

几种脱色剂对菜籽油脱色效果的研究

王未君, 黄凤洪, 刘昌盛, 李文林, 郑 畅, 周 琦

(中国农业科学院油料作物研究所 农业部油料作物生物学与遗传育种
重点实验室, 油料脂质化学与营养湖北省重点实验室, 武汉 430062)

摘要:以菜籽油的色泽红值和叶绿素含量为考察指标, 比较了凹凸棒土、活性白土、活性炭和双氧水4种脱色剂对菜籽油在中低温(40~80℃)下的脱色效果, 同时考察了凹凸棒土与活性炭、活性白土与活性炭组成的复合吸附脱色剂对菜籽油的脱色效果。结果表明: 活性炭在较低添加量条件下可以获得与凹凸棒土和活性白土较高添加量相当的脱色效果; 活性白土-活性炭复合脱色效果优于凹凸棒土-活性炭, 在添加量为2%时, 80℃下可使菜籽油的叶绿素含量降低32.5%、70℃下使菜籽油色泽红值降低30.6%; 双氧水对于去除菜籽油叶绿素和降低色泽红值效果明显, 70℃下, 0.4%双氧水(10%)使菜籽油叶绿素含量降低9.0%、0.6%双氧水(10%)使菜籽油色泽红值降低25.0%。活性白土-活性炭脱色和双氧水脱色后的菜籽油品质指标均达到国标四级菜籽油水平; 就单位质量浓度脱色剂的脱色效果来说, 双氧水的脱色效率更高。

关键词:凹凸棒土; 活性白土; 活性炭; 双氧水; 菜籽油; 脱色

中图分类号: TS224; TS221

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2020)01-0017-05

Bleaching effects of several decolorants on rapeseed oil

WANG Weijun, HUANG Fenghong, LIU Changsheng,
LI Wenlin, ZHENG Chang, ZHOU Qi

(Hubei Key Laboratory of Lipid Chemistry and Nutrition, Key Laboratory of Biology and Genetic Improvement of Oil Crops, Ministry of Agriculture, Institute of Oil Crops Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430062, China)

Abstract: With the color and chlorophyll content of rapeseed oil as evaluation indexes, the bleaching effects of attapulgite, activated clay, activated carbon and hydrogen peroxide on rapeseed oil at medium and low temperature (40-80℃) were compared, and the bleaching effects of composite decolorant including attapulgite-activated carbon and activated clay-activated carbon were also studied. The results showed that the bleaching effect of activated carbon with lower addition amount was equivalent to that of attapulgite and activated clay with higher addition amount. The bleaching effect of activated clay-activated carbon was better than that of attapulgite-activated carbon. With 2% addition amount, the chlorophyll content in rapeseed oil reduced by 32.5% at 80℃, and the red value reduced by 30.6% at 70℃. Hydrogen peroxide solution had an obvious effect on removing the chlorophyll and reducing the red value of rapeseed oil. At 70℃, the chlorophyll content reduced by 9.0% with 0.4% hydrogen peroxide solu-

tion (10%), and the red value reduced by 25.0% with 0.6% hydrogen peroxide solution (10%). The quality indexes of activated clay-activated carbon and hydrogen peroxide bleached oils reached the national standard of grade four rapeseed oil. In terms of the bleaching effect of decolorant with unit mass concentration, hydrogen peroxide solution had a higher bleaching efficiency.

收稿日期: 2019-04-24; 修回日期: 2019-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31772010, 31871838); 中国农业科学院基本科研业务费专项(Y2019LM12)

作者简介: 王未君(1990), 女, 科研助理, 硕士, 主要从事油料加工技术研究(E-mail) 247606249@qq.com。

通信作者: 刘昌盛, 副研究员, 博士(E-mail) jasonberg@163.com。

Key words: attapulgite; activated clay; activated carbon; hydrogen peroxide; rapeseed oil; bleaching

脱色是食用油精炼过程中的重要工序,目的是去除色素、皂粒和其他杂质。工业上主要采用吸附脱色法,吸附剂主要包括凹凸棒土、活性白土、活性炭等。凹凸棒土具有较好的吸附性和热稳定性,且价格低廉、资源丰富,可降低油脂的生产成本^[1]。活性白土具有较大的表面积和孔隙度,目前被广泛应用于不同油脂的脱色精制,如葵花籽油、大豆油、棉籽油和菜籽油等^[2-4]。活性炭对脱除油中绿色和红色色素非常有效,并且脱色后不会给油脂带来异味,但价格昂贵,吸油率较高,脱色后过滤速度慢^[5]。吸附剂也可复合使用,如马丽娜等^[6]认为凹凸棒土与活性白土复配脱色,可以有效缓解油脂返色,提高油脂稳定性;王丽娟^[7]认为活性白土与活性炭混合使用可以起到很好的脱色作用,同时还可以去除白土的土腥味。

氧化法也是一种重要的脱色方法,常用的氧化脱色剂有次氯酸盐、臭氧和双氧水等^[8]。双氧水是一种氧化能力较强的物质,受热时能分解并释放出氧气,游离氧使植物油中的色素得到氧化分解,从而达到脱色的目的^[9]。双氧水已被广泛应用于各种多糖的脱色,如香菇多糖^[10]、鱼腥草多糖^[11]和苹果膳食纤维^[12]等,也被广泛应用于化工用油脂的脱色,如山苍籽核仁油^[13]、湄水油^[14]和地沟油^[15]等。

目前关于食用油的吸附脱色工艺报道一般都是90~110℃的高温处理^[16-17],而随着精炼程度的加剧,高温会造成很多不良影响,如氧化加快、酸价升高、热敏性生物活性成分损失等,进而影响油脂的品质^[18]。目前,关于食用油中低温(40~80℃)脱色的研究鲜有报道,探究良好的中低温脱色工艺条件,既能保护油中的生物活性成分、保留良好风味,同时又能获得较好的色泽,符合业界提倡的将食用油加工精度界定在适度范围内的要求,做到合理适度精炼^[19],对于生产中高档油品具有重要意义。鉴于此,本文以菜籽油为研究对象,以菜籽油的色泽红值和叶绿素含量下降率为考察指标,研究中低温条件下单一吸附剂、复合吸附剂和低浓度低添加量双氧水的脱色效果,旨在为菜籽油的中低温脱色工艺提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

菜籽油:四级油(低芥酸),初始色泽红值3.6,

初始叶绿素含量14.36 mg/kg,武汉中油康尼科技有限公司。

凹凸棒土,安徽博硕科技有限公司;活性白土,内蒙古天宇集团;活性炭,食品级,江苏康宏炭业有限公司;30%过氧化氢,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四氯化碳,色谱纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.1.2 仪器与设备

磁力搅拌水浴锅,浙江金坛市鸿科仪器厂;Avanti J-26XP 高效离心机,美国 Beckman 公司;DU 800 型紫外分光光度计,德国 Beckman Coulter 公司;XS 205 万分之一电子天平,瑞士 Mettler Toledo 公司;纯水制备机,美国 Millipore 公司;WLS-2A 罗维朋比色仪,上海索光光电技术有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 单一吸附脱色剂对菜籽油的吸附脱色工艺

称取一定质量的菜籽油于烧杯中,置于磁力搅拌水浴锅中边搅拌边加热,待温度升至40℃时分别缓慢加入菜籽油质量0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%的凹凸棒土、活性白土、活性炭,搅拌脱色30 min,以10 000 r/min 离心15 min后,用中速定性滤纸过滤于洁净干燥的容器中,测定油样叶绿素含量及色泽。

1.2.2 复合吸附脱色剂对菜籽油的吸附脱色工艺

称取一定质量的菜籽油于烧杯中,置于磁力搅拌水浴锅中边搅拌边加热,待升至一定温度时,分别加入菜籽油质量2%的复合吸附脱色剂凹凸棒土-活性炭(19:1)、活性白土-活性炭(19:1),搅拌脱色30 min,以10 000 r/min 离心15 min后,用中速定性滤纸过滤于洁净干燥的容器中,测定油样叶绿素含量及色泽。

1.2.3 双氧水对菜籽油的氧化脱色工艺

分别向一定质量的菜籽油中添加菜籽油质量0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%的10%双氧水,分别在40、50、60、70、80℃下搅拌脱色30 min,以10 000 r/min 离心15 min后,用吸管除去双氧水层,测定油样叶绿素含量及色泽。

1.2.4 菜籽油基本指标的测定

色泽的测定,GB/T 22460—2008《动植物油脂罗维朋色泽的测定》;叶绿素含量的测定,SN/T 0801.21—2001《进出口动植物油脂 叶绿素检验方法》;酸价的测定,GB/T 5530—2005《动植物油脂

酸值和酸度测定》;过氧化值的测定,GB/T 5538—2005《动植物油脂 过氧化值测定》;水分及挥发物的测定,GB/T 5528—2008《动植物油脂 水分及挥发物含量测定》;维生素 E 含量的测定,GB/T 5009.82—2003《食品中维生素 E 和维生素 A 的测定》;脂肪酸组成的测定,GB/T 17376—2008《动植物油脂 脂肪酸甲酯制备》、GB/T 17377—2008《动植物油脂 脂肪酸甲酯的气相色谱分析》。

1.2.5 数据分析与处理

采用 Origin 8.0 软件画图,每个实验重复进行 3 次并取平均值;运用 Excel 2010 进行数据统计,数据均表示为“平均值 ± 标准差”;采用 SPSS18.0 进行显著性分析,显著性水平为 0.05。

2 结果与分析

2.1 单一吸附脱色剂对菜籽油的吸附脱色效果

在脱色温度 40℃、脱色时间 30 min 条件下,单一吸附脱色剂对菜籽油的叶绿素含量和色泽红值的影响分别如图 1 和图 2 所示。

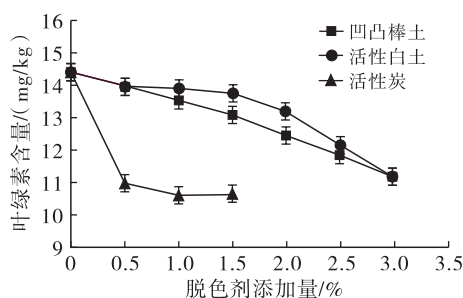


图 1 不同添加量下单一吸附脱色剂对菜籽油叶绿素含量的影响

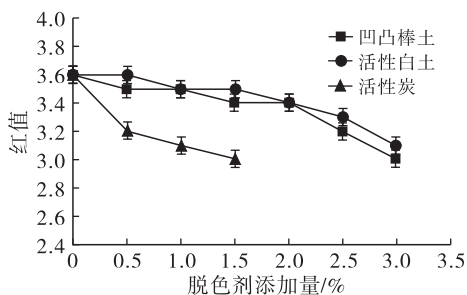


图 2 不同添加量下单一吸附脱色剂对菜籽油色泽红值的影响

由图 1 可知:随着凹凸棒土、活性白土和活性炭添加量的增加,菜籽油中叶绿素含量均呈降低的趋势;当凹凸棒土和活性白土添加量为 3.0% 时,菜籽油中叶绿素含量分别为 11.15 mg/kg 和 11.13 mg/kg,分别降低了 22.4% 和 22.5%;当活性炭添加量为 1.0% 时,菜籽油中叶绿素含量为 10.58 mg/kg,降低了 26.3%,活性炭添加量增加到 1.5% 时,叶绿

素含量不再降低,且实验发现继续增加活性炭添加量时,脱色处理后的活性炭分离操作很困难,脱色油中仍然有大量活性炭存在,使油呈现黑色,反而难以产生脱色作用,因此本文对于活性炭添加量考察到 1.5%。

由图 2 可知:随着凹凸棒土、活性白土和活性炭添加量的增加,菜籽油的色泽红值均呈降低的趋势;当凹凸棒土和活性白土添加量为 3.0% 时,菜籽油的色泽红值分别为 3.0 和 3.1,分别降低了 16.7% 和 13.9%;当活性炭添加量为 1.5% 时,菜籽油的色泽红值为 3.0,降低了 16.7%。

3 种单一吸附脱色剂相比较而言,活性炭在较低添加量(1.5%)条件下可以获得与凹凸棒土和活性白土较高添加量(3.0%)相当的脱色效果,因此活性炭吸附脱色效果更好,但添加量不宜过大。

2.2 复合吸附脱色剂对菜籽油的吸附脱色效果

在复合吸附脱色剂添加量 2%、脱色时间 30 min 条件下,复合吸附脱色剂对菜籽油的叶绿素含量和色泽红值的影响分别如图 3 和图 4 所示。

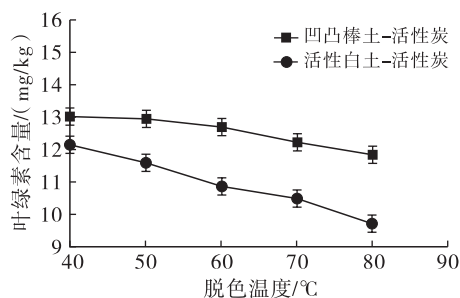


图 3 不同脱色温度下复合吸附脱色剂对菜籽油叶绿素含量的影响

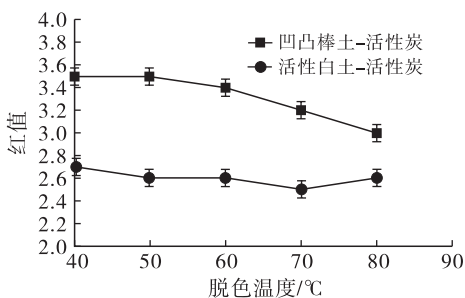


图 4 不同脱色温度下复合吸附脱色剂对菜籽油色泽红值的影响

由图 3 可知,凹凸棒土-活性炭复合吸附脱色剂和活性白土-活性炭复合吸附脱色剂在用于菜籽油吸附脱色时,随着脱色温度的上升,菜籽油的叶绿素含量均下降,当脱色温度为 80℃ 时,叶绿素含量分别为 11.82 mg/kg 和 9.70 mg/kg,分别下降了 17.7% 和 32.5%。

由图4可知,凹凸棒土-活性炭复合吸附脱色剂和活性白土-活性炭复合吸附脱色剂在用于菜籽油吸附脱色时,随着脱色温度的上升,菜籽油的色泽红值均下降,分别在脱色温度为80℃和70℃时达到最低值3.0和2.5,分别下降了16.7%和30.6%。

两种复合吸附脱色剂相比较而言,活性白土-活性炭能更大幅度地降低菜籽油的叶绿素含量和色泽红值,因此其吸附脱色效果更好。

对同一实验条件下(40℃,脱色剂添加量2%)单一吸附脱色剂和复合吸附脱色剂的脱色效果进行比较可以发现,凹凸棒土、活性白土、凹凸棒土-活性炭、活性白土-活性炭分别使菜籽油的叶绿素含量降低13.4%、8.4%、9.4%、15.5%,分别使菜籽油的色泽红值降低5.6%、5.6%、2.8%、25.0%,说明在活性白土中添入少量比例的活性炭之后,可以使得脱色效果有明显提高,因此活性白土和活性炭复配可以对菜籽油起到较好的脱色效果,这与王丽娟^[7]的研究报道具有一致性。

2.3 双氧水对菜籽油的氧化脱色效果

在脱色时间30 min条件下,双氧水对菜籽油叶绿素含量和色泽红值的影响分别如图5和图6所示。

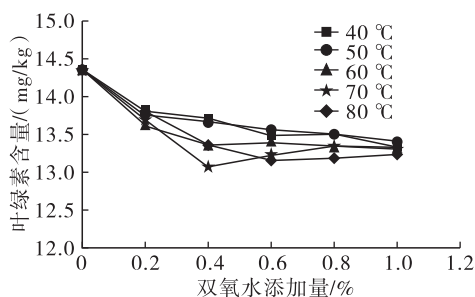


图5 不同添加量和脱色温度下双氧水对菜籽油叶绿素含量的影响

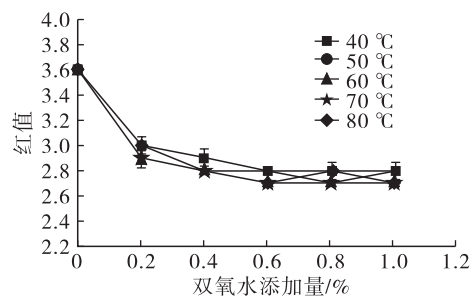


图6 不同添加量和脱色温度下双氧水对菜籽油色泽红值的影响

由图5可知:在40、50、60℃下,随着双氧水添加量的增加,菜籽油中叶绿素含量均逐渐下降,在60℃和双氧水添加量为1.0%时,叶绿素含量为

13.32 mg/kg,降低了7.2%;在70、80℃下,随着双氧水添加量的增加,菜籽油中叶绿素含量先逐渐下降后开始上升,分别在0.4%和0.6%时达到最低值13.07 mg/kg和13.16 mg/kg,分别降低了9.0%和8.4%。

由图6可知,在不同脱色温度下,随着双氧水添加量的增加,菜籽油的色泽红值均逐渐下降并趋于稳定。在50、60℃和双氧水添加量为0.8%时,与在70、80℃和双氧水添加量为0.6%时,菜籽油的色泽红值均可达到最低值2.7,比初始色泽红值降低了25.0%。实验结果表明,继续增大双氧水添加量,对色泽红值的降低不再有明显作用,这可能是因为双氧水产生良好的氧化脱色效果需要一定的反应浓度和反应温度,在反应浓度方面,双氧水添加量的增加可以使羟基自由基增多,有利于色素降解,但同时双氧水本身也可以与羟基自由基反应,因此一定浓度时则会达到平衡;在反应温度方面,随着温度的升高,脱色反应体系的传质速率增大,菜籽油和双氧水的接触率大大增加,因此提高了脱色率,而当温度太高时,双氧水分解速度可能会大于或等于其氧化油中色素的速度^[20],从而不再有利于脱色。

对同一温度(70℃)下活性白土-活性炭复合吸附脱色剂和双氧水化学氧化脱色剂的效果进行比较可以发现,2%活性白土-活性炭复合吸附脱色剂使菜籽油的叶绿素含量降低27.1%、色泽红值降低30.6%,而0.4%双氧水使菜籽油的叶绿素含量降低9.0%,0.6%双氧水使菜籽油的色泽红值降低25.0%,因此就单位质量浓度脱色剂的脱色效果来说,双氧水的脱色效率更高。虽然根据GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》,过氧化氢是可在各类食品加工过程中使用,残留量不需限定的加工助剂,但如果想在油脂脱色中进一步增大双氧水使用量,以产生更好脱色效果的同时,其是否会残留在油脂中和带来食用油的安全问题,则需要今后展开更进一步的探究。

2.4 不同脱色剂脱色产品品质指标对比

对70℃下2%活性白土-活性炭复合吸附脱色油和0.6%双氧水脱色油进行了基本品质指标的测定,同时对传统高温100℃下相同吸附剂添加量的脱色油进行了测定,结果如表1所示。

由表1可知:经复合脱色剂脱色的菜籽油,其水分及挥发物、酸价、过氧化值和脂肪酸组成基本无变化,但维生素E含量有一定程度的降低;经双氧水

脱色的菜籽油,其水分及挥发物、酸价、维生素 E 含量和脂肪酸组成基本无变化,但过氧化值有一定程度的升高;经高温吸附脱色的菜籽油,其酸价明显升

高,维生素 E 含量明显降低,且降低幅度远高于中低温脱色。总体来说,各脱色油指标均达到国标四级菜籽油水平。

表 1 不同脱色剂脱色菜籽油基本指标测定

项目	菜籽原料油	复合脱色剂脱色油	双氧水脱色油	高温吸附脱色油	国标四级菜籽油
水分及挥发物/%	0.10±0.01	0.13±0.01	0.14±0.01	0.12±0.01	≤0.2
酸价(KOH)/(mg/g)	1.40±0.02	1.44±0.01	1.44±0.01	1.75±0.01	≤3
过氧化值/(mmol/kg)	1.10±0.01	1.09±0.03	2.41±0.11	1.07±0.03	≤6
维生素 E 含量/(mg/kg)	764.1±0.1	738.2±0.8	762.6±0.5	668.7±0.9	-
色泽	黄 24,红 3.6	黄 29,红 2.5	黄 30,红 2.7	黄 32,红 2.0	黄 35,红 7.0
主要脂肪酸/%					
棕榈酸	3.9±0.1	3.9±0.2	3.9±0.1	3.9±0.2	2.5~7.0
硬脂酸	2.7±0.1	2.6±0.1	2.7±0.1	2.6±0.1	0.8~3.0
油酸	63.0±0.4	63.8±0.5	62.7±0.1	64.2±0.5	51.0~70.0
亚油酸	17.6±0.1	17.7±0.2	17.5±0.1	17.5±0.2	15.0~30.0
亚麻酸	8.8±0.2	8.5±0.3	8.9±0.1	8.4±0.3	5.0~14.0
芥酸	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	0.9±0.1	ND~3.0

注:“-”指国标中不作检测,ND 表示未检出。

3 结论

通过研究脱色剂对菜籽油脱色效果发现:活性炭在较低添加量条件下可以获得与凹凸棒土和活性白土较高添加量相当的脱色效果;活性白土-活性炭复合脱色效果优于凹凸棒土-活性炭,在添加量为 2% 时,80℃ 下可使菜籽油的叶绿素含量降低 32.5%、70℃ 下色泽红值降低 30.6%。双氧水对于去除菜籽油中叶绿素和降低色泽红值是很有效的,70℃ 下,0.4% 双氧水使菜籽油的叶绿素含量降低 9.0%、0.6% 双氧水使菜籽油的色泽红值降低 25.0%。活性白土-活性炭脱色油和双氧水脱色油指标均达到国标四级菜籽油水平。就单位质量浓度脱色剂的脱色效果来说,双氧水的脱色效率更高。

参考文献:

[1] 王立琦,葛慧芳,刘鑫,等.凹凸棒土在单色光条件下对大豆油脱色特性的研究[J].中国粮油学报,2014,29(1):41-46.

[2] WU Z S, LI C, SUN X F, et al. Characterization, acid activation and bleaching performance of bentonite from Xinjiang[J]. Chin J Chem Eng, 2006, 14(2): 253-258.

[3] 孙传庆,武占省,李春.不同硫酸加量制得活性白土对棉籽油的脱色研究[J].中国油脂,2007,32(1):42-45.

[4] SABAH E. Decolorization of vegetable oils: chlorophyll - a adsorption by acid - activated sepiolite[J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 310: 1-7.

[5] 马云肖.关于油脂脱色剂的种类及吸附特性[J].粮食科技与经济,2007,32(2):49-50.

[6] 马丽娜,张欢,刘飞,等. Freundlich 方程在油脂脱色体系中的应用及其返色研究[J].食品科学,2013,34

(20): 27-31.

[7] 王丽娟.紫苏油脱色工艺条件的研究[J].粮油加工与机械,2004(7):40-41.

[8] 刘素稳,侍朋宝,李汉臣,等.苹果渣膳食纤维微波辅助脱色的工艺参数研究[J].食品与发酵工业,2011,37(2):73-77.

[9] 孙志芳,高荫榆,洪雪娥.植物油脱色研究进展[J].江西食品工业,2005(1):31-33.

[10] 陈健,耿安静,徐晓飞.香菇多糖的过氧化氢脱色工艺研究[J].食品工业科技,2010,31(3):293-295.

[11] 卢国勇,孟江,廖华卫.鱼腥草多糖双氧水脱色工艺研究[J].时珍国医国药,2011,22(3):671-673.

[12] 陈雪峰,李蕊岑,刘宁,等.超声辅助双氧水脱色苹果膳食纤维的研究[J].陕西科技大学学报,2014,32(1):110-113,118.

[13] 林新.山苍籽核仁油脱色试验[J].福建林业科技,1997,24(2):97-99.

[14] 王耀,尹平河,梁芳慧,等.桐油氧化-吸附法脱色研究[J].中国油脂,2006,31(7):41-43.

[15] 何兰珍,张珊珊,康信煌,等.地沟油的脱胶脱色工艺[J].广东化工,2018,45(10):43-45.

[16] 满时勇,胡颖慧.脱色工艺对油脂品质的影响[J].中国油脂,2001,26(6):31-33.

[17] 张小涛,刘玉兰,赵欢欢.吸附法同时脱除菜籽油苯并芘及色泽最佳工艺条件研究[J].中国油脂,2013,38(12):10-14.

[18] 王兴国.食用油精准适度加工理论与实践[M].北京:中国轻工业出版社,2016:75-119.

[19] 金青哲,王兴国,厉秋岳.直面油脂营养认识误区,大力发展“健康”食用油[J].中国油脂,2007,32(2):12-16.

[20] 柳准,刘大勇,陈来成,等.洗油双氧水法脱色除臭的适宜条件[J].广东化工,2016,43(4):16-17.