 脱色率试验结果进行多元拟合回归,得到脱色率的多项回归方程为  $X = 45.84 - 0.37A + 0.063B + 0.83C - 0.15AB - 1.000E - 002AC + 0.45BC - 1.13A^2 - 2.41B^2 - 1.00C^2$ 。

由表 6 可知,失拟项  $P$  为 0.050 4,大于 0.05,不显著,模型的  $P < 0.01$ ,极显著,说明该模型的预测值与实际值比较相符,试验结果可靠。由  $P$  值可知, $C^2$ 影响显著( $P < 0.05$ ), $C$ 、 $A^2$ 和  $B^2$ 影响极显著( $P < 0.01$ )。由  $F$  检验可知,3 个因素贡献率为  $C > A > B$ 。

#### 2.2.2.2 硅胶吸附脱色最优条件的确定及验证

以脱色率为考察指标,由响应面软件得出理论最优因素水平分别为硅胶添加量 1.99%、脱色时间 29.98 min、脱色温度 81.89 °C,在此条件下的理论脱色率为 46.02%。考虑到试验操作的可行性,将工艺条件修正为硅胶添加量 2.0%、脱色时间 30 min、脱色温度 82 °C,在此条件下进行验证试验,米糠油脱色率为 47%,与预测结果接近,预测可靠,此时脱色米糠油中的谷维素含量为 2.10%,精炼率为 88.36%。

#### 2.3 脱色前后米糠油色泽比较

米糠原油、活性白土脱色米糠油、活性白土与硅胶联合脱色米糠油色泽比较结果见表 7。

表 7 各阶段米糠油的色泽(25.4 mm 罗维朋比色槽)比较

米糠油	Y	R
米糠原油	35	15
活性白土脱色米糠油	19	1.5
活性白土与硅胶联合脱色米糠油	5	0.3

由表 7 可知,米糠原油经活性白土脱色后色泽由 Y35、R15 降至 Y19、R1.5,效果较好,能够被活性白土吸附的天然色素与呈色组分基本脱除。再采用硅胶脱除皂化物、类脂物和金属离子等呈色组分后,米糠油色泽为 Y5、R0.3,呈浅黄色,色泽明显改善。

### 3 结论

以脱色率为主要考察指标,兼顾谷维素含量和精炼率,研究活性白土与硅胶联合脱色工艺对高酸值米糠油脱色效果的影响。采用单因素试验和响应面法对脱色工艺条件进行优化,结果表明:活性白土脱色最优工艺条件为活性白土添加量 2.5%、脱色时间 30 min、脱色温度 90 °C;硅胶脱色最优工艺条件为硅胶添加量 2.0%、脱色时间 30 min、脱色温度 82 °C。在最优工艺条件下,活性白土脱色后,米糠油脱色率为 79.15%,谷维素含量为 2.14%,精炼率为 90.05%;再经硅胶脱色后,米糠油脱色率为 47%,谷维素含量为 2.10%,精炼率为 88.36%。经活性白土与硅胶联合脱色后,米糠油呈浅黄色,色泽(25.4 mm 罗维朋比色槽)为 Y5、R0.3。

#### 参考文献:

- [1] GOPALA KRISHNA A G. Rice bran oil: nature's healthful oil[J]. Int News Fats Oils Related Mater, 2013, 24(4): 260-265.
- [2] 李晴,周晓晴,陈沙,等. 反相液相色谱法对米糠油中四种生育酚含量的测定[J]. 湖北农业科学, 2018, 57(11): 87-90.
- [3] 王永斌. 米糠中功能性成分的研究现状与发展趋势[J]. 中国食物与营养, 2006(5): 17-20.
- [4] 左青,甘光生,孙勤,等. 米糠油精炼实践[J]. 中国油脂, 2020, 45(2): 21-23, 31.
- [5] 左青,钱胜峰,彭伟城,等. 米糠稳定化技术和米糠功能性应用[J]. 粮食与食品工业, 2019, 26(1): 5-9.
- [6] 张焕丽,李凡姝,马慧,等. 高酸值米糠油脱色工艺优化研究[J]. 农业技术与装备, 2016(8): 9-10.
- [7] 刘玉兰,鄂旭,王璐阳,等. 专用硅胶在油脂精炼生产中的应用研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(9): 16-20.
- [8] 武家琪,肇立春,张俊杰,等. 提高米糠油中谷维素含量的脱酸工艺研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(5): 27-31.