

大豆油凹凸棒脱色及其返色的研究

张佳宁, 孙 贺, 胡立志, 于殿宇*
(东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘 要: 采用凹凸棒作为吸附剂对大豆毛油进行脱色, 以脱色率为指标, 通过单因素试验和响应面分析对脱色条件进行优化, 得到的最优脱色条件为脱色时间32min、脱色温度110℃、搅拌速率250r/min、脱色剂(凹凸棒)用量3%, 此条件下, 凹凸棒脱色大豆油的脱色率为71.83%。将凹凸棒脱色后的大豆油与普通脱色大豆油分别进行一定时间的105℃加热, 对二者的色泽红值进行比较, 结果显示, 以凹凸棒作为吸附剂的脱色油脂较为稳定, 不易返色。

关键词: 大豆油; 凹凸棒; 脱色; 返色

Decolorization of Soybean Oil by Attapulgite Adsorbent and Its Color Reversion

ZHANG Jia-ning, SUN He, HU Li-zhi, YU Dian-yu*
(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The purpose of the present study was to optimize the decolorization of soybean oil using single-factor design and response surface methodology and to compare the color reversion of soybean oil treated with attapulgite clay with conventional decolorized soybean oil after heating at 105 °C. The optimal decolorization conditions were 32 min, 110 °C, 250 r/min of stirring speed and 3% of decolorizing agent. Under these conditions, the decolorization ratio of soybean oil was 71.83%. Comparative results showed that the soybean oil treated with attapulgite clay was more stable and more resistant against color reversion.

Key words: soybean oil; attapulgite adsorbent; bleach; color reversion

中图分类号: TS224.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)10-0001-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201310001

在油脂的精炼工艺中, 由于脱色工艺不仅仅是单纯地为了脱除油中色素, 还要为以后的脱臭等工艺做好前期准备, 所以这一步骤非常重要^[1]。油脂经过脱胶和中和后, 其中仍含有一些不被人们所接受的物质, 例如磷脂、皂类、微量金属、类胡萝卜素、叶黄素、叶绿素等^[2], 有些特殊油脂如棉籽油还含有棉酚^[3]。

目前, 油脂脱色的方法很多, 但工业上应用最为广泛的是吸附脱色法^[4-5]。常用的吸附剂有活性炭、白土和凹凸棒等^[6-7]。其中, 凹凸棒又名坡缕石(palygorskite), 是一种层链状过渡结构的、以含水富镁硅酸盐为主的黏土矿。由于其具有内孔道丰富、比表面积大等优点, 具有良好的吸附性能^[8-10]。

油脂的返色是指食用油经过灌装、运输、长期贮存其色泽会由浅变深的现象, 这在一定程度上会影响油脂的品质^[11]。从根本上分析, 精炼植物油在储存中返色, 主要是由油脂自动氧化造成的^[12]。影响油脂返色的因素有很多种, 主要有原料因素(青绿豆、未成熟豆或者高含

水大豆制取的油脂易出现返色现象), 油脂色素的氧化、异构化或低分子色素的聚合, 油脂自动氧化, 油脂异构化, 油脂中的金属离子(如铁离子、铜离子)活性物质^[13], 油脂中残存的磷脂等^[14-16]。其中, 油脂异构化, 油脂中的金属离子对返色的影响与脱色工段选择的吸附剂息息相关。但是目前, 对凹凸棒(复配5%活性炭)的脱色工艺进行响应面法优化并将其脱色后的大豆油与普通脱色大豆油返色进行对比未见报道。本实验对凹凸棒(复配5%活性炭)作为吸附剂的脱色工艺参数进行择优, 并将最优工艺参数脱色后的大豆油与传统活性白土作为吸附剂的脱色大豆油返色进行比较, 以期为大豆油精炼的脱色工艺和油脂安全储藏提供科学参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

凹凸棒(复配5%活性炭) 无锡市欧佰特吸附材料有

收稿日期: 2012-12-12

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD02B01)

作者简介: 张佳宁(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为粮油加工。E-mail: zhangjianingbaxia@163.com

*通信作者: 于殿宇(1964—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为粮油加工。E-mail: dyu2000@yahoo.com.cn

限公司；大豆毛油、普通脱色大豆油、大豆油色泽Y35 R1.7 九三粮油集团。

恒温水浴锅 上海申生科技有限公司；DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市英峪高科仪器厂；7230G型分光光度计 上海天普分析仪器有限公司；罗维朋比色仪 上海物理光学仪器厂。

1.2 方法

1.2.1 实验设计

准确量取50mL大豆毛油于反应器中，向内加入磁力搅拌器转子和一定量的凹凸棒，预混合均匀，通入氮气置换出其中的空气，将其置于一定温度的水浴(油浴)中调节转速并对其进行快速升温，待达到相应温度后开始计时一段时间，脱色结束后，取出反应物并进行热抽滤即得到脱色大豆油，对得到的油脂冷却后做吸光度检测以计算该反应后大豆油的脱色率，其中每个试样做3次平行实验。

1.2.2 脱色率的计算及测定方法

由于罗维朋比色法人为误差较大，故采用分光光度法测定大豆油脱色率。用7230G型分光光度计在475nm波长处测定大豆油脱色前后的吸光度，蒸馏水为空白^[17]，脱色率按下式计算。脱色油得率为脱色之后得油的质量占未经脱色原油质量的百分比。

$$\text{脱色率}/\% = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

式中： A_0 为脱色前油脂的吸光度； A_1 为脱色后油脂的吸光度。

1.2.3 响应面法对凹凸棒油脂脱色方法的优化

通过单因素试验结果，采用Box-Behnken响应面设计^[18]，以凹凸棒用量(A)、脱色时间(B)和脱色温度(C)为自变量，以大豆油脱色率(R)为响应值设计响应面试验。自变量水平编码见表1。

表1 因素水平编码表

水平	因素		
	A凹凸棒用量/%	B脱色时间/min	C脱色温度/℃
-1	2.5	25	100
0	3.0	30	110
1	3.5	35	120

1.2.4 油脂色泽稳定性的测定

取脱色后的油样300mL，油样按40mL/杯分装到6个250mL烧杯中，放到(105±1)℃的烘箱中^[19]。因油脂返色时色泽罗维朋红值变化较明显，故以色泽红值为指标^[20]，每隔1h从烘箱中取出1杯油样测色泽(133.4mm比色槽)红值，每次测定做3次平行实验，加热总时间为6h。色泽红值测定按GB 1535—2003《大豆油》方法测定。

2 结果与分析

2.1 脱色时间对大豆油脱色效果的影响

准确称取5份50mL大豆毛油，分别向内添加3%的凹凸棒，在转速250r/min、脱色温度110℃，脱色时间分别为20、25、30、35、40min的条件下对大豆毛油进行脱色，得到的样品进行抽滤后测定其脱色率，结果见图1。

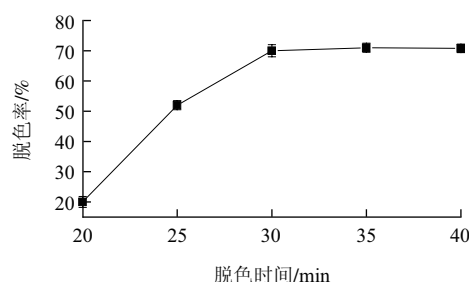


图1 脱色时间对大豆油脱色效果的影响

Fig.1 Effect of time on the decolorization efficiency of soybean oil

由图1可以看出，随着脱色时间的延长，脱色率先迅速升高，30min后趋于平缓。这可能是由于在30min以前，凹凸棒表面没有或者少量吸附色素或其他杂质，基本上还是空白表面，脱色率快速上升，超过30min后，随着吸附量的增加，凹凸棒表面空白表面越来越少，色素等分子撞击到空白表面的概率逐渐减少，导致吸附速率下降，脱色率缓慢增加，当凹凸棒吸附量达到饱和时，脱色率不再增加。

2.2 脱色温度对大豆油脱色效果的影响

准确称取5份50mL大豆毛油，分别向内添加3%的凹凸棒，在转速250r/min，脱色温度分别为90、100、110、120、130℃，脱色时间30min的条件下对大豆毛油进行脱色，得到的样品进行抽滤后测定其脱色率，结果见图2。

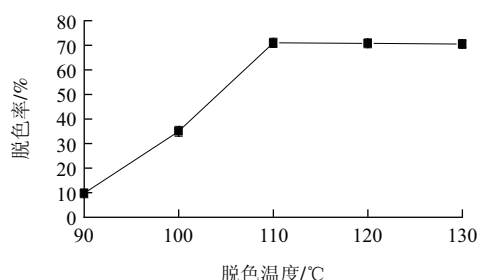


图2 脱色温度对大豆油脱色效果的影响

Fig.2 Effect of temperature on the decolorization efficiency of soybean oil

由图2可以看出，在脱色温度低于110℃阶段，随着脱色温度的增加，脱色率直线上升，当脱色温度超过110℃，脱色率缓慢增加而后下降。这可能是由于在一定范围内升高脱色温度使得色素分子运动速度加快，增加了色素吸附到凹凸棒的概率，但是温度过高，导致油脂氧化，使色泽变深，脱色率反而下降。

2.3 凹凸棒用量对大豆油脱色效果的影响

准确称取5份50mL大豆毛油,分别向内添加1%、2%、3%、4%、5%的凹凸棒,在转速250r/min、脱色温度110℃、脱色时间30min的条件下对大豆毛油进行脱色,得到的样品进行抽滤后测定其脱色率,结果见图3。

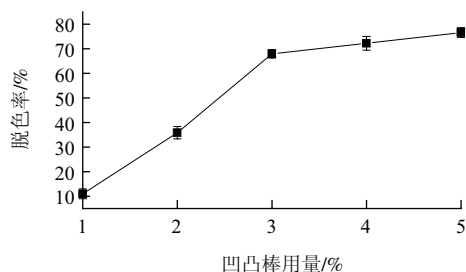


图3 凹凸棒用量对大豆油脱色效果的影响

Fig.3 Effect of attapulgite adsorbent concentration on the decolorization efficiency of soybean oil

由图3可以看出,随着凹凸棒的添加量不断增大,脱色率呈现上升的趋势。但是吸附剂用量过高,除吸收油脂中的色素外,也会过多地吸收油脂,致使得油率下降;此外,还会增加脱色工艺中脱色剂的成本,故根据实验结果,暂选脱色剂凹凸棒用量为3%。

2.4 搅拌速率对大豆油脱色效果的影响

准确称取5份50mL大豆毛油,分别向内添加3%的凹凸棒,在转速分别为150、200、250、300、350r/min,脱色温度为110℃,脱色时间为30min的条件下对大豆毛油进行脱色,得到的样品进行抽滤后测定其脱色率,结果见图4。

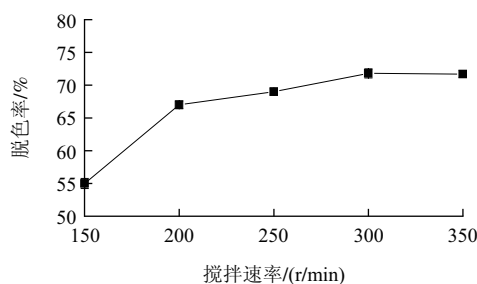


图4 搅拌速率对大豆油脱色效果的影响

Fig.4 Effect of stirring speed on the decolorization efficiency of soybean oil

由图4可以看出,搅拌速率对油脂脱色率略有影响,影响程度较之其他因素小;过小的搅拌速率使油脂和脱色剂接触不充分,脱色率较低;过大的搅拌速率使得脱色率有所下降,这可能是由于过大的搅拌速率易引起油脂的氧化,故选择搅拌速度为250r/min。

2.5 最佳脱色条件的确定

通过单因素试验结果,采用Box-Behnken响应面设计,以凹凸棒用量(A)、脱色时间(B)和脱色温度(C)为自

变量,以大豆油脱色率(R)为响应值设计响应面试验。试验设计方案及结果见表2。

表2 响应面设计方案及结果

Table 2 Experimental design and results for response surface analysis

试验号	A凹凸棒用量	B脱色时间	C脱色温度	大豆油脱色率/%
1	-1	-1	0	67.87
2	1	-1	0	66.90
3	-1	1	0	69.57
4	1	1	0	70.84
5	-1	0	-1	69.90
6	1	0	-1	69.54
7	-1	0	1	70.03
8	1	0	1	70.56
9	0	-1	-1	70.64
10	0	1	-1	71.43
11	0	-1	1	70.34
12	0	1	1	71.84
13	0	0	0	73.00
14	0	0	0	72.84
15	0	0	0	72.87
16	0	0	0	72.10
17	0	0	0	72.50

利用Design Expert 8.0.6软件对试验结果进行方差分析,结果见表3。

通过对试验数据进行多元回归拟合,得到大豆油脱色率(R)对凹凸棒用量(A)、脱色时间(B)和脱色温度(C)的回归方程为:

$$R=72.66+0.059A+0.99B+0.16C+0.56AB+0.22AC+0.18BC-2.46A^2-1.41B^2-0.19C^2$$

表3 方差分析结果

Table 3 Analysis of variance for the fitted regression model

方差来源	自由度	平方和	均方	F值	P值	显著性
模型	9	45.83	5.09	17.21	0.0006	*
A	1	0.028	0.028	0.093	0.7689	
B	1	7.86	7.86	26.56	0.0013	*
C	1	0.20	0.20	0.67	0.4398	
AB	1	1.25	1.25	4.24	0.0785	
AC	1	0.20	0.20	0.67	0.4403	
BC	1	0.13	0.13	0.43	0.5349	
A ²	1	25.50	25.50	86.18	<0.0001	*
B ²	1	8.32	8.32	28.13	0.0011	*
C ²	1	0.16	0.16	0.53	0.4891	
回归	7	2.07	0.30			
失拟项	3	1.54	0.51	3.87	0.1122	
纯误差	4	0.53	0.13			
总回归	16	47.90				

注:*. 显著性差异($P < 0.05$)。

由表3可知,方程因变量与自变量之间的线性关系明显,该模型回归显著,失拟项不显著($P > 0.05$),并且该模型 $R^2=95.68\%$, $R^2_{Adj}=90.12\%$,说明该模型与试验拟合良好。图5~7分别给出了凹凸棒用量、脱色时间和脱色温度的交互作用对大豆油脱色率的响应曲面图。

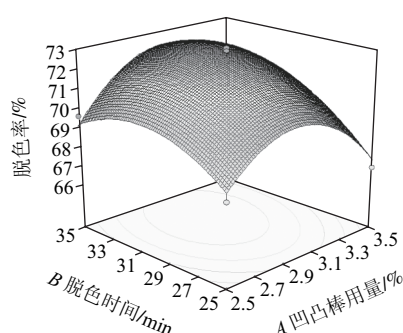


图5 凹凸棒用量和脱色时间对油脂脱色率影响的响应面
Fig.5 Effect of decolorizing agent concentration and time on the decolorization efficiency of soybean oil

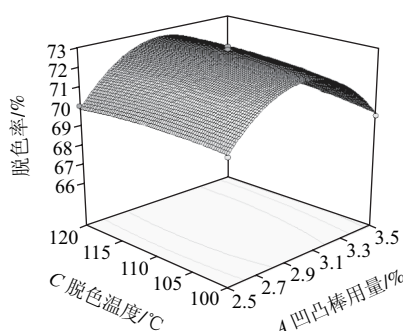


图6 脱色温度和凹凸棒用量对油脂脱色率影响的响应面
Fig.6 Effect of temperature and decolorizing agent concentration on the decolorization efficiency of soybean oil

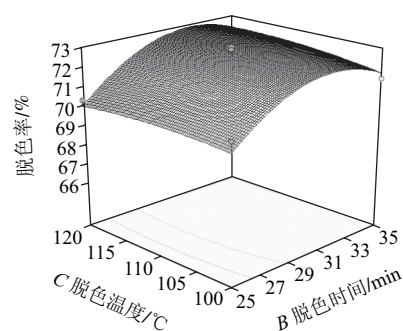


图7 脱色温度和脱色时间对油脂脱色率影响的响应面
Fig.7 Effect of temperature and time on the decolorization efficiency of soybean oil

由图5~7可以看出,脱色率的极值出现在试验范围内,在凹凸棒用量为2.9%~3.1%,脱色时间约为30min,脱色温度约为110℃时,脱色率在72%以上。

应用响应面优化分析方法对回归模型进行分析,寻找最优响应结果见表4。

表4 响应面寻优结果
Table 4 Results of response surface optimization

因素	实际值转化	整理值	响应面优化脱色率/%
凹凸棒用量/%	3.03	3	
脱色时间/min	31.82	32	72.84
脱色温度/℃	110	110	

为检验响应面方法所得结果的可靠性,按照上述整理值进行实验,得到的脱色率为71.83%,预测值与试验值之间的良好拟合性证实了模型的有效性,且此时脱色油得率为97.3%。

2.6 脱色大豆油的稳定性研究结果

对普通加工大豆油和凹凸棒脱色大豆油进行105℃加热实验,得到的油样分别测定其色泽红值,结果见图8。

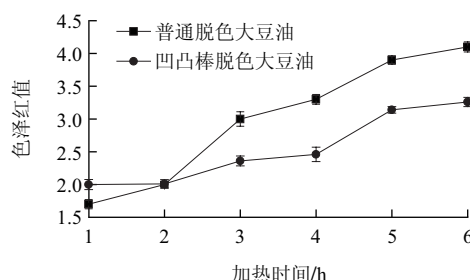


图8 加热时间对油脂返色的影响
Fig.8 Effect of heating time on the color reversion of soybean oil

由图8可以看出,凹凸棒作为脱色剂进行脱色的大豆油较普通加工大豆油稳定,不易返色。普通脱色大豆油主要以活性白土作为脱色剂对大豆油进行脱色,但是活性白土中有较多的金属离子,这些金属离子与油脂中的色素形成螯合物,经过一段时间的储藏或者加热,螯合物会分解为色素,导致油脂返色;此外,金属离子还会作为油脂氧化的催化剂,使氧化速度加快,色泽加深。凹凸棒相对于白土来讲金属离子(铜离子、铁离子等)的含量较少,以其作为脱色剂对大豆油进行脱色,所得到的脱色油脂不易返色。

3 结论

本实验采用凹凸棒作为吸附剂对大豆毛油进行脱色,得到的最优脱色条件为脱色时间32min、脱色温度110℃、搅拌速率250r/min、脱色剂用量3%,此时大豆油脂的脱色率为71.83%。将凹凸棒脱色后的大豆油与普通加工大豆油分别进行105℃加热不同时间,对二者的色泽红值进行比较,结果显示,以凹凸棒作为吸附剂的脱色油脂较为稳定,不易返色。所得到的脱色大豆油由于其不易返色,为油脂安全储藏提供了必要条件,减少了由于返色现象导致的二次脱色所产生的成本,经济效益可观。

参考文献:

- [1] TORO-VAZQUEZ J F, ROCHA-URIBE A. Adsorption isotherms of sesame oil in a concentrated miscella system[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1993, 70(6): 589-594.
- [2] KIRALI E G, LAÇIN O. Statistical modelling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 75(1): 137-141.

- [3] 涂向辉. 油脂精炼工段常见技术问题及解决办法探析[J]. 粮油加工, 2010(1): 36-39.
- [4] 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(2): 25-27.
- [5] 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.
- [6] NGUETNKAM J P, KAMGA R, VILLIRAS F, et al. Assessing the bleaching capacity of some Cameroonian clays on vegetable oils[J]. Applied Clay Science, 2008, 39(3/4): 113-121.
- [7] 张国馥, 郇山保, 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.
- [8] CHEN H, WANG A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307(2): 309-316.
- [9] 陶玲, 任珺, 白天宇, 等. 凹凸棒粘土的产品开发与利用[J]. 资源开发与市场, 2012(5): 416-419.
- [10] 刘元法, 裘爱泳, 王兴国. Freundlich方程在不同吸附剂的油脂脱色体系中的应用[J]. 食品与生物技术学报, 2007(1): 1-4.
- [11] 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(3): 21-22.
- [12] 左青, 高轶群. 油脂返色机理分析和防止对策[J]. 中国油脂, 2003(11): 26-29.
- [13] 韩金志. 大豆油精炼新工艺的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
- [14] 左青, 章家新. 大豆色拉油返色原因初探及对策[J]. 中国油脂, 2000(6): 79-81.
- [15] 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(5): 24-26.
- [16] 陈瑶, 王艳梅, 王艳丽, 等. 浅析含磷量对大豆油回色的影响[J]. 粮食与食品工业, 2012(6): 52-54.
- [17] STOUT L, CHAMBERLAIN D, MCKELVEY J. Factors influencing vegetable oil bleaching by adsorption[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1949, 26(3): 120-126.
- [18] 吴有炜. 实验设计与数据处理[M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2002.
- [19] 沈彩英. 精炼大豆油返色研究[J]. 中国油脂, 2008(11): 17-20.
- [20] 陈凤香, 穆昭, 胡敏. 食用植物油返色原因及其防止对策[J]. 粮食与油脂, 2010(3): 7-8.