

食用油吸附脱色剂对植物油中 黄曲霉毒素含量的影响

叶盛群¹, 谌刚², 韩秀山¹

(1. 浙江三鼎科技有限公司, 浙江 绍兴 312000; 2. 中国地质大学纳米中心, 湖北 武汉 430074)

摘要: 以菜籽油为原料, 以脱毒率、脱色率以及耗油率为检测指标, 考察了几种不同吸附脱色剂对菜籽油中黄曲霉毒素 B1 含量及品质的影响。结果表明, 不同吸附脱色剂的脱毒率、脱色率和耗油率均不同, 且经特殊方式处理后的蒙脱石不仅对黄曲霉毒素 B1 具有较好的吸附脱毒能力, 还有助于提高菜籽油品质。

关键词: 食用油; 植物油; 吸附剂; 脱色剂; 黄曲霉毒素

Influence of edible oils adsorption decolorant on the content of aflatoxin in vegetable oils

YE Sheng-qun¹, CHEN Gang², HAN Xiu-shan¹

(1. Zhejiang Sanding Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China;

2. Nanometer Technical Center, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this study, the rate of detoxification, decolorization and the oil consumption were used as the indexes to research the influence of several kinds of adsorption decolorants on the content of aflatoxin B1 and quality in rapeseed oil. Results showed that different adsorption decolorants had different ability of detoxification, decolorization and the oil consumption, the montmorillonite treated by special modification not only had high adsorption ability of aflatoxin B1, but also effective to improve the quality of rapeseed oil.

Key words: edible oil; vegetable oil; adsorbent; decolorant; aflatoxin

粮油食品是人类赖以生存的物质基础, 食品安全已成为世界各国普遍关注的焦点问题, 它不仅涉及到贸易壁垒中的技术问题, 还涉及到从农场、养殖场到餐桌的食物链的安全保障问题。为此, 我国科技部先后启动“十五”和“十一五”科技支撑计划, 设立“食品安全关键技术”重大专项, 主要针对一些迫切需要控制的食源性危害进行解决。目前, 真菌毒素是影响食品安全的最重要的因素之一, 据联合国粮农组织统计, 世界上约有 25% 的粮食产品受到真菌毒素的污染, 其中黄曲霉毒素是污染较重危害较大的真菌毒素之一。

黄曲霉毒素 (Aflatoxin, AFT) 主要是由黄曲霉菌和寄生曲霉菌产生的一类有毒二次代谢产物。迄今为止, 已经发现的黄曲霉毒素包括黄曲霉毒素 B1、B2、G1、G2、M1、M2 等 17 种结构相似的化合物, 其中最主要的有 B1、B2、G1、G2、M1 等 5 种, 黄曲霉毒素 M1 是黄曲霉毒素 B1 (AFB1) 羟基化代谢产物, 主要存在于牛奶中。在天然污染的食品中以 AFB1 最为多见, 其毒性也最强, 其毒性

是氰化钾的 10 倍, 砒霜的 68 倍, 被世界卫生组织列为已知的最强致癌化学物之一。

花生、菜籽、大豆等油料作物极易受黄曲霉菌的污染而产生黄曲霉毒素, 因此影响以花生、菜籽、大豆等为生产原材料的食用油品质的主要因素也是黄曲霉毒素。目前, 世界各国纷纷制定了对黄曲霉毒素的限量标准, 我国也制定了相应的限量标准, 其中玉米、花生及其制品 (花生油) 中黄曲霉毒素的含量不超过 20ppb, 其他食用油要求不超过 10ppb, 出口贸易要求不超过 5ppb^[1]; 而目前新榨的食用油中, 黄曲霉毒素的含量往往偏高, 达不到国内食用或出口的要求。随着人们生活水平的提高, 对食用植物油的要求越来越高, 这就要求食用植物油的制取要经过脱胶、脱酸、脱色、脱臭等一系列工艺流程, 其中脱色是精炼食用油脂一个重要工序。脱色首要目的是改善油脂色泽, 获得良好产品外观; 其次脱色还可除去或降低植物油中残留农药、微量金属、黄曲霉毒素等, 以保证或提高油脂食用安全性。常见的食用植物油吸附剂主要有活性

收稿日期: 2013-06-13

作者简介: 叶盛群 (1982-), 女, 硕士学位, 主要从事蒙脱石霉菌毒素脱毒剂产品的研发。

白土、凹凸棒、活性炭、沸石等^[2]。为了更好地解决食用植物油的安全和质量问题, 本文在食用植物油脱色工艺基础上考察了几种不同食用植物油吸附脱色剂的具体吸附脱色脱毒效果。

1 实验材料与方法

1.1 材料

黄曲霉毒素 B1 (AFB1), 德国拜发; 菜籽油, 浙江上虞炼油厂; 食用油吸附脱色剂, 1#为活性白土, 2#为凹凸棒, 3#为沸石, 4#为活性炭, 5#为改性蒙脱石 (本公司自制)。

1.2 仪器

FA1004 分析天平, 上海衡平仪器仪表厂; RT-6000 酶标仪, 深圳雷杜生命科学股份有限公司; UV765 紫外分光光度计, 上海尤尼柯仪器有限公司; HH-6 数显恒温水浴锅, 江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 含 AFB1 菜籽油的配制

将 AFB1 纯毒素先用甲醇溶解, 配制成 1mg/mL 的标准溶液, 缓缓加入菜籽油中, 使菜籽油中 AFB1 的浓度分别为: 20、50、80、110、140、170 和 200ppb, 共 7 个浓度梯度。

1.3.2 菜籽油的脱毒

参照朱振海等^[3]的方法, 用滴管分别取 20mL 含有一定量 AFB1 的菜籽油放入 6 个小烧杯中, 在恒温磁力搅拌器中加热到 90℃, 分别加入油质量 3% 的活性白土、凹凸棒、沸石、活性炭和改性蒙脱石, 然后持续搅拌 30 ~ 50min 进行脱毒, 脱毒完毕后离心分离, 用酶联免疫法测试上清液中 AFB1 的含量。按下列公式计算吸附量 Q (ng/mg) 和吸附率 Y (%) :

$$Q = V \times (C_0 - C) / m \quad (1)$$

$$Y = 100 \times (C_0 - C) / C_0 \quad (2)$$

式中: V 为溶液的体积, mL; m 为吸附剂的用量, mg; C_0 、 C 分别为脱毒前后的霉菌毒素的浓度, ng/mL。

1.3.3 菜籽油的脱色

参照樊振江等^[4]的方法, 分别取待处理的菜籽油适量于烧杯中, 在恒温磁力搅拌器中加热至 90℃, 分别加入油质量 3% 的活性白土、凹凸棒、沸石、活性炭和改性蒙脱石, 然后持续搅拌 30 ~ 50min 进行脱色, 脱色完毕后进行离心分离, 测其脱色值, 计算脱色率。

1.3.4 脱色率的测定

以蒸馏水作参比, 用 1cm 比色皿于 448nm 波长处测定吸光度。按下列公式计算脱色率:

$$\text{脱色率} (T) = (A_0 - A_1) / A_1 \quad (3)$$

式中: T 为脱色率 %; A_0 、 A_1 分别为脱色前后的吸光度值。

1.3.5 耗油率的测定

参照武占省^[5]的方法, 取 1000g 待处理的菜籽油于烧杯中, 分别加入油质量 3% 的活性白土、凹凸棒、沸石、活性炭和改性蒙脱石, 搅拌均匀后, 放置 24h 以上, 使其自然澄清, 离心分离, 倒出上清液, 称重。按下列公式计算耗油率:

$$\text{耗油率} (\%) = (1000 - K) / 1000 \times 100\% \quad (4)$$

式中: K 为处理后的菜籽油质量。

2 结果与讨论

2.1 AFB1 含量对改性蒙脱石去除菜籽油中 AFB1 的影响

在菜籽油中分别添加一定量的浓度为 1mg/mL 的 AFB1 标准溶液, 使菜籽油中 AFB1 的含量分别为 20、50、80、110、140、170、200ppb, 并且在含有上述 AFB1 浓度的菜籽油中分别添加油质量 3% 的改性蒙脱石, 以考察 AFB1 浓度对改性蒙脱石吸附脱除 AFB1 的影响, 结果见图 1 和图 2。

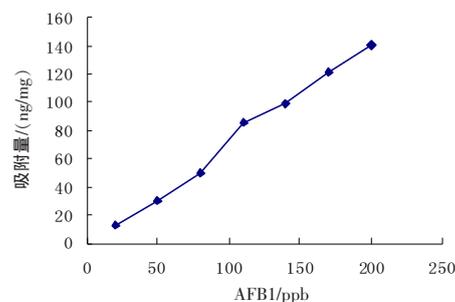


图 1 AFB1 浓度对吸附量的影响

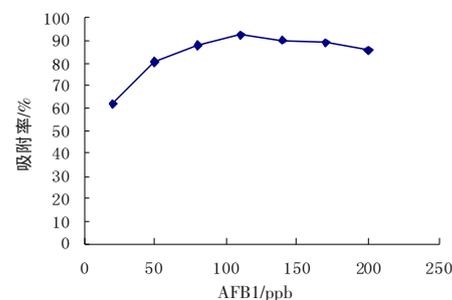


图 2 AFB1 浓度对吸附率的影响

从图 1 和图 2 中我们可以看出, 在 AFB1 含量在 20 ~ 200ppb 范围内, 改性蒙脱石在油质量 3% 添加范围内, 随着菜籽油中 AFB1 含量的增加, 改性蒙脱石对 AFB1 的吸附量呈明显上升趋势, 最大吸附量可达 140.76ng/mg; 吸附率随着菜籽油中

AFB1 含量的增加先升高后降低, 最大吸附率可达 92.62%, 且菜籽油中 AFB1 含量在 110ppb 以下经吸附脱毒后菜籽油中 AFB1 的残留量 < 10ppb, 符合 2005 年我国颁布的有关食用油中 AFB1 含量的限量标准^[1]。以上结果表明, 试验菜籽油含 AFB1 在 20 ~ 110ppb 范围内, 改性蒙脱石加量在油质量 3% 的添加范围内, 改性蒙脱石对菜籽油中 AFB1

的选择吸附性强, 吸附脱毒效果较佳, 经过一次脱毒净化, 即可达到国家限制标准。

2.2 各种不同吸附脱色剂的具体吸附脱毒、脱色效果

本试验主要通过脱毒率、脱色率和耗油率 3 个指标来评价上述 5 种不同吸附脱色剂对菜籽油的具 体吸附脱毒效果, 结果见表 1。

表 1 各种不同吸附脱色剂的具体吸附脱色效果

吸附脱色剂名称	AFB1 /ppb	添加量 /%	脱毒率 /%	脱色率 /%	耗油率 /%
活性白土	170	3	57.47	95.21	30.10
凹凸棒	170	3	77.13	89.91	20.07
沸石	170	3	75.95	90.17	20.69
活性炭	170	3	75.71	93.09	13.24
改性蒙脱石	170	3	89.02	94.33	5.01

从表 1 中我们可以看出, 改性蒙脱石的脱毒率最高, 达 89.02%; 活性白土的脱毒率最差, 仅为 57.47%。活性白土的脱色率最好, 达 95.21%; 其次是改性蒙脱石和活性炭, 分别为 94.33% 和 93.09%。但活性白土的耗油率最高, 高达 30.10%; 改性蒙脱石的耗油率最低, 仅为 5.01%。从上述试验结果我们可以看出, 改性蒙脱石不仅对 AFB1 具有较强的选择吸附脱毒性, 且对色素有较强的吸附性, 脱色率较高; 同时油耗率远远低于活性白土。

目前, 市场上常见的食用植物油吸附脱色剂主要有活性白土、凹凸棒、活性炭、沸石等^[2]。由于市场上白土价格相对便宜, 供应充足, 且白土经盐酸或硫酸处理后能够大大提高其对色素及其他胶态物质的吸附能力, 对羟基等极性原子团吸附能力较强, 故活性白土成为大多数炼油厂专用的脱色吸附剂。但经研究发现, 活性白土存在以下缺点: ①活性白土的用量较大, 一般为油质量的 1% ~ 7%, 如用量较少则达不到预期的脱色效果, 用量过多, 容易导致过氧化值增大从而增加白土味; ②活性白土与油脂接触时易造成油脂少量水解, 致使油脂脱色后酸价升高; ③活性白土耗油率较高, 一般过滤后活性白土中通常含有 25% ~ 40% 的油脂; ④食用油受黄曲霉毒素的污染越来越普遍, 但活性白土对食用油中 AFB1 的吸附脱毒率较低。

以改性蒙脱石作为食用油吸附脱色剂, 不仅对 AFB1 和色素具有较好的吸附去除效果, 而且耗油率较低。分析其原因: 蒙脱石又名微晶高岭土, 是组成膨润土的主要成分, 属于 2:1 型硅铝酸盐矿物, 由两层硅氧四面体和一层铝氧八面体组成的结构单

元, 结构中存在同质取代现象, 层间高价 Si^{4+} 和 Al^{3+} 可被低价阳离子置换, 造成结构单元层内静电不平衡, 在层间引入低电价、大半径的钙离子、镁离子、钠离子等阳离子, 出现过剩负电荷, 形成负电荷吸附中心, 从而具有吸附各种阳离子和极性分子的能力^[6]。但由于天然硅铝酸盐矿物自身理化性质的限制, 导致天然硅铝酸盐吸附力小、效率低等。本研究对天然蒙脱石进行一定方式的改性处理, 使得改性后的蒙脱石孔径由原来的 8nm 增大到 50 ~ 60nm, 孔体积增大到 0.05 ~ 0.1 cm^3/g , 从而大大提高其对 AFB1、色素及其他杂质的吸附能力。

3 结论

改性蒙脱石作为食用植物油吸附脱色剂, 在菜籽油中 AFB1 含量在 110ppb 以内, 不仅对 AFB1 具有较强的吸附脱毒性, 经过一次去毒净化, 即可达到国家限量标准, 同时对食用油中色素具有较强的选择吸附性, 脱色率较高, 达 94% 左右; 耗油率较低, 仅为 5% 左右。

参考文献

- [1] GB2761-2005 中华人民共和国国家标准[S].
- [2] 马云霄. 浅谈油脂脱色吸附剂[J]. 粮油加工 2003 4: 11-12.
- [3] 朱振海, 郑茂松, 孙新友, 等. 凹凸棒粘土净化含强致癌物质黄曲霉毒素 B1 油脂工艺技术研究[J]. 非金属矿, 1998, 6(21): 15-17.
- [4] 樊振江, 陈怡平, 刘钢湖. 活性白土对芝麻油脱色效果的研究[J]. 食品工程 2007 4: 26-27.
- [5] 武占省. 食用油脂脱色用高效活性白土的研制及其吸附性能研究[D]. 石河子: 新疆石河子大学 2006.
- [6] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京: 地质出版社, 1998 30-33.