

响应面法优化活性炭吸附脱除玉米油中玉米赤霉烯酮

黄伟锋¹, 马传国¹, 陈小威¹, 司天雷^{2,3}, 陈复生¹

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 小麦和玉米深加工国家工程实验室, 郑州 450001;

3. 国家粮食局粮油食品工程技术研究中心, 郑州 450001)

摘要:以碱炼脱酸玉米油为原料, 考察了不同型号活性炭对玉米赤霉烯酮(ZEN)的吸附脱除效果。在单因素试验的基础上, 以活性炭添加量、吸附温度、吸附时间为自变量, ZEN 脱除率为响应值, 采用响应面法优化了吸附条件。结果表明: H-1 活性炭(油脂专用活性炭)对 ZEN 的吸附能力最强; 最佳吸附条件为 H-1 活性炭添加量 2.5%、吸附温度 80 °C、吸附时间 20 min; 在最佳吸附条件下, 玉米油中 ZEN 脱除率为(87.11 ± 0.64)%。

关键词:玉米油; 玉米赤霉烯酮; 吸附; 活性炭; 响应面法

中图分类号: TS201.6; TS224 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)03-0098-05

Optimization of activated carbon adsorption for removal of zearalenone in maize oil by response surface methodology

HUANG Weifeng¹, MA Chuanguo¹, CHEN Xiaowei¹, SI Tianlei^{2,3}, CHEN Fusheng¹

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. National Engineering Laboratory for Wheat and Corn Further Processing, Zhengzhou 450001, China;

3. Grain and Oil Food Engineering Technology Research Center, State Administration of Grain,

Zhengzhou 450001, China)

Abstract: With alkali-deacidified maize oil as raw material, the removal effects of zearalenone (ZEN) by different types of activated carbon were investigated. On the basis of single factor experiment, with dosage of activated carbon, adsorption temperature and adsorption time as independent variables, ZEN removal rate as response value, the adsorption conditions were optimized by response surface methodology. The results showed that H-1 activated carbon had the strongest adsorption capacity for ZEN. The optimal adsorption conditions were obtained as follows: dosage of H-1 activated carbon 2.5%, adsorption temperature 80 °C and adsorption time 20 min. Under the optimal conditions, the removal rate of ZEN in maize oil was (87.11 ± 0.64)%.

Key words: maize oil; zearalenone; adsorption; activated clay; response surface methodology

玉米赤霉烯酮(Zearalenone, ZEN)又名 F-2 毒素, 主要由禾谷镰刀菌(*Fusarium graminearum*)和黄色镰刀菌(*Fusarium culmorum*)产生, 粉红镰刀

菌、三线镰刀菌、串珠镰刀菌等多种镰刀菌也能产生这种毒素^[1-2]。ZEN 是一种非甾体真菌毒素, 被国际癌症研究机构(IARC)归类为第三类致癌物质, 常常污染粮食、饲料和水果等, 动物在食用相应的饲料后其肉类、蛋类和奶类等也可能被污染^[3-4]。国内外诸多研究表明, ZEN 具有类雌激素作用, 会危害人和动物的生殖系统, 同时还会产生细胞毒性和遗传毒性, 造成肝肾器官损伤并降低免疫功能, 从而危害人和动物的机体健康, 且危害程度与暴露的水平和摄入量直接相关^[3,5-8]。

收稿日期: 2020-09-09; 修回日期: 2020-10-26

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2018YFD0401102); 国家自然科学基金面上项目(31972110)

作者简介: 黄伟锋(1993), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化学与工艺学(E-mail) huang19306@163.com。

通信作者: 马传国, 教授, 博士生导师(E-mail) mcg@huat.edu.cn。

玉米油是以玉米胚芽为原料而提取的油脂,含有多不饱和脂肪酸、甾醇、生育酚等生物活性物质,营养价值高,具有预防动脉硬化、调节血脂等功效^[9-10]。据统计,近年来我国的玉米产量约为2.6亿t,玉米油的产量已达到100万t以上,随着玉米产量的提高以及人们健康观念转变,玉米油的生产及消费前景巨大^[11]。然而近年来,随着环境的变化,玉米等粮食作物在生长、收获和储存过程中极易受到ZEN及其他真菌毒素的污染。玉米胚芽是玉米的一个重要副产物,玉米胚芽提取油脂过程中,由于ZEN是弱极性,很容易迁移并富集至玉米油中,给其带来食用风险。张毅等^[12]对天津市售100份植物油进行了调查,发现ZEN的检出率为53.00%,最高含量为384.89 μg/kg。裴娅晓^[13]对来自不同工厂的玉米胚芽进行浸出和压榨制油,并对原料和产品中的ZEN含量进行了测定。结果表明:所采集的玉米胚芽ZEN含量为460.84~3 084.90 μg/kg,平均值为1 745.64 μg/kg;采用浸出和压榨制得的毛油中ZEN含量范围分别为693.78~3 993.82 μg/kg、1 262.40~4 313.44 μg/kg,平均值分别为2 567.06、3 126.31 μg/kg。由此可以看出,在制油过程中ZEN会富集至油脂中,造成毛油中的含量均高于原料中的。

油脂精炼过程中,吸附脱色是为了脱除油脂中的色素,同时吸附油脂中存在的胶杂、皂脚、重金属及其他有机污染物^[14]。活性炭、活性白土、蒙脱土、凹凸棒土、沸石等对ZEN都有一定的吸附能力,脱色的同时脱除有害物质,既经济又实用,但是目前所存在的问题是吸附剂种类繁多,且吸附效果不一。据报道,活性炭因比表面积大等诸多优点,其对许多污染物,以及包括ZEN在内的多种毒素都有很强的吸附能力。本研究以商用活性炭以及工厂所用活性炭为吸附剂,对玉米油中ZEN进行脱除研究,同时考察吸附条件对ZEN脱除率的影响,以期为玉米油的安全生产提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

碱炼脱酸玉米油,取自山东某工厂,测得其中ZEN含量为4 481.06 μg/kg。

ZEN标准品, Sigma公司;氯化钠、磷酸二氢钾、氯化钾、磷酸氢二钠,分析纯;甲醇、乙腈,色谱纯;ZEN免疫亲和柱,北京康源泰生物科技有限公司。

H-1活性炭、L-1活性炭、YS-900活性炭,黑色粉末,重庆飞洋活性炭制造有限公司;AC1活

性炭,黑色粉末,上海金湖活性炭有限公司;AC2活性炭,黑色粉末,天津市凯通化学试剂有限公司;AC3活性炭,黑色粉末,中粮佳悦(天津)有限公司提供;AC4活性炭,山东三星集团有限公司提供。

1.1.2 仪器与设备

AUY-220型电子分析天平,日本Shimadzu公司;磁力搅拌仪、S25涡旋仪,德国IKA公司;Agilent1260高效液相色谱仪,美国Agilent公司;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,巩义市予华仪器设备有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 玉米油中ZEN的吸附脱除

称取30g碱炼脱酸玉米油至100mL三口烧瓶内并加入转子,置于磁力搅拌油浴锅中,并在真空(0.09MPa)条件下以250r/min搅拌加热,待油温升至一定温度时,破真空并加入吸附剂,吸附一定时间后停止加热,待油温降至70℃后破真空并转移至布氏漏斗中进行抽滤,测定玉米油中的ZEN含量。

1.2.2 玉米油中ZEN含量的测定

玉米油中ZEN含量的测定采用王英丹等^[9]的方法,ZEN脱除率(y)按下式计算。

$$y = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_1 为吸附前玉米油中ZEN含量,μg/kg; C_2 为吸附后玉米油中ZEN含量,μg/kg。

1.2.3 数据分析

试验中每个样品均做两次平行,采用Excel和SPSS进行数据的计算和分析,试验结果以“平均值±标准偏差”表示。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的筛选

选用3种油脂专用活性炭(H-1、L-1、YS-900),2种商品活性炭(AC1、AC2),2种工厂正在使用的活性炭(AC3、AC4),在活性炭添加量2%、吸附温度110℃、吸附时间30min条件下,考察不同活性炭对玉米油中ZEN脱除效果的影响,结果如图1所示。

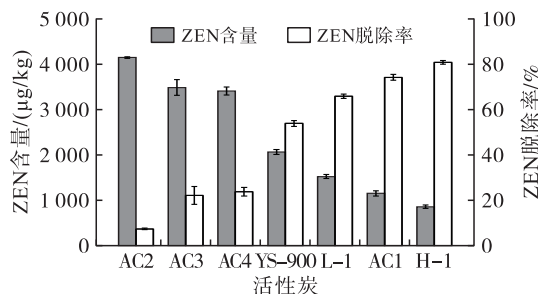


图1 不同活性炭对玉米油中ZEN脱除效果的影响

从图 1 可看出,添加活性炭吸附后,玉米油中 ZEN 的含量均有所降低,不同的活性炭表现各异,其中 AC2 活性炭的吸附效果最差,工厂所用的活性炭表现一般,油脂专用活性炭及 AC1 活性炭吸附效果较好,其中 H-1 活性炭吸附效果最好。不同活性炭对 ZEN 脱除率的大小顺序依次为 H-1 > AC1 > L-1 > YS-900 > AC4 > AC3 > AC2, ZEN 脱除率分别为 80.84%、74.25%、65.94%、53.89%、23.83%、22.15%、7.39%。活性炭的材质和制备工艺对其吸附能力有很大的影响,比表面积、孔径、表面官能团的数量和类别等都是决定其吸附效果的因素^[15-16]。相同的条件下,H-1 活性炭表现出优异的吸附性能,玉米油中 ZEN 含量从 4 481.06 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 降低至 858.75 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ZEN 脱除率达到了 80.84%。文献[17]研究表明,玉米油脱色过程中添加 2% 的 WY1 活性炭, ZEN 脱除率为 48.25%, 低于本研究结果。本试验所筛选的 H-1 活性炭具有优越的 ZEN 吸附性能,因此后续的试验选择 H-1 活性炭作为吸附剂。

2.2 单因素试验

2.2.1 H-1 活性炭添加量对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响

在吸附温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 、吸附时间 30 min 条件下,考察活性炭添加量(0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%)对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响,结果如图 2 所示。

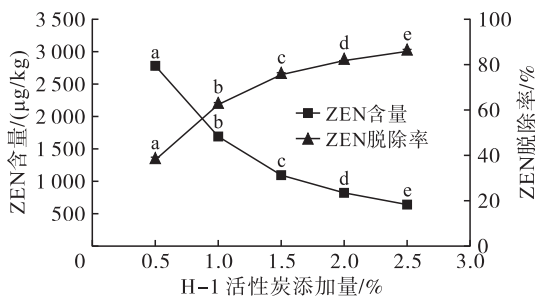


图 2 H-1 活性炭添加量对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响

从图 2 可以看出,随着 H-1 活性炭添加量的不断增加,ZEN 脱除率逐渐增加且增加越来越缓慢,此结果同裴娅晓^[13]的研究一致。随着 H-1 活性炭添加量的增多,吸附表面积增加,相应的吸附位点增加,ZEN 分子接触活性位点的概率增大,对 ZEN 的吸附量增加^[18-19]。H-1 活性炭添加量为 2% 时 ZEN 脱除率为 $(81.76 \pm 0.01)\%$, H-1 活性炭添加量为 2.5% 时 ZEN 脱除率为 $(85.74 \pm 0.44)\%$,两者均在 80% 以上,考虑到成本及对油脂的影响,选择 2% 为最适 H-1 活性炭添加量。

2.2.2 吸附温度对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响

在 H-1 活性炭添加量 2%、吸附时间 30 min 条件下,考察吸附温度(50、70、90、110、130 $^{\circ}\text{C}$)对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响,结果如图 3 所示。

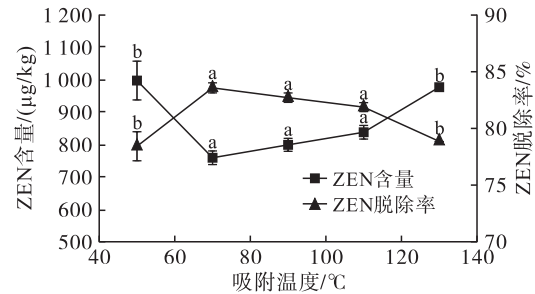


图 3 吸附温度对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响

从图 3 可以看出,吸附温度从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升至 70 $^{\circ}\text{C}$, ZEN 脱除率增加,70 $^{\circ}\text{C}$ 时 ZEN 脱除率最大,为 $(83.57 \pm 0.43)\%$,超过 70 $^{\circ}\text{C}$ 后 ZEN 脱除率逐渐下降。50~70 $^{\circ}\text{C}$ 范围内随吸附温度的升高,分子间的运动加快,油脂的黏度减小,活性炭与油脂的接触速率增加,同时升高温度吸附剂表面的吸附位点被激活,从而提高 ZEN 脱除率^[20]。随着温度的继续升高,ZEN 在活性炭表面的吸附可能是一个放热过程,温度的升高不利于 ZEN 的吸附,在 70~110 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着吸附温度的逐渐升高,吸附在活性炭表面的 ZEN 产生向玉米油中迁移的趋势,表现出更多已经吸附在活性位点的物质挣脱吸附表面能的作用而重新释放到油相中,从而导致吸附量的降低,ZEN 脱除率下降^[21]。因此,选择 70 $^{\circ}\text{C}$ 为最适吸附温度。

2.2.3 吸附时间对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响

在 H-1 活性炭添加量 2%、吸附温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,考察吸附时间(10、20、30、40、50 min)对 ZEN 脱除效果的影响,结果如图 4 所示。

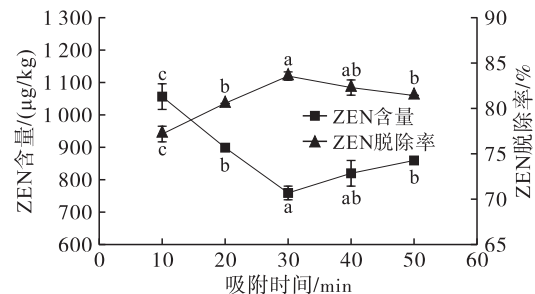


图 4 吸附时间对玉米油中 ZEN 脱除效果的影响

从图 4 可以看出,在吸附开始阶段,随着吸附时间的延长,吸附的 ZEN 逐渐增多,在 30 min 时,ZEN 脱除率达到最大,继续延长吸附时间,ZEN 脱除率下降。此结果可能是由于吸附时间的长短与吸附过程存在着平衡状态^[22]。吸附时间过短,达不到吸附

平衡从而影响 ZEN 的脱除效果。随着吸附时间的延长,吸附逐渐趋于平衡状态,但长时间的搅拌过程可能使吸附至活性炭上的 ZEN 逐渐解吸到油中,导致 ZEN 脱除率降低。同时,随着吸附时间的延长可能会加速油脂的氧化进程,导致酸值上升等^[23]。因此,选择 30 min 为最佳吸附时间。

2.3 响应面试验

2.3.1 响应面试验设计及结果

在单因素试验的基础上,采用响应面法对活性炭吸附脱除玉米油中 ZEN 的工艺进行优化。依据 Design - Expert 软件,采用三因素三水平的 Box - Behnken 试验设计,以 H - 1 活性炭添加量(A)、吸附温度(B)、吸附时间(C)为自变量,ZEN 脱除率(Y)为响应值进行响应面试验。表 1 为响应面试验因素与水平,表 2 为响应面试验设计与结果。

表 1 响应面试验因素与水平

水平	A H-1 活性炭添加量/%	B 吸附温度/℃	C 吸附时间/min
-1	1.5	60	20
0	2.0	70	30
1	2.5	80	40

表 2 响应面试验设计与结果

试验号	A	B	C	ZEN 脱除率/%
1	-1	-1	0	71.89
2	1	-1	0	84.90
3	-1	1	0	75.92
4	1	1	0	86.51
5	-1	0	-1	72.89
6	1	0	-1	85.15
7	-1	0	1	75.07
8	1	0	1	85.15
9	0	-1	-1	79.29
10	0	1	-1	84.33
11	0	-1	1	82.40
12	0	1	1	83.72
13	0	0	0	81.63
14	0	0	0	80.90
15	0	0	0	80.94
16	0	0	0	81.80
17	0	0	0	81.43

以 ZEN 脱除率(Y)为响应值,对表 2 数据进行回归拟合,得到各因素对玉米油中 ZEN 脱除率回归方程为: $Y = 81.34 + 5.74A + 1.50B + 0.58C - 0.61AB - 0.54AC - 0.93BC - 2.20A^2 + 0.67B^2 + 0.43C^2$ 。

2.3.2 响应面试验方差分析

利用 Design - Expert 软件对表 2 试验结果进行

方差分析和显著性检验,结果如表 3 所示。

表 3 回归模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	312.87	9	34.76	260.69	<0.000 1
A	263.81	1	263.81	1 978.33	<0.000 1
B	18.00	1	18.00	134.98	<0.000 1
C	2.74	1	2.74	20.53	0.002 7
AB	1.46	1	1.46	10.98	0.012 9
AC	1.19	1	1.19	8.91	0.020 4
BC	3.46	1	3.46	25.94	0.001 4
A ²	20.43	1	20.43	153.17	<0.000 1
B ²	1.88	1	1.88	14.07	0.007 2
C ²	0.77	1	0.77	5.77	0.047 3
残差	0.93	7	0.13		
失拟项	0.28	3	0.09	0.56	0.669 3
绝对误差	0.66	4	0.16		
总和	313.80	16			

注:P < 0.05 差异显著,P < 0.01 差异极显著。

从表 3 可以看出,二阶模型回归显著(P < 0.000 1),失拟项不显著(P = 0.669 3),相关系数(R²)为 0.997 0,校正决定系数(R²_{Adj})为 0.993 2,说明该模型能够解释 99.70% 的响应值变化,表明该模型拟合良好,活性炭吸附脱除 ZEN 结果可用此模型进行有效分析和预测。3 个因素对 ZEN 脱除率影响大小依次为 A(H - 1 活性炭添加量) > B(吸附温度) > C(吸附时间)。同时从各因素在模型拟合中 P 值来看,一次项 A、B、C,交互项 BC 以及二次项 A²、B² 对 ZEN 脱除率有极显著影响(P < 0.01),交互项 AB、AC 以及二次项 C² 对 ZEN 脱除率有显著影响(P < 0.05)。

2.3.3 验证试验

在单因素试验基础上,经响应面法优化得到的最佳吸附条件为 H - 1 活性炭添加量 2.5%、吸附温度 80℃、吸附时间 20 min,理论最大 ZEN 脱除率为 87.75%。为了检验结果的可靠性,在最佳吸附条件下进行 3 次平行验证试验,ZEN 脱除率为(87.11 ± 0.64)%,与预测结果基本吻合,玉米油中 ZEN 含量降低至(608.46 ± 34.86) μg/kg,接近欧盟 400 μg/kg 的限量^[17],为了生产符合食品安全的食用油脂,必须结合后续的脱臭工艺达到高效脱除 ZEN 的目的。

3 结论

通过对比不同活性炭对 ZEN 的吸附效果,选择 H - 1 活性炭(油脂专用活性炭)为最佳 ZEN 吸附剂。通过单因素试验考察了活性炭添加量、吸附温

度、吸附时间对玉米油中 ZEN 脱除的影响,并结合响应面 Box - Behnken 分析法建立工艺模型,优化后得到最佳吸附条件为 H - 1 活性炭添加量 2.5%、吸附温度 80 ℃、吸附时间 20 min,在此条件下进行 3 次平行验证试验,ZEN 脱除率为 $(87.11 \pm 0.64)\%$,玉米油中 ZEN 含量降低至 $(608.46 \pm 34.86) \mu\text{g}/\text{kg}$,接近欧盟 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的限量,为了生产符合食品安全的食用油脂,必须结合后续的脱臭工艺达到高效脱除 ZEN 的目的。

参考文献:

- [1] KPPEN R, RIEDEL J, PROSKE M, et al. Photochemical *trans* - / *cis* - isomerization and quantitation of zearalenone in edible oils[J]. J Agric Food Chem, 2012, 60(47): 11733 - 11740.
- [2] 吴贺森. 食品中真菌毒素免疫亲和凝胶检测柱的研制[D]. 天津:天津科技大学,2017.
- [3] ZINEDINE A, SORIANO J M, MOLT J C, et al. Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone; an oestrogenic mycotoxin[J]. Food Chem Toxicol, 2007, 45(1):1 - 18.
- [4] 顾威,沈卫星. 玉米赤霉烯酮污染与儿童性早熟发病相关性研究[J]. 中国实用儿科杂志,2015,30(10): 800.
- [5] ABBÈS S, SALAH - ABBÈS J B, OUANES Z, et al. Preventive role of phyllosilicate clay on the immunological and biochemical toxicity of zearalenone in Balb/c mice[J]. Int Immunopharmacol, 2006, 6(8):1251 - 1258.
- [6] ABID - ESSEFI S, OUANES Z, HASSEN W, et al. Cytotoxicity, inhibition of DNA and protein syntheses and oxidative damage in cultured cells exposed to zearalenone [J]. Toxicol in Vitro, 2004, 18(4): 467 - 474.
- [7] VLATA Z, PORICHIS F, TZANAKAKIS G, et al. A study of zearalenone cytotoxicity on human peripheral blood mononuclear cells[J]. Toxicol Lett, 2006, 165(3):274 - 281.
- [8] MONTANHA F P, ANATER A, BURCHARD J F, et al. Mycotoxins in dry - cured meats: a review[J]. Food Chem Toxicol, 2018, 111: 494 - 502.
- [9] 王英丹,马传国,黄伟锋,等. 响应面法优化碱炼工艺脱除玉米油中玉米赤霉烯酮的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2020,41(1):52 - 58.
- [10] 庆俊龙,侯利霞,刘玉兰,等. 玉米油脱色条件对生育酚含量影响研究[J]. 粮食与油脂,2014, 27(5):41 - 43.
- [11] 吴晶晶,郎春秀,王伏林,等. 我国食用植物油的生产开发现状及其脂肪酸组成改良进展[J]. 中国油脂, 2020, 45(5):4 - 10.
- [12] 张毅,林肖惠,夏义平,等. 2017 年天津市市售植物油部分真菌毒素污染状况[J]. 职业与健康, 2018, 34(24):3353 - 3356.
- [13] 裴娅晓. 玉米油中玉米赤霉烯酮的控制和脱除方法研究[D]. 郑州:河南工业大学,2016.
- [14] 刘玉兰,陈园顺,董婷,等. 高效保留米糠油营养成分的最佳吸附脱色条件研究[J]. 中国粮油学报,2015, 30(7):37 - 41.
- [15] 李娜,李小明,杨麒,等. 微波/活性炭强化过硫酸盐氧化处理垃圾渗滤液研究[J]. 中国环境科学,2014, 34(1):91 - 96.
- [16] 林莉莉. 活性炭吸附气相甲醛的研究[D]. 上海:华东理工大学,2014.
- [17] 刘玉兰,裴娅晓,许利丽,等. 吸附法脱除玉米油中玉米赤霉烯酮的研究[J]. 粮食与油脂,2016,29(9):6 - 10.
- [18] 毛磊. 功能化活性炭对固相基质重金属的增强稳定作用及其机理研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2015.
- [19] 潘云皓. 西沱水源水突发污染应急预处理技术研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [20] 韩玉泽,李柠,万松涛,等. 响应面法优化青海胡麻籽油脱色工艺[J]. 粮油食品科技,2020,28(4):113 - 118.
- [21] 蔡丽丽. 不同活性炭吸附去除水中三氯生的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2018.
- [22] 魏贞伟,梁宝生,张青,等. 响应面试验优化油脂分段脱色工艺[J]. 食品科学,2016,37(14):32 - 36.
- [23] 付本宁. 不同成熟期竹叶花椒籽理化品质及榨油与油脂精炼工艺研究[D]. 四川 雅安:四川农业大学,2020.