

吸附法脱除花生油中苯并(a)芘的效果研究

于强¹,姜慧¹,方海飞²,王青²,宋福荣¹,邢福国³,杨增龙¹,于小华¹

(1. 青岛天祥食品集团有限公司, 山东 青岛 266000; 2. 青岛盛万祥检验检测技术有限公司, 山东 青岛 266000; 3. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100000)

摘要:为了降低花生油中的苯并(a)芘含量,同时兼顾花生油色泽,采用活性炭和活性白土复合吸附剂对花生油中苯并(a)芘进行吸附脱除,通过单因素实验研究了活性炭种类、复合吸附剂添加量、复合吸附剂配比、吸附温度和吸附时间对花生油中苯并(a)芘脱除效果的影响,并采用正交实验对吸附工艺条件进行优化。结果表明:活性白土和 FC1X 活性炭复合对花生油中的苯并(a)芘具有最好的脱除效果,最优工艺条件为复合吸附剂添加量 2%、活性白土与 FC1X 活性炭质量比 20:1、吸附时间 20 min、吸附温度 130 ℃,在最优条件下花生油中的苯并(a)芘含量降至 0.12 μg/kg,远小于欧盟限量 2 μg/kg,色泽为 Y10、R0.7。复合吸附剂能有效吸附脱除花生油中 99% 以上的苯并(a)芘,且花生油呈淡黄色、澄清透明,满足企业生产要求。

关键词:花生油;苯并(a)芘;吸附;活性炭;脱除率

中图分类号:TS225.1;TQ644.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2022)11-0075-05

Effect of removing benzo(a) pyrene from peanut oil by adsorption

YU Qiang¹, JIANG Hui¹, FANG Haifei², WANG Qing²,
SONG Furong¹, XING Fuguo³, YANG Zenglong¹, YU Xiaohua¹

(1. Qingdao Tianxiang Food Group Co., Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China; 2. Qingdao Shengwanxiang Inspection and Testing Technology Co., Ltd., Qingdao 266000, Shandong, China; 3. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100000, China)

Abstract: In order to reduce the content of benzo(a) pyrene in peanut oil while taking into account the color of peanut oil, the adsorption and removal of benzo(a) pyrene from peanut oil was carried out by using activated carbon and activated clay composite adsorbent. The effect of type of activated carbon, dosage of composite adsorbent, ratio of composite adsorbent, adsorption temperature and adsorption time on the removal of benzo(a) pyrene from peanut oil was investigated. The adsorption process conditions were optimized using orthogonal experiment. The results showed that the combination of activated clay and FC1X activated carbon had the best effect on the removal of benzo(a) pyrene from peanut oil, and the optimal adsorption process conditions were determined as follows: dosage of composite adsorbent 2%, mass ratio of activated clay to FC1X activated carbon 20:1, adsorption time 20 min and adsorption

temperature 130 ℃. Under these conditions, the content of benzo(a) pyrene in peanut oil decreased to 0.12 μg/kg, far less than the EU limit 2 μg/kg, and the color was Y10 R0.7. The composite adsorbent can effectively adsorb more than 99% of benzo(a) pyrene in peanut oil, and the color of peanut oil is light yellow, clear and transparent, which meets the requirements of peanut oil production.

收稿日期:2022-02-12;修回日期:2022-06-30

基金项目:国家自然科学基金项目(31972179);青岛市科技惠民项目(21-1-4-ny-4-nsh)

作者简介:于强(1978),男,助理工程师,主要从事粮油生产加工及管理工作(E-mail) yuqiang@tianxianggroup.cn;姜慧(1996),女,硕士,主要从事油料油脂加工技术研究(E-mail) huijiang2018@163.com。于强与姜慧同为第一作者。

通信作者:于小华,工程师,硕士(E-mail) yuxiaohua@tianxianggroup.cn。

Key words: peanut oil; benzo(a)pyrene; adsorption; activated carbon; removal rate

花生是我国三大油料作物之一,其油脂中含有丰富的不饱和脂肪酸,占总脂肪酸的80%以上,有利于人体消化吸收,花生油中还含有植物甾醇、维生素E、角鲨烯等有益的油脂伴随物,对预防心血管疾病、降低胆固醇、降低血脂具有较好的效果^[1]。

苯并(a)芘毒性较强,具有致癌性和致突变性,国际癌症研究机构将其归类为“人类致癌物”(第1组),其具有较强的亲脂性,极易溶于脂类物质含量较高的食物中^[2-3]。GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定油脂及其制品中的苯并(a)芘限量为10 μg/kg,欧盟对油脂中苯并(a)芘的含量限定为2 μg/kg^[4]。在花生油生产过程中,环境的污染和过度的高温焙炒等因素易导致花生油中苯并(a)芘超标。

花生油中苯并(a)芘的脱除方法主要有吸附法、低温沉降法、溶剂脱除法^[5],吸附法由于具有成本低、效果好、操作简单、绿色环保等优点广泛应用于油脂企业的规模化生产^[6]。吸附法常用的吸附剂有活性炭、活性白土、黏土材料、沸石、硅藻土、硅胶珠和纤维素气凝胶等^[7-8]。其中,活性炭因具有发达的孔隙结构和较大的比表面积等能够有效脱除油脂中的苯并(a)芘^[9-11],但活性炭价格昂贵、吸油率高、过滤速度慢,因此在油脂加工过程中通常采用活性炭和价格低廉脱色效果较好的活性白土进行复配,既能降低油脂中的苯并(a)芘含量和色泽,又能降低生产成本^[12],如董志文^[8]在进行活性白土、活性炭、凹凸棒土等不同吸附剂对稻米油脱除苯并(a)芘和脱色效果的研究时发现,选择活性白土和活性炭进行复配,对稻米油具有较好的脱除苯并(a)芘和脱色效果。

基于花生油的营养价值、安全性和生产成本,本文研究了活性炭和活性白土复合吸附剂对花生油中苯并(a)芘的脱除效果,采用单因素实验和正交实验对影响吸附的工艺条件进行优化,以期对花生油生产工艺的优化提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 实验材料

花生油[苯并(a)芘含量3.16 μg/kg],由青岛天祥食品集团有限公司提供,向其中添加苯并(a)芘标准品,测定苯并(a)芘含量为12.80 μg/kg。活性白土,江西省玉山县膨润土实业有限公司;SD活性炭,贵州省从江县胜达活性炭有限公司;FC1活性炭、FC1G活性炭、FC1L活性炭、FC1X活性炭,广西

隆安瑞丰工贸有限公司;苯并(a)芘标准品(纯度≥98.8%),上海安谱实验科技股份有限公司;中性氧化铝柱[0.075~0.15 mm(100~200目)],天津博纳艾杰尔科技有限公司;正己烷、乙腈,均为色谱纯,默克股份两合公司;水,杭州娃哈哈百立食品有限公司。

DC-12氮吹仪,上海安谱实验科技股份有限公司;D2015W电动搅拌器,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;罗维朋比色计,英国罗维朋有限公司;Agilent1260高效液相色谱仪,美国Agilent公司。

1.2 实验方法

1.2.1 花生油中苯并(a)芘的吸附脱除

称取一定量花生油,加入一定量的活性白土与活性炭,在加热、搅拌的条件下反应一定时间(搅拌速度为150 r/min),过滤得到花生油。测定花生油苯并(a)芘含量,按下式计算苯并(a)芘脱除率(x)。

$$x = (A_0 - A_1) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为脱除前花生油中苯并(a)芘含量; A_1 为脱除后花生油中苯并(a)芘含量。

1.2.2 色泽测定

参照GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》,采用罗维朋比色法(25.4 mm比色槽)测定样品的色泽。

1.2.3 苯并(a)芘含量测定

参照GB 5009.27—2016《食品安全国家标准 食品中苯并(a)芘的测定》,采用中性氧化铝柱净化,液相色谱测定样品的苯并(a)芘含量。液相色谱条件: C_{18} 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);流动相为乙腈-水(体积比88:12);柱温35℃;进样量10 μL;流速1.0 mL/min;分析时间10 min;荧光检测器激发波长290 nm,发射波长430 nm。

1.2.4 数据分析

每组实验重复3次,采用Excel 2016软件对数据进行分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 活性炭种类对花生油色泽和苯并(a)芘含量的影响

在吸附温度130℃、复合吸附剂添加量2%(以油质量计,下同)、复合吸附剂配比20:1(活性白土与活性炭质量比,下同)、吸附时间20 min条件下,考察活性炭种类对花生油色泽和苯并(a)芘含量的影响。以不添加吸附剂(空白)、只添加活性白土

(添加量 1.905%) 和只添加 FC1X 活性炭(添加量 0.095%) 所得花生油为对照。结果见图 1。

从图 1a 可以看出,与不添加吸附剂的花生油相比,只添加活性白土和添加复合吸附剂的花生油色泽明显降低,且添加 5 种不同的复合吸附剂

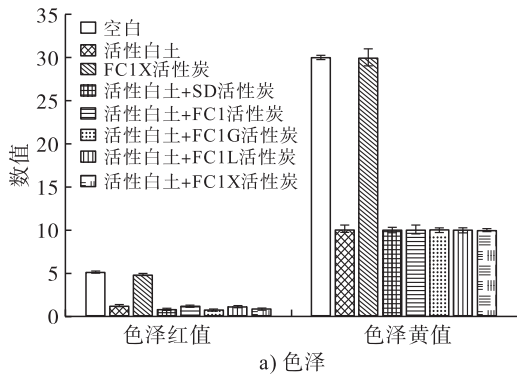


图 1 活性炭种类对花生油色泽和苯并(a)芘含量的影响

从图 1b 可以看出:与不添加吸附剂的花生油相比,只添加活性白土的花生油苯并(a)芘含量略有降低,而只添加 FC1X 活性炭的花生油苯并(a)芘含量显著降低,这表明相比活性白土,活性炭对花生油中苯并(a)芘的脱除效果较好;另外,复合吸附剂对苯并(a)芘脱除效果优于单一吸附剂(除活性白土+SD 活性炭)。赵欢欢等^[13]研究发现,活性白土对芝麻油中的苯并(a)芘具有较低的脱除效果。罗凡等^[14]研究表明,在油茶籽油吸附实验中,活性白土具有较低的苯并(a)芘脱除能力,但添加复配的活性白土和活性炭后,苯并(a)芘脱除率显著提高。

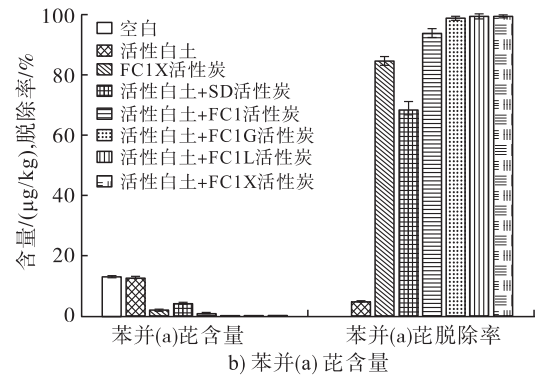
从图 1b 还可以看出,5 种复合吸附剂对花生油中苯并(a)芘的脱除效果为活性白土+FC1X 活性炭 > 活性白土+FC1L 活性炭 > 活性白土+FC1G 活性炭 > 活性白土+FC1 活性炭 > 活性白土+SD 活性炭。其中活性白土+FC1G 活性炭、活性白土+FC1L 活性炭和活性白土+FC1X 活性炭对花生油中苯并(a)芘脱除率均达到 98% 以上,且添加活性白土+FC1X 活性炭的花生油苯并(a)芘含量降低到 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,远低于欧盟的限量标准。考虑到成本和色泽,后续实验采用 FC1X 活性炭与活性白土复配,进行花生油中苯并(a)芘的脱除。

2.1.2 复合吸附剂添加量对花生油中苯并(a)芘含量的影响

在吸附温度 130 $^{\circ}\text{C}$ 、复合吸附剂配比 20:1、吸附时间 20 min 条件下,考察复合吸附剂添加量对花生油中苯并(a)芘含量的影响,结果见图 2。

从图 2 可以看出,随着复合吸附剂添加量的增

在降低花生油色泽的程度上差异较小,同时均与仅添加活性白土的差异较小。这可能是由于在吸附过程中主要起脱色作用的吸附剂为活性白土。而只添加活性炭的花生油色泽与不添加吸附剂的花生油相差不多。



加,花生油中苯并(a)芘的含量逐渐降低。当复合吸附剂添加量为 2% 和 3% 时,苯并(a)芘脱除率均达到 99% 以上。考虑到苯并(a)芘的脱除效果,后续选择复合吸附剂添加量 1%、2%、3% 进行正交实验。

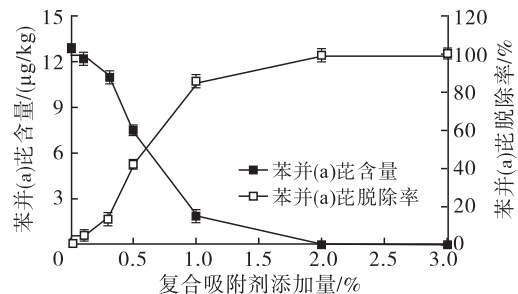


图 2 复合吸附剂添加量对花生油中苯并(a)芘含量的影响

2.1.3 复合吸附剂配比对花生油中苯并(a)芘含量的影响

在吸附温度 130 $^{\circ}\text{C}$ 、复合吸附剂添加量 2%、吸附时间 20 min 条件下,考察复合吸附剂配比对花生油中苯并(a)芘含量的影响,结果见图 3。

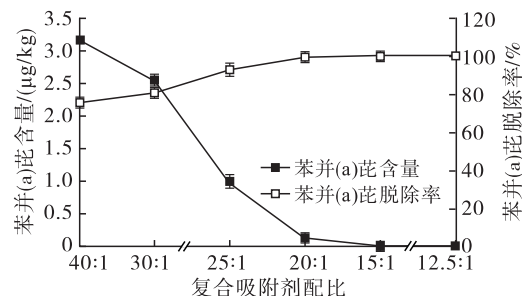


图 3 复合吸附剂配比对花生油中苯并(a)芘含量的影响

从图 3 可以看出,随着活性炭在复合吸附剂中比例的增加,花生油中苯并(a)芘含量逐渐降低,当复合吸附剂配比为 20:1 时,花生油的苯并(a)芘脱

除率已达到 99.06%。吴雪辉等^[11]研究发现,增加复合吸附剂中活性炭的比例,更有利于油茶籽油中苯并(a)芘的脱除。为了降低生产成本,保证苯并(a)芘的脱除效果,后续选择复合吸附剂配比 15:1、20:1、25:1 进行正交实验。

2.1.4 吸附时间对花生油中苯并(a)芘含量的影响

在吸附温度 130℃、复合吸附剂添加量 2%、复合吸附剂配比 20:1 条件下,考察吸附时间对花生油中苯并(a)芘含量的影响,结果见图 4。

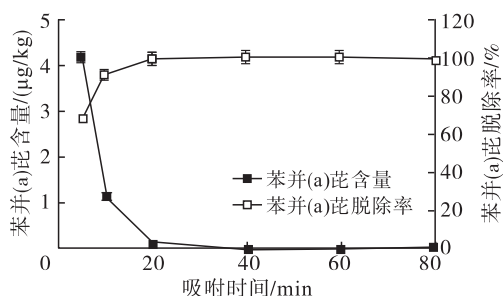


图 4 吸附时间对花生油中苯并(a)芘含量的影响

从图 4 可以看出:随着吸附时间的延长,花生油的苯并(a)芘脱除率呈增加趋势,在吸附时间为 20 min 时,花生油中苯并(a)芘含量为 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,脱除率达到 99.06%;吸附时间为 40 min 时,苯并(a)芘脱除率达到 100%;之后随吸附时间继续延长,苯并(a)芘脱除率变化不大。综合考虑生产周期、能耗和苯并(a)芘脱除效果,后续选择吸附时间 10、20、40 min 进行正交实验。

2.1.5 吸附温度对花生油中苯并(a)芘含量的影响

在复合吸附剂添加量 2%、复合吸附剂配比 20:1、吸附时间 20 min 条件下,考察吸附温度对花生油中苯并(a)芘含量的影响,结果见图 5。

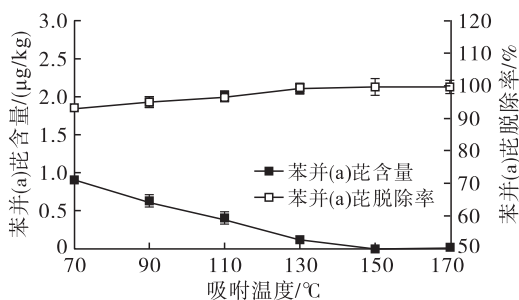


图 5 吸附温度对花生油中苯并(a)芘含量的影响

从图 5 可以看出,随着吸附温度的升高,花生油的苯并(a)芘脱除率逐渐增加,在吸附温度达到 150℃时,苯并(a)芘脱除率达到 100%。房涛^[15]、王月华^[16]、李文娟^[17]等在研究脱除油脂中苯并(a)芘的工艺时发现,随着吸附温度的升高,油脂中苯并(a)芘的含量逐渐降低。以上研究结果表明高温有

利于吸附剂的吸附反应,但是考虑到高温可能生成苯并(a)芘,因此生产过程不宜采用过高的温度,同时为保证苯并(a)芘脱除效果,后续选择吸附温度 110、130、150℃进行正交实验。

2.2 正交实验

根据单因素实验确定所选择因素的水平,设计了 $L_9(3^4)$ 的正交实验,正交实验因素水平见表 1,正交实验设计及结果见表 2。

表 1 正交实验因素水平

水平	A 复合吸附剂添加量/%	B 复合吸附剂配比	C 吸附时间/min	D 吸附温度/°C
1	3	15:1	10	110
2	2	20:1	20	130
3	1	25:1	40	150

表 2 正交实验设计及结果

实验号	A	B	C	D	苯并(a)芘含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$
1	1	1	1	1	0.00 ± 0.00
2	1	2	2	2	0.00 ± 0.00
3	1	3	3	3	0.00 ± 0.00
4	2	1	2	3	0.00 ± 0.00
5	2	2	3	1	0.11 ± 0.00
6	2	3	1	2	1.09 ± 0.02
7	3	1	3	2	1.12 ± 0.06
8	3	2	1	3	2.10 ± 0.06
9	3	3	2	1	3.75 ± 0.13
K_1	0.00	1.12	3.19	3.86	
K_2	1.20	2.21	3.75	2.21	
K_3	6.97	4.84	1.23	2.10	
R	6.97	3.72	2.52	1.76	

由表 2 可知,4 个因素对苯并(a)芘含量的影响程度大小为 $A > B > C > D$,即复合吸附剂添加量影响最大,其次是复合吸附剂配比和吸附时间,吸附温度的影响最小。最优因素水平组合为 $A_1 B_1 C_3 D_3$,即复合吸附剂添加量 3%、复合吸附剂配比 15:1、吸附时间 40 min、吸附温度 150℃,在此条件下经吸附脱除花生油中苯并(a)芘含量为 0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

综合油脂生产企业对经济性、生产周期、苯并(a)芘的脱除效果、脱色效果的实际需求,对吸附条件进行了调整,选择复合吸附剂添加量 2%、复合吸附剂配比 20:1、吸附时间 20 min、吸附温度 130℃,在此条件下经吸附脱除花生油中苯并(a)芘含量为 0.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,远低于欧盟限量 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,花生油色泽为 Y10、R0.7,呈淡黄色、澄清透明,满足企业花生油生产要求。

3 结论

通过单因素实验和正交实验优化得到最适合花

生油加工企业生产的复合吸附剂和吸附条件,为复合吸附剂添加量2%、活性白土与FCIX活性炭质量比20:1、吸附时间20 min、吸附温度130℃,在此条件下经吸附脱除花生油中苯并(a)芘含量降为0.12 μg/kg,远低于欧盟限量2 μg/kg,花生油澄清透明,呈淡黄色,能够满足实际生产过程中产品的各项指标要求,该结果可为花生油的实际生产提供参考。

参考文献:

- [1] DAVIS J P, PRICE K M, DEAN L L, et al. Peanut oil stability and physical properties across a range of industrially relevant oleic acid/linoleic acid ratios [J]. *Peanut Sci*, 2016,43:1-11.
- [2] YANG Q L, SUN Y X, SUN W H, et al. Cellulose derived biochar: preparation, characterization and benzo(a)pyrene adsorption capacity [J]. *Grain Oil Sci Technol*, 2021,4(4):182-190.
- [3] GUO Y, ZHAO W J, DENG Z F, et al. Determination of benzo[a]pyrene in edible oil using tetraoxocalix[2]arene [2]triazine bonded silica SPE sorbent [J]. *Food Addit Contam*, 2018,35(7):1356-1365.
- [4] Commission regulation (EC) No 208//2005 of 4 February 2005 amending regulation (EC) No 466/2001 as regards polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Off J Eur Union*, 2005,34(208):3-5.
- [5] LEE T, PULIGUNDLA P, MOK C. Degradation of benzo(a)pyrene on glass slides and in food samples by low-pressure cold plasma [J]. *Food Chem*, 2019, 286: 624-628.
- [6] 余盖文,史训旺,黄庆德,等.浅析食用油脂中苯并芘的产生来源及控制措施[J].*粮食与油脂*,2019,32(10):82-84.
- [7] KIM D Y, HAN G T, SHIN H S. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by cellulosic aerogels during smoked pork sausage manufacture [J/OL]. *Food Control*, 2021, 124(2):107878 [2022-02-12]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107878>.
- [8] 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.
- [9] CHOI S K, CHOE S B, KANG S T. Reduction of benzo(a)pyrene content in sesame oil by using adsorbents [J]. *J Korean Soc Food Sci Nutr*, 2014, 43(4):564-569.
- [10] LEE S M, JEONG J Y, LEE J G, et al. Effects of the absorbent types on changes in benzo[a]pyrene and volatile compounds in sesame oil [J]. *Appl Biol Chem*, 2021,64(1):1-9.
- [11] 吴雪辉,李叶青,郑艳艳.茶油中苯并芘的活性炭吸附工艺研究[J].*中国食品学报*,2014,14(9):170-175.
- [12] 崔玲,周美林,邱朝坤.活性炭对茶油苯并(a)芘脱除效果研究[J].*农产品加工*,2021,10(19):34-36.
- [13] 赵欢欢,刘玉兰,张小涛,等.吸附法脱除芝麻油中苯并芘及脱色效果研究[J].*粮油食品科技*,2013,21(4):23-27.
- [14] 罗凡,费学谦,方学智,等.脱色工艺中不同脱色剂对油茶籽油中苯并芘脱除效果的影响[J].*中国油脂*,2012,37(6):47-50.
- [15] 房涛,王月华,孙冬梅.用活性炭脱除玉米油中苯并芘动力学模型及数值模拟的研究[J].*粮食与食品工业*,2015,22(6):18-21.
- [16] 王月华,温江涛,孙冬梅,等.用活性炭吸附玉米油中苯并芘的条件探讨及热力学研究[J].*粮食与食品工业*,2016,23(2):21-24.
- [17] 李文娟.活性炭处理玉米油中苯并芘的工艺和机理研究[D].济南:齐鲁工业大学,2016.

(上接第37页)

- [10] 梁少华,王金亚,董彩文,等.亚麻籽和亚麻籽油理化特性及组成分析[J].*中国粮油学报*,2016,31(12):61-66.
- [11] 牛佳卉,付梦琪,周茜,等.亚麻籽油对链脉佐菌素诱导大鼠糖尿病肾病的保护作用[J].*食品科学*,2020,41(3):120-126.
- [12] 肖玫,欧志强.深海鱼油中两种脂肪酸(EPA和DHA)的生理功效及机理的研究进展[J].*食品科学*,2005,26(8):522-526.
- [13] RIMM E B, APPEL L J, CHIUVE S E, et al. Seafood long-chain n-3 polyunsaturated fatty acids and cardiovascular disease: a science advisory from the American Heart Association [J]. *Circulation*, 2018, 138(1):35-47.
- [14] 黄庆德,刘列刚,郭萍梅,等.亚麻籽油降脂作用的实验研究[J].*食品科学*,2004(3):162-165.
- [15] TANG F T, LU M L, ZHANG S P, et al. Vitamin E conditionally inhibits atherosclerosis in *ApoE* knockout mice by anti-oxidation and regulation of vasculature gene expressions [J]. *Lipids*, 2014, 49(12):1215-1223.
- [16] 中华人民共和国卫生部.保健食品检验与评价技术规范[M].北京:人民卫生出版社,2003:35-37.
- [17] 侯兴琳,吴晓霞,兰莹,等.橄榄油提取物复配左旋肉碱酒石酸盐抗疲劳功能及其安全性评价[J].*食品科学技术学报*,2021,39(4):104-115.