

菜籽油同时吸附脱酸脱色工艺优化

熊双丽¹, 李安林¹, 陈秋冰², 何建琼³

(1. 四川旅游学院 食品学院, 成都 610100; 2. 西南科技大学 生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010;

3. 四川御康农业科技有限公司, 四川 德阳 618500)

摘要:为了发展菜籽油高效环保的精炼技术,先利用硅藻土、活性白土、氢氧化钠溶液制备预制脱酸剂,再与脱色剂混合制成固体吸附剂对热榨菜籽油进行同时吸附脱酸脱色,采用单因素实验和响应面设计优化同时吸附脱酸脱色工艺条件,并分析脱酸脱色菜籽油的质量指标。结果表明:同时吸附脱酸脱色的最优条件为以活性白土为脱色剂,固体吸附剂配比(预制脱酸剂与活性白土质量比)1:1,处理时间15 min,处理温度90℃,固体吸附剂用量5%;在最优条件下,脱酸率为96.98%,脱色率为84.04%;脱酸脱色菜籽油色泽、水分及挥发物含量、酸值和过氧化值都小于一级菜籽油国家标准(GB 1536—2004)限定值。综上,固体吸附剂可以用于热榨菜籽油的同时吸附脱酸脱色。

关键词:菜籽油;固体吸附剂;脱酸;脱色

中图分类号:TS224.6;TQ646.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)11-0004-05

Optimization of simultaneous deacidification and decolorization of rapeseed oil by adsorption

XIONG Shuangli¹, LI Anlin¹, CHEN Qiubing², HE Jianqiong³

(1. College of Food Science and Technology, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China;

2. College of Life Science and Technology, Southwest University of Science and Technology,

Mianyang 621010, Sichuan, China; 3. Sichuan Yukang Agricultural Science and

Technology Limited Company, Deyang 618500, Sichuan, China)

Abstract: In order to develop efficient and environmentally friendly refining technology of rapeseed oil, the prefabricated deacidifier was first prepared using diatomite, activated clay and sodium hydroxide solution, then mixed with decolorizer to prepare solid adsorbent for simultaneous deacidification and decolorization of hot-pressed rapeseed oil. The simultaneous deacidification and decolorization conditions were optimized through single factor experiment and response surface design. At the same time, the quality indexes of the deacidified and decolorized rapeseed oil were investigated. The results showed that the optimal simultaneous deacidification and decolorization conditions were as follows: with activated clay as decolorizer, mass ratio of prefabricated deacidifier to activated clay 1:1, treatment time 15 min, treatment temperature 90℃, solid adsorbent addition 5%. Under these conditions, The deacidification rate was 96.98% and the decolorization rate was 84.04%. Meanwhile, the color, moisture and volatile content, acid value and peroxide value of the deacidified and decolorized rapeseed oil were less than the national standard limit value for first grade rapeseed oil(GB 1536-2004). In conclusion, the solid adsorbent can be used for the simultaneous deacidification and decolorization of hot-pressed rapeseed oil.

收稿日期:2021-09-03;修回日期:2022-07-11

基金项目:德阳市科技局项目(CKJ019);四川旅游学院科研团队项目(21SCTUTY03)

作者简介:熊双丽(1977),女,教授,硕士生导师,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)xiongshuangli@swust.edu.cn。

Key words: rapeseed oil; solid adsorbent; deacidification; decolorization

菜籽油中含有丰富的不饱和脂肪酸、维生素E、多酚、甾醇等营养成分^[1-2],其年消费量仅次于大豆

油。然而,不管是热榨还是浸出工艺获得的菜籽原油中都含有较多杂质,导致烹饪加热时泡沫多、有异味、易浑浊,且不宜储藏。因此,通常会对菜籽原油进行脱胶、脱酸、脱色、脱臭处理^[3],以去除其中的杂质,延长货架期。

目前,食用植物油脱酸方法主要有碱炼法^[4]、蒸馏法^[5]、膜法^[6]、超临界流体萃取法^[7]、吸附法^[8-9]等。其中:传统碱炼法虽然简单,但存在油脂损耗高、营养物质损失多、皂化物残留、水资源消耗与废水产量大等缺点;蒸馏法受磷脂含量影响大,且易产生反式脂肪酸;膜法和超临界流体萃取法存在成本高,且前者膜易污染等问题,难以在食用油中进行工业化应用;而吸附法不仅可以脱色,还可以脱酸,以及去除油脂中部分臭味、微量皂粒及多环芳烃等^[10-12],已被广泛应用于油脂行业。董婷^[13]比较了活性白土与凹凸棒土对碱炼脱酸与蒸馏脱酸米糠油的脱色效果,认为凹凸棒土较好;朱正伟等^[14]研究发现,碱化活性白土可在保留浓香葵花籽油固有香味的基础上对其进行有效吸附脱色。目前关于食用油同时脱酸脱色精炼工艺的报道较少。本文将硅藻土和活性白土在碱性溶液中复配成预制脱酸剂,再与活性白土混合后对菜籽油进行吸附同时脱酸脱色,对同时吸附脱酸脱色工艺条件进行优化,以期为菜籽油高效环保精炼技术发展提供一定的理论和应用基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

油菜籽,市售;油酸,纯度 $\geq 99\%$ (HPLC),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙醚、异丙醇、氢氧化钾、正己烷,均为分析纯,成都市科隆化学品有限公司;活性白土、硅藻土、膨润土、高岭土、凹凸棒土,均为食品级,河南利洁净水材料有限公司。

1.1.2 仪器与设备

UV5800PC型紫外可见分光光度计,上海市元析仪器有限公司;TD5A台式低速离心机,湖南凯达科学仪器有限公司;DF-101S型集热式磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司;德国贝尔斯顿9018榨油机,江门市贝尔斯顿电器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 热榨菜籽油的制备

将油菜籽清理去除杂质,送入榨油机,榨出的原油经5000 r/min离心10 min,得到热榨菜籽油。

1.2.2 热榨菜籽油的水化脱胶

将热榨菜籽油置于烧杯中,加入4%柠檬酸(以

油质量计)、4%水(以油质量计),在45℃下超声处理15 min后,于5000 r/min离心10 min,取上层油样,即得水化脱胶菜籽油。

1.2.3 预制脱酸剂的制备

将硅藻土和活性白土按质量比1:1混合后,按固液比1:3加入质量分数为15%的氢氧化钠溶液,于磁力搅拌器44℃处理40 min,过滤,干燥,粉碎,过0.180 mm(80目)分样筛后于干燥器储藏备用。

1.2.4 菜籽油的同时吸附脱酸脱色

称取50 g水化脱胶菜籽油于烧杯中,将烧杯置于磁力搅拌器中加热到一定温度,在200 r/min的转速下缓慢加入固体吸附剂(预制脱酸剂与脱色剂按一定比例混合),吸附处理一定时间后,于4000 r/min离心15 min,抽滤,得脱酸脱色菜籽油。

1.2.5 脱色率测定

吸取1 mL油样,加入4 mL正己烷稀释,振荡均匀后用紫外可见分光光度计于669 nm处测定吸光值^[15]。按公式(1)计算脱色率(x)。

$$x = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为水化脱胶菜籽油吸光值; A_1 为脱酸脱色菜籽油吸光值。

1.2.6 脱酸率测定

参照GB 5009.229—2016中冷溶剂指示剂滴定法对油样酸值进行测定,按公式(2)计算脱酸率(y)。

$$y = (X_0 - X_1) / X_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: X_0 为水化脱胶菜籽油酸值; X_1 为脱酸脱色菜籽油酸值。

1.2.7 菜籽油常规指标分析

色泽测定,参照GB/T 5525—1985;透明度测定,参照GB/T 5525—2008;水分及挥发物含量测定参照GB 5009.236—2016;过氧化值测定,参照GB 5009.227—2016。

1.2.8 数据处理与分析

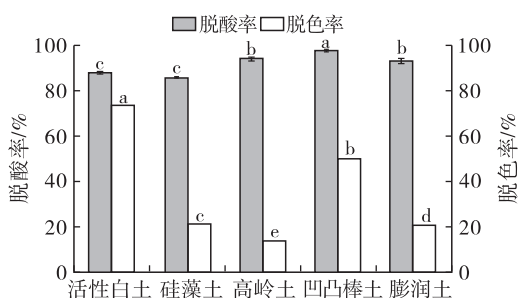
采用SPSS Statistics 17.0对数据进行显著性分析,应用Origin 2019b对数据进行整理、作图,并用Design Expert 11软件对响应面实验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 菜籽油同时吸附脱酸脱色单因素实验

2.1.1 脱色剂种类的影响

在固体吸附剂用量4%、固体吸附剂配比(预制脱酸剂与脱色剂质量比,下同)1:1、处理温度80℃、处理时间15 min条件下,考察脱色剂种类对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响,结果如图1所示。



注:相同指标不同字母表示差异显著($p < 0.05$)。下同

图1 脱色剂种类对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响

由图1可以看出,预制脱酸剂与凹凸棒土复配脱酸效果最好,脱酸率达到97.61%,但是脱色效果一般,脱色率仅49.73%。综合脱酸脱色的效果来看,预制脱酸剂与活性白土复配效果最理想,脱酸率为87.96%,脱色率为73.67%,显著优于与凹凸棒土复配效果。因此,选择活性白土作为脱色剂,与预制脱酸剂复配制成固体吸附剂。

2.1.2 固体吸附剂配比的影响

在固体吸附剂用量4%、处理温度80℃、处理时间15 min条件下,考察固体吸附剂配比对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响,结果如图2所示。

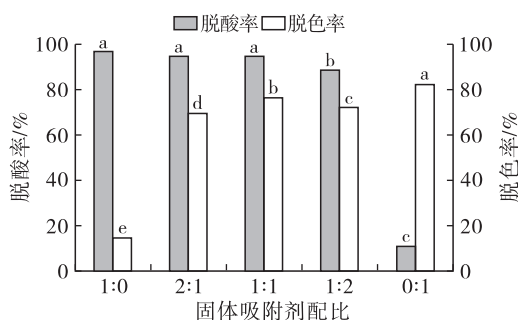


图2 固体吸附剂配比对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响

由图2可以看出,当固体吸附剂配比为1:1时,脱酸率为94.87%,脱色率为76.47%。当活性白土比例小于50%时,随活性白土比例减少,脱色率降低,脱酸率无显著变化($p > 0.05$),当只添加4%的预制脱酸剂时,脱酸率达到96.88%,但脱色率仅为14.71%;当活性白土比例大于50%时,随活性白土比例增加,脱酸率显著下降($p < 0.05$),当只添加4%的活性白土时,脱色率为82.09%,脱酸率仅为10.74%。综合考虑,固体吸附剂配比为1:1时效果较好。

2.1.3 处理时间的影响

在固体吸附剂用量4%、固体吸附剂配比1:1、

处理温度80℃条件下,考察处理时间对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响,结果如图3所示。

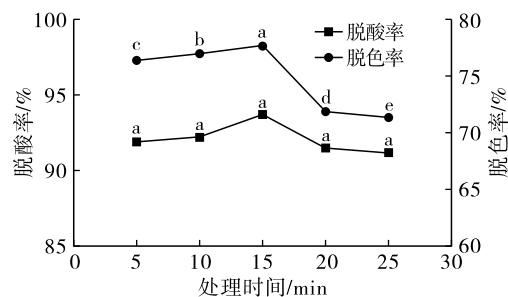


图3 处理时间对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响

由图3可以看出,随处理时间延长,脱酸率和脱色率都呈先升后降的趋势,在处理时间为15 min时,脱酸率和脱色率均最高。因此,选择处理时间10、15、20 min作为响应面水平,进一步优化脱酸脱色工艺。

2.1.4 固体吸附剂用量的影响

在固体吸附剂配比1:1、处理温度80℃、处理时间15 min条件下,考察固体吸附剂用量对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响,结果如图4所示。

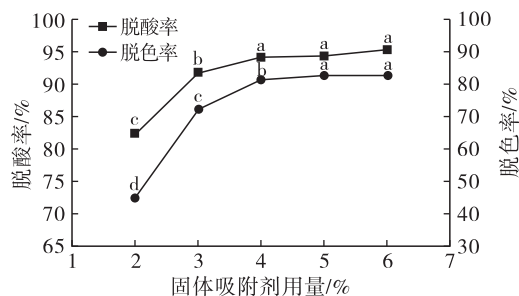


图4 固体吸附剂用量对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响

由图4可以看出,随着固体吸附剂用量的增加,脱酸率和脱色率先显著提高,当固体吸附剂用量超过4%时,脱酸率和脱色率增加速率减缓,这可能是因为固体吸附剂用量达到4%以后,固体吸附剂自身电荷、粒径、孔径和比表面积与游离脂肪酸和色素等作用趋向于饱和与平衡,再增加吸附剂提升效果有限。另外,如果吸附剂用量过多,可能会过多地吸附油脂,使油脂得率下降,同时增加成本^[16]。因此,选择固体吸附剂用量3%、4%、5%作为响应面水平,进一步优化脱酸脱色工艺。

2.1.5 处理温度的影响

在固体吸附剂用量4%、固体吸附剂配比1:1、处理时间15 min条件下,考察处理温度对菜籽油同时吸附脱酸脱色的影响,结果如图5所示。

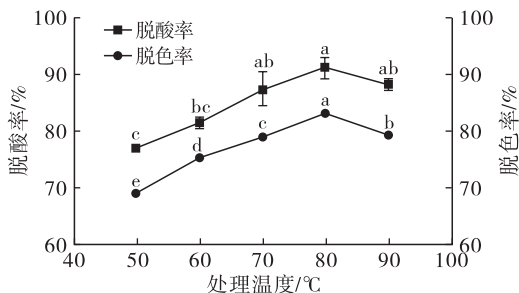


图5 处理温度对菜籽油同时吸附脱酸脱色效果的影响

由图5可以看出,随着处理温度的升高,脱酸率和脱色率先升高,在处理温度为80℃时,脱酸率和脱色率均最高,再升高处理温度,脱酸率和脱色率下降,但前者无显著性差异($p > 0.05$)。因此,选择处理温度70、80、90℃作为响应面水平,进一步优化脱酸脱色工艺。

2.2 菜籽油同时吸附脱酸脱色响应面实验

根据单因素实验结果,以活性白土为脱色剂,固定固体吸附剂配比为1:1,以处理时间(A)、固体吸附剂用量(B)、处理温度(C)为考察因素,脱色率、脱酸率的综合评分(M)为响应值,采用Box-Behnken Design进行三因素三水平响应面设计,响应面实验因素水平如表1所示,响应面实验设计与结果如表2所示。

表1 响应面实验因素水平

水平	处理时间/min	固体吸附剂用量/%	处理温度/°C
-1	10	3	70
0	15	4	80
1	20	5	90

表2 响应面实验设计与结果

实验号	A	B	C	脱酸率/%	脱色率/%	M
1	1	0	1	93.86	81.65	87.76
2	0	0	0	94.47	77.93	86.20
3	1	1	0	94.63	78.46	86.55
4	-1	0	1	94.54	81.65	88.09
5	0	1	-1	95.48	67.82	81.65
6	1	-1	0	91.93	68.35	80.14
7	0	0	0	94.58	77.66	86.12
8	1	0	-1	94.43	74.20	84.31
9	-1	0	-1	94.08	71.01	82.55
10	-1	-1	0	93.18	68.88	81.03
11	0	0	0	95.16	77.13	86.14
12	-1	1	0	96.03	74.73	85.38
13	0	-1	1	91.84	70.74	81.29
14	0	-1	-1	91.43	69.15	80.29
15	0	0	0	93.72	78.72	86.22
16	0	0	0	94.97	78.99	86.98
17	0	1	1	95.52	84.84	90.18

注: $M = (x + y) \times 100/2$, 其中 x 为脱色率, y 为脱酸率

通过 Design Expert 8.0.6 软件对表2中的综合评分进行响应面回归分析,得到回归方程为 $M = 86.33 + 0.21A + 2.63B + 2.32C + 0.51AB - 0.52AC + 1.88BC - 0.37A^2 - 2.69B^2 - 0.29C^2$ 。

对回归模型进行方差分析,结果见表3。由表3可知,回归模型极显著,失拟项不显著,且该模型总决定系数(R^2)为0.9948,调整决定系数(R_{Adj}^2)为0.9882,表明该模型拟合度好,可利用此回归模型对实验数据进行分析 and 预测。模型中因素B、C、BC、 B^2 影响极显著($p < 0.01$),AB、AC影响显著($p < 0.05$),说明各因素对菜籽油同时吸附脱酸脱色综合得分的影响并非简单的线性关系。各因素对菜籽油同时吸附脱酸脱色综合得分的影响程度从大到小依次为固体吸附剂用量 > 处理温度 > 处理时间。

表3 回归模型方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F	p
模型	147.21	9	16.36	149.49	<0.0001**
A	0.37	1	0.37	3.34	0.1103
B	55.18	1	55.18	504.26	<0.0001**
C	42.87	1	42.87	391.82	<0.0001**
AB	1.06	1	1.06	9.70	0.0170*
AC	1.09	1	1.09	9.98	0.0159*
BC	14.18	1	14.18	129.55	<0.0001**
A^2	0.56	1	0.56	5.15	0.0574
B^2	30.49	1	30.49	278.65	<0.0001**
C^2	0.35	1	0.35	3.20	0.1166
残差	0.77	7	0.11		
失拟项	0.23	3	0.08	0.59	0.6547
纯失误	0.53	4	0.13		
总和	147.98	16			

注: * 表示显著, $p < 0.05$; ** 表示极显著, $p < 0.01$

通过 Design Expert 11 软件对响应值进行优化分析,得到最优工艺参数为处理时间14.83 min、固体吸附剂用量4.7%、处理温度89.97℃,综合得分理论值为90.18。为便于实际操作,将最优工艺参数修正为处理时间15 min、固体吸附剂用量5%、处理温度90℃,在此条件下进行3组平行实验,得到的平均脱酸率为96.98%,脱色率为84.04%,综合得分为90.51,与综合得分理论值接近,说明采用响应面法优化的菜籽油同时吸附脱酸脱色工艺参数可靠。

2.3 脱酸脱色菜籽油质量

表4为以水化脱胶菜籽油为原料,在同时吸附脱酸脱色最佳工艺条件下处理后的菜籽油质量指标。从表4可以看出,水化脱胶菜籽油经固体吸附剂同时脱酸脱色处理后,所得菜籽油澄清透明,色

泽、酸值、过氧化值和水分及挥发物含量都小于一级菜籽油国家标准限定值,说明该固体吸附剂具有良好的脱酸脱色效果。

表4 脱酸脱色菜籽油质量指标

项目	GB 1536—2004 一级菜籽油	脱酸脱色 菜籽油
色泽(罗维朋 133.4 mm 槽)	黄 20 红 2.0	黄 10 红 1.0
透明度	澄清、透明	澄清、透明
水分及挥发物/%	≤0.05	0.02
酸值(KOH)/(mg/g)	≤0.20	0.04
过氧化值/(mmol/kg)	≤5.0	2.71

3 结 论

首先采用质量比 1:1 的硅藻土和活性白土与质量分数为 15% 的氢氧化钠以固液比 1:3 加热处理得到预制脱酸剂,再与活性白土混合用于热榨菜籽油的同时吸附脱酸脱色中。通过单因素实验和响应面实验对同时吸附脱酸脱色工艺条件进行优化,得到最优工艺条件为固体吸附剂配比(预制脱酸剂与脱色剂活性白土质量比)1:1、处理时间 15 min、固体吸附剂用量 5%、处理温度 90 °C,在此条件下脱酸率为 96.98%,脱色率为 84.04%。脱酸脱色菜籽油色泽、酸值、过氧化值和水分及挥发物含量都小于一级菜籽油国家标准(GB 1536—2004)限定值。该工艺可以将菜籽油的脱酸与脱色工艺合二为一,效果明显,能缩短油脂加工时间,降低能耗和加工成本。

参考文献:

[1] 陈秋冰,熊双丽,李安林,等. 超声波辅助浓香菜籽油水化脱胶工艺优化[J]. 中国油脂,2021,46(2):5-10.

[2] JING B Y, GUO R, WANG M Z, et al. Influence of seed roasting on the quality of glucosinolate content and flavor in virgin rapeseed oil [J]. LWT - Food Sci Technol, 2020, 126: 1-8.

[3] 马齐兵,包李林,熊巍林,等. 精炼对菜籽油品质的影

响[J]. 中国油脂,2018,43(6):16-18,35.

- [4] 周润松,鞠兴荣,王博,等. 碱炼脱酸条件对菜籽油综合品质的影响[J]. 中国油脂,2019,44(1):9-14.
- [5] CERIANI R, MEIRELLES A J A. Simulation of continuous physical refiners for edible oil deacidification [J]. J Food Eng, 2006, 76: 261-271.
- [6] MANJULA S, SUBRMANIAN R. Membrane technology in degumming, dewaxing, deacidifying, and decolorizing edible oils [J]. Crit Rev Food Sci, 2006, 46(7): 569-592.
- [7] HONARVAR B, SAJADIAN S A, KHORRAM M, et al. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds [J]. Braz J Chem Eng, 2013, 30(1): 159-166.
- [8] 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.
- [9] 韩晓丹,胡居吾,彭高亮,等. 医用油茶籽油的脱酸脱色新工艺研究[J]. 中国油脂,2020,45(11):9-13.
- [10] BHOSLE B M, SUBRAMANIAN R. New approaches in deacidification of edible oils;a review [J]. J Food Eng, 2005, 69: 481-494.
- [11] 胡翠翠. 植物油吸附脱酸工艺及其吸附剂的研究[D]. 武汉:武汉轻工大学,2009.
- [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,2012.
- [13] 董婷. 脱酸米糠油质量对吸附脱色综合效果的影响[D]. 郑州:河南工业大学,2014.
- [14] 朱正伟,曹伟伟,马建国,等. 浓香葵花籽油精炼脱色剂及脱色工艺的研究[J]. 中国油脂,2015,40(11):16-21.
- [15] SAYRE R N, NAYYAR D K, SAUNDERS R M. Extraction and refining of edible oil from extrusion-stabilized rice bran [J]. J Am Oil Chem Soc, 1985, 62(6): 1040-1043.
- [16] 叶展. 菜籽油适度加工工艺研究[D]. 武汉:武汉轻工大学,2009.