

硅胶对油脂极性组分的吸附特性

尤梦圆^{1,2}, 陈焱^{1,2}, 刘芯羽^{1,2}, 李万平³, 王鑫³, 魏军鹏⁴,
王翔宇^{1,2}, 肖建安⁵, 王凤艳^{1,2}

(1. 中粮营养健康研究院有限公司 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209; 2. 江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 南京 210023; 3. 中粮粮油工业(巢湖)有限公司, 安徽 巢湖 238000; 4. 中粮佳悦(天津)有限公司, 天津 300450; 5. 中粮油脂专业化公司 生产部, 北京 100020)

摘要:考察了硅胶对油脂中金属离子、皂和油脂氧化产物等极性组分的吸附特性。结果表明:添加0.15% (以油质量计,下同)的硅胶就能脱除毛油中95%以上的钙离子和镁离子;添加0.09%的硅胶能完全脱除水洗中和油中的皂杂质;添加0.20%的硅胶能脱除碱炼中和油中88.8%的皂杂质,油中皂含量为29.70 mg/kg,达到工厂对水洗中和油皂含量(≤ 50 mg/kg)的要求;添加足量的硅胶,还能脱除油脂在储存和加工过程中产生的部分氧化产物,提高产品稳定性。硅胶复配活性白土脱色,能降低活性白土用量,减少中性油损失,同时减少成品油的返酸现象。

关键词:油脂;硅胶;吸附特性;极性组分;品质

中图分类号:TS225.1;TS224 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)09-0001-04

Adsorption properties of silica gel for polar components in oil

YOU Mengyuan^{1,2}, CHEN Yan^{1,2}, LIU Xinyu^{1,2}, LI Wanping³, WANG Xin³,
WEI Junpeng⁴, WANG Xiangyu^{1,2}, XIAO Jian'an⁵, WANG Fengyan^{1,2}

(1. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition & Foods, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition and Health Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China; 2. Jiangsu Province Center of Cooperative Innovation for Modern Grain Circulation and Security, Nanjing 210023, China; 3. COFCO Oils & Grains Industries (Chaohu) Co., Ltd., Chaohu 238000, Anhui, China; 4. COFCO Excel Joy (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300450, China; 5. Secretary Production Management Department, COFCO Oils & Oilseeds Specialized Company, Beijing 100020, China)

Abstract: The adsorption properties of silica gel for polar components such as metal ions, soap and oil oxidation products in oil were investigated. The results showed that more than 95% of calcium ions and magnesium ions in crude oil could be removed by 0.15% silica gel (based on the oil mass). The soap impurities in the washed neutralized oil could be completely removed by 0.09% silica gel. About 88.8% soap from the neutralized oil could be removed by 0.20% silica gel, and the soap content in oil was 29.70 mg/kg, which met the requirement of soap content (≤ 50 mg/kg) in the washed neutralized oil in factory. Partial oxidation products of oil produced during the storage and processing could be removed with the addition of enough silica gel and the stability of the product could also be improved. Silica gel combined with activated clay could reduce the amount of activated clay, the loss of neutral oil and the acid reversion of refined oil.

收稿日期:2020-09-22;修回日期:2021-05-24

作者简介:尤梦圆(1989),女,工程师,硕士,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)youmengyuan@cofco.com。

通信作者:肖建安,高级工程师(E-mail)xiaojianan@cofco.com;王凤艳,高级工程师(E-mail>wangfengyan@cofco.com。

Key words: oil; silica gel; adsorption property; polar component; quality

硅胶是常见的高活性吸附材料,属于非晶态物

质,其物理、化学性质稳定,不与强碱、氢氟酸之外的物质发生反应,无毒无味,不溶于任何溶剂。硅胶特殊的化学组分和物理结构决定了其具有机械强度高、吸附性高、热稳定性好等特点^[1]。硅胶对金属离子和有机污染物等都有很强的吸附能力,现被广泛应用于工业废水污染物的脱除、环境中有毒重金属离子的检测与分离、生物医药等领域^[2-4]。近年有学者探索硅胶在油脂精炼工艺技术改进方面的应用前景^[5]。

传统的油脂精炼过程通常包括水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色和蒸馏脱臭四个工段。碱炼中和后的油脂直接经碟式离心机分离后,皂含量在 300 mg/kg 左右,含有较多的皂类杂质。而常规碱炼中和油经离心分离后需要经过一次或多次水洗,得到皂含量在 50 mg/kg 以下的中和油,但水洗工艺会产生油质量 5%~10% 的废水,废水中含有大量皂脚、磷脂、蛋白质、甘油三酯、色素等杂质,化学需氧量(COD_{Cr})、悬浮物(SS)浓度高,污染严重,处理成本高。为了减少废水排放,有些工厂选择无水脱皂处理,即大幅度增加脱色剂的用量,对高皂含量的中和油直接进行脱色处理,一部分脱色剂用于脱除皂类杂质,一部分脱色剂用于脱除油脂中的色素等物质。现工厂多以活性白土为脱色剂,但白土添加量的增加也会带来更多的副反应,同时板框过滤机在过滤含有大量皂脚的滤液时,压力增加快,卸料频次骤增,也会降低中性油得率。酶法精炼^[6-8]制油工艺主要包括酶法脱胶、吸附脱色和蒸馏脱酸、脱臭三个阶段。传统碱炼中产生的钠皂具有较强的吸附能力,兼具部分脱酸、脱胶和脱色等复合作用^[9],而酶法脱胶中无碱炼工艺,只能通过增加吸附剂用量而达到较好的除杂效果,且酶法脱胶大豆油的综合稳定性仍低于传统精炼的大豆油^[10]。

本文旨在研究硅胶对油脂中金属离子和皂类等极性杂质的吸附能力,探索在油脂精炼工艺中使用硅胶进行无水脱皂,或替代部分脱色剂,实现降低脱色剂用量的同时提高油脂稳定性的可行性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆毛油,天津某油脂加工企业;玉米毛油,天津某油脂加工企业;大豆水洗中和油(经碱炼、水洗、干燥后的中和油),安徽巢湖某油脂加工企业;大豆碱炼中和油(经碱炼离心,未经水洗和干燥的中和油),安徽巢湖某油脂加工企业;R92 硅胶,美国 PQ 公司;活性白土。

丙酮、溴酚蓝、氧化锌、氢氧化钾、浓硫酸、钼酸

钠、硫酸联氨、磷酸二氢钾均为分析纯,硝酸为优级纯,盐酸标准溶液,氢氧化钠标准溶液。

ICP-MS 电感耦合等离子体质谱仪,日本岛津公司;罗维朋比色仪,德国 Lovibond Tintometer 公司;紫外分光光度计,瑞士 Mettler Toledo 公司;烘箱,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;脱色设备,实验室组装;脱臭设备,定制;磁力搅拌器,德国 IKA 公司;抽滤装置,实验室组装。

1.2 实验方法

1.2.1 硅胶对大豆毛油中金属离子的吸附脱除

称取 300 g 大豆毛油置于 500 mL 烧杯中,放入磁转子,将烧杯置于磁力搅拌器上,以 500 r/min 的转速搅拌升温至 80 °C,添加油质量 0.15% 的硅胶,搅拌 30 min,抽滤使硅胶与油脂分离,得到吸附脱胶油,测定毛油和吸附脱胶油的金属离子含量。

1.2.2 硅胶对大豆中和油中皂的吸附脱除

分别称取 300 g 大豆碱炼中和油和大豆水洗中和油置于 500 mL 烧杯中,放入磁转子,将烧杯置于磁力搅拌器上,以 500 r/min 的转速搅拌升温至 80 °C,添加一定比例的硅胶,搅拌 30 min,抽滤使硅胶与油脂分离,得到吸附脱皂油,测定大豆碱炼中和油和吸附脱皂油的皂含量。

1.2.3 硅胶对脱色剂(活性白土,下同)用量及脱臭油品质的影响

称取 300 g 大豆水洗中和油置于 500 mL 三口圆底烧瓶中,放入磁转子,将烧瓶置于磁力搅拌器上,以 500 r/min 的转速搅拌升温至 80 °C,添加一定比例的硅胶,搅拌 30 min。加入一定比例的脱色剂,连接真空系统,加热至 120 °C,搅拌 30 min,真空状态下冷却至 80 °C,打开通气阀,抽滤得脱色油,测定脱色油的色泽。

在脱色剂添加量 0.8% 的条件下按上述方法对大豆水洗中和油进行脱色,将得到的脱色油置于脱臭装置中,于 240 °C 脱臭 90 min,冷却,得脱臭油,测定脱臭油色泽、酸值。

1.2.4 硅胶对油脂氧化产物的吸附脱除

称取 300 g 氧化程度较高的玉米毛油置于 500 mL 烧杯中,放入磁转子,将烧杯置于磁力搅拌器上,以 500 r/min 的转速搅拌升温至 80 °C,添加一定比例的硅胶,搅拌 30 min,抽滤使硅胶与油脂分离,测定玉米油的过氧化值和茴香胺值。

1.2.5 指标测定

皂含量按照 GB/T 5533—2008 进行测定;过氧化值按照 GB 5009.227—2016 中第一法“滴定法”进行测定;茴香胺值按照 GB/T 24304—2009 进行测

定;金属离子按照 GB 5009.268—2016 中第一法“电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)”进行测定;色泽按照 GB/T 22460—2008 进行测定;酸值按照 GB 5009.229—2016 进行测定。

油脂返色:首先按照 GB/T 22460—2008 测定油脂样品的色泽,记录其红值(R_0);再称取 100 mL 该油脂样品置于 250 mL 锥形瓶中,放入 105 °C 烘箱中加热 6 h 后取出,冷却至室温后再次测定其色泽,记录其红值(R_1)。返色值(ΔR)= $R_1 - R_0$ 。

油脂返酸:首先按照 GB 5009.229—2016 测定油

脂样品的酸值(V_{A0}),再称取 50 g 该油脂样品置于 100 mL 烧杯中,加入 500 μ L 水,500 r/min 搅拌 2 min 后,放入 105 °C 烘箱中加热 24 h 后取出,冷却至室温后再次测定其酸值(V_{A1})。返酸值(ΔV_A)= $V_{A1} - V_{A0}$ 。

2 结果与分析

2.1 硅胶对大豆毛油中金属离子的吸附脱除能力

按照 1.2.1 中的方法在大豆毛油中加入油质量 0.15% 的硅胶(实验组),以大豆毛油为对照,考察硅胶对大豆毛油中金属离子的吸附脱除能力,结果见表 1。

表 1 硅胶对大豆毛油中金属离子的吸附脱除能力

组别	钙含量/(mg/kg)	钙脱除率/%	镁含量/(mg/kg)	镁脱除率/%	铁含量/(mg/kg)	铜含量/(mg/kg)
对照组	68.90		68.70		ND(<1)	ND(<0.05)
实验组	2.98	95.67	1.28	98.14	ND(<1)	ND(<0.05)

从表 1 可以看出,硅胶对钙、镁离子具有很好的吸附脱除效果,添加 0.15% 的硅胶即可脱除 95% 以上的钙、镁离子。大豆毛油中铁和铜离子含量较少,低于 GB 5009.268—2016《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》中的检出限,故难从数据上直观地评判硅胶对铁离子和铜离子的吸附脱除效果。

2.2 硅胶对大豆中和油中皂的吸附脱除

按照 1.2.2 的方法分别在大豆水洗中和油和大豆碱炼中和油中加入硅胶,考察硅胶对大豆中和油中皂的吸附脱除能力,结果见表 2。

表 2 硅胶对大豆中和油中皂的吸附脱除能力

硅胶添加量/%	水洗中和油皂含量/(mg/kg)	碱炼中和油皂含量/(mg/kg)
0	44.00	265.00
0.02	30.16	
0.04	20.17	143.74
0.06	16.51	
0.08	3.04	81.52
0.09	0.00	
0.12		71.68
0.16		64.45
0.20		29.70
0.30		11.38

从表 2 可以看出:80 °C 下,添加 0.09% 的硅胶,能脱除大豆水洗中和油中的全部皂杂质;添加 0.30% 的硅胶能脱除大豆碱炼中和油中 95.7% 的皂杂质;添加 0.20% 的硅胶能脱除大豆碱炼中和油中 88.8% 的皂杂质,且油中皂含量为 29.70 mg/kg,达到工厂对水洗中和油皂含量(≤ 50 mg/kg)的

要求。

2.3 硅胶对脱色剂用量及脱臭油品质的影响

按照 1.2.3 的方法在大豆水洗中和油中加入硅胶,并加入一定比例的脱色剂,进行吸附脱色和脱臭实验,考察硅胶对脱色剂用量及脱臭油品质的影响,结果见图 1、表 3。

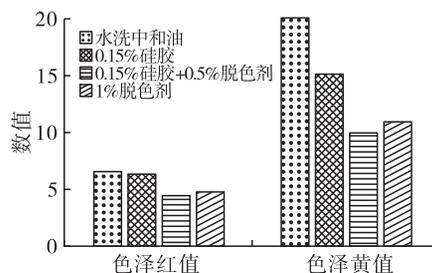


图 1 硅胶对脱色剂用量的影响

在油脂精炼过程中吸附脱色主要用于脱除油脂中的色素,常用的脱色剂有活性白土、膨润土、凹凸棒土和活性炭等^[11-12],根据实际生产情况和吸附剂的特性,也常将脱色剂进行复配使用,达到良好脱色效果的同时控制生产成本。

活性白土、凹凸棒土等脱色剂均有吸附皂类杂质的能力,但吸附皂杂质时,其活性位点被占用,将降低脱色剂对色素的吸附能力。由 2.2 结果可知,硅胶对皂杂质有良好的吸附性能,脱色过程中先添加硅胶,能有效脱除中和油中的皂类和其他极性杂质,有助于脱色剂更大功效地发挥其吸附色素的能力。从图 1 可以看出,单独使用 0.15% 的硅胶对水洗中和油进行脱色,其脱除色素的效果并不理想,但添加 0.15% 的硅胶后,脱色剂的添加量能由 1% 降低至 0.5%,添加 0.15% 硅胶和 0.5% 脱色剂的脱色效果优于单独使用 1% 脱色剂的脱色效果。

表3 硅胶对脱臭油品质的影响

样品	硅胶 添加量/%	活性白土 添加量/%	色泽		酸值(KOH)/ (mg/g)	ΔV_A (KOH)/ (mg/g)	ΔR
			红值	黄值			
1#脱臭油	0.15	0.5	0.4	4	0.056	0.005	0.7
2#脱臭油	0.00	1.0	0.6	6	0.067	0.029	0.7

从表3可以看出,添加了硅胶的脱臭油色泽和酸值明显优于未添加硅胶的脱臭油,且1#样品的返酸程度也小于2#样品,即经硅胶处理的样品脱色效果更好,成品油稳定性更好。白土用量越大,带入的金属离子越多,越容易导致成品油的返酸现象。而硅胶对金属离子具有良好的脱除效果,从而保证了成品油品质的稳定。

2.4 硅胶对油脂氧化产物的吸附脱除能力

吸附脱色不仅发生物理吸附,也会伴随一些化学变化,如氧化产物分解和聚合产物的生成等。油脂的氧化过程通常分为两个阶段:第一阶段主要形成氢过氧化物,称之为一级氧化产物,常以过氧化值作为评价指标;第二阶段氢过氧化物分解形成烃、醇、醛、酸等化合物,即二级氧化产物,常以茴香胺值作为评价指标。

按照1.2.4的方法在玉米毛油中加入硅胶,考察硅胶对油脂氧化产物的吸附脱除能力,结果见表4。

表4 硅胶对玉米毛油氧化产物的吸附脱除能力

硅胶 添加量/%	一级氧化产物		二级氧化产物	
	过氧化值/ (mmol/kg)	脱除率/ %	茴香 胺值	脱除率/ %
0	4.45		9.05	
10	3.60	19.10	7.44	17.79
20	3.17	28.76	4.90	45.86
30	2.17	51.24	4.65	48.62

注:玉米毛油过氧化值为4.51 mmol/kg,茴香胺值为8.06。

从表4可以看出:硅胶对玉米毛油一级氧化产物和二级氧化产物均有较好的脱除效果,添加10%的硅胶对一级氧化产物脱除率可以达到19.10%,二级氧化产物的脱除率为17.79%;随着硅胶添加量的增加其脱除效果越明显,硅胶添加量为30%时,一级和二级氧化产物脱除率分别达到51.24%和48.62%。

毛油氧化产物的多少反映了其氧化程度的高低,且氧化产物一旦形成,在加工过程中很难被去除,因此从源头控制,脱除毛油中的氧化产物,减少氧化产物进入后续工段,对保证终产品的稳定性有积极作用。

3 结论

硅胶具有吸附金属离子和皂杂质的特点,0.15%的硅胶能脱除毛油中95%以上的钙离子和镁离子,添加0.09%的硅胶能完全脱除水洗中和油中的皂杂质。稳定的化学性质、温和的反应条件使硅胶在油脂精炼过程中带来的副反应较少,添加足够量的硅胶,还能脱除油脂在储存和加工过程中产生的部分氧化产物,提高产品稳定性。

硅胶运用在传统精炼工艺中,可以降低脱色剂的用量,减少脱色剂带来副反应的同时也能减少废脱色剂对中性油的夹带,从而提高油得率。酶法制油工艺脱色阶段的脱色剂用量一般是传统工艺的2~3倍,活性白土用量为油质量的3%左右,将硅胶应用于此工段,在中性油得率提升和产品品质保证方面将有更显著的优势。硅胶在中和油中表现的优异的脱皂能力,也使无水脱皂工艺更具应用前景。

参考文献:

- [1] 彭佳. 改性硅胶的制备及其对痕量金属的吸附性能研究与应用[D]. 湖南湘潭:湘潭大学,2015.
- [2] 李春雪,孙昌梅,曲荣君,等. 桥联聚倍半硅氧烷及其在吸附领域中的应用[J]. 离子交换与吸附,2012,28(5):469-480.
- [3] 马希璐,曲荣君,孙昌梅,等. 硅胶基吸附材料的合成方法[J]. 鲁东大学学报(自然科学版),2013,29(1):54-65.
- [4] 张国远,曲荣君,孙昌梅,等. 硅胶键合乙醇胺和二乙醇胺对 Cu^{2+} 的吸附性能研究[J]. 鲁东大学学报(自然科学版),2008,24(2):154-157.
- [5] 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.
- [6] 罗淑年,于殿宇,韩锋,等. 酶法脱胶物理精炼大豆油[J]. 食品科学,2007,28(10):287-289.
- [7] 杨亚济. 大豆油酶法脱胶应用实践[J]. 中国油脂,2016,41(8):107-109.
- [8] 杨静雯,于殿宇. 油脂酶法脱胶技术的研究[J]. 粮食与食品工业,2019,26(1):48-50.
- [9] 马传国. 油脂加工工艺与设备[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [10] 从艳霞,万建春,姜波,等. 磷脂酶 A_1 酶法脱胶精炼油稳定性研究[J]. 中国油脂,2012,37(8):8-11.
- [11] 刘元法. 凹凸棒石油脂脱色机理及其对油脂品质的影响研究[D]. 江苏无锡:江南大学,2007.
- [12] 何东平,闫子鹏. 油脂精炼与加工工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2014.