

凹凸棒石在大豆油脱色过程中吸附行为的探讨

刘悦^{1,2}, 刘元法¹, 王兴国¹

(1. 江南大学食品学院, 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036;

2. 浙江经贸职业技术学院应用工程系, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 本论文在 475nm 下测定了不同吸附剂对油中色素类物质的吸附情况。通过分析所得的热力学参数, 比较了活性炭 C1 和三种具有不同孔径分布的活性凹凸棒石 (C2、C3、C4) 四种吸附剂对油脂脱色过程中色素类物质的脱除效果。从理论上探索了凹凸棒石这种新型吸附剂在油脂脱色过程中对油中色素类物质的吸附特性。结果表明, 活化的凹凸棒石比活性炭具有更强的去除油中色素类物质的能力。同时通过对四种吸附剂的比表面积及孔隙分布数据的分析比较, 说明了吸附剂的比表面积不能决定吸附剂的吸附效果, 吸附剂和吸附质的极性越相近, 吸附剂的孔径分布和吸附质的截面大小越相似, 越有利于吸附作用的发生。

关键词: 活性炭; 凹凸棒石; 色素类物质; 比表面; 孔径分布; F 方程

Study on Adsorbent Choice Used in Oil Bleaching Process

LIU Yue^{1,2}, LIU Yuan-fa¹, WANG Xing-guo¹

(1. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Wuxi 214036, China; 2. Department of Apply Engineering, Zhejiang Economic and Trade Polytechnic, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this article we determined the adsorption rate of oil bleached by different adsorbents at 475nm wavelength. From the isosteric adsorption values the bleaching effects of activated carbon were compared with different activated attapulgites with three kinds of pore size distributions (C2, C3, C4). The adsorption characteristics of this new kind of adsorbent—attapulgites used in this bleaching process were investigated. The results showed that activated attapulgites are better than the activated carbon in processing colors adsorption. At the same time, this article compared the specific surface area and pore size distribution of these different adsorbents to elucidate that the specific surface area only can't decide the bleaching effect. The more the polarity of the adsorbents close to the color particles and the pore diameter of the adsorbents similar to the molecular diameter of the adsorbate, the more adsorption happen.

Key words carbon; attapulgites; colors; specific surface area; pore size distribution; Freundlich

中图分类号: TS224.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)03-0025-05

在食用油的精炼过程, 不管是物理精炼还是化学精炼, 脱色处理都是非常重要的步骤^[1]。在油脂脱色过程中, 涉及色素类物质、甘油三酯和吸附剂三者间错综复杂的作用, 而吸附剂是影响油脂脱色效果的最关键的因素之一。不同的吸附剂由于具有不同的特性, 对同一种油脂或不同种类的油脂的脱色效果不同。在油脂脱色吸附过程中, 吸附剂的化学组成及其表面性质对吸附作用有很大影响。即使是同一类吸附剂, 当比表面、孔结构、后处理条件不同时, 吸附能力也可有很大的差异。吸附剂中的杂质常对吸附有大的影响。同一种吸附剂采用不同方法去除其中杂质, 其吸附的等温线有

不小的差别。有时还要考虑吸附表面基团与吸附质相互作用的性质。有的可能是吸附剂表面某些基团上形成了强烈的化学吸附。因此为了使脱色过程更加有效, 必须对吸附剂吸附效果及作用方式进行研究。有人试图找出吸附剂的化学组成与其脱色能力的关系, 但没有成功, 一种几乎没有吸附能力的漂土化学成分可能几乎与有吸附能力的吸附剂相同。

常用的酸性漂土是酸活化的凹凸棒石、膨润土、沸石等硅酸盐类粘土矿物以及酸化稻壳灰等。其它的吸附剂, 如活性炭、硅石等也常用于食用油脂的脱色过程。在对各种酸性漂土的吸附剂性能进行研究的过程

收稿日期: 2006-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20376028); 2005 年度教育部提名国家技术进步二等奖受奖项目

作者简介: 刘悦(1978-), 女, 助理工程师, 硕士, 主要从事油脂与植物蛋白工程方面的研究。

中,凹凸棒石作为一种较为新型的吸附剂,近年来受到广泛的重视^[2]。

在工业生产中常常是通过操作经验来确定如何将几种吸附剂进行副配以提高油脂脱色的效果,但很少有人从理论上通过深入的研究各种吸附剂和吸附物的性质来解释这种做法的原因。而国内对油脂脱色过程的研究仅局限于工艺的探讨^[3-4],也很少从吸附剂本身结构的特点出发来研究到底吸附剂的哪些性质对油脂脱色起了作用。本实验选用了活性碳和三种活性凹凸棒粘土,将F方程应用在对吸附剂的脱色效果评价中,通过实验所得的F热力学方程的参数研究,对活性碳以及三种孔径分布的活性凹凸棒石在脱色过程中对油中色素类物质的吸附状况做了比较,对吸附剂的极性、比表面积和孔径分布等吸附剂的自身结构特点对油脂脱色效果的影响作了论述,所得结论对油厂在脱色过程中恰当选择吸附剂有指导意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

碱炼大豆油 东海粮油工业(张家港)有限公司;活性碳C1、凹凸棒石C2、凹凸棒石C3、凹凸棒石C4 盱眙欧佰特吸附材料有限公司;UV-2100型分光光度计 UNIC公司;AR2140型电子天平 OHAUS公司;恒温磁力搅拌器81-2型 上海志威电器有限公司;ST-2000比表面积孔径分析仪 北京分析仪器厂。

1.2 吸附平衡时间的确定

40ml油加入3.6g吸附剂,在110℃,250r/min条件下进行脱色,每过一段时间将油取出冷却,抽滤,在475nm下测定吸光度,确定脱色效率随着脱色时间的变化关系。

1.3 吸收波长的确定^[5]

脱色包括去除色素粒子,该粒子或者溶解在油中或以胶态分散在油中。由于现实操作中,无法直接测量被吸附物质的浓度和质量,因此,要用一种非直接的方法对其进行测量。Hasslen和Hagberg在做植物油脱色热力学曲线时认为,油中颜色和油中杂质浓度成正比。在应用该方程时,油的颜色被认为和色素粒子浓度或比例,因此,用颜色单位的曲线代替浓度的曲线是一种可行的实践方法。这种方法可代表吸附剂从植物油中吸附杂质的数据。本实验最终确定吸收波长为475nm,参照物为蒸馏水。

1.4 脱色方法

将40ml油加热到预先设定温度的反应器中→用设定的搅拌速度进行搅拌→将油升温到所需要脱色的温度→吹氮气→将脱色土和油按实验用的油土的百分比进行混合→尽量快的将油加热到所预先确定的温度→在15min以

后,脱色进行完全后将反应器放入冷却水中冷却到室温→抽滤→密封→待测→在一定波长下测定吸光度。

2 结果与分析

本实验研究了在一定的脱色条件下,油脂中色素类物质在四种不同吸附剂上的吸附平衡热力学。由所得热力学参数比较了活性碳和另外三种活性凹凸棒石对油脂脱色过程中色素类物质吸附作用的效果。

2.1 吸附平衡时间的确定

通过测定的吸光度对脱色时间作图可以得出脱色效率曲线。图1为脱色效率随着脱色时间变化的曲线图。

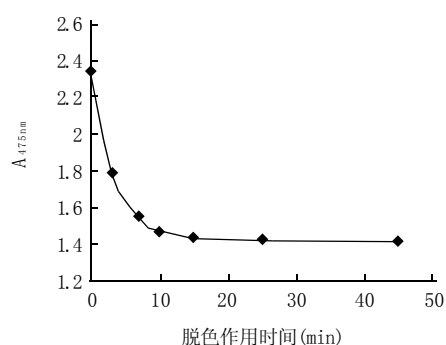


图1 脱色效率随着脱色时间变化曲线图
Fig.1 Effect of bleaching time on the bleaching effect

由图1可知,脱色15min后,色素类物质浓度随着时间变化很小。我们基本上认为可达到色素类物质的吸附平衡。

2.2 F热力学吸附等温线在油脂脱色过程中的应用

吸附是一个表面现象,取决于溶液和吸附质的亲和力。吸附剂的吸附能力可分别被F方程的K和N表示。F等温方程用于评价植物油脱色过程已有80多年历史,该种方程适用于中等覆盖度情况下的吸附。F方程是一种实用性的模型,能够较广泛的应用于不同吸附剂对各种植物油中各类色素以及杂质(磷脂、甘三酯以及各种色素)的脱色过程的描述^[6-9]。

F方程形式如下所示:

$$\log(X/m) = K + N \times \log X_e$$

式中, X/m 为单位质量的吸附剂所吸附色素的量,也就是平衡时被吸附的色素物质的值, $X/m = (A_0 - A_s) / (m \times A_0)$; X_e 为色素物质的平衡浓度,也就是达到吸附平衡时剩余色素物质的相对量, $X_e = A_s / A_0$; K为容量因子,指溶质在某一具体浓度下,固体吸附剂的吸附容量; N为表示与吸附过程有关的能量大小和非均质性。

虽然F模型是经验公式,但公式中所得的参数在实际应用中K值可代表吸附剂的吸附表面积,体现了吸附剂活性或脱色的总能力;而N是吸附剂本身的吸附特性,代表吸附的强度的系数,体现了吸附的能量。具

有不同的K和N的吸附剂的理论脱色曲线说明：在所有的情况下，都要求脱色条件可尽量提高K值；在一般情况下，尽量在不降低K值的情况下，N值越大越好。

2.3 不同吸附剂的比表面积及微孔隙结构分析测试

本实验用ST-2000比表面积孔径分析仪对实验用吸附剂的比表面积和孔径分布做了测定，载气流速为34.52ml/min，环境温度为22℃，环境湿度为76%。

活性碳比表面积和孔径分布测试如图2a所示；凹凸棒石1比表面积和孔径分布测试如图2b所示；凹凸棒石2比表面积和孔径分布测试如图2c所示；凹凸棒石3比表面积和孔径分布测试如图2d所示。从实验所得吸附剂的比表面积如表1所示。

表1 实验所得吸附剂的比表面积
Table 1 Specific surface area of adsorbents

吸附剂	比表面积(m ² /g)
C1 ^a	1256.71
C2 ^b	135.47
C3 ^c	171.7
C4 ^d	181.28

注：a：活性碳；b：凹1；c：凹2；d：凹3。

从实验所得吸附剂的孔径分布图进行统计分析如表2所示。

表2 从实验所得吸附剂的孔径分布占总孔体积百分比表
Table 2 Statistical analysis of adsorbent pore distribution

孔径分布(nm)	该孔径占总孔百分比(%)			
0.8~1.6	91.2 ^a	68 ^b	63.5 ^c	32 ^d
1.6~3.2	3.8 ^a	20.1 ^b	18.4 ^c	27 ^d
3.2~4.4	1.5 ^a	4.7 ^b	4.3 ^c	9.7 ^d
4.4~6	1.4 ^a	3.3 ^b	1.8 ^c	6.7 ^d
6~8.6	<1 ^a	2.7 ^b	<1 ^c	5.3 ^d
8.6~10	<1 ^a	<1 ^b	<1 ^c	2.9 ^d
10~17.2	<1 ^a	<1 ^b	10 ^c	2.7 ^d
17.2~20	<1 ^a	<1 ^b	<1 ^c	<1 ^d

注：a：活性碳；b：凹1；c：凹2；d：凹3。

由测试结果可以看出，活性碳有较高的BET比表面积，凹凸棒石的表面积相较于活性碳的要小很多，活性碳的孔径分布较窄，而凹凸棒石的孔径分布则相对较宽，微孔和中孔孔隙较为发达。

凹1的孔径分布较其它两种凹凸棒石集中，在0.8~3.2nm之间的孔径占整个孔体积的88.0%。

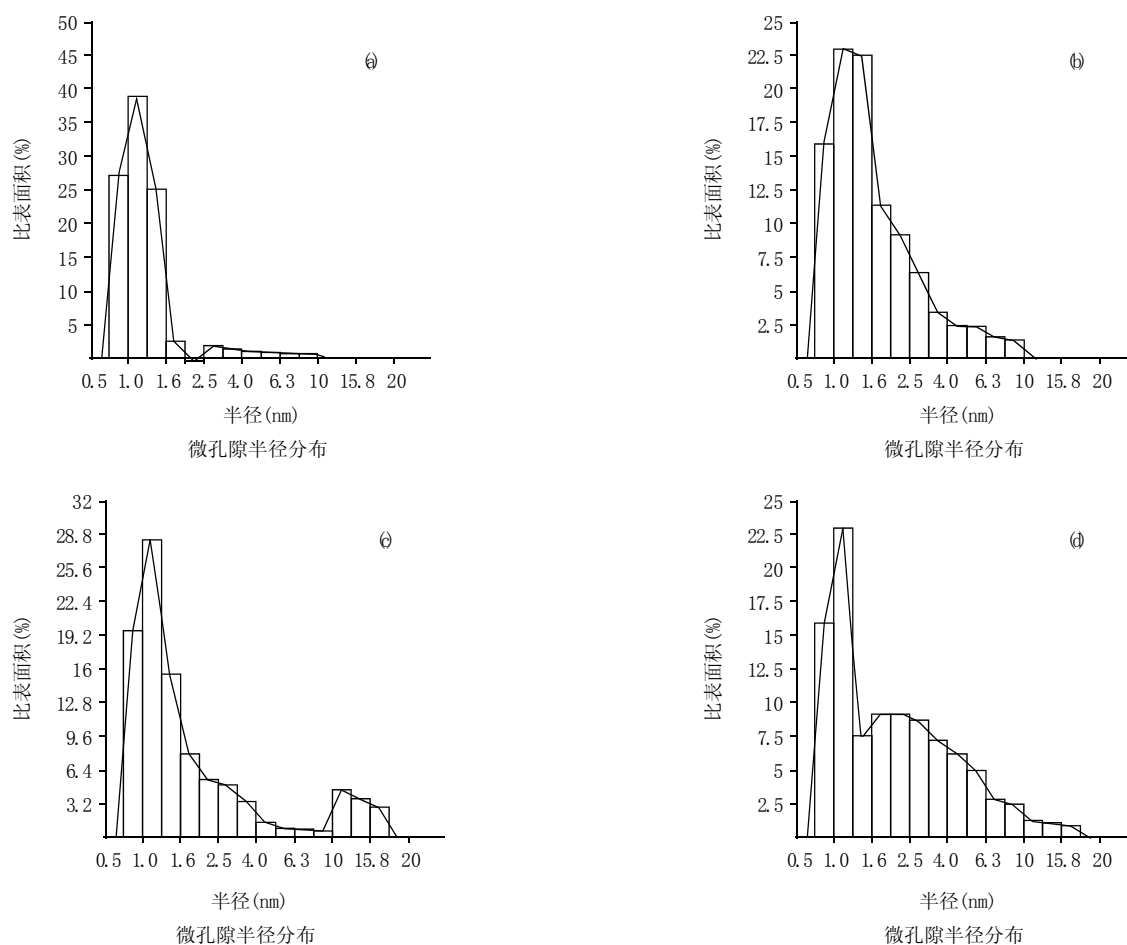


图2 活性碳和三种凹凸棒石比孔径分布测试图

Fig.2 Pore distribution of adsorbent

凹2在0.8~3.2nm之间的孔径占整个孔体积的81.9%，凹2和其它三种吸附剂的最大差别在于此种凹土在10~17.2nm之间有约占整个孔体积的10%的孔。而活性炭和另两种活性凹凸棒石在大于8.6nm处的孔占总孔体积都不大于5%。

凹3在0.8~3.2nm之间的孔径占整个孔体积的59%，要比其它三种吸附剂在此孔径范围内的孔少。但其孔径分布较广，从0.8~17.2nm之间均有占总孔体积大于1%的孔。

活性炭在0.8~1.6nm的孔占绝对优势(占孔体积的90%以上)，而在1.6nm以上的孔非常少。凹1和凹2在0.8~3.2nm之间具有优势孔径(均占总孔体积的80%以上)，且凹1所占总孔体积较之凹2还要大。和其它三种吸附剂相比，凹3在3.2~17.2nm之间孔占总孔的比率较大。

2.4 不同类型吸附剂F热力学吸附方程比较

研究了在一定的脱色条件下，油脂中色素类物质在三种不同孔径的活化凹凸棒石上的吸附平衡热力学，通过对F热力学曲线的参数分析研究了同种吸附剂不同的孔径分布对色素类物质的吸附作用所造成的影响。所测得油的吸光度如表3所示。

表3 不同吸附剂在110℃，2%、3%、4%、5%、6%(/油重)添加量时的吸附数据

Table 3 Absorbency of different concentrations of these adsorbents at 110℃

吸附剂种类	吸附剂添加量(%)				
	2	3	4	5	6
活性炭	0.795	0.627	0.472	0.33	0.275
细孔(活化凹)	0.448	0.248	0.164	0.139	0.123
中孔(活化凹)	0.61	0.382	0.269	0.175	0.139
大孔(活化凹)	1.005	0.603	0.44	0.341	0.246

通过对测定的吸附光度值进行数据处理所得不同吸附剂类型的F吸附热力学方程比较如图3所示。

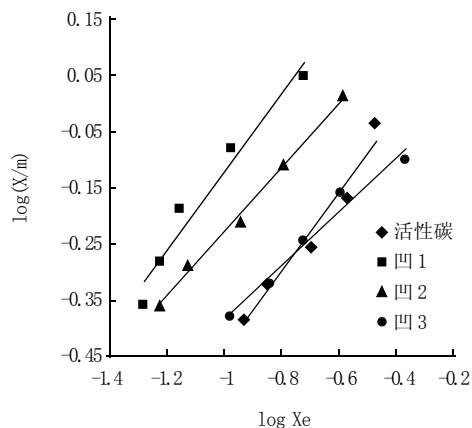


图3 吸附剂吸附色素类物质的F方程图

Fig.3 Freundlich isotherms for adsorption of pigments

模拟吸附剂的各个数据点得出不同吸附剂的F热力学方程如下：

活性炭的F热力学方程： $y=0.7049x+0.262$ ；

凹1的F热力学方程： $y=0.6936x+0.5709$ ；

凹2的F热力学方程： $y=0.5682x+0.3385$ ；

凹3的F热力学方程： $y=0.4838x+0.0953$ 。

由此可见，当吸附的条件相同时K和N的大小关系为：

$K(\text{凹1}) > K(\text{凹2}) > K(\text{凹3}) > K(\text{活性炭})$ ；

$N(\text{活性炭}) > N(\text{凹1}) > N(\text{凹2}) > N(\text{凹3})$ 。

从不同吸附剂类型热力学曲线参数的对比可以看出：凹1的吸附热力学曲线K值最高，活性炭的K值最低。由于使油脂脱色到一定程度时所需吸附量与K值成反比，因此在本实验用的脱色条件下，如果将油脱色到一定程度，凹1的吸附剂用量最少，活性炭的用量最大，而且无论脱色进行到何种程度，这种关系将保持下去。

活性炭的N值最高，说明在油中色素浓度较高的情况下，活性炭对去除第一部分的色泽(较高浓度色素含量时)将是相当有效的，而凹凸棒石对这部分色泽的除去没有活性炭有效，其中凹3对这部分色素的除去是最无效的。需要说明的是，对第一部分的色泽的除去不好并不能说明对色泽很深的油的色泽去除效果一样不好。因此活性炭对第一部分色素(色素类物质浓度较大处)的吸附最为有效。此时，如果最后颜色不是需要非常的低的话，可用斜率较高的(N值较大的)脱色剂，但是如果需要最终的颜色要求很高的话，其脱色效率会下降的很快。

从所得数据可知，凹1的N值和活性炭的N值相差不大，由于在N值相似的情况下，我们应选用K值大的吸附剂，因此凹1既能使吸附速度加快，又能使色素更加彻底的吸附。而凹3的N值最小，K值也最小，其对色素类物质的吸附是最差的。

根据上述对吸附剂的描述和所得F方程参数的分析我们得出：在四种吸附剂中，活性炭的比表面积是最大的，凹1的比表面积最小，但凹1对色素类物质的吸附容量在这几种吸附剂中是最大的。由此可见，在油脂脱色过程的吸附体系中，吸附剂比表面积不是决定色素类物质吸附容量大小的唯一决定因素。造成这种现象的原因可能有如下两种解释：

首先吸附剂对色素类物质的吸附能力可能与吸附剂的极性有关。活性炭表面无论是物理性质还是化学性质都比较均一，无B和L酸活性位点，极性较弱。而酸化的活性凹凸棒石和活性膨润土存在B酸和L酸等活性位点，极性相对较强。吸附质的色素类分子是带有极性基团的极性物质，能被凹土的Bronste酸催化。因

此,凹土会对极性原子团表现出比活性碳有更强的吸附能力。

另外,从上面的吸附剂孔径分布分析可以看出,凹1所含大于3.2nm的孔占总孔体积的量非常少,而凹2在10~17.2nm之间有约占整个孔体积的10%的孔,凹3在3.2~17.2nm还有占总孔比率较大的孔,但这两种吸附剂的吸附效果均没有凹1的好,也就是凹1的孔径分布更适合对色素类物质的吸附,说明大于3.2nm这部分的孔径对色素类物质的吸附不是很有效。活性碳在0.8~1.6nm的孔占总孔体积的91%,而凹1在0.8~3.2nm之间的孔占总孔体积约为88%和91%相接近,除了活性碳和凹土极性的差别以外,这两种吸附剂孔径分布差别在于活性碳在1.6~3.2nm处的孔只占总孔体积的3.8%,而凹1在此处的孔占总孔体积的20.1%。可能是由于活性碳在1.6~3.2nm的孔太少使活性碳的吸附剂效果较差。由上面这几种吸附剂的孔径分布分析说明孔径太大和孔径太小都不利于色素类物质的吸附。而1.6~3.2nm处的孔对色素类物质基础的吸附是非常重要的,这一孔径分布范围刚刚符合油中胡萝卜素的截面积($0.7 \times 3.1\text{nm}$)和叶绿素的截面积($1.2 \times 1.5\text{nm}$)^[11]的要求。

3 结 论

由此,我们可证明在凹凸棒石对油中色素类物质的吸附的过程中,吸附剂对色素类物质的吸附并不是孔径越大,比表面越大越好,而是吸附剂和吸附质的极性越相近,吸附剂的孔径分布和吸附质的物质的截面大小越相似,越有利于吸附。

在本实验过程中,活性碳的N值最大,说明对脱除色素浓度较高的油来说是较好的吸附剂。而凹1的K值最大,说明当脱色剂的用量不限时,活化的凹凸棒石可将该种油脱色至最低颜色。因此,这就解释了在现实生产中如果将活性碳与活化的凹凸棒石按一定比例混合进行脱色,往往得到更好的效果。

参考文献:

- [1] ROSSI M, GIANAZZA M, ALAMPRESE C. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining[J]. Food Chemistry, 2003, 82: 291-296.
- [2] PONS JR WA, KUCK J C, FRAMPTON V L. Bleaching of off-colored cottonseed oils[J]. JAOCS, 1961, 38: 104-106.
- [3] 赵军. 影响油脂脱色效果的因素[J]. 中国油脂, 2003, 28(2): 20-22.
- [4] 许芳萍, 许虎君, 钮菊良. 美国牛油的脱色研究[J]. 中国油脂, 2003, 28(3): 63-65.
- [5] STOUT L E, CHAMBERLAIN D F, MCKLVEY J M. Factors influencing vegetable oil bleaching by adsorption[J]. JAOCS, 1949, 26: 121-126.
- [6] MING J, PROCTOR A. The effect of added solvents on soy oil lutein adsorption by silicic acid[J]. JAOCS, 1993, 70: 575-578.
- [7] PALANIAPPAN S, PROCTOR A. Evaluation of soy oil lutein isotherms obtained with selected adsorbents in hexane miscalls[J]. JAOCS, 1991, 68: 79-82.
- [8] ACHIPE E C, IBEMESI J A. The applicability of freundlich and langmuir adsorption isotherms for the bleaching of rubber and melon seed oils[J]. JAOCS, 1989, 66(2): 247-252.
- [9] BOKI K, KUBO M, KAWASAKI N, et al. Adsorption isotherms of pigments of from alkali-refined vegetable oils with clay minerals[J]. JAOCS, 1992, 69(4): 372-378.
- [10] TAYLOR D R, JENKINS D B, UNGERMANN C B. Bleaching with alternative layered minerals: A composition of acid-activated montmorillonite for bleaching soybean oil[J]. JAOCS, 1989, 66: 334-341.

信 息

科学家在矿井深处发现不依赖太阳生存的细菌

据英国《新科学家》周刊网站19日报道,这些细菌生存在南非约翰内斯堡附近的一个金矿下面,在一条距离地面三、四公里的玄武岩裂缝的水洼里。来自美国新泽西州普林斯顿大学的科学家及其同行对这条裂缝中的水进行了分析。

水中有许多种细菌,但核糖核酸序列测定表明,大多数都是一种以前不为人知的名为“脱硫肠状菌属”的细菌,而且这种微生物通过放射性铀而不是光合作用把水分子转化成可以利用的能量。

所有生物体都需要一种能量来源,这种能量大都直接或间接来自太阳。但是,在南非这个金矿中发现的细菌却有另外一种能量来源。这项研究的负责人、现在台湾大学任职的林力宏(音)解释说:“地质过程中会产生硫和氢气,这些微生物就是利用这些养料生存。”

他说,岩石中的铀和放射性元素发出的射线将水分子分解,并产生高能量的氢气,这些氢气可以把化学键分开。这种细菌利用氢气把硫分子变成了硫化氢。这个过程相当于光合作用。