

废白土再生及其对大豆油脱色的影响

刘春成,王 彤,刘 芳,万兆祥,于殿宇,朱秀清

(东北农业大学 食品学院,哈尔滨 150000)

摘要:以再生白土对大豆油预脱色的脱色率为指标,对废白土再生的工艺进行研究。采用单因素试验优化了废白土再生工艺参数为液固比 3.0:1.0(硫酸与废白土质量比)、酸化温度 60℃、焙烧温度 400℃、硫酸体积分数 7%、酸化时间 60 min,优化后的再生白土颗粒饱满,呈灰白色,吸附性好。将再生白土应用于大豆油预脱色中,在再生白土添加量 0.7%、脱色温度 90℃、脱色时间 20 min 条件下,热敏物质不易分解,其脱除率达 97%。与正常工艺制备的大豆油相比,新白土添加量较少,且此条件下的成品油不易返色。

关键词:大豆油;再生白土;热敏物质;预脱色;脱除率;返色

中图分类号:TS225.1;TS224.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2018)07-0010-04

Regeneration of spent white clay and its effect on bleaching of soybean oil

LIU Chuncheng, WANG Tong, LIU Fang, WAN Zhaoxiang,
YU Dianyu, ZHU Xiuqing

(Food College, Northeast Agricultural University, Harbin 150000, China)

Abstract: The regeneration process of spent white clay was studied by investigating the decoloration rate of soybean oil in the pre-bleaching process. The regeneration process parameters were optimized by single factor experiment as follows: mass ratio of sulfuric acid to spent white clay 3.0:1.0, acidification temperature 60℃, calcination temperature 400℃, sulfuric acid volume fraction 7%, and acidification time 60 min. And the particles of the regenerated white clay were full with grayish white and good adsorption ability. The regenerated white clay was used in the pre-bleaching of soybean oil, under the conditions of dosage of regenerated white clay 0.7%, bleaching temperature 90℃, and bleaching time 20 min, the thermosensitive material did not easily decompose, and its removal rate reached 97%. Compared with the soybean oil prepared by the normal process, the dosage of fresh white clay was less, and the color reversion of finished oil could not easily occur under this condition.

Key words: soybean oil; regenerated white clay; thermosensitive material; pre-bleaching; removal rate; color reversion

各种天然油脂之所以带有色泽,是由于混有油溶性的色素所致。色素的存在影响油品的的外观,有碍于油品的深加工,并影响油品的稳定性。为了保

证油品的质量,满足不同用途油品对色泽的要求,必须对毛油进行脱色处理。油脂脱色的目的在于获得油脂色泽的改善和为油脂脱臭提供合格的原料油品^[1-2]。个别油脂中含有特殊的热敏物质,受热分解使油呈深褐色^[3],且在后期脱色中很难脱除。油脂中的色素分子不仅有较高的疏水性,而且其环状结构能以 π 键与吸附剂上的某些基团相结合^[4]。而精炼过程的细微变化往往导致成品油的返色变化,脱色后油脂的返色是产品最终好坏的重要指标^[5],含杂质比较多或者酸值较高的毛油会增加生

收稿日期:2018-03-11;修回日期:2018-05-01

基金项目:国家“十三五”攻关课题(2016YFD0401402);黑龙江省自然科学基金(C2017019)

作者简介:刘春成(1995),男,硕士研究生,研究方向为食品工程(E-mail)1150219106@qq.com。

通信作者:于殿宇,教授,博士(E-mail)dyyu2000@126.com;朱秀清,研究员,硕士(E-mail)xqzhuwang@163.com。

产炼耗^[6]。由于活性白土比天然漂白剂的吸附脱色能力强,尤其对叶绿素及其他胶溶性杂质(如磷脂、蛋白质、黏液物等),故被广泛应用在油脂脱色,但其有许多不足之处,如具有吸油性,脱色后白土吸油较多;另外在与油脂接触时,容易造成油脂少量水解^[7]。废白土作为油脂加工的副产物,对其回收利用与处理问题一直为各国油脂工业难以解决的棘手问题^[8]。

为解决这些问题,有关研究人员对于废白土处理通常有机械挤压法、碱洗法、生物处理等方法^[9-10]以求对废白土进行再生利用。以上方法虽然在一定程度上利用了废白土,但对于废白土的再利用问题都不能从根本上解决,且一旦不能得到妥善处理很容易引起再次污染等^[11]。因此,本文以废白土为原料,对废白土进行活化再生,在低温条件下对大豆毛油进行预脱色,确定最佳再生白土添加量,再在高温条件下,利用新白土对预脱色大豆油进行二次脱色,研究油脂的稳定性。

1 材料与方法

1.1 试验材料

大豆脱酸油、普通脱色大豆油(色泽 Y20 R0.2)及废白土,九三粮油工业集团股份有限公司;活性白土,南京亚东奥土矿业有限公司;乙醚、三氯化铁、苯、正己烷(色谱纯)、硼氢化钾、苯碘化钾、氢氧化钾、无水异己烷等。

恒温水浴锅,DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,脱色脱臭塔(东北农业大学自行研制),7230G 型分光光度计。

1.2 试验方法

1.2.1 废白土的再生

1.2.1.1 废白土前处理

废白土饼粕经过粉碎,有机溶剂浸泡以及超声波辅助的方法进行油脂提取,抽滤后蒸发浓缩,干燥至恒重。提取后,残油率为 3%。

1.2.1.2 废白土再生工艺优化的单因素试验

按照文献^[12],在液固比 3.0:1.0(硫酸与废白土质量比)、酸化温度 60℃ 下,以油脂脱色率为指标,在不同焙烧温度(300、350、400、450、500℃)、硫酸体积分数(4%、5%、6%、7%、8%)、酸化时间(30、45、60、75、90 min)下,进行废白土的再生工艺优化。

1.2.2 再生白土对大豆油的预脱色

称取大豆脱酸油 30 g,加入一定量再生白土,在脱色时间 20 min、脱色温度 90℃、搅拌速度 100 r/min 条件下进行预脱色。测定收集的预脱色油热

敏物质脱除率及酸值。

1.2.3 脱色率的计算及测定方法^[13]

采用分光光度法测定大豆油脱色率。在 665 nm 波长下,用分光光度计测定大豆油脱色前后的吸光度,蒸馏水为空白对照。脱色率计算公式如下:

$$\text{脱色率} = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\%$$

式中: A_0 为脱色前大豆油的吸光度; A_1 为脱色后大豆油的吸光度。

1.2.4 热敏物质脱除率计算

参考文献^[14]的方法并优化。称取 1.0 g 样品进行皂化,残渣溶解于 5 mL 苯液中,通过预处理的吸附柱,然后用苯洗涤至洗出液为 25 mL。类胡萝卜素将吸附柱上染为微绿蓝色,被 V_A 染为暗蓝色。若无类胡萝卜素存在,可直接溶解残渣于 25 mL 乙醚中。取适量样品溶液,加 2 g/L 三氯化铁无水乙醇溶液 1 mL,混合均匀后加 5 g/L α, α' -联氮苯的乙醇溶液 1 mL,混合,用无水乙醇定容至 25 mL。摇匀后放置 10~15 min,于分光光度计 520 nm 波长下测定吸光度,根据吸光度计算出热敏物质的总含量。按下式计算热敏物质的脱除率。

脱除率 = (脱色前热敏物质含量 - 脱色后热敏物质含量) / 脱色前热敏物质含量 $\times 100\%$

1.2.5 色泽红值和酸值的测定

色泽红值测定参照 GB 1535—2003 方法,酸值测定参照 GB/T 5530—2005 方法。

2 结果与分析

2.1 废白土再生工艺优化

2.1.1 焙烧温度对再生白土脱色效果的影响

在硫酸体积分数 7%、酸化时间 60 min、再生白土添加量 0.7% 条件下,考察焙烧温度对再生白土脱色效果的影响,结果见图 1。

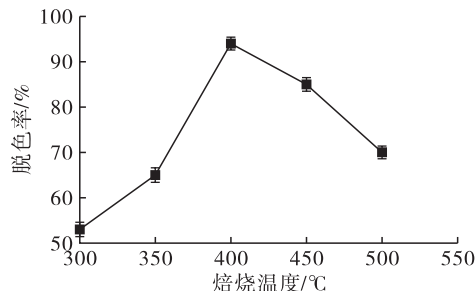


图 1 焙烧温度对再生白土脱色效果的影响

由图 1 可知,焙烧温度对再生白土的脱色能力具有较大影响,在 300~400℃ 范围内得到的再生白土用于大豆油的预脱色时,脱色率随着焙烧温度的增加而增加,当焙烧温度为 400℃ 时,脱色效果最优,脱色率为 94%。这是由于色素和其他微量物质

经高温焙烧被脱除,而酸的加入能够将废白土中的部分铝置换,经水洗除去,从而使废白土部分结构发生变化,疏通孔道,恢复吸附性能。当焙烧温度高于400℃时,随着焙烧温度的升高,脱色率降低,可能是温度过高白土的结晶结构部分坍塌,影响脱色效果。因此,确定最佳焙烧温度为400℃。

2.1.2 硫酸体积分数对再生白土脱色效果的影响

在焙烧温度400℃、酸化时间60 min、再生白土添加量0.7%条件下,考察硫酸体积分数对再生白土脱色效果的影响,结果见图2。

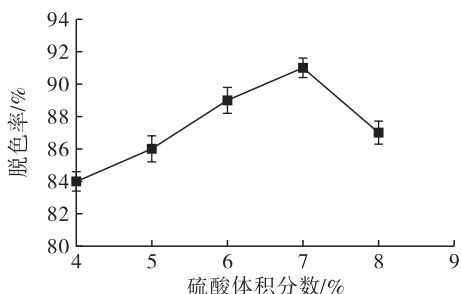


图2 硫酸体积分数对再生白土脱色效果的影响

由图2可知,再生白土的脱色效果随着硫酸体积分数的增加先升高后降低,在硫酸体积分数为7%时,脱色率达到最高,为91%。这可能是由于当硫酸体积分数不断升高时,白土结构中的金属部分逐渐被置换出来,疏通了内部的吸附孔道,最终使白土内部结构比表面积增加,从而增加了白土对于色素类物质的吸附能力。但是,当所加入硫酸体积分数过高时,由于白土结构中的金属部分过度溶出,破坏了白土内部形成的结构,造成白土组成结构坍塌,吸附活性降低,从而降低脱色能力。另外,使用过高体积分数的硫酸进行酸化,会造成水洗困难,废水增加。因此,初步选取硫酸体积分数为7%。

2.1.3 酸化时间对再生白土脱色效果的影响

在焙烧温度400℃、硫酸体积分数7%、再生白土添加量0.7%条件下,考察酸化时间对再生白土脱色效果的影响,结果见图3。

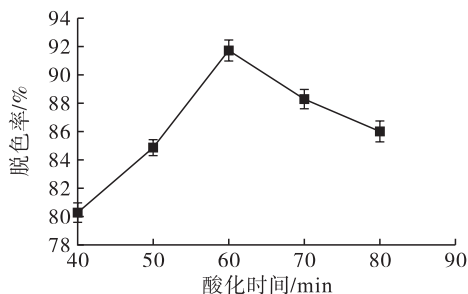


图3 酸化时间对再生白土脱色效果的影响

由图3可知,随着酸化时间的延长,再生白土脱

色效果逐渐增强,当酸化时间为60 min时,脱色效果最佳,脱色率为92%。这是因为随着酸化的进行,硫酸溶液逐渐将白土表面以及内部孔道中的盐类及杂质充分溶解,从而使活化再生效果增强。超过60 min后,硫酸由于挥发造成部分损失而使硫酸浓度和活性相对降低,不能有效地脱除孔道中的盐类,进而不能有效增大白土的比表面积,反而降低再生效果。因此,初步选择酸化时间为60 min。

2.2 再生白土添加量对大豆油热敏物质脱除率及酸值的影响

按照1.2.2方法,考察再生白土添加量对大豆油热敏物质脱除率及酸值的影响,结果见图4。

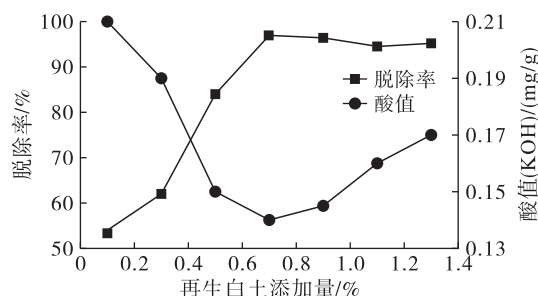


图4 再生白土添加量对热敏性物质的脱除效果

优化后的再生白土,粒度增大,能更好地吸附破坏热敏性物质。由图4可知,当再生白土添加量达到0.7%以后,对热敏物质脱除效果上升不太明显;在再生白土添加量达到0.7%时,酸值最低,热敏物质脱除率较高,达97%。预脱色主要是脱去大豆油中的热敏色素物质,因此选择0.7%的再生白土添加量进行预脱色。

2.3 成品油的稳定性测定

分别称取优化条件经再生白土预脱色的大豆油(A)30 g,在脱色时间20 min、脱色温度110℃、搅拌速度100 r/min、白土添加量0.4%的条件下进行二次脱色后,与普通脱色大豆油(B)进行对比,对成品油的稳定性进行测定,结果见图5。

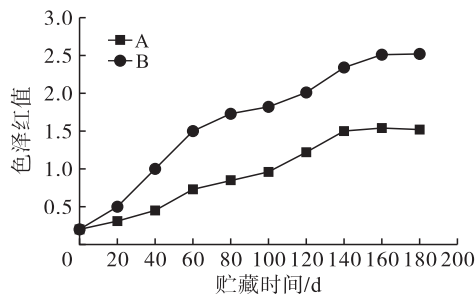


图5 油脂稳定性分析

白土使用量过多会造成大豆油的返色,因为白土会造成大豆油中残留金属离子较多,与色素分子形成螯合物,缓慢释放色素物质。由图5可知,二次

脱色大豆油与普通脱色大豆油相比较,返色不明显,主要是再生白土与白土先后作用,使用量变少;在贮藏140 d以后,采用预脱色工艺的成品油中螯合物已经达到分解平衡,返色趋于平缓。

3 结论

本实验先对废白土再生进行工艺优化,经过单因素试验分析得出最佳工艺参数为液固比3.0:1.0(硫酸与废白土质量比)、酸化温度60℃、酸化时间60 min、硫酸体积分数7%、焙烧温度400℃,在此条件下得到的再生白土活性较好;再将再生白土应用于大豆油预脱色处理中,采用较低温度(脱色温度90℃)进行脱色,可以避免热敏物质分解,降低了油脂返色的可能性。试验得出,在再生白土添加量0.7%、脱色温度90℃、脱色时间20 min条件下,热敏物质脱除率较高,达97%。在此基础上,将预脱色大豆油进行二次脱色处理,在较高温度110℃脱色、白土添加量0.4%条件下进行油脂稳定性分析试验,结果表明脱色油颜色稳定不易返色。

参考文献

- [1] VAZQUEZ T. Adsorption isotherms of sesame oil in a concentrated miscella system[J]. J Am Oil Chem Soc, 1993, 70:589-594.
- [2] PATTERSON H B W. Bleaching and purifying fats and oils: theory and practice [M]. Urbana: American Oil Chemists' Society Press, 1992:163-165.
- [3] 张旭,王玉琦,张鲁,等. 响应面法脱除玉米油中色素及蜡质工艺优化[J]. 食品科学, 2017, 38(6): 248-252.
- [4] 何东平. 油脂精炼与加工工艺学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:70-73.
- [5] 郑立友,胡晖,刘红芝,等. 油脂返色及其控制技术研究进展[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(11):150-156.
- [6] 纪俊敏,刘玉兰,黄莲燕,等. 不同制油工艺制备花生毛油及饼粕的品质分析[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(5):82-87.
- [7] 魏贞伟,梁宝生,张青,等. 响应面法优化油脂分段脱色工艺[J]. 食品科学, 2016, 37(14):32-36.
- [8] 韩德奇,洪国忠,李萍,等. 废白土无害化处理[J]. 石化技术, 1999, 6(2):84-85.
- [9] 左莉,王玉亮. 石灰挤压法在废白土处理装置中的应用[J]. 石化技术, 2000(4):232-235.
- [10] 叶展,罗质,胡传荣,等. 菜籽油复合脱色剂脱色工艺优化及其品质分析[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(5):88-95.
- [11] POLLARD S J T, SOLLARS C J, PERRY R. The reuse of spent bleaching earth: a feasibility study in waste minimisation for the edible oil industry[J]. Bioresour Technol, 1993, 45(1):53-58.
- [12] KEITO B, HIDEHITO M, NAOHLTO K A. Bleaching rapeseed and soybean oils with synthetic adsorbents and attapulgites[J]. J Am Oil Chem Soc, 1994, 71(6):595-602.
- [13] HAWORTH P, WATSON J L, ARNTZEN C J. The detection, isolation and characterisation of a light-harvesting complex which is specifically associated with photosystem [J]. Biochim Biophys Acta, 1983, 724:151-158.
- [14] BUDOWSHI P, BONDI A. Autooxidation of fat and carotene and vitamin A: influence of fat and antioxidant[J]. Arch Biochem, 1960, 89(1):66-73.

· 广告 ·

上海久星导热油股份有限公司

上海股权托管交易中心挂牌 简称:久星股份 代码:E100341



久星导热油 导热承长久

二苯基甲苯化学合成导热油(沸点392℃)	Y-QQL第二代强力型清洗剂
单苯基化学合成导热油(纯度99%)	Y-XNJ导热油修复剂(黏度)
L-QC320合成导热油	LYM-225合成高温链条油
L-QC310导热油	LHM32、LHM46、LHM68抗磨液液压油
Y-QZX导热油在线清洗剂	C101合成电力电容器油

地址:上海茂兴路86号22D
总机:021-58708588
热线:4008-810-018
13331833379
网址:www.9xchem.com
邮编:200127



久星官方微信 久星官方网站