

壳聚糖对

油脂中游离脂肪酸的吸附研究

(聊城师范学院食品工程系 聊城 252059) 程 霜
(聊城师范学院化学系 聊城 252059) 牛梅菊
(郑州工程学院 郑州 452052) 薛 勇

摘 要 研究了壳聚糖对油脂中游离脂肪酸的吸附条件,结果表明,壳聚糖吸附游离脂肪酸的最佳温度为 50℃,吸附等温方程符合 Langmuir 单分子层吸附理论,壳聚糖的饱和吸附量为 31.15mg 油酸/g 壳聚糖,吸附平衡时间短,约为 4h。探讨了壳聚糖吸附游离脂肪酸的机理,壳聚糖中的 NH₂ 与游离脂肪酸的 COOH 发生静电桥联作用是主要的吸附作用力。

关键词 壳聚糖 吸附 游离脂肪酸

Abstract The condition of adsorption of free fatty acids in oil by chitosan was investigated in this paper. Result showed that the saturation Doint was 31.15mg oleic acid/g chitosan after stirring 4h at temperature of 50℃, the adsorption mechanism was studied also, result proved that the adsorption process comply with Langmuir isotherm theory, Static Linkage between NH₂ and -COOH plays a critical role during adsorption.

Key words chitosan; adsorption; free fatty acids

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2002)10-0013-03

植物油因其原料、收获环境条件、自身脂酶、加工条件等多种因素的影响,会产生氧化或水解酸脂产生游离脂肪酸和其他降解物,游离脂肪酸是影响油脂风味的主要因素之一^[1,2]。油脂中的游离脂肪酸通常采用化学碱炼法,以皂化方式除去,效果良好。但当酸值过高时,耗碱量相对提高,易造成局部中性油被皂化,降低精炼得率,且皂化压力较大。近年来,一些新的脱酸工艺不断涌现,如分子蒸馏脱酸^[3]、酯化脱酸^[4]、膜技术脱酸^[5]、吸附脱酸^[6,7]等。本文对壳聚糖吸附油脂中的游离脂肪酸进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

收稿日期: 2002-05-14

作者简介: 程霜(1970-),男,讲师,硕士,研究方向: 粮油食品加工。

壳聚糖 自制;大豆油 市售。

Nicolet-460 型傅立叶红外光谱仪 美国尼高力公司。

1.2 实验方法

1.2.1 游离脂肪酸的吸附 将壳聚糖粉碎过 50 目筛后用 pH10.0 的 NaOH 浸泡过夜,抽滤后晾干,将含游离脂肪酸的大豆油乙醚-乙醇溶液与一定量壳聚糖置于 100ml 磨口烧瓶中,在恒温磁力搅拌器中按实验设定条件要求,搅拌 8h 后,抽滤,用热乙醇充分洗涤壳聚糖滤饼,收集滤液,比较吸附前后酸价变化,将酸价差值按游离脂肪酸(假设全为油酸)计算吸附率(%)和吸附容量(mg/g)。

1.2.2 吸附温度的选择 温度是影响吸附的一个重要因素,升高温度可降低油样粘度,有利于吸附剂与被吸附物之间的接触,加速吸附平衡。但温度过高,吸附物的分子热运动加强,当能量足够高时,产生解吸,因而温度的选择有一个定量(图 1)。由图 1 可以看出,壳聚糖吸附游离脂肪酸的最佳吸附温度为 50℃,低于 50℃时为化学动力学过程,吸附率随温度的升高而增加,吸附速率慢,耗时长;高于 50℃时为化学热力学过程,吸附率随温度的升高而解吸加速,故最佳吸附温度选定为 50℃。

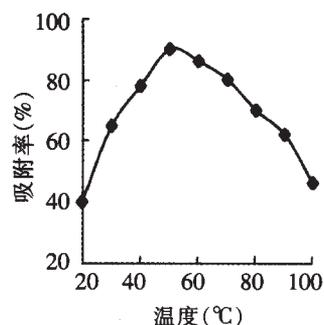


图 1 吸附温度对吸附效果的影响

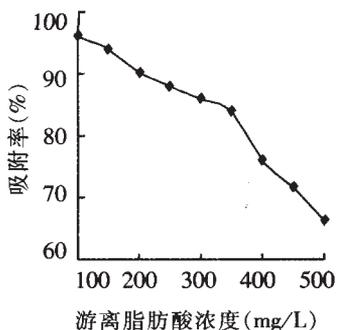


图2 游离脂肪酸浓度对吸附率的影响

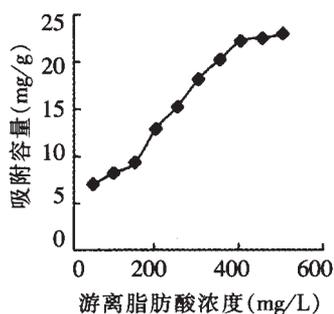


图3 吸附等温线

1.2.3 吸附平衡 游离脂肪酸浓度对壳聚糖吸附率的影响如图2所示,吸附对象的浓度对于壳聚糖等温吸附容量的影响如图3所示。由图2、图3可以看出,随着游离脂肪酸浓度的增大,吸附容量逐渐提高,但吸附率下降,在游离脂肪酸浓度为350mg/L时,有较高的吸附容量和吸附率,因而可以选定壳聚糖吸附游离脂肪酸的浓度为350mg/L。对于游离脂肪酸含量高的油样得适当稀释,以求最佳吸附平衡,这一点给出一个启示,即可以在精炼前的混合油中,加入壳聚糖进行预吸附处理。壳聚糖除吸附游离脂肪酸外,还能吸附带负电荷大的磷脂类物质(正在进一步研究)以减轻精炼压力。等温吸附线与Langmuir吸附等温线相似,故壳聚糖对游离脂肪酸的等温吸附可用Langmuir吸附等温方程来描述: $X_e/q = X_e/q_m + 1/bq_m$,其中 X_e :平衡游离脂肪酸浓度(mg/ml); q_m :饱和吸附容量(mg/g); q :吸附容量(mg/g); b :吸附常数。

在平衡浓度范围内将 X_e/q 与 X_e 作图,得一直线,如图4所示。

其Langmuir直线方程为: $X_e/q = 0.0321X_e + 5.917$,由此可得 $q_m = 31.15\text{mg/g}$ $b = 0.190\text{J/mg}$ 。

1.2.4 吸附动力学 吸附平衡也是评价吸附剂基本性能的一个重要物理化学参数。取游离脂肪酸浓度为350mg/ml的油样,在温度50℃时,用酸性壳聚糖吸附游离脂肪酸,绘制不同吸附时间后残留游离脂肪酸浓度与吸附时间相关曲线图(图5),即吸附动力学曲线。由图5可以看出,壳聚糖吸附游离脂肪酸的

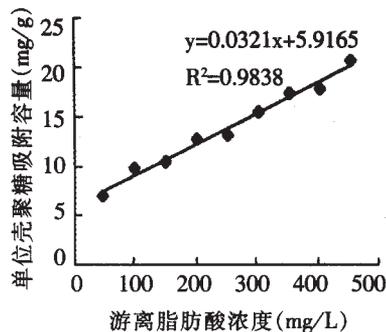


图4 直线式吸附等温线

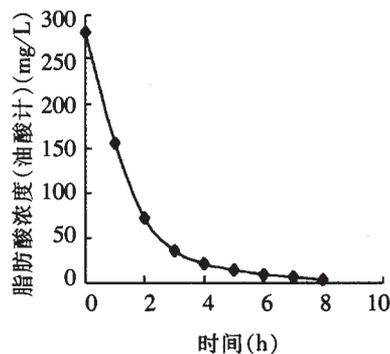


图5 吸附平衡曲线

速度很快,在4h后,游离脂肪酸的吸附达90%以上,在6~8h之后达到吸附平衡,能快速吸附,脱除油脂中的游离脂肪酸,降低油脂酸价,提高油品质量。实验结果表明,壳聚糖是性能优良的游离脂肪酸吸附剂。

1.2.5 红外光谱分析 为研究壳聚糖与游离脂肪酸的吸附机理,采用KBr压片,扫描了壳聚糖-游离脂肪酸配合物的红外光谱(图6、图7)。由图6、图7比较可以看出,位于 3431.68cm^{-1} 处的O-H和N-H吸收峰在吸附游离脂肪酸后向低频方向移动到 3417.70cm^{-1} ,提示O-H或N-H与游离脂肪酸发生了络合作用;吸附后出现了 1715.46cm^{-1} 羰基强特征吸收峰,表明脂肪酸与壳聚糖有结合作用;位于 $1530\text{cm}^{-1} \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 之间壳聚糖的 NH_3^+ 振动峰发生吸附后完全消失,配合物中无自由 NH_2 存在,说明壳聚糖的

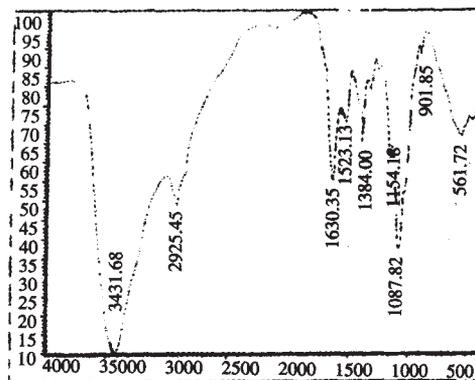


图6 壳聚糖的红外光谱

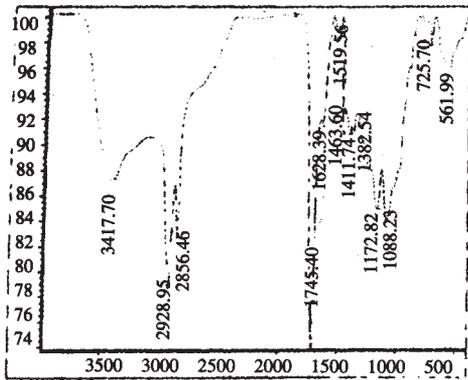


图7 壳聚糖-游离脂肪酸配合物的红外光谱

NH_2 的 2 个 H 全部参与了脂肪酸的氢键形成,提示 NH_2 参与了配位吸附, $\text{O}-\text{H}$ 变形和 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动在吸附后向长度方向移动,说明 $\text{O}-\text{H}$ 或 $\text{C}-\text{O}$ 对吸附也有极小的贡献,但壳聚糖对脂肪酸的吸附主要是以壳聚糖的 NH_2 与脂肪酸的羧基发生静电桥联作用所致,因而可以推测,壳聚糖对脂肪酸的吸附机理是:



2 结论

2.1 壳聚糖作为一种安全的天然生物大分子对游离脂肪酸的吸附工艺简单,吸附力强,是除去游离脂肪

酸的优良材料。

2.2 吸附过程主要是壳聚糖 NH_2 对游离脂肪酸 $-\text{COOH}$ 的静电桥联作用。

参考文献

- 1 Cunter Matheis, 张景华译. 食品中的异味(下). 香料香精化妆品, 2001(3):50~52
- 2 凌关庭. 食品抗氧化剂及其进展. 粮食与油脂, 2000(6):45~48
- 3 马传国, 王兴国, 张根旺, 等. 分子蒸馏对高酸值花椒籽油脱酸的初探. 中国油脂, 2001(3):50~52
- 4 Bhattacharry D.K. Deacidification of High Acid Rice Bran Oil by Reesterification with Monoglycerde. J.Am.Oil.Chem. Soc., 1999, 76:1243~1246
- 5 Katikanlin, S and Cheryan, M. Deacidifying Rice Bran Oil by Solvent Extraction and Membrane Technology. J.Am.Oil.Chem.Soc., 1999, 76:723~728
- 6 Proctor. A and Sevugan. P. Adsorption of Soybean Free Fatty Acids by Rice Hull Ash. J.Am.Oil.Chem.Soc., 1990, 67:15~17
- 7 Gnanasambandam. R and Proctor, A. Soy Hull as an adsorbent source in processing Soy Oil. J.Am.Oil.Chem.Soc., 1997, 73:685~692

8月24-27日在北京展览馆召开的“2002年中国国际农产品深加工暨食品工业成果展”上, 享誉世界的著名企业“顶新国际集团”向行业人士展示了其进入大陆市场十年来的经营成果。据统计, 截至2001年, 顶新集团在大陆累计投资总额达120亿元人民币; 营业额260亿元人民币; 累计纳税12.5亿元人民币。在食品领域里, 全国已建立17个生产基地, 员工总数43000人。

2002年上半年, 集团核心业务——方便面的销售额较去年同期上升了7.82%, 以达2.96亿美元。产品不断推陈出新, 相继推出了干拌面、巧玲珑杯面、更新康师傅系列方便面的包装等, 使品牌年轻化、现代化, 以符合时尚的需求。配合通路精耕的优势, 于平价面方面的销售亦有良好的表现。

饮品事业方面除继续经营有中国茶饮料第一品牌之称的康师傅绿茶及冰红茶外, 在上海成功上市「味全每日C」100%鲜果汁的经验下, 今年初适时推出常温稀释果汁系列产品——「鲜の每日C」, 再一次引起消费者的青睐, 已然成功进入今年上半年火爆的果汁市场, 并占有一席之地。此外,

集团冷藏事业今年引进的味全乳酸饮料「健百分」也于六月在上海顺利上市, 进一步加强了本集团于中国冷藏饮品业建立的平台。

糕饼事业的营业额较去年同期增长3.39%, 达4.08千万美元。销售的增长主要来源于核心产品之一的妙芙蛋糕, 另外集团已与台湾著名食品公司—宏亚食品股份有限公司及国际食品大厂进行积极的策略联盟, 未来宏亚食品等著名高档产品将会增加本集团糕饼销售业务的品项, 以丰富糕饼生产线, 进而提高糕饼业务之经营业绩。

对于今后的集团发展, 据该集团负责人介绍, 在延续既有的经营方向下持续引进食品策略联盟伙伴与深化在中国的布点, 扩大冷藏饮品在华东地区的市场占有率, 以建立冷藏饮品通路的能力; 强化与建构本集团物流配送体系, 优化本集团配送品质与成本; 配套事业寻求策略联盟伙伴主导, 集中食品经营; 持续优化生产技术, 发展基础研究, 积极建立符合ISO的品保体系; 有系统的人才培养, 强化人力资源与本土化的发展; 全面导入SAP电脑化管理, 并推动全国重点城市物流网络系统。