

含硅镁型混合脱色剂在鲱鱼油脱色及助滤中的作用

Decolorization and filter aid effect of silicon-magnesium mixed decolorizer in anchovy oil

黎 稳¹ 俞 骏¹ 谢宸伟¹ 陶宁萍^{1,2}

LI Wen¹ YU Jun¹ XIE Chenwei¹ TAO Ningping^{1,2}

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China)

摘要:目的:提高脱色剂和鱼油的分离效率,并同时保证高脱色率。方法:利用分光光度计测出鱼油的最佳吸收波长;使用硅酸镁、活性白土两种脱色剂进行复配,以脱色率、过滤速度为评价指标;通过单因素试验和响应面设计,分别对混合脱色剂的用量、脱色时间和温度进行试验,优化鲱鱼油脱色的工艺参数;通过板框过滤放大实验验证脱色剂的脱色及助滤效果;采用气相色谱法测定粗鱼油、脱胶油、脱酸油、脱色油 4 种鱼油的脂肪酸组成和含量。结果:鲱鱼油的最佳吸收波长为 671 nm;混合脱色剂复配比例($m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}}$)为 4 : 1,过滤速度为 (26.65 ± 0.64) mL/min;响应面优化结果:混合脱色剂用量为 5.00 g/100 g 油脂、脱色时间 57.00 min、温度 72.00 °C,脱色率为 $(95.74 \pm 1.35)\%$,理论脱色率为 95.50%;吸油率为 $(1.15 \pm 0.10)\%$,鱼油回收率为 $(91.72 \pm 1.60)\%$;板框过滤试验中混和脱色剂的脱色效果与对照组无显著性差异,但拥有更快的过滤速率;粗鱼油、脱胶油、脱酸油、脱色油的饱和脂肪酸与单不饱和脂肪酸绝对含量均无显著性差异,但脱色油中的二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸显著增多,其绝对含量由 (117.42 ± 0.23) , (65.20 ± 2.31) mg/g 增加到 (128.97 ± 0.86) , (68.62 ± 1.59) mg/g。结论:硅酸镁是一种有效的助滤剂且具有吸附效果,与活性白土复配可以保证鱼油的脱色效果,并且还能解决板框压滤机分离脱色剂与鱼油的滤饼堵塞问题;混合脱色剂具有吸

油率低、脱色效率高、过滤速度快的优势。

关键词: 鱼油; 脱色工艺; 硅酸镁; 助滤剂; 混合脱色剂

Abstract: **Objective:** This study aimed to improve the separation efficiency of decolorizing agent and fish oil, and ensure high decolorization rate at the same time. **Methods:** The optimum absorption wavelength of fish oil was measured by spectrophotometer. Magnesium silicate was mixed with activated clay into compound decolorizers, and was used to evaluate the decolorization rate and filtration speed. The decolorization parameters of anchovy oil were optimized by single factor experiment and response surface experiment. The oil absorption rate and fish oil recovery rate of decolorizing agent were calculated. The decolorization and filter aid effect of decolorizing agent were verified through the plate and frame filter scale-up experiment. Fatty acid absolute content of crude oil, degummed oil, deacidified oil, and bleached oil was determined by gas chromatography. **Results:** The best absorption wavelength of anchovy oil was 671 nm. The compound results of mixed decolorizer was as follows: the ratio of activated clay : magnesium silicate was 4 : 1 and its filtration rate was (26.65 ± 0.64) mL/min. Response surface optimization results showed that the decolorization rate was $(95.74 \pm 1.35)\%$, at the dosage of 5.0%, 57 min, and 72 °C. The oil absorption rate was $(1.15 \pm 0.10)\%$ and fish oil recovery was $(91.72 \pm 1.60)\%$. In the plate and frame filtration experiment, the decolorization effect of the mixed decolorizer was not significantly different from the control group, but it had a faster filtration rate. The absolute content of SFA and MUFA in crude oil, degummed oil, deacidified oil, and bleached oil had no significant difference. Increasing from (117.42 ± 0.23) mg/g and (65.20 ± 2.31) mg/g to (128.97 ± 0.86) mg/g and (68.62 ± 1.59) mg/g, the absolute content of

基金项目:国家重点研发计划“蓝色粮仓科技创新”项目(编号: 2020YFD090042)

作者简介:黎稳,男,上海海洋大学在读硕士研究生。

通信作者:陶宁萍(1968—),女,上海海洋大学教授。

E-mail: nptao@shou.edu.cn

收稿日期:2023-02-22 **改回日期:**2023-05-25

EPA and DHA in bleached oil increased significantly. **Conclusion:** Magnesium silicate is an effective filter aid and has adsorption effect. Its combination with activated clay can ensure the decolorization effect of fish oil. Additionally, it can solve the problem of blocking the filter cake of separating the decolorizing agent and fish oil by the plate and frame filter press. The mixed decolorizing agent has the advantages of low oil absorption, high decolorization efficiency, and fast filtration speed.

Keywords: fish oil; decolorization process; magnesium silicate; filter aid; mixed decolorization agent

鳕鱼属于近海鱼类,主要分布在中国东海和黄海,是中国近海鱼类中储存量最大的鱼类资源。鳕鱼油的主要来源是鳕鱼粉加工的副产物,因其含有丰富的二十碳五烯酸(Eicosapentaenoic acid, EPA)和二十二碳六烯酸(Docosahexaenoic acid, DHA)被广泛应用在食品、药品和保健品行业^[1-2]。

脱色处理不仅可以改善油脂的感官品质,而且脱色剂对油脂中的皂角、磷脂、微量金属元素等杂质也有一定的吸附作用。现今已有关于鱼油脱色的诸多报道,研究者们使用了各种不同的脱色剂,常见的脱色剂有活性白土、凹凸棒土、活性炭、膨润土、硅藻剂等^[3],也有部分研究者^[4]将脱色剂复配成混合脱色剂,达到较高的鱼油脱色率。但是,在大规模鱼油生产中,鱼油脱色环节的后期,分离脱色剂和鱼油会遇到滤饼堵塞的问题。在保证高脱色率的前提下,需要利用助滤剂与脱色剂复配解决滤饼堵塞的问题。

常见脱色剂膨润土、硅藻剂具有一定的助滤效果,但吸附效果不佳。硅酸镁作为硅酸盐类,因其自身的多孔性已被用作吸附剂且吸附效果可观^[5]。研究拟采用硅酸镁作为助滤剂、脱色剂与作为主要脱色剂的活性白土进行复配,用于解决板框过滤中滤饼堵塞问题以及保证高脱色率,同时监测鱼油精制对鱼油脂肪酸组成的影响,以期工业化生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

粗鳕鱼油:浙江舟山兴业有限公司;

活性白土(脱色率 $\geq 90\%$)、氢氧化钠、氯化钠、磷酸、甲醇、三氯甲烷等:分析纯,上海麦克林生物科技有限公司;

正己烷:色谱纯,上海麦克林生物科技有限公司;

硅酸镁:60~100目,上海源叶生物科技有限公司;

十九烷酸、十九烷酸甲酯、14%的 $\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 溶液、37种脂肪酸甲酯混合标准品:上海安谱科学仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

紫外可见分光光度计:UV-2450型,岛津(上海)实验器材有限公司;

旋转蒸发仪:R250型,德国IKA公司;

板框压滤机:WBJ-1型,上海上望机械制造有限公司;

气相色谱仪:TRACE GC ULTRA型,美国Thermo Fisher公司。

1.3 方法

1.3.1 制备脱色前处理鱼油 参照Crexi等^[6]、Chew等^[7]、陈转霞^[8]的方法并做了相应调整,用体积分数为75%的磷酸,添加量为1 g/100 g油脂,70℃水浴,进行脱胶试验;后续用4 mol/L NaOH溶液,加碱量为2.0 g/100 g油脂的超量碱+理论碱量($7.13 \times 10^{-4} \times m_{\text{油重}} \times X_{\text{AV}}$)、70℃水浴,进行脱酸试验。将最后得到的脱酸油再进行旋蒸干燥除水,旋蒸条件: 8×10^4 Pa, 85℃, 20 min。经过以上步骤从而制得脱色前处理油,用于脱色试验。

1.3.2 确定混合脱色剂配比 比较活性白土和硅酸镁不同用量(分别为1.0, 2.5, 4.0, 5.5, 7.0 g/100 g油脂),首先将两种脱色剂单独使用对鱼油进行脱色(固定试验条件:脱色温度70℃、时间50 min)。同时考虑硅酸镁的助滤效果,将两者进行复配($m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}}$ 分别为1:0, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1;固定试验条件:混合脱色剂用量3.0 g/100 g油脂,脱色温度70℃,时间50 min)选择适宜的复配比。

1.3.3 单因素试验

(1) 混合脱色剂用量(1.0, 2.5, 4.0, 5.5, 7.0 g/100 g油脂)对鱼油脱色率的影响:固定温度70℃、时间50 min, $m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}} = 4:1$ 。

(2) 脱色温度(40, 55, 70, 85, 100℃)对鱼油脱色率的影响:固定混合脱色剂添加量2.5%、脱色时间50 min, $m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}} = 4:1$ 。

(3) 脱色时间(10, 30, 50, 70, 90 min)对鱼油脱色率的影响:固定混合脱色剂用量2.5%、温度70℃、 $m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}} = 4:1$ 。

1.3.4 响应面优化设计 使用Design-Expert V8.0.6.1软件中Box-Behnken法设计三因素三水平的分析方法,对鳕鱼油脱色工艺参数进行优化。

1.3.5 指标测定

(1) 脱色率:对鳕鱼油在波长190~1100 nm范围内进行全扫描^[9],筛选出有最佳吸收峰的波段。在最佳吸收峰的波长下,测定鳕鱼油脱色前后的吸光度,按式(1)计算脱色率。

$$X = \frac{A - A_1}{A} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

X——脱色率, %;

A——经脱胶、脱酸后的鳀鱼油样在最佳波长处的吸光度；

A₁——经脱酸、脱色后的鳀鱼油样在最佳波长处的吸光度。

(2) 总色差:在相同环境条件下,用色差计测量不同试验组的鳀鱼油^[10],每个样品采用 5 点测量,记录 L 、 a 、 b 值,按式(2)计算总色差。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}, \quad (2)$$

式中:

ΔE ——总色差;

ΔL ——鱼油脱色前后 L 值的差值;

Δa ——鱼油脱色前后 a 值的差值;

Δb ——鱼油脱色前后 b 值的差值。

(3) 吸油率:计算脱色后脱色剂中的鱼油残留量,吸有鱼油的脱色剂用氯仿-一甲醇萃取,将萃取液过滤、旋蒸后按式(3)计算吸油率。

$$Y = \frac{m_1}{m} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

Y ——脱色剂的吸油率, %;

m_1 ——脱色后脱色剂中残留的鱼油质量, g;

m_2 ——脱色前鱼油的质量, g。

(4) 鱼油回收率:按式(4)计算鱼油回收率。

$$Z = \frac{m_2}{m} \times 100\%, \quad (4)$$

式中:

Z ——鱼油回收率, %;

m_2 ——通过脱色试验直接得到的鱼油质量, g;

m ——脱色前鱼油的质量, g。

(5) 过滤速度:按式(5)计算过滤速度。

$$v = \frac{V}{t}, \quad (5)$$

式中:

v ——脱色剂和鱼油经抽滤分离的速度, mL/min;

V ——抽滤得到的鱼油体积, mL;

t ——抽滤至布氏漏斗中无明显液体需要的时间, min。

1.3.6 板框过滤试验放大试验 使用 1.3.1 方法在实训基地制备 30 L 脱色前处理油,分别加入 5.0 g/100 g 油脂的混合脱色剂与活性白土作为试验组和对照组,脱色试验结束后转入板框过滤系统进行过滤。

1.3.7 脂肪酸的组成及含量测定

(1) 脂肪酸甲酯化:参照 Zhang 等^[11]的方法。

(2) 气相色谱条件: SP-2560 毛细管色谱柱 (250 $\mu\text{m} \times 100 \text{ m} \times 0.2 \mu\text{m}$);检测器 FID;进样口温度 260 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始温度为 70 $^{\circ}\text{C}$,以 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 140 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,

3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 225 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min;汽化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$;进样量 1 μL ;载气 N_2 ;柱流速 1 mL/min;分流比 45:1。

(3) 定性分析:参考脂肪酸定性以 37 种脂肪酸甲酯标准品保留时间分别与样品的保留时间比照确定。

(4) 定量分析:采用内标法,以十九烷酸作为内标。

1.3.8 数据分析 所有试验均重复 3 次,结果以平均值士标准偏差表示。采用 SPSS 19.0 软件,根据单因素方差(One-Way ANOVA)方法对数据进行差异显著性比较分析, $P < 0.05$ 为数据之间存在显著性差异,响应面分析软件为 Design-Expert.V8.0.6.1。

2 结果与讨论

2.1 鳀鱼油全波长扫描

图 1 为脱酸油和脱色油在 190~1 100 nm 的全波长扫描,脱酸油在 671 nm 处有最佳吸收峰,吸光度为 0.62,此波长处吸光度在 0.20~0.80 的有效范围内。董志文^[3]研究发现,稻米油中的有效吸收波长为 668 nm,且以此处的波长计算脱色率可达 89.53%。从图 1 中可以明显看出,脱色油在 671 nm 处的吸收峰已被去除,且波长附近没有杂峰干扰,即脱色剂有作用于大部分有色物质,尤其是油中以叶绿素、类胡萝卜素为主的色素物质,是鳀鱼油颜色的主要来源,分别是油脂绿色和黄、红色的主要色素体。脱色剂产生作用的原理是作为主要脱色剂的活性白土对碱性原子团和极性原子团表现出更强的吸附能力,而叶绿素、类胡萝卜素具有极性基团和多种氢受体基团,这两种色素上的基团恰好被活性白土特异性吸附^[12]。有研究^[13-14]发现,叶绿素在 640~660,430~450 nm 处各有较大吸收峰;类胡萝卜素在 450 nm 处有吸收峰,推测这两种色素混合后导致鱼油脱色特征吸收峰波长迁移。因此,将 671 nm 处作为计算脱色率的固定波长。

2.2 混合脱色剂对鱼油的脱色效果

2.2.1 复配前两种脱色剂的性能比较 图 2 为活性白土和硅酸镁单独使用对鱼油的脱色效果。随着脱色剂用量

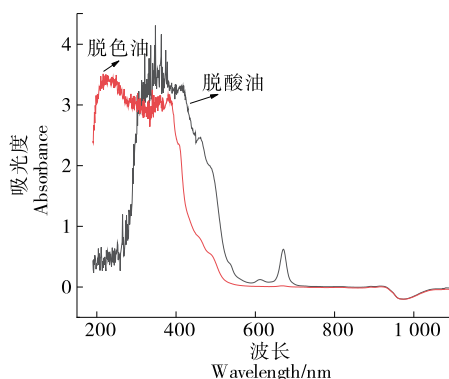


图 1 两种鱼油的全波长扫描图

Figure 1 The full wavelength scanning map of the two fish oil

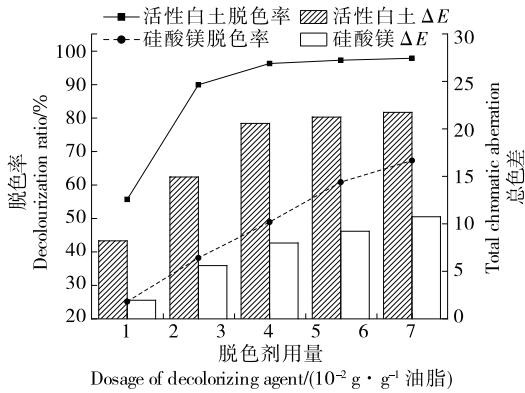


图2 两种脱色剂用量对鱼油脱色效果的影响
Figure 2 Effects of two decolorizing agents on decolorizing effect of fish oil

的增加,鱼油的脱色率和总色差都呈上升趋势。活性白土用量为 4.0 g/100 g 油脂时,其脱色率为 $(96.87 \pm 1.69)\%$,总色差 ΔE 为 20.09 ± 0.87 ,后续增加活性白土用量效果不明显,说明脱色效果已经接近饱和,可除去鱼油中绝大部分色素成分,再增加用量对脱色效果影响不大且小分子色素不易被吸附,而 671 nm 波长下的吸光度仅代表部分色素的变化^[15]。相反,硅酸镁的脱色效果远不如活性白土,其添加量为 4.0 g/100 g 油脂时,鱼油脱色率仅为 $(43.87 \pm 1.33)\%$,总色差 ΔE 为 7.98 ± 0.57 。但是,硅酸镁作为一种吸附剂、助滤剂^[16],自身的球形状及一定的刚性,在过滤介质中形成架桥现象,可以解决脱色后去除脱色剂形成的滤饼堵塞问题,以此提高鱼油精制的生产效率。

2.2.2 复配后混合脱色剂的性能表现

(1) 混合脱色剂的脱色及助滤效果:图 3 为活性白土与硅酸镁的 6 种复配比例对脱色率和过滤速度的影响。随着硅酸镁的添加,脱色率逐渐下降,滤饼的过滤速度逐渐上升。未添加硅酸镁时,鱼油的脱色效率最高为 $(93.67 \pm 0.68)\%$,过滤速度最慢为 (17.52 ± 0.63) mL/min。

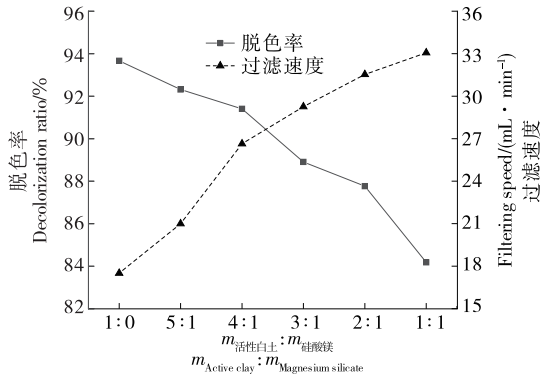


图3 活性白土和硅酸镁配比对鱼油脱色效果的影响
Figure 3 Effects of active clay and magnesium silicate ratio on decolorization of fish oil

当 $m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}} = 1 : 1$ 时,鱼油的脱色效率最低为 $(84.19 \pm 0.81)\%$,过滤速度最高为 (33.07 ± 1.02) mL/min。可以看出硅酸镁的助滤效果明显,能有效解决抽滤脱色剂形成滤饼堵塞的问题。考虑到脱色率优先的前提下,在 $m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}} = 4 : 1$ 时,有较高的脱色率 $(91.41 \pm 0.52)\%$ 和较好的过滤速度 (26.65 ± 0.64) mL/min,因此固定 $m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}} = 4 : 1$ 进行后续试验。

(2) 混合脱色剂的吸油率:由表 1 可知,硅酸镁的吸油率接近活性白土的 2 倍,即硅酸镁添加量不宜过多,否则不利于鱼油的回收。采用的混合脱色剂 $m_{\text{活性白土}} : m_{\text{硅酸镁}} = 4 : 1$,配比合理且吸油率与单独使用活性白土接近。在使用混合脱色剂的情况下,鱼油回收率为 $(91.72 \pm 1.60)\%$,在工业化大量、连续生产中,回收率可进一步提高。

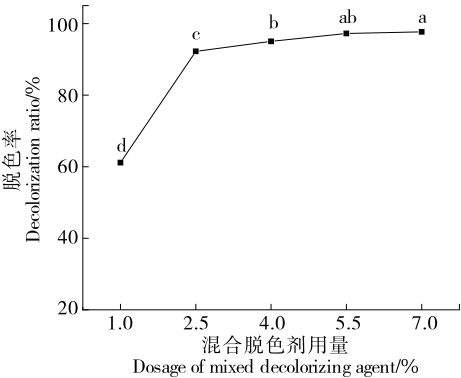
表 1 脱色剂对鱼油吸油率及回收率的影响

Table 1 Effects of decolorizer on oil absorption and recovery rate of fish oil

脱色剂	吸油率/%	鱼油回收率/%
活性白土	0.91 ± 0.14	94.54 ± 1.21
硅酸镁	1.81 ± 0.11	89.40 ± 1.13
混合脱色剂	1.15 ± 0.10	91.72 ± 1.60

2.3 单因素试验

2.3.1 混合脱色剂用量对鱼油脱色率的影响 由图 4 可以看出,随着混合脱色剂用量的增大,脱色率增加的速率先快后慢,在用量为 4.0 g/100 g 油脂时,脱色率为 $(95.17 \pm 2.31)\%$,此时脱色率增加缓慢。混合脱色剂用量为 1.0 g/100 g 油脂时,脱色效果不佳,脱色率仅为 $(61.21 \pm 2.14)\%$ 。用量 5.5 g/100 g 油脂与 4.0 g/100 g 油脂时的脱色率无显著差别,且与用量 7.0 g/100 g 油脂时的脱色率差异较小,考虑到成本问题,选择混合脱色剂



字母不同表示存在显著性差异 ($P < 0.05$)

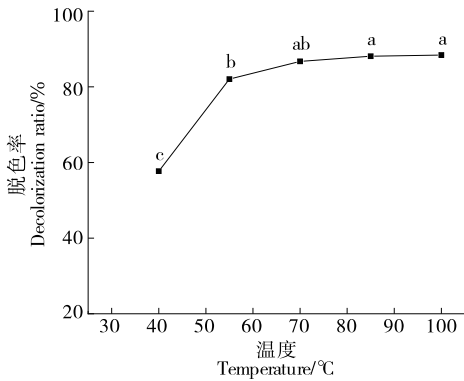
图4 混合脱色剂用量对鱼油脱色率的影响

Figure 4 Effects of mixed decolorizer dosage on fish oil decolorization rate

用量 3.0,4.0,5.0 g/100 g 油脂进行后续响应面优化试验。

2.3.2 脱色温度对鱼油脱色率的影响 由图 5 可以看出,随着温度的增加,脱色率增加的速率先快后慢。脱色温度的升高,使油脂中色素分子的活化能增加,这些色素分子在油脂中的运动速率加大,与脱色剂的相遇机会增大,有利于被脱色剂吸附,从而提高脱色率;但当温度继续升高时,脱色剂的吸附能力已达最大,温度对脱色率的影响不再明显^[17]。以 70 ℃ 为速率变化快慢的节点,此时脱色率为 $(93.43\pm1.32)\%$ 。40 ℃ 时,脱色效果不佳,脱色效率仅 $(78.89\pm1.25)\%$ 。100 ℃ 与 85,70 ℃ 的脱色效果无显著差异,温度过高不利于鱼油品质且能耗大。因此,选择脱色温度 60,70,80 ℃ 进行响应面试验。

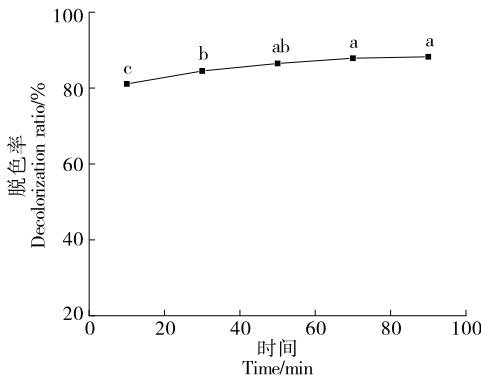
2.3.3 脱色时间对鱼油脱色率的影响 由图 6 可以看出,随着脱色时间的增加,脱色率缓慢增加。脱色时间越久,色素被脱色剂吸附得越充分,脱色率越高;但是高温下过长的时间可能导致脂肪酸双键发生共轭反应和氧化反应,使油脂色度稍微回升,并产生漂土味^[18]。时间与脱色率的整体变化关系不明显,可能是因为 70 ℃ 条件



字母不同表示存在显著性差异($P<0.05$)

图 5 脱色温度对鱼油脱色率的影响

Figure 5 The effect of decolorization temperature on the decolorization rate of fish oil



字母不同表示存在显著性差异($P<0.05$)

图 6 脱色时间对鱼油脱色率的影响

Figure 6 Effects of decolorization time on decolorization rate of fish oil

下,整体的脱色率都在 90% 以上,所以变化不明显。考虑到成本问题且兼顾高脱色率的结果,选择了居中的时间水平进行优化,因此选择脱色时间 40,50,60 min 进行响应面试验。

2.4 响应面试验

2.4.1 响应面试验结果 由于脱色率与助滤效果呈负相关,难以做到同时兼顾高脱色率及高过滤速度,试验在确定混合脱色剂配比的前提下,充分考虑脱色效果,仅以脱色率为响应值进行响应面试验。试验设计如表 2、表 3 所示。得到的回归方程:

$$Y=94.61+3.38A+1.54B+2.54C+0.69AB-0.24AC-1.03BC-5.23A^2-2.60B^2-2.98C^2。 \quad (6)$$

2.4.2 方差分析 对上述模型进行方差分析结果见表 4。该模型的 P 值为 0.000 2,响应面回归模型达到极显著水平。失拟项 $P>0.05$,不显著,说明该回归模型与实际测量值能较好的拟合。模型的决定系数 $R^2=0.969\ 2$,说明响应值的变化有 96.92% 来源于所选变量,试验误差小;

表 2 响应面分析因素与水平

Table 2 The response of surface analysis factors and levels

水平	A 脱色剂用量/%	B 脱色时间/min	C 脱色温度/℃
-1	3.00	40	60
0	4.00	50	70
1	5.00	60	80

表 3 鱼油脱色响应面试验方案及结果

Table 3 Response surface methodology and results for fish oil decolorization

试验组	A	B	C	Y 脱色率/%
1	-1	0	1	89.95
2	1	0	1	94.78
3	0	0	0	94.91
4	0	0	0	93.75
5	1	1	0	94.62
6	0	1	-1	91.77
7	0	0	0	95.00
8	0	-1	1	94.19
9	0	-1	0	89.12
10	-1	1	0	90.19
11	0	0	0	95.42
12	-1	0	-1	86.94
13	1	0	-1	92.19
14	0	0	0	93.98
15	1	-1	0	92.63
16	0	1	1	95.05
17	0	-1	-1	89.54

表 4 二次回归模型的方差分析结果[†]

Table 4 Variance analysis results of quadratic regression model

方差来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值	显著性
模型	103.55	9	11.51	24.51	0.000 2	* * *
A	40.59	1	40.59	86.47	<0.000 1	* * *
B	4.73	1	4.73	10.07	0.015 6	*
C	22.88	1	22.88	48.75	0.000 2	* * *
AB	0.21	1	0.21	0.45	0.523 5	
AC	0.04	1	0.04	0.09	0.768 1	
BC	0.47	1	0.47	1.00	0.350 7	
A ²	22.71	1	22.71	48.37	0.000 2	* * *
B ²	1.78	1	1.78	3.79	0.092 7	
C ²	7.39	1	7.39	15.74	0.005 4	* * *
残差	3.29	7	0.47			
失拟性	1.25	3	0.42	0.82	0.546 8	
纯误差	2.03	4	0.51			
总和	106.84	16				

[†] * 表示差异显著($P<0.05$); * * * 表示差异极显著($P<0.01$)。

此模型的调整决定系数为 $R^2_{\text{adj}}=0.929\ 7$,说明该模型能够解释 92.97% 的响应值变化,只有 7.03% 的变异不能用该模型解释,说明该模型可靠,能很好地解释响应值的变化。各因素对混合脱色剂的脱色效果影响大小依次为:A(脱色剂用量) $>$ C(脱色温度) $>$ B(脱色时间)。

2.4.3 响应面分析 由图 7 可知,混合脱色剂各因素在各自设定的参数范围内都存在最高点,说明参数设置范围合理;从各个等高线图中可以看出 AB、AC 呈圆形,说明因素交互不显著,BC 呈椭圆形则时间与温度两因素交互较为显著,与方差分析的结果一致。

2.4.4 最佳条件预测及验证实验 通过 Design-Expert V8.0.6.1 软件分析,混合脱色剂用量为 4.92 g/100 g 油脂、脱色时间 57.33 min、脱色温度 72.00 $^{\circ}\text{C}$ 为鳕鱼油脱色工艺的最佳提取条件,在此条件下,鳕鱼油的脱色率最高,理论上为 95.50%。考虑到实际操作的可性,在混合脱色剂用量 5.0 g/100 g 油脂、脱色时间 57.00 min、脱色温度 72.00 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下进行 3 次验证实验,得到脱色率为 $(95.74\pm 1.35)\%$,与理论得率无显著性差异($P>$

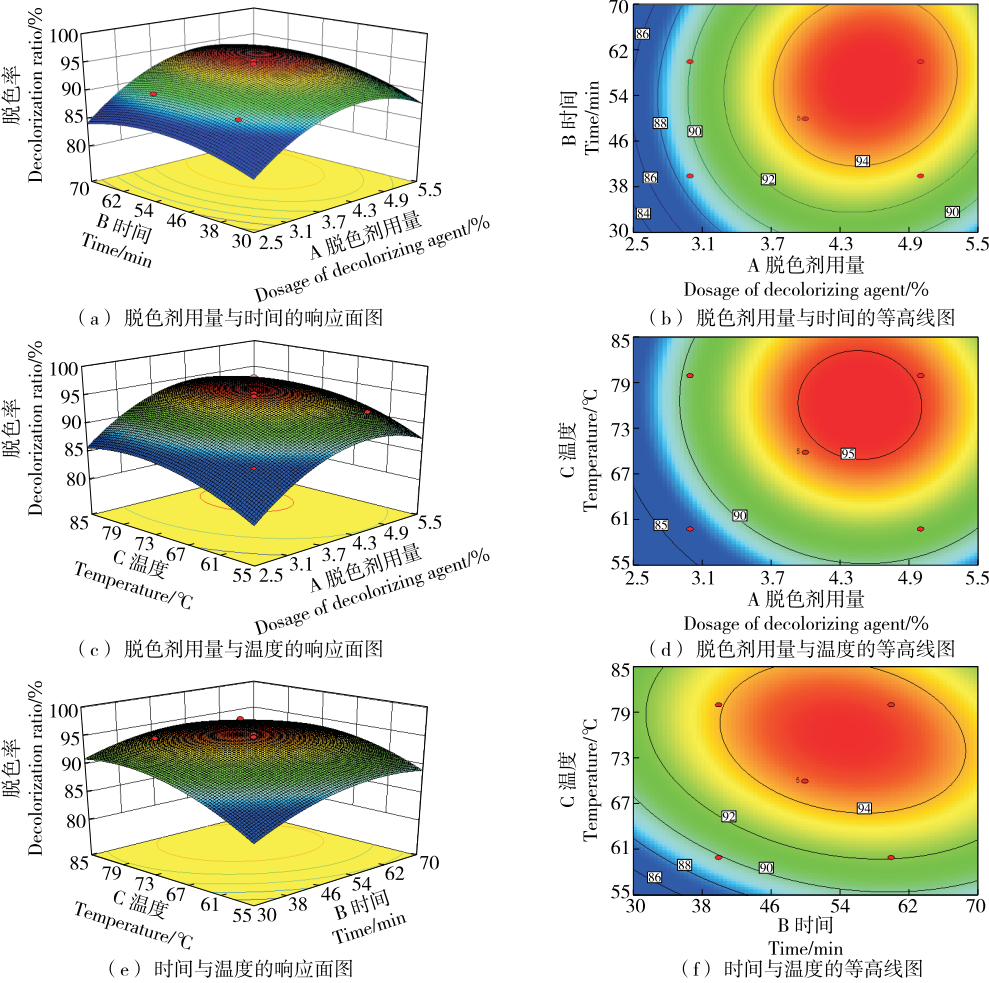


图 7 两因素交互作用对鱼油脱色率的响应面和等高线图

Figure 7 The response of surface and contour diagram of interaction of two factors on decolorization rate of fish oil

0.05),证明应用该模型进行预测是可行的。

2.5 放大试验

由图 8 可知,两组试验的过滤速率都是由快到慢,但对照组过滤速率接近于零。这一现象的原因是过滤初期,脱色剂未填满滤框,鱼油直接通过滤板,因此过滤速率较大。当滤框被脱色剂填满后,混合脱色剂中的硅酸镁在滤饼层中形成了架桥现象,因此避免了滤饼中孔隙的堵塞,拥有比对照组更快的过滤速度。两组试验对应的脱色效率为(94.66±1.24)%, (95.01±1.32)%,结果无显著性差异($P>0.05$),但混合脱色剂在实际过滤分离的操作中拥有更高的工作效益,在大规模生产中具有可行性。

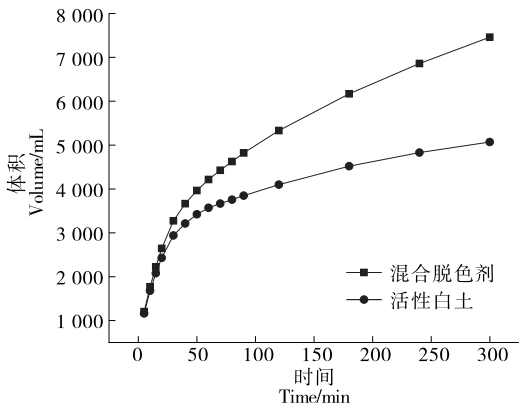


图 8 两种类型脱色剂处理鱼油过滤体积与时间对应图
Figure 8 Corresponding diagram of filtration volume and time of fish oil treated with two types of decolorizers

2.6 脂肪酸组成分析

由表 5 可知,4 种鱼油的饱和脂肪酸(Σ SFA)、单不饱和脂肪酸(Σ MUFA)均无显著性差异,脱色油中的多不饱和脂肪酸(Σ PUFA)最高为(272.40±6.97) mg/g,且与粗鱼油有显著性差异($P<0.05$),具体差异表现在脱色油中 $n-3$ 脂肪酸中的二十碳五烯酸(EPA)、二十二碳六烯酸(DHA)明显增多,这可能是鱼油精制去除胶质、游离脂肪酸等物质后,EPA/DHA 更倾向于结合在甘三酯的二号位点上^[19-20]以及甘油一酯、甘油二酯,最终导致脱色油中甘油酯型 EPA/DHA 的绝对含量升高,且混合脱色剂未改变这一趋势。Motalebi 等^[21]以 kilka 鱼为原料进行化学精制,得出 $n-3$ 脂肪酸含量从 18.70% 增加到 21.58%;李冲冲^[22]对鱼粉加工副产物中鱼油进行化学精制,发现 $n-3$ 脂肪酸由 35.99% 增加至 36.03%。虽然脱色油中 $n-3$ 系与 $n-6$ 系多不饱和脂肪酸($n-3$ PUFA/ $n-6$ PUFA)比值与粗鱼油无显著性差异,但是脱色油中的 $n-3$ 的总量($\Sigma n-3$ PUFA)、 $n-6$ 的总量($\Sigma n-6$ PUFA)都有所升高。另一方面,精制过程中脱酸油的 Σ PUFA、 $\Sigma n-3$ PUFA 值明显低于脱色油、脱胶油。这可能与加入碱液去除游离脂肪酸有关,添加的超量碱可能与长链脂肪酸发生皂化反应,从而降低 PUF 含量。总而言之,精制过程对鱼油脂肪酸组成没有影响,但粗鱼油精制后的脱色油中 EPA、DHA 的绝对含量由(117.42±0.23), (65.20±2.31) mg/g 增加到(128.97±0.86), (68.62±1.59) mg/g,说明混合脱色剂对鱼油中 EPA、DHA 的绝对含量并未有负面影响,适用于此脱色工艺。

表 5 精制前后鱼油脂肪酸组成变化[†]

Table 5 Changes in fatty acid content of fish oil before and after refining mg/g

脂肪酸	粗鱼油	脱胶油	脱酸油	脱色油
C _{14:0}	63.24±2.31	67.01±0.78	60.20±5.88	67.57±2.73
C _{15:0}	3.81±0.07 ^{bc}	3.98±0.03 ^{ab}	3.68±0.15 ^c	4.02±0.09 ^a
C _{16:0}	121.62±3.88 ^{ab}	127.16±0.94 ^a	117.53±5.88 ^b	124.58±5.04 ^{ab}
C _{17:0}	2.38±0.09 ^b	4.06±0.22 ^a	2.75±0.68 ^b	2.68±0.14 ^b
C _{18:0}	25.52±0.39 ^c	20.58±0.01 ^d	23.54±0.64 ^b	25.04±1.01 ^a
C _{20:0}	2.78±0.10 ^b	2.89±0.05 ^{ab}	2.77±0.03 ^b	3.02±0.06 ^a
C _{21:0}	0.75±0.07 ^c	0.56±0.07 ^b	0.72±0.07 ^c	0.75±0.30 ^a
C _{22:0}	0.75±0.03 ^c	0.99±0.01 ^{ab}	0.89±0.09 ^b	1.00±0.04 ^a
C _{23:0}	5.18±0.02 ^c	5.71±0.02 ^a	5.39±0.09 ^b	5.80±0.12 ^a
C _{24:0}	0.38±0.02 ^b	0.50±0.01 ^a	0.49±0.04 ^a	0.52±0.02 ^a
ΣSFA	226.42±6.99	233.44±2.15	217.97±13.55	234.99±9.56
C _{14:1}	0.69±0.03 ^a	0.54±0.01 ^b	0.48±0.05 ^c	0.54±0.02 ^b
C _{15:1}	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01	0.02±0.01
C _{16:1}	69.23±2.19 ^c	69.23±2.17 ^c	76.52±5.07 ^a	76.24±3.44 ^{ab}
C _{17:1}	7.71±0.03 ^{ab}	7.24±0.16 ^b	7.91±0.74 ^{ab}	8.25±0.51 ^a
C _{18:1 N 9 T}	0.61±0.02	0.63±0.01	0.56±0.06	0.63±0.03

续表 5

脂肪酸	粗鱼油	脱胶油	脱酸油	脱色油
C _{18:1 N 9 C}	45.26±1.67 ^a	40.07±0.01 ^b	39.38±0.34 ^b	40.18±0.13 ^b
C _{20:1}	6.26±0.34 ^b	5.94±0.07 ^b	6.24±0.43 ^b	7.29±0.54 ^a
C _{22:1 N 9}	8.39±0.31 ^c	11.31±0.13 ^a	10.16±0.99 ^b	11.40±0.46 ^a
C _{24:1}	4.47±0.13 ^c	7.19±0.08 ^a	6.10±1.25 ^{ab}	6.47±1.56 ^{ab}
ΣMUFA	142.65±4.73	142.17±2.65	147.38±8.93	151.03±6.69
C _{18:2 N 6 T}	9.20±0.02 ^b	9.30±0.01 ^a	9.34±0.01 ^a	8.62±0.03 ^c
C _{18:2 N 6 C}	24.69±0.90 ^a	20.73±0.14 ^b	22.38±1.48 ^b	22.65±1.13 ^{ab}
C _{18:3 N 6}	2.38±0.05	2.54±0.03	2.28±0.22	2.24±0.63
C _{18:3 N 3}	2.77±0.21 ^a	2.38±0.03 ^{bc}	2.19±0.06 ^c	2.53±0.02 ^b
C _{20:2}	19.69±2.03	20.04±0.08	17.82±1.85	18.93±1.82
C _{20:3 N 6}	1.75±0.12 ^a	1.29±0.01 ^b	1.16±0.11 ^b	1.30±0.05 ^b
C _{20:3 N 3}	0.85±0.03 ^c	1.45±0.02 ^b	1.61±0.09 ^a	1.46±0.06 ^b
C _{20:4 N 6}	4.85±0.35 ^c	8.75±0.10 ^{ab}	7.86±0.77 ^b	8.82±0.36 ^a
C _{22:2}	5.60±0.26 ^d	7.64±0.04 ^c	8.91±0.26 ^a	8.26±0.43 ^b
C _{20:5}	117.42±0.23 ^c	124.73±0.29 ^b	117.67±0.38 ^c	128.97±0.86 ^a
C _{22:6}	65.20±2.31 ^{bc}	67.06±0.34 ^{ab}	63.20±1.02 ^c	68.62±1.59 ^a
ΣPUFA	254.42±6.51 ^b	265.91±1.09 ^{ab}	254.43±6.25 ^b	272.40±6.97 ^a
Σn-3 PUFA	186.25±2.78 ^c	195.62±0.68 ^b	184.68±1.55 ^c	201.58±2.53 ^a
Σn-6 PUFA	42.88±1.44	42.61±0.30	43.02±2.60	43.63±2.20
n-3 PUFA/n-6 PUFA	4.35±0.08 ^{ab}	4.59±0.02 ^{ab}	4.30±0.22 ^b	4.63±0.18 ^a

† 同行字母不同表示存在显著性差异($P<0.05$)。

3 结论

活性白土与硅酸镁的复配($m_{\text{活性白土}}:m_{\text{硅酸镁}}$)比例为4:1;鳕鱼油脱色的最优条件:混合脱色剂用量为5.00 g/100 g 油脂、脱色时间57.00 min、温度72.00 ℃,脱色率为(95.74±1.35)%。硅酸镁是一种有效的助滤剂且具有吸附效果,与活性白土复配不仅可以保证鱼油的高脱色率,而且能解决脱色后分离脱色剂时,板框压滤机中滤饼堵塞的问题;精制过程对鱼油脂脂肪酸组成种类无影响,此混合脱色剂可用于脱色工艺。今后可对比多种新型混合脱色剂以凸显其优势。

参考文献

[1] SIMAT V, VLAHOVIC J, SOLDI B, et al. Production and refinement of omega-3 rich oils from processing by-products of farmed fish species[J]. Foods, 2019, 8(4): 25-32.

[2] HOYOS CONCHA J L, BONILLA J R. Métodos de extracción, refinación y concentración de aceite de pescado como fuente de ácidos grasos omega-3[J]. Ciencia y Tecnología Agropecuaria, 2018, 19(3): 56-62.

[3] 董志文. 不同植物油复合脱色材料选择的研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2020: 13-17.

DONG Z W. Study on the selection of composite decolorization materials for different vegetable oils [D]. Wuhan: Wuhan

Polytechnic University, 2020: 13-17.

[4] 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.

WANG W J, HUANG F H, LIU C S, et al. Study on the decolorization effect of several decolorizing agents on rapeseed oil [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(1): 17-21.

[5] 陈文超. 硅镁吸附材料的制备与性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014: 15-20.

CHEN W C. Preparation and performance study of silicon magnesium adsorption materials[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014: 15-20.

[6] CREXI V T, MONTE M L, SOARES L A D S, et al. Production and refinement of oil from carp (Cyprinus carpio) viscera[J]. Food Chem, 2010, 119(3): 45-50.

[7] CHEW S C, TAN C P, LONG K, et al. Effect of chemical refining on the quality of kenaf (Hibiscus cannabinus) seed oil[J]. Industrial Crops and Products, 2016, 8(9): 59-65.

[8] 陈转霞. 深海粗鱼油的精炼工艺研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(2): 5-9.

CHEN Z X. Study on the Refining process of deep sea crude fish oil [J]. China Oils and Fats, 2018, 43(2): 5-9.

[9] SILVA S M, SAMPAIO K A, CERIANI R, et al. Effect of type of bleaching earth on the final color of refined palm oil[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 59(2): 58-64.

- [10] 汤继珍. 色差计法测定溶液颜色[J]. 科技资讯, 2017, 23(4): 183-185.
- TANG J Z. Determination of solution color by colorimeter method [J]. Technology Information, 2017, 23(4): 183-185.
- [11] ZHANG J, TAO N, WANG M, et al. Characterization of phospholipids from Pacific saury (*Cololabis saira*) viscera and their neuroprotective activity[J]. Food Bioscience, 2018, 24(20): 12-25.
- [12] 刘悦. 油脂脱色过程及其机理的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006: 7-10.
- LIU Y. Study on the process and mechanism of oil decolorization [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006: 7-10.
- [13] 陈晨. 类胡萝卜素对叶绿素 a 荧光淬灭和吸收光谱的影响[D]. 长春: 吉林大学, 2019: 15-25.
- CHEN C. The effect of carotenoids on fluorescence quenching and absorption spectra of chlorophyll a [D]. Changchun: Jilin University, 2019: 15-25.
- [14] 何文绚. 螺旋藻中类胡萝卜素总量测定方法研究[C]// 第十六届全国分子光谱学学术报告会. 北京: 北京大学出版社, 2010: 2-3.
- HE W X. Study on the determination method of total carotenoids in spirulina [C]// The 16th National Symposium on Molecular spectroscopy. Beijing: Peking University Press, 2010: 2-3.
- [15] 朱建龙. 响应面法优化杂鱼油脱色工艺[J]. 中国食品学报, 2017, 17(2): 119-122.
- ZHU J L. Optimization of decolorization process for mixed fish oil using response surface methodology[J]. Chinese Journal of Food Science, 2017, 17(2): 119-122.
- [16] 石亮. 球形硅酸镁高效吸附材料的可控制备及其吸附性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021: 20-24.
- SHI L. Controllable preparation and adsorption performance of spherical magnesium silicate high-efficiency adsorption materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021: 20-24.
- [17] 耿鹏飞. 鳀鱼油精炼工艺分析研究及其微胶囊释放动力学和氧化动力学研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2019: 48-50.
- GENG P F. Analysis and study on the refining process of anchovy oil and its microcapsule release and oxidation kinetics [D]. Wuhan: Wuhan Light Industry University, 2019: 48-50.
- [18] 钟南京, 胡坤, 郭娟, 等. 油脂精炼与加工工艺学课程教学探讨[J]. 科教文汇, 2012, 2(1): 57-81.
- ZHONG N J, HU K, GUO J, et al. Teaching exploration of oil refining and processing technology course [J]. Science and Education Literature Collection, 2012, 2(1): 57-81.
- [19] MU H L, PORSGAARD T. The metabolism of structured triacylglycerols [J]. Progress in Lipid Research, 2005, 44(6): 430-448.
- [20] MURPHY R C, AXELSEN P H. Mass spectrometric analysis of long-chain lipids [J]. Mass Spectrometry Reviews, 2011, 30(4): 579-599.
- [21] MOTALEBI M, HASHEMI G, MIZANI M, et al. The effects of refining steps on Kilka (*Clupeonella delicatula*) fish oil quality [J]. Iranian Journal of Fisheries Sciences, 2015, 14(2): 382-392.
- [22] 李冲冲. 鱼粉加工副产物中鱼油的精炼及其脂肪酸组成分析 [J]. 食品科学, 2015, 36(20): 190-192.
- LI C C. Refining and fatty acid composition analysis of fish oil in by-products of fish meal processing [J]. Food Science, 2015, 36(20): 190-192.

(上接第 115 页)

- [27] EVERTARRIAGADA K, HERNANDEZHERRERO M M, GALLARDOCHAC N J J, et al. Effect of high pressure processing on volatile compound profile of a starter-free fresh cheese [J]. Innov Food Sci Emerg, 2013, 19(4): 73-78.
- [28] 史瑛, 赵建新, 田丰伟, 等. 天然发酵稀奶油的乳酸菌菌种选育与风味图谱测定[C]// 第九届乳酸菌与健康国际研讨会摘要汇编. 天津: 中国食品科学技术学会, 2014: 71-72.
- SHI Y, ZHAO J X, TIAN F W, et al. Isolation and identification of Lactobacillus and flavor profiles determination in natural fermented cream [C]// Compilation of abstracts from the Ninth International Symposium on Lactobacillus and Health. Tianjin: The Chinese Society of Food Science and Technology, 2014: 71-72.
- [29] MCL N, LUBACHEVSKY G, RANKIN S A. A study of the volatile composition of Minas cheese [J]. LWT-Food Science and Technology, 2005, 38(5): 555-563.
- [30] 张国农, 顾敏锋, 李彦荣, 等. SPME-GC/MS 测定再制干酪中的风味物质 [J]. 中国乳品工业, 2006(9): 52-56.
- ZHANG G N, GU M F, LI Y R, et al. Determination of flavor substances in processed cheese by SPME-GC/MS [J]. China Dairy Industry, 2006(9): 52-56.
- [31] DELGADO F J, GONZALEZ-CRESPO J, CAVA R, et al. Changes in microbiology, proteolysis, texture and sensory characteristics of raw goat milk cheeses treated by high-pressure at different stages of maturation [J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 48(2): 268-275.
- [32] 沈梦琪, 岭南, 王猛, 等. 超高压处理对生牛乳中微生物的影响 [J]. 中国乳品工业, 2021, 49(1): 31-34, 50.
- SHEN M Q, LING N, WANG M, et al. Effects of ultra-high pressure on microorganism in milk [J]. China Dairy Industry, 2021, 49(1): 31-34, 50.
- [33] 朱盼盼. 常温奶酪加工技术研究及产品货架期稳定性评价 [D]. 银川: 宁夏大学, 2022: 50.
- ZHU P P. Processing technology and shelf life stability prediction of room temperature cheese [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022: 50.