

植物油中的色素及吸附脱色研究进展

张文龙¹, 黄成义², 赵晨伟¹, 金青哲¹, 王兴国¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 安徽缘鑫新材料科技有限公司, 安徽 广德 242237)

摘要:植物油中的色素不仅会影响油脂的色泽,还会降低油脂的品质和贮藏稳定性。脱色过程是去除油脂不良色泽的重要工序,而吸附脱色是油脂企业加工过程中最常用的脱色方法。概述了植物油中色素的来源以及色素的存在对油脂营养和安全性的影响,简要介绍了膜脱色法、光能脱色法、超声辅助脱色法、热脱色法、吸附脱色法等常见的脱色方法,综述了活性白土、活性炭、凹凸棒土(石)、硅胶和复合脱色剂等吸附剂的应用研究进展,总结了吸附脱色目前所存在的问题,如脱色过程中废白土处理率低、深色油脂脱色难,并提出了解决建议(提高废白土中油脂的回收利用,开发针对性的脱色方法等),最后针对目前油脂工业脱色技术的现状和在脱色过程中需要解决的问题进行了思考和展望。

关键词:植物油;色素;吸附脱色;吸附剂

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)06-0021-08

Progress on pigment and adsorption bleaching of vegetable oil

ZHANG Wenlong¹, HUANG Chengyi², ZHAO Chenwei¹, JIN Qingzhe¹, WANG Xingguo¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;

2. Anhui Yuanxin New Material Technology Co., Ltd., Guangde 242237, Anhui, China)

Abstract: The pigment in vegetable oil not only affects the color of the oil, but also reduces the quality and storage stability of the oil. Bleaching process is an important process to remove the undesirable color of oils, and adsorption bleaching is the most common bleaching method used in oils enterprises. The sources of pigments in vegetable oils and the influence of the presence of pigments on the nutrition and safety of oils were outlined, the common bleaching methods such as membrane bleaching, light energy bleaching, ultrasonic assisted bleaching, thermal bleaching and adsorption bleaching were briefly introduced, and the progress on the application of adsorbents such as activated white clay, activated carbon, concave convex clay, silica gel and compound decolorant was reviewed. Some problems such as low processing rate of spent white clay in the bleaching process, difficult bleaching of oils with dark color were summarized, and countermeasures (improving the recovery and utilization of oils in spent white clay, and developing targeted bleaching method) were put forward. Finally, the current status of bleaching technology in oil industry and the problems that need to be solved in the bleaching process were considered and prospected.

Key words: vegetable oil; pigment; adsorption bleaching; adsorbent

油脂由于含有不同种类和数量的色素而呈现黄色、红色、绿色甚至是黑色等不同的颜色^[1]。为了

保证油脂的外观和色泽,一般需要对其进行脱色。脱色既可以去除油脂中的色素类物质,又可以去除油脂中的微量金属元素、磷脂、皂化物、臭味物质和残存的农药等,对提升油脂品质和增强油脂的贮藏稳定性具有一定的作用^[2]。

目前吸附脱色是油脂加工中应用最广泛的脱色方法,但是吸附剂在带走色素的同时也会带走很多

收稿日期:2021-11-25;修回日期:2022-02-28

作者简介:张文龙(1999),男,在读硕士,研究方向为油脂脱色(E-mail)758982905@qq.com。

通信作者:金青哲,教授(E-mail)jqzwuxi@163.com。

的油脂和微量营养物质,吸附脱色不论是从工艺还是吸附剂方面都有很大改进的空间。本文从色素入手,概述了植物油中的天然色素和加工色素,对色素的营养和危害进行了介绍,并通过对油脂脱色方法、常见吸附剂应用研究进展和油脂脱色中存在问题的总结,尝试对油脂未来脱色技术进行展望,如以难脱色素为主要研究对象进行针对性去除、改进脱色工艺及废弃白土处理方式等,以期对植物油脱色技术提供新的发展思路。

1 植物油中的色素

油脂中的色素主要分为两类:一类是油脂中天然存在的色素,如类胡萝卜素、叶绿素及黄酮类色素等;另一类是油脂在生产、加工、贮藏、使用过程中产生的加工色素,如美拉德反应产物、甘油三酯和磷脂的氧化产物等^[3]。油脂的色泽是各种色素共同作用的结果^[4]。

1.1 天然色素

1.1.1 类胡萝卜素

类胡萝卜素是 40 碳异戊二烯的衍生物,共轭双键发色团结构使其表现出红色、黄色或橙色。类胡萝卜素因取代基的不同而衍生出较多种类。植物油中常见的类胡萝卜素有 β -胡萝卜素、叶黄素、玉米黄质、番茄红素等^[5]。鲍大明^[6]研究发现米糠油中天然类胡萝卜素含量为 200 ~ 300 mg/kg。刘云等^[7]研究发现油菜籽的类胡萝卜素含量为 24 ~ 41 mg/kg。Moreau 等^[8]研究发现玉米原油中类胡萝卜素含量达 178 mg/kg,其中 β -胡萝卜素含量 20 mg/kg,叶黄素含量 25 mg/kg,玉米黄质含量 87 mg/kg。棕榈原油的类胡萝卜素含量较高,可达 500 ~ 700 mg/kg,其中 80% 为 α -、 β -胡萝卜素,油脂呈现橘红色,常被称为红棕油^[9]。

类胡萝卜素容易被白土吸附,油脂工业中在脱色工段可以去除大部分类胡萝卜素。

1.1.2 叶绿素

叶绿素是含镁吡咯衍生物和以叶绿醇为主醇的不饱和酯,一般为深绿色或墨绿色。叶绿素在油脂中有 4 种存在形式,分别是叶绿素 a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, 青色)、叶绿素 b ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$, 黄绿色)、脱镁叶绿素 a 和脱镁叶绿素 b^[4]。薛雅琳等^[10]对菜籽原油检测发现其叶绿素含量为 10.96 ~ 28.62 mg/kg。Grajzer 等^[11]检测发现冷榨南瓜籽油的叶绿素含量为 6.63 mg/kg。橄榄油的色泽一般为黄绿色,其叶绿素 a 含量为 0.27 ~ 1.91 mg/kg,叶绿素 b 含量为 0.18 ~ 0.87 mg/kg,脱镁叶绿素 a 含量为 0.83 ~

13.48 mg/kg,脱镁叶绿素 b 含量为 0.13 ~ 0.42 mg/kg,橄榄果的成熟度及贮藏时间显著影响橄榄油中叶绿素的含量^[12]。

在油脂脱色过程中,叶绿素容易被酸性白土吸附去除。

1.1.3 黄酮类色素

黄酮类化合物是色原酮或色原烷衍生得到的产物,多为黄色物质。罗婷婷等^[13]采用超高效液相色谱(UPLC)测定了沙棘油中黄酮类物质含量:杨梅素 0.05 mg/kg,槲皮素 0.09 mg/kg,木犀草素 0.17 mg/kg,山奈酚 0.97 mg/kg,异鼠李素 2.66 mg/kg。张志华等^[14]测定了玉米油中总黄酮含量,结果为 15.75 ~ 17.39 mg/100 mL。余旭亚等^[15]测定发现核桃油中总黄酮含量为 24.41 ~ 24.84 mg/100 mL。Mekky 等^[16]报道了芝麻油中测出木犀草素和芹黄素等一系列黄酮类化合物。

1.2 加工色素

植物油在生产、加工、贮藏和使用过程中均有可能产生呈色物质,通常称其为加工色素。加工色素按照其产生的原因可以分为三类:非酶褐变色素,聚合、氧化、分解反应生成的加工色素,其他原因形成的加工色素。

1.2.1 非酶褐变色素

非酶褐变色素主要包括美拉德反应色素和焦糖化色素两种。

美拉德反应是指还原糖和游离氨基酸或是蛋白质分子中氨基酸残基的游离氨基发生羰氨反应。该反应主要生成氮杂环和氧杂环,多为棕褐色物质。美拉德反应生成的色素含量不高但会使油脂的色泽迅速加深,且难以脱除。

焦糖化反应是糖类在较高温度下发生脱水和聚合,生成深色物质。该反应包括糖异构化和降解反应,降解反应包括脱水或 β -消除、二羧酸裂解、逆羟醛反应、羟醛缩合以及最后的自由基反应。反应生成的焦糖及进一步降解产物缩合后会生成深色物质,导致油脂色泽加深。

美拉德反应在油脂生产中的各个工段均有可能发生,而焦糖化反应主要发生在浓香油制备时的高温炒制阶段。高温炒制时美拉德反应和焦糖化反应同时存在。

在原料贮存过程中,油料中的羰基和氨基发生美拉德反应,生成呈棕色甚至黑色的物质,称为类黑精,该反应在环境温度 20 ~ 25 °C、水分含量 10% ~ 15% 的条件下即可发生,并且随着温度的升高,其反

应速度呈指数增长^[17]。李彬^[18]发现油菜籽蒸炒阶段的高温处理会导致糖类、蛋白质和脂肪或类脂物反应形成黑色络合物。在菜籽混合油的蒸发和汽提阶段,由于温度过高,磷脂和糖会反应生成黑磷脂^[17]。研究发现,磷脂和糖会发生一种“伪 Maillard 重排反应”,反应产物具有咪唑和吡啶结构,从而加深了油脂色泽^[19]。

在油料的焙炒环节,较高温度下油料中的单糖、二糖和多糖会发生焦糖化反应,生成深色物质,该反应通常在 120℃ 以上、pH 3~9 的条件下进行^[20]。Lee 等^[21]比较了在 140~180℃ 范围内焙炒的红花籽所榨取的油脂的色泽,发现随着温度的上升,油脂色泽也在加深,推测是在焙炒过程中发生了焦糖化反应,产生了深色物质。Tas 等^[22]发现榛子在 145℃ 下烘烤 15 min 会发生焦糖化反应生成 α -二羰基化合物, α -二羰基化合物含量在不同温度下随着烘烤时间的延长先上升后下降,而 α -二羰基化合物被认为是类黑精生成的中间体,会导致油脂色泽加深。

1.2.2 聚合、氧化、分解反应生成的加工色素

植物油的脂肪酸因含有不饱和双键,易发生聚合、氧化和分解反应,生成甘油三酯的单聚体、二聚体和寡聚体,环状和环氧化物,以及小分子的醛、醇、酮和游离脂肪酸等。这些物质最终会导致油脂色泽加深^[23]。

油脂在高温煎炸过程中会发生氧化聚合反应而生成二聚体、三聚体和寡聚体。甘油三酯聚合物中共轭二烯结构较多,不饱和度较高,这是油脂产生棕色的主要原因。

油脂中还含有一些非甘油三酯成分如单甘酯、甾醇、磷脂、维生素 E 等,它们的氧化也会引起油脂色泽的变化。Krishna^[24]发现脱蜡米糠油中的单甘酯和侧链氧化的不饱和脂肪酸的混合物能使油脂色泽加深。甾醇氧化后会带来不良风味,并使油脂色泽加深。维生素 E 的氧化产物为醌类物质,是一种呈色物质,而且助色基团越多,色泽越深。有研究指出生育酚的氧化产物 5,6-邻醌-生育酚(生育酚红)及 5-生育酚基- γ -生育酚(γ -TED)会加深油脂的色泽^[25]。

党俊杰等^[26]发现植物油料霉变会引起糖类、蛋白质等的氧化分解,从而产生相应的色素,使得油脂呈现红褐色,而且在精炼时难以完全脱除。齐玉堂^[27]发现油脂中的磷脂复合物发生氧化进而分解成新的物质,造成色素固定或者返色。

1.2.3 其他原因形成的加工色素

除上述因素外,油脂中的金属离子可与脂质反

应产生自由基,与非水化磷脂反应生成磷脂金属复合物,与脂肪酸反应生成脂肪酸铁盐,与部分色素反应生成螯合物,从而形成加工色素;天然色素叶绿素在高温下形成叶绿素变体;油脂中残留蛋白质、纤维素等杂质与原有色素反应等生成加工色素。这些色素在油脂精炼过程中去除难度较大。

1.3 植物油中色素的营养和危害

绝大多数的色素是无毒的,但是会影响油脂的外观和透明度,降低其贮藏稳定性。比如:叶绿素对光、热敏感,能促进光氧化,降低油脂稳定性,而且在油脂贮存过程中,叶绿素容易转化成脱镁叶绿素,脱镁叶绿素对油脂有更强的促氧化作用。 β -胡萝卜素对热和光不稳定,在贮存过程中易发生降解,部分降解产物对油脂有明显的促氧化作用。

绝大部分天然色素对人体健康是有益的。 β -胡萝卜素具有抗氧化、抗癌、预防老年性黄斑病变、延缓衰老、提高免疫力等重要生理保健功能^[28]。番茄红素可以提高自身组织、细胞的抗氧化能力,增强免疫系统能力,有效维持人体健康,最新研究表明番茄红素还具有抗癌潜力^[29]。类胡萝卜素除了对眼睛健康有益外,还能改善认知功能和心血管健康^[30]。叶绿素可以用于胃肠道疾病、癌症、贫血的治疗,同时可减少铅在体内的积累^[31]。

有些色素则具有一定的毒性,如棉酚是一种黄色多酚类化合物,具有较强的抗生育能力,会导致人体红肿出血、食欲不振等,易形成变性棉酚,对油脂有很强的着色能力,而且聚合棉酚呈中性,在碱炼过程中不能发生中和反应去除,另外游离棉酚还会与磷脂在高温下结合为磷脂结合棉酚,其比变性棉酚的着色能力更强,在精炼时成为固定色素无法脱除^[32]。

目前对于加工色素种类和性质的研究鲜有报道,其毒性也尚未有定论。如:油脂在精炼、运输和贮藏期间会形成氧化产物,其代表性成分为氧化甘油三酯聚合物(TGP),一部分科研工作者认为 TGP 的积累会对人体造成损害。Marquez-Ruiz 等^[33]将亚油酸在 180℃ 下热氧化 100 h 后,以 1% 的比例添加至大鼠饲料中,喂养 7 d,通过分析大鼠饮食和粪便中的脂质,发现氧化单体、二聚体和聚合物的平均消化率系数分别为 91.0%、74.5% 和 69.8%,得出结论:TGP 和氧化甘油三酯(ox-TG)具有良好的吸收性,呈现毒性和其他生物学效应。而另一部分科研人员如 Billek^[34]则认为 TGP 的吸收率极低,几乎无毒。Cao 等^[35]通过细胞试验评估了 TGP 的毒性,发现 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 TGP 就导致细胞损失,而合

格的一级植物油 TGP 含量就达到了 1% ~ 3%, 质量浓度至少为 9.2 mg/mL, 远超过 50 $\mu\text{g/mL}$, 但在经消化道进入人体后却并未产生明显的急性毒性反应, 支持了 Billek^[34] 的 TGP 低吸收率的观点。再如: 油脂在加工过程中, 还原糖的醛基与磷脂的游离氨基(如磷脂酰乙醇胺和磷脂酰丝氨酸)可能发生美拉德反应生成糖化脂质。糖化脂质根据环境不同可分为内源性糖化脂质和食物衍生的糖化脂质。内源性糖化脂质是在人体内形成的, 而食物衍生的糖化脂质是在食品生产过程中形成的^[36]。内源性糖化脂质经过细胞、动物和临床试验已经验证了其在人体中的积累与糖尿病、血管疾病和癌症的发生具有相关性^[37-39], 但现有的研究都无法证明食物衍生的糖化脂质直接导致体内糖化脂质的积累。

2 油脂脱色的方法

油脂脱色的方法有很多, 包括膜脱色法、光能脱色法、超声辅助脱色法、热脱色法、吸附脱色法等^[40], 其中吸附脱色法在植物油的脱色中应用最为广泛。

2.1 膜脱色法

膜脱色法是利用膜的选择透过性, 使得混合物在浓度差的作用下被提取、纯化和富集, 主要应用于蛋白质的提取、乳制品的无菌过滤等方面, 是应用于油脂精炼的新型的分离手段, 可以高效脱除胶质物、游离脂肪酸和色素。傅冰^[41]采用膜分离技术对油茶籽混合油进行过滤, 发现不仅油茶籽油色泽变浅, 磷脂含量和酸值也出现了降低, 表明膜脱色法不仅能脱色, 还有一定的脱胶、脱酸效果。

2.2 光能脱色法

光能脱色法是针对类胡萝卜素和叶绿素等不饱和度较高的色素, 利用它们能吸收可见光和近紫外光的能量从而使得双键被氧化的性质, 破坏发色基团的结构从而使油脂脱色。王霞等^[42]研究了不同波段的紫外灯和高压汞灯对青豆油的脱色效果, 发现以高压汞灯为光源, 在光照功率 450 W、光照时间 18 h、光照距离 2 cm 时, 脱色率可达 96.81%。

2.3 超声辅助脱色法

超声辅助脱色法是将超声技术与吸附剂结合, 是吸附剂用量更少、温度更低、耗时更短且吸附效果更好的油脂脱色技术。Su 等^[43]采用超声波辅助吸附剂对菜籽油进行脱色, 发现在超声作用下, 吸附剂的吸附效率得到了提高, 并且在高功率的超声作用下油脂中的色素会被降解, 即使没有吸附剂存在也

可以达到相似的效果。

2.4 热脱色法

热脱色法是利用热敏性色素在高温下的分解来进行脱色, 并且在较高温度下油脂中的蛋白质、磷脂等胶质物会脱水变性, 吸附其他色素沉降达到脱色效果。左青^[44]介绍了在大豆油精炼过程中采用高温(250 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$)高真空脱色工艺, 精炼后的大豆油色泽为 R1.0、Y10.0, 得到了品质较稳定的大豆油, 在不添加抗氧化剂的情况下贮存 8 个月, 大豆油的色泽仍在国家标准范围内, 该方法可作为脱色的辅助手段。

2.5 吸附脱色法

吸附脱色法是利用一些对油脂中的某些色素具有较强选择吸附性的吸附剂, 在一定条件下去除油脂中的色素和其他杂质, 从而达到脱色的目的^[45]。油脂吸附脱色效果的影响因素包括吸附剂的种类和用量、油脂的品种和品质、脱色时间、脱色温度以及油脂和吸附剂的混合程度等, 其中吸附剂的种类是吸附脱色效果最重要的影响因素之一。

吸附脱色除了可以脱除色素外, 还可以脱除油脂中的微量金属、残皂、磷脂、一些臭味物质、多环芳烃和残留农药等^[46]。

2.6 其他脱色法

除上述常见的脱色方法外, 还有化学脱色法和酶脱色法等脱色方法。化学脱色法是利用氧化剂将色素氧化分解, 使油脂颜色变浅, 但是此方法不适用于食用油脂的生产。酶脱色法是利用酶将色素进行氧化, 如利用脂肪氧合酶来氧化叶绿素和 β -胡萝卜素。

在实际的油脂精炼工序中, 除了独立设置的脱色工段外, 其他工段也起着辅助脱色的作用。如: 在碱炼脱酸工段, 生成的皂脚就对色素有吸附作用, 周海荣^[47]对比酶法脱胶瓜蒌籽油直接脱色和碱炼后脱色率, 发现脱胶瓜蒌籽油直接脱色的脱色率只有 72.3%, 而碱炼后脱色率可达到 98.5%。脱臭工段的温度一般会达到 230 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$, 热敏性色素如类胡萝卜素在这一阶段会分解成小分子挥发除去, 实践证明, 经过高温脱臭后的油脂一般红值降低 0.8 ~ 1.0, 黄值降低 3 ~ 6^[48]。魏贞伟等^[49]将脱色大豆油在 230 ~ 260 $^{\circ}\text{C}$ 下进行处理, 发现油脂色泽得到明显改善, 从符合三级大豆油色泽标准改善到符合一级大豆油标准。

3 吸附剂的种类

3.1 活性白土

活性白土是一种以膨润土为原料, 经过酸化处

理、水漂洗再干燥、碾磨、过筛等工序制成的活性较高的吸附剂。2019年,我国活性白土的市场规模超过了14亿元,产量接近80万t。高质量的活性白土市场价格达到3 000~4 000元/t。

活性白土对色素,尤其是叶绿素有着极强的吸附能力,对碱性原子团和极性原子团则有更强的吸附能力,在油脂脱色的工业上应用最为广泛^[50]。武占省等^[51]研究了活性白土对油脂中 β -胡萝卜素的吸附动力学和热力学行为。宋明发等^[52]采用响应面法优化了山桐子油的活性白土脱色工艺,发现添加17%的活性白土,在94℃下脱色94 min,可达到最大脱色率(91.07%)。袁亚玲等^[53]研究发现在添加3%的活性白土、110℃的条件下脱色25 min,稻米油的脱色率可以达到75%。

3.2 活性炭

活性炭是木屑、谷壳、硬果壳通过炭化后,再经化学或物理活化处理而成的黑色多孔的固体炭质,其主要成分为碳,并含有少量的氧、氢、硫、氮、氯,密度为1 900~2 100 kg/m³,其比表面积较大,通常为500~1 700 m²/g,有良好的吸附性能。

活性炭对气体、多环芳烃和残留农药的吸附特别有效,并且脱色能力强,具有疏水性,能够吸附高分子物质,对于蓝色和绿色色素有很强的脱除能力^[54]。与活性白土相比,活性炭脱色得到的油脂红值更低,并且不会有异味,但是市场上的活性炭价格昂贵,达到了6 500~8 000元/t,吸油率也达到了100%~150%,过滤速度也比较慢。

活性炭在油脂脱色中有很多应用。刘瑞花等^[55]采用活性炭对芝麻油进行脱色,发现芝麻油中木酚素和维生素E保留率较好。张爱华等^[56]采用活性炭对桐油进行脱色,在最佳工艺条件下脱色率达到92.48%。王傲等^[57]采取4种化学法和2种物理法对活性炭进行再生,研究再生活性炭对稻米油的精炼效果,发现再生后活性炭的吸附能力基本恢复,可以继续应用于稻米油的精炼,并且再生过程中可以实现稻米油和谷维素的回收以及对色素分子的选择性分离。

3.3 凹凸棒土(石)

凹凸棒土(石)是一种富镁纤维状矿物,主要成分为二氧化硅,有着独特的层链状结构特征,外观呈青灰色或者灰白色,具有分散、耐高温、抗盐碱等良好的胶体性质,因其较大的内表面积、表面物理化学结构及离子状态而具有较好的吸附性能。目前我国凹凸棒土(石)矿产资源储量丰富,因而价格相对比较便宜,价格在1 500~2 000元/t。

凹凸棒土(石)在油脂脱色工艺中有很多应用。刘元法等^[58]研究发现凹凸棒石的理化特征是影响其吸附过程的主要原因。陈雪芳等^[59]利用酸化凹凸棒土对米糠油进行脱色,脱色率达到96.6%。谷风等^[60]采用凹凸棒石对废弃油脂进行脱色,脱色后的油脂接近无色,可以用于废弃油脂资源化利用的前处理。

3.4 硅胶

硅胶的主要成分是二氧化硅(含量为92%~94%),其余均为水分,是一种典型的高活性多孔吸附材料,孔道结构丰富,比表面积大,具有很强的吸附能力。硅胶吸附磷脂的能力约为活性白土的3倍,也是油脂中皂化物的高效吸附剂,少量的硅胶就可以吸附大量的皂化物。硅胶的价格比较昂贵,在9 000~12 000元/t。

硅胶对油脂具有一定的脱色效果。管述哲等^[61]研究发现相同条件下,相较于活性炭和活性白土,硅胶对改性大豆油的脱色效果较好。王剑威^[62]研究发现添加0.15% PC5水合硅胶、2%活性白土,在91℃反应25 min,大豆油的脱色率可达到86.1%。在实际应用中,考虑到价格等因素,常将硅胶和活性白土配合使用。

3.5 复合脱色剂

相比于单一脱色剂,复合脱色剂有着更好的脱色效果,且能提高油脂的品质。

刘宜锋等^[63]使用硅胶L935与活性白土复配对碱炼大豆油进行脱色,发现当硅胶L935与活性白土的添加量分别为0.15%~0.2%和0.8%时,在90℃下反应25 min,大豆油的脱色率可达到57.2%,油脂的贮藏稳定性提升,不易返色,也减少了活性白土带来的土腥味。

马丽娜等^[64]研究发现在复合脱色剂用量1.9 g/100 mL(活性白土与凹凸棒土的复配比例为2:3)、脱色时间40 min、脱色温度110℃的条件下,大豆油的脱色率达到85%,并发现在不同复配比例的脱色剂中,凹凸棒土添加比例越高,油脂越稳定,不易返色。

郭少海等^[65]研究发现复合脱色剂配比为7.5%膨润土、2.5%凹凸棒土和0.5%活性炭,复合脱色剂添加量为7%~8%,在100~110℃脱色30~40 min,油茶籽油的黄值小于2.5,红值小于0.1,微量营养成分保留率高,油脂得率较高,酸值、过氧化值变化较小。

梁静等^[66]研究发现复合脱色剂(活性白土与活性炭比例为3:1)添加量5%,在80℃下脱色

30 min,冷榨红花籽油脱色率为 54.90%。

4 目前吸附脱色存在的问题

4.1 废白土处理率低

我国是油脂吸附剂消耗大国,每年约产生废白土 200 万 t^[67]。废白土不及时处理,会造成环境污染,甚至发生自燃,危害生命和财产安全。一些油脂工厂直接将脱色后的废白土与煤混合后焚烧,或将其作为固体废弃物处理,均未对废白土中的油脂进行回收利用,造成了资源浪费和环境污染^[68]。因此,提高废白土中油脂的回收利用,以有效提高油脂行业的经济效益,意义重大。

4.2 深色油脂脱色难

一些植物油如菜籽油、米糠油等因其原料的组成、处理条件、制油方法等因素,在原料贮藏或者油料加工环节产生了较多的加工色素,使得原油色泽过深,形成了深色油脂。

以米糠油为例,米糠原油中含有叶绿素、叶黄素、胡萝卜素、棕色素等多种色素和磷脂、糖脂、脂肪酸、甾醇酯和脂蛋白等多种复杂脂质,此外铁离子含量相比其他原油也明显偏高^[69]。这些杂质的存在导致米糠原油酸值高、色泽深。采用传统活性白土吸附脱色需要两次脱色及大量的活性白土,米糠油的损失增加,品质降低,但仍难以取得良好的脱色效果。水凝胶脱色法、复合脱色剂脱色法、硅胶柱脱色法和膜脱色法等新型脱色方法在脱色率和营养物质保留率方面有所提升,但仍存在脱色率低、成本高等问题。

深色油脂脱色难,主要源于新生固定色素的去除。明确新生色素的种类和形成过程,找出针对性的脱色方法,才能真正解决深色油脂脱色难的问题。

4.3 其他

一些植物油料如油菜籽和大豆等在未完全成熟时收获,所制得的原油中含有较高含量的叶绿素,使得原油呈明显的绿色。这种原油中非水化磷脂、游离脂肪酸、叶绿素等含量高。采用普通的活性白土脱色方法很难脱除,生产出的油脂呈灰青色,颜色暗,不被市场接受。为此,需要寻找一种简单、快捷、经济的脱色方法,既能提高油脂品质,又能提高企业的经济收益。

但是从另一方面考虑,叶绿素对人体并无危害,脱除只是为了满足产品色泽的需求。橄榄油、南瓜籽油中含有较多叶绿素,呈现绿色,却被广大消费者所接受。目前油脂行业对脱色的要求并非脱除所有色素,而是获得油脂色泽的改善和为脱臭提供合格的原料,因此油脂脱色要以力求在最低损耗下获得

色泽最大改善为原则。脱色油脂色泽标准的制订,需根据油脂及其制品的质量要求,过度追求色泽而导致营养物质大量流失并不可取,在保证质量的前提下适当调整油脂的色泽标准也是解决问题的方法之一。

5 展望

油脂脱色经过多年的发展已趋于成熟完善,但仍可从开发新型环保脱色工艺,开发用量更少、色素吸附能力更强、价格更低并且更便于回收处理的新型脱色剂,开发新型废白土处理工艺等方面加以改进;也可从适度精炼的角度,进行适度脱色,避免油脂微量营养物质如维生素 E、甾醇和谷维素等的流失以及精炼率的下降;还可在脱色阶段配合其他工段,除去油脂在生产加工期间带入或产生的塑化剂、真菌毒素、多环芳烃、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯等对人体健康有害的物质。


参考文献:

- [1] 马云霄. 浅谈油脂脱色吸附剂[J]. 四川粮油科技, 2003, 20(4): 11-12.
- [2] 周斌. 白土吸附和脱臭工艺在精炼过程中的作用[J]. 中国油脂, 2003, 28(6): 15-16.
- [3] 张余权, 金青哲, 王兴国. 油脂回色机理及影响因素研究进展[J]. 中国油脂, 2014, 39(5): 15-18.
- [4] 宋洁. 米糠油中呈色因子的研究[D]. 天津:天津科技大学, 2019.
- [5] MORENO M, OLIVARES D M, LOPEZ F J M, et al. Study of the formation of carbonyl compounds in edible oils and fats by ¹H NMR and FTIR[J]. J Mol Struct, 1999, 482: 557-561.
- [6] 鲍大明. 米糠油脱色[J]. 油脂科技, 1982, 7(3): 52-53.
- [7] 刘云, 王保健, 林亲雄, 等. 油菜籽中天然类胡萝卜素的提取工艺研究[J]. 食品工业科技, 2009(2): 234-236.
- [8] MOREAU R A, JOHNSTON D B, HICKS K B. A comparison of the levels of lutein and zeaxanthin in corn germ oil, corn fiber oil and corn kernel oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2007, 84(11): 1039-1044.
- [9] MBA O I, DUMONT M J, NGADI M. Palm oil: processing, characterization and utilization in the food industry: a review[J]. Food Biosci, 2015, 10: 26-41.
- [10] 薛雅琳, 田淑梅, 武占军. 油菜籽和菜籽油中叶绿素测定方法的确定[J]. 中国油脂, 2003, 28(9): 33-34.
- [11] GRAJZER M, SZMALCEL K, KUZMINSKI L, et al. Characteristics and antioxidant potential of cold-pressed oils - possible strategies to improve oil stability[J/OL].

- Foods, 2020, 9(11):1630 [2021-11-20]. <https://doi.org/10.3390/foods9111630>.
- [12] MINGUEZ - MOSQUERA M I, GANDUL - ROJAS B, GARRIDO - FERNANDEZ J, et al. Pigments present in virgin olive oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1990, 67(3): 192 - 196.
- [13] 罗婷婷, 杨明, 熊小平, 等. 多种植物油中黄酮和角鲨烯分布 UPLC 研究[J]. 中国测试, 2018, 44(8): 62 - 69.
- [14] 张志华, 谌伟, 罗倩. 测定玉米油总黄酮含量研究报告[J]. 粮食与油脂, 2002(9): 44.
- [15] 余旭亚, 王洪钟, 郑桂兰, 等. 核桃油总黄酮含量的测定[J]. 中国油脂, 2002, 27(1): 59 - 60.
- [16] MEKKY R H, ABDEL - SATTAR E, SEGURA - CARRETERO A, et al. Metabolic profiling of the oil of sesame of the egyptian cultivar 'Giza 32' employing LC - MS and tandem MS - based untargeted method[J/OL]. Foods, 2021, 10(2): 298 [2021-11-20]. <https://doi.org/10.3390/foods/0020298>.
- [17] 郑来宁. 米糠油色泽成因及脱除效果研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2015.
- [18] 李彬. 菜籽油色泽加深的原因分析[J]. 西部粮油科技, 1999, 24(1): 22 - 23.
- [19] SONO R, BAN N, SAKAMOTO S, et al. Heat deterioration of phospholipids. I. Decomposition of soybean lecithin and formation of new products by heating[J]. J Oleo Sci, 2001, 50(11): 905 - 911.
- [20] KROH L W. Caramelisation in food and beverages[J]. Food Chem, 1994, 51(4): 373 - 379.
- [21] LEE Y C, KIM I H, CHANG J, et al. Chemical composition and oxidative stability of safflower oil prepared with expeller from safflower seeds roasted at different temperatures[J]. J Food Sci, 2003, 69(1): 33 - 38.
- [22] TAS N G, GOKMEN V. Maillard reaction and caramelization during hazelnut roasting: a multiresponse kinetic study[J]. Food Chem, 2017, 221: 1911 - 1922.
- [23] 张清. 大豆油在不同煎炸体系中的特征理化性质的变化研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [24] KRISHNA A G G. Isolation and identification of the causative factors responsible for color fixation in rice bran oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 1993, 70(8): 785 - 788.
- [25] BARRERA - ARELLANO D, RUIZ - MENDEZ V, VELASCO J, et al. Loss of tocopherols and formation of degradation compounds at frying temperatures in oils differing in degree of unsaturation and natural antioxidant content[J]. J Sci Food Agric, 2002, 82(14): 1696 - 1702.
- [26] 党俊杰, 李建民. 油脂脱色和食用油的返色[J]. 粮食与食品工业, 2010, 17(3): 21 - 22.
- [27] 齐玉堂. 油料成分对油脂色泽的影响[J]. 中国油脂, 2004, 29(2): 17 - 18.
- [28] 翟胜男, 郭军, 刘成, 等. 小麦类胡萝卜素合成途径关键基因 *LcyE* 功能分析[J]. 作物学报, 2020, 46(10): 1485 - 1495.
- [29] QI W J, SHENG W S, PENG C, et al. Investigating into anti - cancer potential of lycopene: molecular targets[J/OL]. Biomed Pharm, 2021, 138: 111546 [2021-11-20]. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2021.111546>.
- [30] EGGERSDORFER M, WYSS A. Carotenoids in human nutrition and health[J]. Arch Biochem Biophys, 2018, 652: 18 - 26.
- [31] GRUSKIN B. Chlorophyll: its therapeutic place in acute and suppurative disease; preliminary report of clinical use and rationale[J]. Am J Surg, 1940, 49(1): 49 - 55.
- [32] 赵康. 棉籽油色泽固化及高品质棉籽油制取的研究[D]. 江苏 无锡: 江南大学, 2013.
- [33] MARQUEZ - RUIZ G, DOBARGANES M C. Assessments on the digestibility of oxidized compounds from [1 - ¹⁴C] linoleic acid using a combination of chromatographic techniques[J]. J Chromatogr B, 1996, 675(1): 1 - 8.
- [34] BILLEK G. Health aspects of thermoxidized oils and fats[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2000, 102(8/9): 587 - 593.
- [35] CAO W M, WANG X, ZHANG W Y, et al. Toxic effects of triacylglycerol polymer on macrophages in vitro[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2013, 115(7): 756 - 763.
- [36] HAN L P, LIN Q N, LIU G Q, et al. Review of the formation and influencing factors of food - derived glycated lipids[J/OL]. Crit Rev Food Sci, 2020 [2021-11-20]. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1867052>.
- [37] BREITLING - UTMANN C M, UNGER A, FRIEDL D A, et al. Identification and quantification of phosphatidylethanolamine - derived glucosylamines and aminoketoses from human erythrocytes - influence of glycation products on lipid peroxidation[J]. Arch Biochem Biophys, 2001, 391(2): 245 - 254.
- [38] EITSUKA T, NAKAGAWA K, ONO Y, et al. Amadori - glycated phosphatidylethanolamine up - regulates telomerase activity in PANC - 1 human pancreatic carcinoma cells[J]. FEBS Lett, 2012, 586(16): 2542 - 2547.
- [39] SIMOES C, SILVA A C, DOMINGUES P, et al. Phosphatidylethanolamines glycation, oxidation, and glycooxidation: effects on monocyte and dendritic cell stimulation[J]. Cell Biochem Biophys, 2013, 66(3): 477 - 487.
- [40] 张振山, 康媛解, 刘玉兰. 植物油脂脱色技术研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 121 - 126.

- [41] 傅冰. 油茶膜过滤技术研究[J]. 绿色科技, 2013(9): 217-218.
- [42] 王霞, 杨佳佳, 陆庆明, 等. 光照法青豆油脱色工艺的探讨与研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(8): 74-78.
- [43] SU D, XIAO T, GU D, et al. Ultrasonic bleaching of rapeseed oil: effects of bleaching conditions and underlying mechanisms[J]. J Food Eng, 2013, 117(1): 8-13.
- [44] 左青. 浅谈无白土脱色工艺[J]. 中国油脂, 1998, 23(5): 18-19.
- [45] 张国馥, 郜山保, 王娟娟, 等. 浅析油脂精炼技术: 吸附脱色[J]. 粮食与油脂, 2011(11): 28-30.
- [46] 刘元法, 王兴国, 金青哲, 等. 油脂脱色过程中吸附剂对色素及微量成分的影响[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 25-27.
- [47] 周海荣. 瓜蒌籽油脱色及其色素的提取、纯化和鉴定[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2017.
- [48] 涂向辉. 油脂精炼过程对油脂色泽的影响及控制[J]. 农业机械, 2011(17): 51-54.
- [49] 魏贞伟, 王俊国, 常云鹤, 等. 高温辅助脱色对精炼大豆油色泽影响的研究[J]. 农业机械, 2012(33): 41-43.
- [50] 张亨. 活性白土在精制石油化工产品中的应用研究进展[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(2): 53-57.
- [51] 武占省, 王雅言, 孙喜房, 等. 活性白土对油脂溶液中 β -胡萝卜素的吸附热力学及动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2009, 25(6): 488-495.
- [52] 宋明发, 刘晓燕, 章乾, 等. 响应面法优化山桐子油脱色工艺[J]. 中国油脂, 2021, 46(5): 14-18.
- [53] 袁亚玲, 肇立春, 周奇形, 等. 稻米油活性白土脱色工艺优化[J]. 农业科技与装备, 2020(5): 47-48.
- [54] 罗凡, 费学谦, 方学智, 等. 脱色工艺中不同脱色剂对油茶籽油中苯并芘脱除效果的影响[J]. 中国油脂, 2012, 37(6): 47-50.
- [55] 刘瑞花, 刘玉兰, 王丹, 等. 吸附脱色对芝麻油中木酚素及维生素 E 影响的研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(3): 20-24.
- [56] 张爱华, 贾维肖, 吴红, 等. 基于响应面法优化桐油脱色精制工艺的研究[J]. 湖南林业科技, 2017, 44(1): 35-40.
- [57] 王傲, 孙康, 蒋剑春, 等. 木质活性炭精制稻米油应用研究[J]. 林产化学与工业, 2020, 40(2): 25-32.
- [58] 刘元法, 王兴国. 凹凸棒石吸附剂特征及其在油脂脱色过程中的应用研究[J]. 中国油脂, 2006, 31(9): 27-30.
- [59] 陈雪芳, 王璨, 张海荣, 等. 米糠油脱胶和酸化凹凸棒土脱色工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 15-17, 37.
- [60] 谷风, 翦英红, 刘虹. 响应曲面法优化废弃食用油脂脱色工艺[J]. 化学试剂, 2020, 42(12): 1446-1452.
- [61] 管述哲, 刘宣池, 张乐涛, 等. 改性大豆油硅胶吸附脱色工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12): 55-57.
- [62] 王剑威. 影响大豆油脂脱色效果技术研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2017.
- [63] 刘宜锋, 陈由强, 游清来, 等. 硅胶 L935 在植物油脱色中应用的研究[J]. 福建轻纺, 2012(6): 26-30.
- [64] 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.
- [65] 郭少海, 罗凡, 王亚萍, 等. 油茶籽化妆品基础油复合脱色工艺的研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(7): 59-63.
- [66] 梁静, 高鹏龙, 李昕宇, 等. 正交试验优化冷榨红花籽油脱色工艺的研究[J/OL]. 吉林农业大学学报, 2020 [2021-11-20]. <https://doi.org/10.13327/j.jjlau.2020.5435>.
- [67] 胡健华, 刘零怡, 胡楚南, 等. 植物油脱色废白土回收油脂的研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2016, 35(3): 25-28.
- [68] 刘焕荣, 石会龙, 刘清源, 等. 废白土中油脂的回收方法研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(23): 45-46.
- [69] 侯真真. 米糠油加工中存在问题及解决办法[J]. 食品安全导刊, 2019(12): 123-124.

· 公益广告 ·



油脂加工精准适度

《中国油脂》宣