

# 吸附剂表征及改性对棕榈油中 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯脱除效果的影响

干振亚<sup>1</sup>, 程倩<sup>2</sup>, 李世磊<sup>2</sup>, 李晓龙<sup>2</sup>, 王翔宇<sup>2</sup>, 王凤艳<sup>2</sup>, 孙尚德<sup>1</sup>, 魏安池<sup>1</sup>, 王满意<sup>2</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中粮营养健康研究院有限公司, 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209)

**摘要:**为探究吸附法脱除精炼油脂中 3-氯丙醇酯(3-MCPDE)和缩水甘油酯(GEs)的效果,以精炼棕榈油为原料,采用 3 种类型吸附剂(活性炭、活性白土、凹凸棒土)对其中的 3-MCPDE 和 GEs 进行吸附脱除,测定不同吸附剂的 3-MCPDE 和 GEs 脱除率,对吸附剂进行表征,分析其固有特性与脱除率的相关性,并研究了酸碱改性方法对吸附剂吸附脱除 3-MCPDE 和 GEs 效果的影响。结果表明:3 种吸附剂及其酸碱改性后均未对 3-MCPDE 起到有效吸附脱除效果,而不同吸附剂对 GEs 表现出了不同的吸附脱除效果;9 种活性炭(添加量 1%)对 GEs 的脱除率为 6.50%~98.57%,其中有 2 种活性炭可以有效地将 GEs 控制在 1.00 mg/kg 以内;9 种活性白土(添加量 0.1%)对 GEs 的脱除率为 11.56%~83.72%;3 种凹凸棒土(添加量 0.5%)对 GEs 的脱除率为 40.86%~69.64%,脱除效果均不理想;相关性分析表明,GEs 脱除率与活性炭的 pH 呈极显著负相关( $p < 0.01$ ),与活性炭比表面积、介孔面积和介孔容积均呈显著正相关( $p < 0.05$ ),与活性白土的 pH、平均孔径呈极显著负相关( $p < 0.01$ ),与活性白土的活性度呈显著正相关( $p < 0.05$ );酸碱改性有利于活性炭和活性白土对 GEs 吸附脱除,而碱改性不利于其对 GEs 吸附脱除。实际生产中可选择低 pH、孔隙发达的活性炭或低 pH、活性度高、孔隙发达的活性白土,另外可进行适当的酸改性,以达到较好脱除油脂中 GEs 的目的。

**关键词:**3-氯丙醇酯;缩水甘油酯;吸附剂;表征;酸碱改性

中图分类号:TQ644.4;TS224 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)11-0112-08

## Effect of adsorbent characterization and modification on the removal of 3-monochloropropanol-1,2-diol esters and glycidyl esters from palm oil

GAN Zhenya<sup>1</sup>, CHENG Qian<sup>2</sup>, LI Shilei<sup>2</sup>, LI Xiaolong<sup>2</sup>, WANG Xiangyu<sup>2</sup>, WANG Fengyan<sup>2</sup>, SUN Shangde<sup>1</sup>, WEI Anchi<sup>1</sup>, WANG Manyi<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition Food Research, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China)

**Abstract:** In order to explore the effect of adsorption on the removal of 3-monochloropropanol-1,2-diol esters (3-MCPDE) and glycidyl esters

收稿日期:2023-06-07;修回日期:2024-07-07

基金项目:国家十四五重点研发计划项目(2021YFD2100302)

作者简介:干振亚(1996),男,硕士研究生,研究方向为油脂加工理论与技术(E-mail)731653140@qq.com;程倩(1987),女,高级工程师,博士,研究方向为脂质加工工艺及产品开发(E-mail)chengqianqianyu@163.com。干振亚与程倩为共同第一作者。

通信作者:王满意,高级工程师,博士(E-mail)wangmy@cofco.com;魏安池,副教授,博士(E-mail)weianchid@163.com。

(GEs) from refined oil, refined palm oil was used as raw material, three types of adsorbents (activated carbon, activated clay, attapulgite) were used for the adsorption and removal of 3-MCPDE and GEs from it, and the removal rates of 3-MCPDE and GEs with different adsorbents were determined. The adsorbent was characterized, the correlation between its inherent characteristic

and removal rate was analyzed, and the effect of acid and alkali modification methods on the effectiveness of adsorbent adsorption for the removal of 3-MCPDE and GEs was investigated. The results showed that the three adsorbents and acid and alkali modified adsorbents did not have an effective removal effect on 3-MCPDE. Different adsorbents showed different removal effects on GEs. The removal rate of 9 kinds of activated carbon (1% addition) on GEs was 6.50% - 98.57%, of which 2 kinds of activated carbon could effectively control GEs within 1.00 mg/kg. The removal rate of 9 kinds of activated clay (0.1% addition) on GEs was 11.56% - 83.72%. The removal rate of 3 kinds of attapulgite (0.5% addition) on GEs was 40.86% - 69.64%, and the removal effects were unsatisfactory. Correlation analysis showed that the GEs removal rate showed a highly significant negative correlation with the pH of the activated carbon ( $p < 0.01$ ), a significant positive correlation with the specific surface area, mesopore area, and mesopore volume of the activated carbon ( $p < 0.05$ ), a highly significant negative correlation with the pH of the activated clay and the average pore size ( $p < 0.01$ ), and a significant positive correlation with the activity degree of the activated clay ( $p < 0.05$ ). Acid modification of activated carbon and activated clay could improve the removal rate of GEs, while alkali modification was not conducive to the removal rate of GEs. In actual production, low pH, pore developed activated carbon or low pH, high activity, pore developed activated clay, in addition to appropriate acid modification can be carried out to achieve better removal of GEs from oil.

**Key words:** 3 - monochloropropanol - 1, 2 - diol esters; glycidyl esters; adsorbent; characterization; acid and alkali modification

近年来,3-氯丙醇酯(3-Monochloropropanol - 1, 2 - diol esters, 3-MCPDE)和缩水甘油酯(Glycidyl esters, GEs)的安全问题越来越受到人们的关注<sup>[1-3]</sup>。不同国家、地区相关机构对食用油中3-MCPDE和GEs的限量不断作出调整。2020年,欧盟在Commission Regulation(EU) 2020/1322中修订了氯丙醇酯及GEs的限量,其中明确要求植物油(包含棕榈仁油)中3-MCPDE的限量是1.25 mg/kg,GEs的限量是1.00 mg/kg<sup>[4]</sup>。我国虽然尚未对油脂中这两种危害物做出限量要求,但国家标准技术评审中心已经于2020年发布关于《食品安全国家标准 食品中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯污染控制规范》的征求意见稿。

不同种类植物油中3-MCPDE和GEs的含量具有显著差异,据报道,棕榈油中3-MCPDE含量平均高达12.28 mg/kg,GEs含量平均高达17.50 mg/kg<sup>[5]</sup>,远高于其他品种油脂<sup>[5-6]</sup>。我国棕榈油消费依赖进口,根据美国农业部2020年数据,我国进口南亚的棕榈油为708万t<sup>[7]</sup>。而进口棕榈油多为精炼油脂,3-MCPDE和GEs的含量不可控。因此,建立有效脱除棕榈油中3-MCPDE和GEs的方法十分关键。

3-MCPDE和GEs的控制方法主要有两类:一类是预防控制技术,如通过控制前体物质的引入、控

制精炼条件以及添加抗氧化剂等防止3-MCPDE和GEs的生成,该方法适合低3-MCPDE和GEs原料的生产加工<sup>[8-12]</sup>;另一类是脱除控制技术,如通过分子蒸馏<sup>[13-14]</sup>、酶解法<sup>[15]</sup>和吸附法<sup>[16]</sup>等脱除已生成的3-MCPDE和GEs。目前研究更多的是脱除控制技术,如:刘玉兰等<sup>[13]</sup>研究发现,经过两级分子蒸馏后3-MCPDE和GEs的含量分别最低可下降至0.368 mg/kg和0.545 mg/kg,其脱除率最大可分别达到96%和98%,但由于分子蒸馏的装置成本和操作成本高,广泛生产应用难度较大<sup>[14]</sup>;Bornscheuer等<sup>[15]</sup>研究发现,先采用脂肪酶A将3-MCPDE转化为游离的3-氯丙醇(3-MCPD),再使用卤代醇脱卤素酶将3-MCPD转化成缩水甘油,最后利用环氧化物水解酶将缩水甘油转化为甘油,可以实现3-MCPDE和GEs的脱除,但3种酶在油脂体系中酶解效率未知,且脂肪酶A还可以水解甘油三酯,引起油脂酸值升高,降低油脂得率。目前,酶解法脱除3-MCPDE和GEs暂时无实际应用。有学者尝试了吸附脱除法,发现部分吸附剂对GEs有较好的脱除效果,GEs脱除率可高达95.59%,但大多吸附剂对3-MCPDE的脱除效果不理想,脱除率最高为34.42%<sup>[17]</sup>。在聚焦吸附剂吸附脱除3-MCPDE和GEs效果的研究中,少有深入分析吸附剂吸附脱除效果原因的报道。吸附剂的吸附性能与

其孔径结构(如比表面积、微孔容积、介孔容积等)和表面化学性质(如 pH、表面官能团等)密切相关<sup>[18]</sup>,对吸附剂进行改性可以进一步改变其孔径结构和表面化学性质,实现吸附性能的提升<sup>[19]</sup>。

本文以进口棕榈油为原料,研究了不同种类活性炭、活性白土、凹凸棒土对 3-MCPDE 和 GE<sub>s</sub> 的吸附脱除效果,分析了吸附剂的固有特性与其脱除效果的相关性,比较了改性活性炭和改性活性白土的吸附脱除效果,以期对进口棕榈油 3-MCPDE 和 GE<sub>s</sub> 的风险控制提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

24℃棕榈油:第一批棕榈油(OL24-1)的 3-MCPDE 含量 4.45 mg/kg,GE<sub>s</sub> 含量 11.85 mg/kg;第二批棕榈油(OL24-2)的 3-MCPDE 含量 2.71 mg/kg,GE<sub>s</sub> 含量 9.09 mg/kg,市场采购。活性炭(1~9号)、活性白土(1~9号)、凹凸棒土(1~3号),对市场常用具有代表性的吸附剂进行筛选(根据吸附剂的平均孔径、比表面积、pH等)得到;1,2-二亚油酸-3-氯丙醇酯和油酸缩水甘油酯标准品(纯度 98%)、氘代 1,2-二月桂酸-3-氯丙醇酯(纯度 98%)、氘代油酸缩水甘油酯(纯度 98%),加拿大 Toronto Research Chemicals 公司;色谱纯级苯基硼酸(纯度 >97%)、甲基叔丁基醚、甲醇、正己烷、乙酸乙酯、乙醚、异丙醇,分析纯级无水硫酸镁、无水硫酸钠、无水乙酸钠、碳酸氢钠、溴化钠、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸、柠檬酸、草酸、氢氧化钾、氢氧化钠、氧化钙、氨水、硫酸铜、亚甲基蓝、百里酚酞,上海国药集团化学试剂有限公司;超纯水,实验室超纯水机制取。

#### 1.1.2 仪器与设备

ME4002/02 电子天平, Mettler-Toledo 公司; Rct Basic 磁力搅拌器,德国 IKA 公司; MZ2CNT 无油隔膜真空泵, Vacuubrand 公司; SX-61pH 计,上海三信仪器有限公司; UV19001 紫外可见分光光度计,日本岛津公司; DKZ-1 系列电热恒温振荡水槽,上海一恒科技有限公司; Heratherm OGH60 烘箱, Thermo Sorvall ST16R 通用台式离心机, Thermo Fisher Scientific 公司; 7890B-5977 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),安捷伦科技有限公司; TTL-DC II 氮吹仪,北京同泰联科技发展有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 活性炭和活性白土的酸碱改性

配制质量分数为 25% 的硫酸、硝酸、磷酸、乙

酸、柠檬酸、草酸、氢氧化钾、氢氧化钠、氧化钙、氨水作为改性液。称取 10 g 活性炭或活性白土,加入 50 mL 改性液,在 70℃ 水浴下浸泡 4 h,并在 35℃ 下振荡 24 h,过滤后用去离子水洗涤至中性,在 105℃ 的烘箱中烘 2 h,控制水分含量在 8%~12%,研磨过筛后备用。

#### 1.2.2 棕榈油中 3-MCPDE 和 GE<sub>s</sub> 的吸附脱除

称取 100.0 g 棕榈油于三口烧瓶中,在真空条件下加热到 80℃,加入一定量吸附剂,真空加热至 110℃ 并搅拌吸附 30 min,冷却至 70℃ 时抽滤分离,得到吸附后棕榈油,备用。

#### 1.2.3 3-MCPDE 和 GE<sub>s</sub> 的测定

参照 AOCS Cd 29a-13 方法测定棕榈油中的 3-MCPDE 和 GE<sub>s</sub> 含量<sup>[20]</sup>。

#### 1.2.4 吸附剂的表征

活性炭的 pH 按 GB/T 12496.7-1999《木质活性炭试验方法 pH 值的测定》进行测定;活性白土、凹凸棒土的 pH 按 GB 25571-2011《食品安全国家标准 食品添加剂 活性白土》进行测定;活性炭的亚甲基蓝吸附值按 GB/T 12496.10-1999《木质活性炭试验方法 亚甲基蓝吸附值的测定》进行测定;活性白土的活性度按 HG/T 2569-2007《活性白土》进行测定;吸附剂的孔隙结构委托北京市理化中心测定。

#### 1.2.5 数据处理

用 Excel 2016 软件对数据进行统计和整理,结果用“平均值±标准偏差”表示,用 Origin 2017 软件绘图,运用统计软件 IBM SPSS Statistics 26 对数据进行相关性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同种类活性炭对 3-MCPDE 和 GE<sub>s</sub> 脱除效果的影响

按 1.2.2 方法采用 9 种活性炭(添加量均为油质量的 1%)对棕榈油 OL24-1 中 3-MCPDE 和 GE<sub>s</sub> 进行吸附脱除试验,吸附脱除效果见图 1。

由图 1 可看出,不同种类活性炭对棕榈油中 3-MCPDE 的脱除效果均不佳,其中脱除率最高的为 1 号活性炭,3-MCPDE 脱除率仅为 5.84%,3-MCPDE 的含量从 4.45 mg/kg 降低至 4.19 mg/kg,没有达到 1.25 mg/kg 的预期目标。该结果与刘玉兰<sup>[17]</sup>、杨威<sup>[21]</sup>等的研究结果一致,刘玉兰等<sup>[17]</sup>研究发现,效果最佳的活性炭对 3-MCPDE 的脱除率为 34.42%,吸附量仅为 0.38 mg/kg,而杨威等<sup>[21]</sup>研究发现,活性炭对花生油中的 3-MCPDE 脱除率最高仅为 23.50%。上述结果表明活性炭对

3-MCPDE 的特异性吸附效果普遍较差,这可能是由于 3-MCPDE 本身的性质相对稳定,还可能与活性炭本身携带的氯离子以及吸附剂的 pH 有关,氯离子和酸环境会促进 3-MCPDE 的生成<sup>[9,11]</sup>,这可

能也是造成有些活性炭吸附后棕榈油中 3-MCPDE 含量升高的原因。因此,下文未开展活性炭固有特性与 3-MCPDE 脱除效果之间的相关性分析。

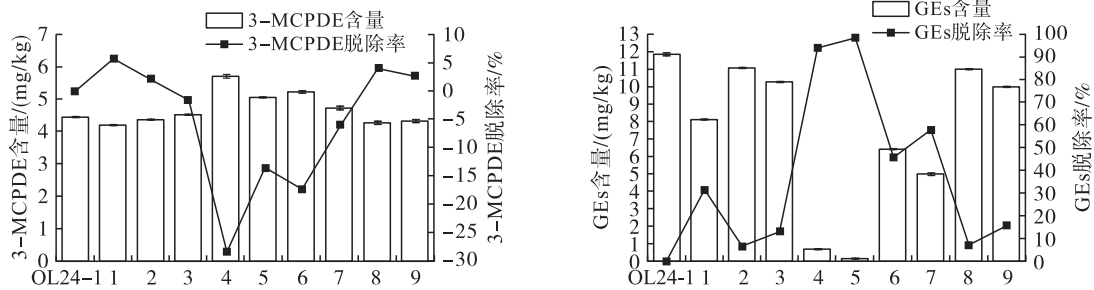


图1 9种活性炭对棕榈油中3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

Fig. 1 Effect of 9 kinds of activated carbon on 3-MCPDE and GEs in palm oil

由图1还可看出,部分活性炭对GEs具有较好的吸附脱除效果。其中:脱除效果最好的为5号活性炭,GEs脱除率为98.57%,GEs含量从11.85 mg/kg降低至0.17 mg/kg,达到低于1.00 mg/kg的预期目标;脱除效果最差的为2号活性炭,GEs脱除率仅为6.50%,GEs含量从11.85 mg/kg降低至11.08 mg/kg。已有研究发现活性炭对GEs具有较好的吸附脱除效果,如:王格平等<sup>[22]</sup>采用4种活性炭(添加量为油质量的10%)对食用油中GEs进行吸附脱除,GEs脱除率为86.24%~95.92%,GEs含量由3.77 mg/kg降低到0.15~0.52 mg/kg;任我行<sup>[23]</sup>采用3种活性炭(添加量为油质量的2%)对玉米油中的GEs进行吸附脱除,GEs脱除率为88.76%~96.94%,GEs含量可由8.56 mg/kg降低到0.26~0.96 mg/kg。不同活性炭对GEs表现出不同的吸附脱除效果,可能与活性炭的特性有关。因此,在对活性炭表征的基础上,对活性炭固有特性与GEs吸附脱除效果的相关性进行分析,结果见表1。

表1 活性炭固有特性与GEs脱除率的相关性分析

Table 1 Correlation analysis between activated carbon characterization and GEs removal rate

特性	相关系数	特性	相关系数
pH	-0.872**	大孔面积	-0.079
亚甲基蓝吸附力	0.601	小孔容积	0.553
比表面积	0.677*	介孔容积	0.787*
小孔面积	0.311	大孔容积	0.099
介孔面积	0.783*	平均孔径	0.211

注:\*\*极显著相关 $p < 0.01$ ; \*显著相关 $p < 0.05$ 。下同

Note:\*\* $p < 0.01$ ; \* $p < 0.05$ . The same below

由表1可看出,GEs脱除率与活性炭的pH呈极显著负相关( $p < 0.01$ ),与比表面积、介孔面积和介孔容积均呈显著正相关( $p < 0.05$ ),而其他表征特

性对GEs脱除率影响不显著。研究表明GEs在酸性活性位点上更容易发生开环反应和酯交换反应,分解得到甘油和单甘酯<sup>[24-26]</sup>,而活性炭pH越低,意味着其酸性活性位点越多,故GEs脱除效率越高。活性炭的比表面积是影响物理吸附效果的重要因素,一般吸附剂的比表面积越大,吸附效果越好<sup>[27]</sup>。介孔面积越大,提供的活性位点越多,GEs有更多的机会被吸附,而较大的介孔容积可减少扩散阻力,使GEs能够更快达到吸附剂的活性位点<sup>[28]</sup>,因此GEs脱除率与介孔面积、介孔容积呈正相关。

## 2.2 不同酸碱改性活性炭对3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

选择4号活性炭为吸附剂,按1.2.1方法对其进行改性,按1.2.2方法进行不同酸碱改性活性炭(添加量均为油质量的1%)对棕榈油OL24-1中3-MCPDE和GEs的吸附脱除试验,吸附脱除效果见图2。

由图2可看出,不同酸碱改性活性炭对棕榈油中3-MCPDE的脱除效果仍未达到1.25 mg/kg的预期目标。此外,总体上酸改性活性炭对棕榈油中3-MCPDE的吸附脱除效果较碱改性活性炭的差,表明碱性条件可能有利于3-MCPDE的脱除。

由图2还可看出,酸改性活性炭对GEs的脱除效果较好,而碱改性活性炭对GEs的脱除效果不佳。6种酸改性活性炭对GE脱除率由大到小排序为硝酸>硫酸>磷酸>乙酸>柠檬酸>草酸,GEs脱除率分别为99.17%、94.92%、91.51%、88.90%、88.27%、80.63%。GEs脱除率大小顺序与改性剂酸性强弱相一致。这可能是因为改性剂的酸性越强,改性后活性炭的酸性活性位点越多,化学

吸附作用越强<sup>[29-30]</sup>。4种碱改性活性炭对GEs脱除率由大到小排序为氨水>氧化钙>氢氧化钠>氢氧化钾,GEs脱除率分别为49.07%、44.60%、20.68%、13.08%。GEs脱除率大小顺序与改性剂碱性强弱相

反,改性剂的碱性越强,GEs脱除率越低。这可能是因为碱性越强的改性剂改性后活性炭表面的酸性活性位点越少,使得GEs的化学吸附脱除效果减弱<sup>[31-32]</sup>。

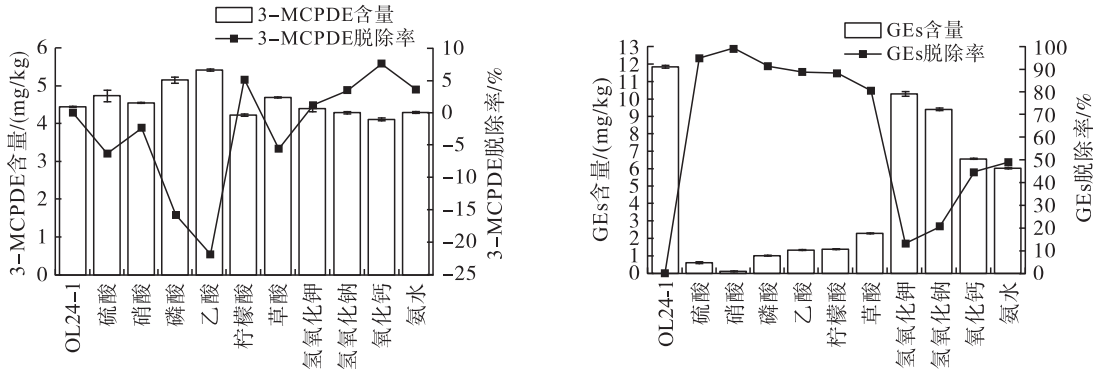


图2 不同酸碱改性活性炭对棕榈油中3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

Fig.2 Effect of different acid and alkali modified activated carbon on 3-MCPDE and GEs in palm oil

### 2.3 不同种类活性白土对3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

按1.2.2方法采用9种活性白土(添加量均为油质量的0.5%)对棕榈油OL24-2中3-MCPDE和GEs进行吸附脱除试验,吸附脱除效果见图3。

由图3可看出,不同种类活性白土对棕榈油中3-MCPDE的脱除效果均不佳,其中脱除率最高的

为4号活性白土,3-MCPDE脱除率仅为23.25%,3-MCPDE的含量从2.71 mg/kg降低至2.08 mg/kg,没有达到1.25 mg/kg的预期目标。刘玉兰等<sup>[17]</sup>研究表明,在活性白土添加量为0.5%时,其对大豆油中3-MCPDE吸附脱除效果最好,但3-MCPDE脱除率仅为21.23%。上述结果表明活性白土对3-MCPDE的特异性吸附效果普遍较差。

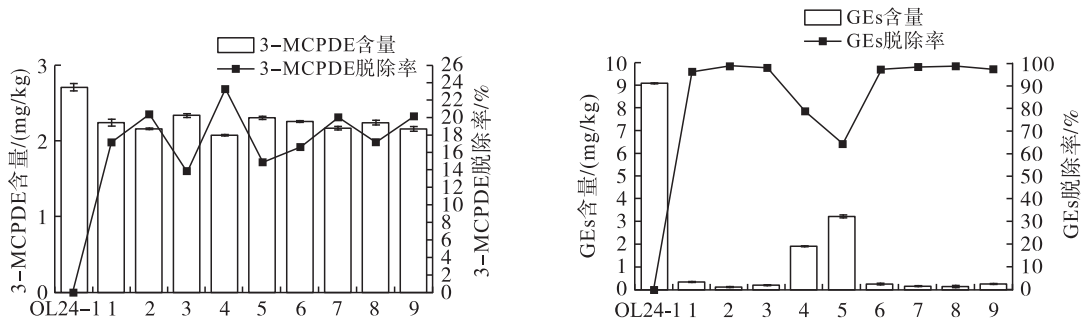


图3 9种活性白土对棕榈油中3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

Fig.3 Effect of 9 kinds of activated clay on 3-MCPDE and GEs in palm oil

由图3还可看出,9种活性白土对棕榈油中GEs均有一定吸附脱除效果。其中:1~3号和6~9号活性白土可将GEs的含量从9.09 mg/kg降低至0.36 mg/kg以下,脱除率均超过96.03%,达到1.00 mg/kg的预期目标;而4号和5号活性白土的脱除效果较差,GEs含量分别仅降低至1.95 mg/kg和3.25 mg/kg,脱除率仅为78.55%和64.25%。刘玉兰等<sup>[17]</sup>采用活性白土(添加量为油质量的3%)对GEs进行脱除,GEs含量从2.810 mg/kg降低至0.775 mg/kg,脱除率为72.42%。王格平等<sup>[22]</sup>采用活性白土(添加量为油质量的10%)对GEs进行脱除,GEs含量由3.77 mg/kg降低至1.59 mg/kg,脱除率为

57.82%。不同活性白土对GEs表现出不同的吸附脱除效果,这可能与活性白土的特性有关。为进一步探究活性白土固有特性与GEs吸附脱除效果的关系,将活性白土添加量降低至0.1%,在活性白土添加量不足的情况分析其种类对棕榈油中GEs脱除效果的影响,结果见表2,结合活性白土表征结果,对活性白土固有特征与GEs脱除率进行相关性分析,结果见表3。由表2可看出,在添加量为0.1%时,9种活性土对棕榈油中GEs的脱除率为11.56%~83.72%。由表3可看出,GEs脱除率与活性白土的pH、平均孔径呈极显著负相关( $p < 0.01$ ),与活性白土的活性度呈显著正相关( $p < 0.05$ ),与其他表征特性无显著相关性。

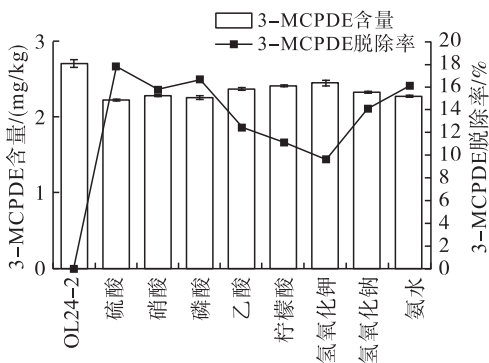
表2 不同种类活性白土(添加量0.1%)的GEs脱除率  
Table 2 Removal rate of GEs with 0.1% activated clay

种类	GEs 脱除率/%
1号	77.00
2号	82.44
3号	80.50
4号	56.33
5号	11.56
6号	58.17
7号	69.56
8号	83.72
9号	68.61

表3 活性白土固有特性与GEs脱除率的相关性分析

Table 3 Correlation analysis between activated clay characterization and GEs removal rate

特性	相关系数	特性	相关系数
pH	-0.886**	大孔面积	0.356
活性度	0.784*	小孔容积	0.613
比表面积	0.613	介孔容积	0.613
小孔面积	0.472	大孔容积	0.232
介孔面积	0.572	平均孔径	-0.804**



2.4 不同酸碱改性活性白土对3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

选择5号活性白土为吸附剂,按1.2.1方法进行改性,按1.2.2方法进行不同改性活性白土(添加量均为油质量的0.5%)对棕榈油OL24-2中3-MCPDE和GEs的吸附脱除试验,吸附脱除效果见图4。

由图4可看出,不同酸碱改性活性白土对3-MCPDE的脱除效果依旧较差,难以达到欧盟标准。其中硫酸改性的活性白土对3-MCPDE的脱除效果较好,但其含量仅从初始的2.71 mg/kg降低至2.23 mg/kg,该结果表明酸碱改性活性白土对3-MCPDE的特异性吸附效果普遍较差。

由图4还可看出,酸改性活性白土对GEs的脱除效果普遍较好,碱改性活性白土对GEs的脱除效果均不佳。这与酸碱改性活性炭对GEs的脱除效果一致。可能是因为经酸改性后活性白土表面酸性活性位点增加,GEs在活性白土的酸性活性位点上发生开环分解;而碱改性使活性白土表面酸性活性位点减少,吸附作用减弱。

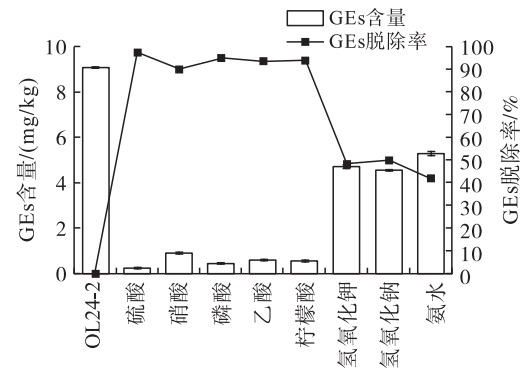


图4 不同酸碱改性活性白土对棕榈油中3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

Fig. 4 Effect of different acid and alkali modified activated clay on 3-MCPDE and GEs in palm oil

2.5 不同种类凹凸棒土对3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

按1.2.2方法采用3种凹凸棒土(添加量均

为油质量0.5%)对棕榈油OL24-2中3-MCPDE和GEs进行吸附脱除试验,吸附脱除效果见图5。

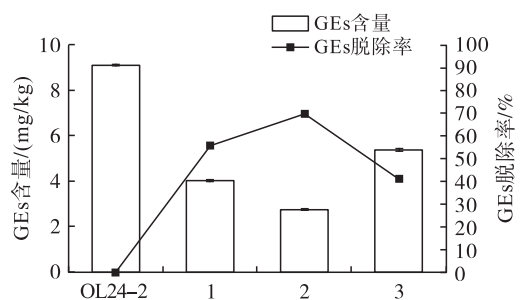
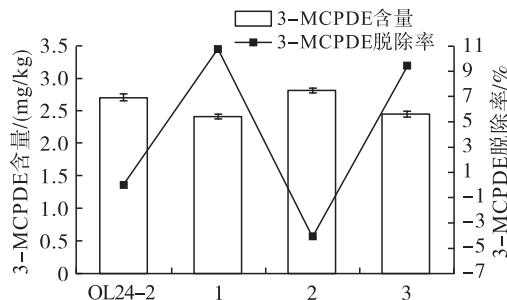


图5 3种凹凸棒土对棕榈油中3-MCPDE和GEs脱除效果的影响

Fig. 5 Effects of 3 kinds of attapulgite on 3-MCPDE and GEs in palm oil

由图5可看出,3种凹凸棒土对3-MCPDE脱

除效果均不理想,其中脱除效果最好的为1号凹凸

棒土,使 3-MCPDE 的含量从 2.71 mg/kg 降低至 2.42 mg/kg,脱除率仅为 10.70%,含量没有达到 1.25 mg/kg 的预期目标。刘玉兰等<sup>[17]</sup>采用凹凸棒土(添加量为油质量 3%)对大豆油中 3-MCPDE 脱除率最大仅为 10.03%。结合本试验结果表明凹凸棒土对 3-MCPDE 的特异性吸附效果普遍较差。

由图 5 还可看出,凹凸棒土对 GEs 具有一定的吸附脱除效果,3 种凹凸棒土对 GEs 的脱除率为 40.86%~69.64%。其中,脱除效果最好的为 2 号凹凸棒土,GEs 含量从 9.09 mg/kg 降低至 2.76 mg/kg,GEs 脱除率为 69.64%,含量仍不符合欧盟限量要求。有研究表明凹凸棒土(添加量为油质量的 3%)对 GEs 的脱除率为 65.77%,吸附脱除效果也不佳<sup>[17]</sup>。本研究中 3 种凹凸棒土对 GEs 脱除效果不佳的原因可能是 3 种凹凸棒土的 pH 范围为 6.7~8.3,其表面酸性活性位点较少,较少发生 GEs 的分解<sup>[22-23]</sup>,另外,3 种凹凸棒土的平均吸附孔径为 7.95~10.01 nm,远大于测算的 GEs 的有效吸附孔径(1.55~5.48 nm),从而使吸附的 GEs 容易脱附。

### 3 结论

不同吸附剂以及酸碱改性吸附剂对 GEs 表现出不同的吸附脱除效果,其中活性炭和活性白土对 GEs 的脱除效果较好,凹凸棒土脱除效果不佳。通过相关性分析发现,活性炭的 pH、比表面积、介孔面积、介孔容积是影响 GEs 脱除率最重要的因素,活性白土的 pH、平均孔径、活性度是影响 GEs 脱除率最重要的因素。通过酸碱改性发现,酸改性吸附剂对 GEs 的脱除效果普遍较好,碱改性吸附剂对 GEs 的脱除效果均不佳。此外,不同吸附剂以及酸碱改性吸附剂对 3-MCPDE 的脱除率均较低。实际生产中推荐选择低 pH、孔隙发达的活性炭或低 pH、活性度高、孔隙发达的活性白土以及进行适当的酸改性进行油脂中 3-MCPDE 和 GEs 的吸附脱除,以有效提高产品质量,同时避免过度增加工厂成本。

### 参考文献:

- [1] ZELINKOVÁ Z, SVEJKOVSKÁ B, VELÍSEK J, et al. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils[J]. *Food Addit Contam*, 2006, 23(12): 1290-1298.
- [2] TIVANELLO R, CAPRISTO M, VICENTE E, et al. Effects of deodorization temperature and time on the formation of 3-MCPD, 2-MCPD, and glycidyl esters and physicochemical changes of palm oil[J]. *J Food Sci*, 2020, 85(7): 2255-2260.
- [3] LIU M, LIU J, WU Y, et al. Preparation of five 3-MCPD fatty acid esters, and the effects of their chemical structures on acute oral toxicity in Swiss mice[J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(3): 841-848.
- [4] European Union (EU). Commission Regulation (EU) 2020/1322 of 23 September 2020 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3-monochloropropanediol(3-MCPD), 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods[Z]. *Office Journal of Europe Union*, 2021, 310:2-5.
- [5] 张家枫, 刘玉兰, 孙国昊, 等. 不同食用油的甘油酯组成、3-MCPD 酯和 GEs 含量研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(12): 38-43.
- [6] 卢跃鹏, 金绍明, 江小明, 等. 部分省份食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯含量水平调查分析[J]. *中国油脂*, 2015, 40(11): 79-84.
- [7] 张婧妤, 许本波, 郑家喜. 我国食用植物油消费变化分析及改革对策[J]. *中国油脂*, 2022, 47(3): 5-10.
- [8] MATTHÄUS B, PUDEL F. Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil[J]. *Lipid Technol*, 2013, 25(7): 151-155.
- [9] FREUDENSTEIN A, WEKING J, MATTHÄUS B. Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2013, 115(3): 286-294.
- [10] FRANKE K, STRIJOWSKI U, FLECK G, et al. Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil[J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2009, 42(10): 1751-1754.
- [11] TIONG S H, SAPARIN N, TEH H F, et al. Natural organochlorines as precursors of 3-monochloropropanediol esters in vegetable oils[J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(4): 999-1007.
- [12] RAMLI M R, SIEW W L, IBRAHIM N A, et al. Other factors to consider in the formation of chloropropanediol fatty esters in oil processes[J]. *Food Addit Contam A*, 2015, 32(6): 817-824.
- [13] 刘玉兰, 黄会娜, 马宇翔, 等. 两级分子蒸馏深度脱除油脂中 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. *中国油脂*, 2021, 46(6): 89-93.
- [14] 左青, 左晖. 分子蒸馏技术在油脂深加工中的应用[J]. *中国油脂*, 2022, 47(3): 143-147.
- [15] BORNSCHEUER U T, HESSELER M. Enzymatic removal of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2010, 112(5): 552-556.
- [16] STRIJOWSKI U, HEINZ V, FRANKE K. Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material[J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2011, 113(3): 387-392.

- [17] 刘玉兰, 任我行, 马宇翔, 等. 吸附法脱除大豆油中3-氯丙醇酯及缩水甘油酯的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 57-62.
- [18] LONG C, LU Z, LI A, et al. Adsorption of reactive dyes onto polymeric adsorbents: Effect of pore structure and surface chemistry group of adsorbent on adsorptive properties [J]. Sep Purif Technol, 2005, 44(1): 91-96.
- [19] NUNELL G V, FERNÁNDEZ M E, BONELLI P R, et al. Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater [J]. Biomass Bioenerg, 2012, 44: 87-95.
- [20] The American Oil Chemists Society. AOCS official method cd 29a-13: 2- and 3-MCPD Fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils and fats by acid transesterification and GC/MS [S]. Champaign, IL: AOCS, 2013.
- [21] 杨威, 刘辉, 雷芬芬, 等. 花生油制取工艺主要工段3, 4-苯并(a)芘及3-氯丙醇酯的产生及脱除[J]. 食品科学, 2020, 41(8): 27-35.
- [22] 王格平, 刘国琴, 林云伟, 等. 吸附法降低食用油脂中缩水甘油酯的含量及其动力学研究[J]. 现代食品科技, 2019, 35(2): 171-178.
- [23] 任我行. 油脂精炼过程3-MCPD酯和缩水甘油酯的控制与脱除研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
- [24] CHENG W, LIU G, WANG X, et al. Adsorption removal of glycidyl esters from palm oil and oil model solution by using acid-washed oil palm wood-based activated carbon: Kinetic and mechanism study [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(44): 9753-9762.
- [25] RESTIAWATY E, MAULANA A, UMI CULSUM N T, et al. The removal of 3-monochloropropane-1, 2-diol ester and glycidyl ester from refined-bleached and deodorized palm oil using activated carbon [J]. RSC Adv, 2021, 11(27): 16500-16509.
- [26] SHIMIZU M, MORIWAKI J, SHIIBA D, et al. Elimination of glycidyl palmitate in diolein by treatment with activated bleaching earth [J]. J Oleo Sci, 2012, 61(1): 23-28.
- [27] 陶梅, 梁尚文. 油泥吸附剂孔隙特征对油吸附性能的影响[J]. 环境工程学报, 2017, 11(7): 4103-4111.
- [28] ZHANG W, CHANG Q G, LIU W D, et al. Selecting activated carbon for water and wastewater treatability studies [J]. Environ Prog, 2007, 26(3): 289-298.
- [29] 郑婧, 乔俊莲, 林志芬. 活性炭的改性及吸附应用进展[J]. 现代化工, 2019, 39(S1): 53-57.
- [30] 雷灿. 活性炭表面结构及官能团的归一化实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [31] 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬. 酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3670-3678.
- [32] LIU S X, CHEN X, CHEN X Y, et al. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification [J]. J Hazard Mater, 2007, 141(1): 315-319.
- 
- (上接第90页)
- [16] 郝晨旭. 不同地区文冠果种实性状及种仁营养成分含量差异性研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2022.
- [17] 邓加林, 潘庆牧, 刘安萱. 国内16个核桃品种主要营养成分特性研究[J]. 食品与发酵科技, 2023, 59(3): 111-115.
- [18] 张明霞, 庞建光, 王秀梅, 等. 河北山区常见坚果主要营养及活性成分分析[J]. 食品工业, 2020, 41(7): 333-336.
- [19] 邱国玉, 张鑫, 王小芳, 等. 5种油橄榄果营养成分分析与品质综合评价[J]. 中国油脂, 2024, 49(4): 145-152.
- [20] 姜秀杰, 许庆鹏, 张家瑜, 等. 低氧联合酸胁迫红小豆/绿豆萌发富集GABA及富含GABA芽豆复配米饭的工艺优化[J]. 食品工业科技, 2024, 45(11): 151-158.
- [21] 柴春山, 莫保儒, 蔡国军, 等. 甘肃迭部野生西康扁桃种仁油理化性质及脂肪酸组成分析[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(6): 98-105.
- [22] 党佳敏, 杜双奎, 王丽英. 玉米源活性肽对脂质过氧化的抑制作用研究[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(11): 60-68.
- [23] 张国昌, 周启武, 黄飞燕, 等. 沧州市8个主栽澳洲坚果品种的果仁品质分析与综合评价[J]. 西部林业科学, 2023, 52(1): 69-76.
- [24] 王蕤, 王玫鹃, 汤富彬, 等. 浙江省不同地区香榧生籽营养品质差异性分析与评价[J]. 核农学报, 2021, 35(11): 2578-2588.
- [25] 吕小菊, 夏建平. 乌龙茶中微量元素含量对人体健康的影响研究[J]. 食品安全导刊, 2021(9): 13-14.
- [26] 赵大洲. 运用紫外分光光度法测定枣肉、枣核的铁元素含量[J]. 轻工学报, 2019, 34(6): 9-14.
- [27] RADOMSKA D, CZARNOMYSY R, RADOMSKI D, et al. Selenium as a bioactive micronutrient in the human diet and its cancer chemopreventive activity [J/OL]. Nutrients, 2021, 13(5): 1649 [2024-01-07]. <https://doi.org/10.3390/nu13051649>.
- [28] 王艺霖, 李彦青, 黄咏梅, 等. 微量元素硒在薯类作物中的研究进展[J/OL]. 分子植物育种, 2023: 1-20. (2023-07-11) [2024-01-07]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/46.1068.s.20230707.0848.002.html>.
- [29] 师江, 李倩, 李维峰, 等. 不同产地紫米营养成分比较及其相关性分析[J]. 热带作物学报, 2022, 43(11): 2324-2333.