

不同脱色剂对油脂中叶绿素脱除的影响

李世磊,程倩,初柏君,高开放,王风艳,李晓龙

(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)

摘要:为筛选高效脱除叶绿素的脱色剂,为油脂工业生产中脱色剂的精准使用提供参考,以大豆油和菜籽油为例,采用不同种类脱色剂进行脱色,分析脱色剂参数(比表面积、介孔面积、孔道结构)对叶绿素脱除效果的影响。结果表明:3种主要的矿物类脱色剂对叶绿素的脱除能力强弱为活性白土>凹凸棒土>膨润土,活性白土对叶绿素的脱除效果与其比表面积或介孔面积呈正相关关系;活性炭对叶绿素的脱除效果与其比表面积没有明确的相关性,但与其介孔面积呈正相关关系,当活性炭介孔面积从 $3.8\text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $275.4\text{ m}^2/\text{g}$ 时,叶绿素脱除率提升了140.8%;单以介孔面积无法明确判定不同种类脱色剂如活性炭与活性白土对叶绿素的脱除效果,应结合脱色剂的大孔孔容进行判定。综上,对于相同的脱色剂,可以用介孔面积判定脱色剂对叶绿素脱除能力的强弱,而对于不同种类的脱色剂,介孔面积和大孔孔容是影响脱色剂对叶绿素脱除效果的关键因素。

关键词:叶绿素脱除;脱色剂;吸附脱色;介孔面积;大孔孔容

中图分类号:TS225.1;TS224.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)05-0021-05

Influence of different decolorants on chlorophyll removal from oils

LI Shilei, CHENG Qian, CHU Baijun, GAO Kaifang, WANG Fengyan, LI Xiaolong

(Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition Food Research, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: In order to screen decolorants with high efficiency for chlorophyll removal and provide reference for the precise use of decolorants in oils industrial production, soybean oil and rapeseed oil were used as examples to be decolorized with different kinds of decolorants, and the effects of decolorant parameters (specific surface area, mesoporous area and pore structure) on chlorophyll removal were analyzed. The results showed that the removal ability of three main mineral decolorants on chlorophyll was active clay > attapulgite > bentonite, and the removal effect of chlorophyll as positively correlated with the specific surface area or mesoporous area of active clay. There was no clear correlation between the removal effect of chlorophyll by activated carbon and its specific surface area, but it was positively correlated with its mesoporous area. When the mesoporous area of activated carbon increased from $3.8\text{ m}^2/\text{g}$ to $275.4\text{ m}^2/\text{g}$, the removal rate of chlorophyll increased by 140.8%. The removal effect of chlorophyll with different kinds of decolorants such as activated carbon and active clay could not be clearly determined by mesoporous area alone, but should be determined by the macroporous pore volume of decolorants. In summary, for the same decolorants, the mesoporous area can be

used to determine the strength of the decolorant's ability to remove chlorophyll. For different kinds of decolorants, the mesoporous area and macroporous pore volume are the key factors affecting the decolorant's effect on chlorophyll removal.

Key words: chlorophyll removal; decolorant; decolorizing by adsorption; mesoporous area; macroporous pore volume

收稿日期:2022-11-18;修回日期:2024-02-24

基金项目:“十四五”国家重点研发计划重点专项(2021YFD2100302)

作者简介:李世磊(1987),男,高级工程师,主要从事油脂加工工艺研究(E-mail)lishilei@cofco.com。

通信作者:李晓龙,高级工程师(E-mail)li-xiaolong@cofco.com。

油脂中天然存在的色素有叶绿素、叶黄素、胡萝卜素等,这些天然色素会使油脂呈现不同的颜色^[1],若不能在加工过程中有效去除,不但会影响成品油的观感,还会影响成品油的质量,降低其贮藏稳定性^[2]。实际生产发现,当油脂中叶绿素含量过高时,会显著提升脱色剂的消耗量,提高加工成本^[3]。

叶绿素是植物进行光合作用的催化剂,一般未成熟的油料种子中含量较多,成熟后其含量相对较低^[4]。如果采收时受气候等因素的影响,未成熟油料比例偏高,则会导致油脂中叶绿素含量显著升高^[5]。目前油脂加工中常用的脱色剂有两类,一类是主要成分为镁铝硅酸盐的矿物类脱色剂,包括活性白土、膨润土、凹凸棒土^[6-7],另一类为活性炭,根据其制备原料不同,可分为木质活性炭、稻壳活性炭等^[8-9]。周灵群^[10]以凹凸棒石为脱色剂进行大豆油脱色时发现,其对叶绿素的吸附速率高于对类胡萝卜素的;王未君等^[11]研究菜籽油脱色时发现,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;董华等^[12]研究发现,活性白土对大豆油中叶绿素的脱除效果优于凹凸棒土,对于高叶绿素含量的油脂,可以采用活性白土复配活性炭进行脱色。

不同种类的脱色剂间除成分差异外,孔道结构、比表面积等因素也会导致脱色能力存在差异^[13]。实际生产发现,即使同一种脱色剂,因产地、厂家差异,也存在脱色效果强弱之别。

本文通过研究不同种类、不同型号的脱色剂对油脂中叶绿素脱除效果的差异,确定影响叶绿素脱除效果的关键指标,以期筛选出高效脱除叶绿素的脱色剂,为工业生产中脱色剂的精准使用提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

大豆中和油1(叶绿素含量 1.50 mg/kg)、大豆中和油2(叶绿素含量 1.95 mg/kg)、菜籽中和油1(叶绿素含量 5.58 mg/kg)、菜籽中和油2(叶绿素含量 8.62 mg/kg),由中粮集团提供;活性白土(7种),由黄山白岳活性白土有限公司、乐平市洁淨漂白土有限公司、安吉高超活性白土有限公司提供;凹凸棒土(2种),由盱眙欧伯特粘土材料有限公司和江苏神力特生物科技股份有限公司提供;膨润土(2种),由张家口市塞北化工有限公司和浙江缘鑫新材料科技有限公司提供;活性炭(5种),由重庆霏洋环保科技股份有限公司提供;四氯化碳(分析纯),由国药集团化学试剂有限公司提供。几种脱色剂的

基础参数见表1。

表1 几种脱色剂的基础参数

脱色剂	比表面积/ (m ² /g)	介孔面积/ (m ² /g)	介孔孔容/ (cm ³ /g)	大孔孔容/ (cm ³ /g)
活性白土1	219.8	71.9	0.226 4	0.022 4
活性白土2	179.2	54.6	0.171 6	0.022 0
活性白土3	163.5	49.4	0.158 2	0.021 3
活性白土4	131.4	44.9	0.140 0	0.017 3
活性白土5	113.8	35.8	0.140 4	0.018 3
活性白土6	95.7	33.3	0.138 3	0.021 1
活性白土7	74.4	26.1	0.116 4	0.026 5
凹凸棒土1	116.0	34.3	0.162 5	0.023 3
凹凸棒土2	97.4	29.9	0.174 2	0.027 6
膨润土1	48.3	5.7	0.025 2	0.008 4
膨润土2	43.0	9.1	0.052 8	0.017 0
活性炭1	1 914.7	275.4	0.767 0	0.009 5
活性炭2	1 520.9	174.8	0.592 5	0.016 5
活性炭3	1 420.9	91.4	0.169 8	0.002 8
活性炭4	981.3	3.8	0.009 5	0.002 4
活性炭5	928.3	132.2	0.357 3	0.003 2

Ret basic 磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司;ML4002/02 称量天平,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;UV-2800 型紫外-可见分光光度计,尤尼科(上海)仪器有限公司;MZ2CNT 真空泵,普兰德(上海)贸易有限公司;ASAP2460 物理吸附仪,美国麦克仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 油脂脱色

取 100 g 中和油于三口烧瓶中,真空加热至 90℃后解除真空,迅速加入一定量的脱色剂,将三口烧瓶密封,真空加热至 110℃时开始计时,30 min 后结束反应,抽滤分离脱色油与脱色剂。

1.2.2 叶绿素脱除率的计算

参照 SN/T 0801.21—2001《进出口动植物油脂叶绿素检测方法》检测油样叶绿素含量,并按式(1)计算叶绿素脱除率。

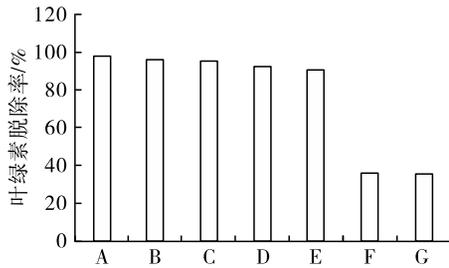
$$Y = (1 - C_1/C_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中:Y 为叶绿素脱除率;C₀、C₁ 分别为脱色前后油样中叶绿素含量。

2 结果与分析

2.1 矿物类脱色剂对叶绿素脱除效果的对比

以菜籽中和油1为原料,在脱色剂添加量为油质量1%的条件下,使用3种活性白土(其中1种比表面积显著高于凹凸棒土,2种与凹凸棒土的比表面积接近)、2种凹凸棒土、2种膨润土进行脱色处理,考察其对叶绿素的脱除效果,结果如图1所示。



注:A. 活性白土 2;B. 活性白土 5;C. 活性白土 6;D. 凹凸棒土 1;E. 凹凸棒土 2;F. 膨润土 1;G. 膨润土 2

图1 不同脱色剂对叶绿素的脱除效果

由图1可知,活性白土脱除叶绿素的效果优于凹凸棒土,且两者的叶绿素脱除率均显著高于膨润土,这可能是因为活性白土与凹凸棒土的生产过程包含酸处理,内部孔道显著多于膨润土,这种差异也反映在各脱色剂比表面积的大小上。另外,对比比表面积接近的活性白土和凹凸棒土,活性白土5的比表面积较凹凸棒土1低 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$,叶绿素脱除率高3.43个百分点,活性白土6的比表面积较凹凸棒土2低 $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$,叶绿素脱除率高4.77个百分点,说明比表面积并非反映脱色剂脱除叶绿素能力的绝对指标,对比表1中脱色剂的基础参数,造成叶绿素脱除率差异的原因可能与脱色剂的介孔面积相关,而这可能与2种脱色剂的生产原料及生产工艺等条件的差异有关。

2.2 活性白土比表面积/介孔面积对叶绿素脱除效果的影响

据文献[14]报道,包括叶绿素在内的色素物质的脱除主要在介孔内发生。本研究考察了7种活性白土的比表面积与介孔面积的关系,结果如图2所示。

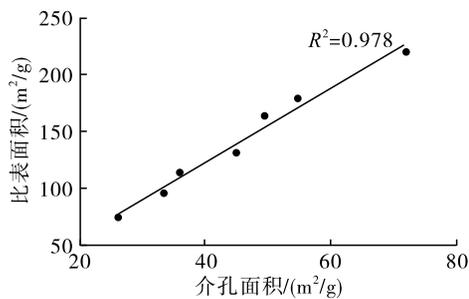
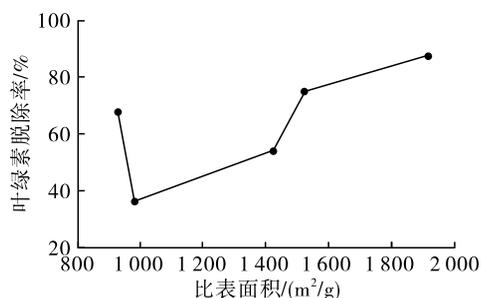


图2 活性白土介孔面积与比表面积的关系



由图2可知,活性白土的介孔面积与比表面积呈现良好的线性相关性,因此活性白土的比表面积和介孔面积均可反映其脱除叶绿素的性能。

在脱色剂添加量为油质量1%的条件下,使用7种活性白土对4种不同叶绿素含量的中和油进行脱色处理,考察活性白土介孔面积对叶绿素脱除效果的影响,结果如图3所示。

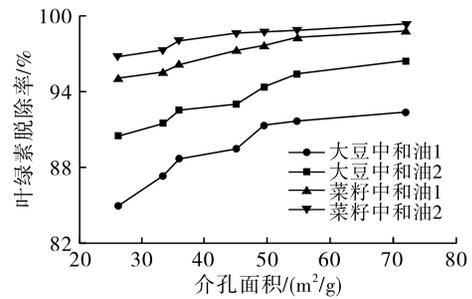


图3 活性白土介孔面积对叶绿素脱除效果的影响

由图3可知,随着活性白土介孔面积的增大,4种不同叶绿素含量的中和油中叶绿素的脱除率逐渐增大。这是因为活性白土的介孔面积决定其吸附叶绿素的位点,介孔面积越大,吸附叶绿素的位点越多,叶绿素脱除率也就越高。从图3还可以看出,活性白土处理大豆中和油时的叶绿素脱除率(最大脱除率为96.43%)低于菜籽中和油的(最大脱除率为99.35%),这是因为活性白土吸附叶绿素时以物理吸附为主^[7-8],相同条件下处理不同油脂并达到吸附平衡后,油脂中初始的叶绿素含量越高其脱除率也就越高。

2.3 活性炭比表面积/介孔面积对叶绿素脱除效果的影响

实际生产中,常采用脱色剂中复配活性炭的方式加工高叶绿素含量的原料油。本文使用5种活性炭,分别与膨润土1以质量比1:9的比例复配后,在脱色剂添加量为油质量1%的条件下,对菜籽中和油2进行脱色处理,考察活性炭比表面积和介孔面积对叶绿素脱除效果的影响,结果如图4所示。

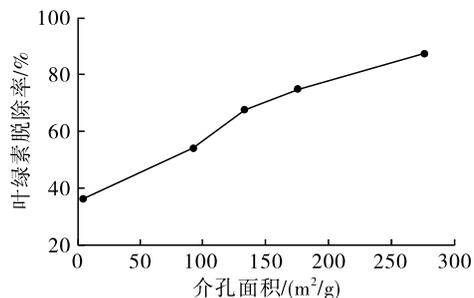


图4 活性炭比表面积和介孔面积对叶绿素脱除效果的影响

由图4可知,活性炭比表面积与叶绿素脱除率之间没有明确的相关性,因此对于不同活性炭而言,不能用比表面积作为影响叶绿素脱除率的因素。

由图4可知,活性炭的介孔面积越大,其对叶绿素的脱除率越高,两者呈现较强的正相关性,当介孔面积从 $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 提升至 $275.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 时,叶绿素脱除率提升了140.8%。因此,对于活性炭,可以将其介孔面积作为影响叶绿素脱除率的因素。

2.4 活性白土与活性炭对叶绿素脱除效果的对比

分别使用2种活性白土(活性白土3和活性白土7)和2种活性炭(活性炭1和活性炭5)对菜籽中和油2进行脱色处理,考察脱色剂添加量对叶绿素脱除效果的影响,结果如图5所示。

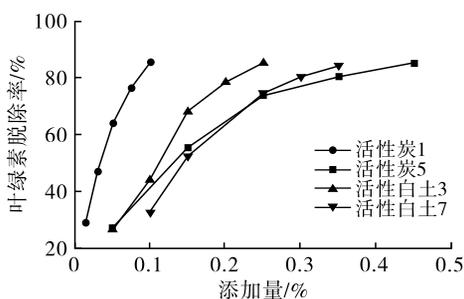


图5 不同种类脱色剂与其添加量对叶绿素脱除效果的影响

由图5和表1可知,4种脱色剂将菜籽中和油中叶绿素脱除85%时,活性炭1添加量为0.10%、活性炭5添加量为0.45%、活性白土3添加量为0.25%、活性白土7添加量为0.35%,活性炭的介孔面积虽然远高于活性白土,但其添加量却没有等比例降低,甚至活性炭5的添加量超过2种活性白土的,这说明对于不同种类的脱色剂,仅参考介孔面积大小不能直接反映其脱除叶绿素效果的强弱。为此,进一步分析脱色剂孔道结构对叶绿素脱除效果的影响,参考GB/T 19587—2017,使用ASAP2460物理吸附仪测量不同脱色剂孔容与孔径的对应关系,结果如图6所示。

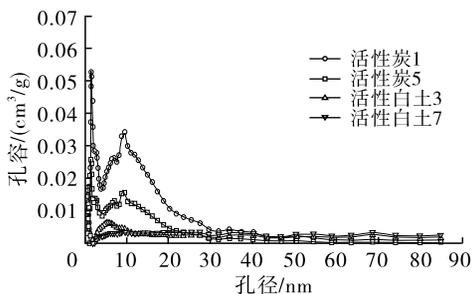


图6 不同脱色剂孔容与孔径的对应关系

由图6可知,相比于活性白土,活性炭的微孔($< 2 \text{ nm}$)和介孔($2 \sim 50 \text{ nm}$)较多,而大孔($> 50 \text{ nm}$)少。4种脱色剂的大孔孔容从大到小依次为活

性白土7、活性白土3、活性炭1、活性炭5。参考文献[15]报道,脱色剂吸附叶绿素的过程可分为两个阶段:第一阶段,叶绿素从脱色剂外部运动扩散至孔道内部表面,这一过程中,叶绿素的扩散量主要受脱色剂大孔的影响,大孔孔容越大,进入脱色剂内部的叶绿素总量越多;第二阶段,叶绿素被孔道表面吸附,这主要受脱色剂内部面积(主要为介孔面积)影响,如活性白土7虽大孔孔容大于活性白土3,但因介孔面积原因,其对叶绿素的脱除效果不及活性白土3,而活性炭相比于活性白土,虽然介孔面积较大,但活性炭大孔孔容较小的特点导致在固定的脱色时间内,叶绿素向活性炭内部扩散的量低于扩散至活性白土内部的量,以至于活性炭高介孔面积的优势被削弱。因此,对比不同种类脱色剂脱除叶绿素效果时,应结合脱色剂的内部结构分析,除介孔面积外,脱色剂的大孔孔容也是影响叶绿素脱除效果的关键指标。

3 结论

本文通过研究不同脱色剂脱除叶绿素效果发现:相同反应条件下,3种主要的矿物类脱色剂对叶绿素的脱除效果从高到低为活性白土>凹凸棒土>膨润土,活性白土对叶绿素的脱除效果与其比表面积或介孔面积呈正相关关系;活性炭的内部孔道以微孔为主,其比表面积不能反映叶绿素脱除能力,但与其介孔面积大小呈正相关关系。对比不同种类脱色剂,如活性白土与活性炭,无法以脱色剂介孔面积这一单一指标反映脱色剂对叶绿素的脱除能力,脱色剂的介孔面积和大孔孔容两项指标的综合作用是影响不同种类脱色剂对叶绿素脱除的关键因素。以脱色剂的介孔面积和大孔孔容两项指标为判断依据,可为油脂工厂优化脱色剂的选型及配比,建立脱除叶绿素的方案提供参考依据。

参考文献:

- [1] 左青,吕瑞,徐宏闯,等.大豆油生产加工中色泽控制措施[J].中国油脂,2020,45(5):138-142.
- [2] 毕艳兰,谷克仁,孙东弦.不同成熟度国产大豆对大豆油脱色工艺及回色的影响[J].中国油脂,2004,29(5):24-26.
- [3] 卢鑫,郑存节,刘国全.影响大豆油色泽的因素分析[J].中国油脂,2005,30(8):20-21.
- [4] 倪江枫,姜碧若,杨静媚,等.未成熟与成熟大豆油的成分及低温结晶特性分析[J].中国油脂,2023,48(6):32-38,66.
- [5] 李馨.大豆油中叶绿素吸附脱除技术研究[D].黑龙江大庆:黑龙江八一农垦大学,2015.

(下转第77页)

- 实验科学与技术, 2006, 4(6): 4-6.
- [2] SONNATI M O, AMIGONI S, DE GIVENCHY E P T, et al. Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: Synthesis, reactivity, properties and applications [J]. *Green Chem*, 2013, 15(2): 283-306.
- [3] 孟心宇, 徐杰, 万杰, 等. 碳酸甘油酯的合成研究及产业化进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(9): 3739-3749.
- [4] PROCOPIO D, DI GIOIA M L. An overview of the latest advances in the catalytic synthesis of glycerol carbonate[J/OL]. *Catalysts*, 2022, 12(1): 50 [2022-12-30]. <https://doi.org/10.3390/catal12010050>.
- [5] ARESTA M, DIBENEDETTO A, NOCITO F, et al. A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions[J]. *J Mol Catal A - Chem*, 2006, 257(1/2): 149-153.
- [6] HU J, LI J, GU Y, et al. Oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate catalyzed by PdCl₂(phen)/KI [J]. *Appl Catal A - Gen*, 2010, 386(1/2): 188-193.
- [7] ROKICKI G, RAKOCZY P, PARZUCHOWSKI P, et al. Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer; Glycerol carbonate [J]. *Green Chem*, 2005, 7(7): 529-539.
- [8] OCHOA-GÓMEZ J R, GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI O, RAMÍREZ-LÓPEZ C, et al. A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate, a green chemical [J]. *Org Process Res Dev*, 2012, 16(3): 389-399.
- [9] 杜雪丽, 谷克仁, 马磊, 等. 非均相催化剂在制备生物柴油中应用[J]. *粮食与油脂*, 2013, 26(7): 1-5.
- [10] NAIK M Z, RODRIGUES L, TORNEY P S, et al. In³⁺ doped magnesium ferrite an efficient magnetic catalyst for the synthesis of functionalized quinazolinone and Henry reaction[J/OL]. *J Chem Sci*, 2022, 134(1): 19 [2022-12-30]. <https://doi.org/10.1007/s12039-021-02011-3>.
- [11] LEVY D, DIELLA V, DAPIAGGI M, et al. Equation of state, structural behaviour and phase diagram of synthetic MgFe₂O₄, as a function of pressure and temperature [J]. *Phys Chem Miner*, 2004, 31(2): 122-129.
- [12] THANT A, SREEKANTAN S, KAUNG P, et al. Low temperature synthesis of MgFe₂O₄ soft ferrite nanocrystallites [J]. *J Aust Ceram Soc*, 2010, 46(1): 11-14.
- [13] INDRAN V P, HAJI SAUD A S, MANIAM G P, et al. Versatile boiler ash containing potassium silicate for the synthesis of organic carbonates [J]. *RSC Adv*, 2016, 6(41): 34877-34884.
- [14] PRADEEP A, PRIYADHARSINI P, CHANDRASEKARAN G. Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe₂O₄ and XRD, FTIR and VSM study [J]. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320(21): 2774-2779.
- [15] ARORA S, GOSU V, SUBBARAMAIAH V. One-pot synthesis of glycerol carbonate from glycerol using three-dimensional mesoporous silicates of K/TUD-1 under environmentally benign conditions [J/OL]. *Mol Catal*, 2020, 496: 111188 [2022-12-30]. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111188>.
- [16] 柳利花, 范明明, 张萍波, 等. 甘油制备碳酸甘油酯产物气相色谱分析 [J]. *分析实验室*, 2015, 34(11): 1339-1342.
- [17] XU W, LI R, MA J, et al. Characterization of K-Fe/silicalite catalyst prepared via SMAI [J]. *Catal Lett*, 1991, 11(2): 169-175.
- [18] ZHANG P B, CHEN Y F, ZHU M N, et al. Acidic-basic bifunctional magnetic mesoporous CoFe₂O₄@(CaO-ZnO) for the synthesis of glycerol carbonate [J]. *Catal Lett*, 2020, 150: 2863-2872.

(上接第24页)

- [6] 刘元法. 凹凸棒石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.
- [7] 岑对对. 活性白土的制备及其对油溶性色素的吸附行为研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [8] 刘勇刚. 木质活性炭的制备及其应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [9] 詹新妮. 稻壳制备活性炭联产X型分子筛的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [10] 周灵群. 凹凸棒石脱色行为及其机理[J]. *食品科学*, 2019, 40(3): 87-93.
- [11] 王未君, 黄凤洪, 刘昌盛, 等. 几种脱色剂对菜籽油脱色效果的研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(1): 17-21.
- [12] 董华, 高健, 李洁艳, 等. 食用大豆油叶绿素脱除研究[J]. *现代食品*, 2021, 27(13): 66-68.
- [13] 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.
- [14] SRASRA E, TRABELSI-AYEDI M. Textural properties of acid activated glauconite [J]. *Appl Clay Sci*, 2000, 17(1/2): 71-84.
- [15] TONG J M, WU Z S, SUN X F, et al. Adsorption kinetics of β -carotene and chlorophyll onto acid-activated bentonite in model oil [J]. *Chinese J Chem Eng*, 2008, 16(2): 270-276.