

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

王格平¹, 刘国琴², 林云伟², 尹诗琴²

(1. 益海嘉里投资有限公司, 北京 100062) (2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 本文研究了一种用吸附的方式高效地脱除食用油脂中缩水甘油酯(GEs)的方法。结果表明, 实验所选的10种吸附剂对GEs均有一定的吸附作用, 其中, 食用油专用活性炭H-1(AC1)的吸附能力最强, 棕榈油经AC1吸附后GEs的含量由3.77 mg/kg降至0.15 mg/kg, 其脱除率高达95.92%; 吸附条件对吸附效果均有一定的影响, 添加量为1%~5%时均有较好的吸附效果, 最佳的吸附时间为30 min, 吸附温度为80~100 ℃; 吸附对油脂的品质没有影响, 经AC1吸附的棕榈油的诱导时间为19.35 h, 氧化稳定性有所提高; 借助吸附动力学方程研究活性炭和凹凸棒对GEs的吸附机理, 研究发现它们对棕榈油中GEs的吸附过程都更符合准二级吸附动力学模型, 说明它们都发生了化学吸附, 而不只是简单的物理吸附。

关键词: 缩水甘油酯; 吸附; 脱除; 吸附动力学

文章篇号: 1673-9078(2019)02-171-178

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.2.024

A Method to Remove Glycidyl Esters after Refining by Adsorbent

Materials and Its Kinetics

WANG Ge-ping¹, LIU Guo-qin², LIN Yun-wei², YIN Shi-qin²

(1. Yihai Kerry Investment Co., Ltd., Beijing 10062, China)

(2. School of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A way to remove glycidyl esters (GEs) by adsorbent materials after refining was studied. Results showed that all the adsorbent materials chose in this work had a positive effect on the removal of GEs. Among these, AC1 had the best adsorption capacity, and GEs contents was decreased from 3.77 mg/kg to 0.15 mg/kg after the treatment with AC1. Its adsorbent rate was 95.92%. Adsorbent conditions also had great influences on adsorption efficiency. The most suitable amounts of adsorbent was 1%~5%, and the optimal absorption time and temperature were 30 min and 80~100 ℃, respectively. Results also showed that there were no adverse effects but even a slight improvement for oil quality after adsorption, and the induction time of palm oil treated with AC1 was increased to 19.35 h. In addition, by using adsorption kinetics to study the absorption mechanism of AC1 and KD, both materials accorded with the pseudo-second-order kinetics, indicating that they all happened to chemical adsorption, not just physical adsorption.

Key words: glycidyl esters; adsorption; absorption; kinetics

缩水甘油酯(GEs)作为缩水甘油和游离脂肪酸的酯化产物, 是一类末端环氧酯, 同时也是一种新型的油脂危害物。研究表明, 植物油在精炼过程中普遍会产生GEs, 并且主要产生于精炼脱臭阶段, 其中脱

收稿日期: 2018-09-30

基金项目: 国家“十三五”重点研发计划专项(2017YFC1600405-02); 国家自然科学基金项目(31271895; 31471677; 31271885); 中央高校基本科研业务费资助项目(D2170230); 广东省天然产物和食品安全绿色加工重点实验室基金资助

作者简介: 王格平(1967-), 女, 工程师, 研究方向: 粮油质量安全技术规范

通讯作者: 刘国琴(1962-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 油脂营养与安全

臭温度和时间与GEs含量也是紧密相关的, 当脱臭温度为240 ℃时, 稻米油中GEs含量最高可达4.231 mg/kg。2009年, IARC和BFR通过毒理学实验发现GEs在体内进行脂质代谢时产生的缩水甘油是一种具有基因毒性的致癌物, 除此之外, 实验还发现GEs还是致癌物质-3-MCPD及其脂肪酸酯类化合物的重要前驱物质^[1-3]。同年, 经检测发现日本花王公司生产的功能性油脂(甘二酯)中GEs含量严重超标, 是一般食用油的10~182倍, 这一事件引起了公众对GEs的广泛关注。GEs存在于大部分精炼的食用油脂中, 对人体健康和安全具有很大的安全隐患, 2018年2月26日, 欧盟委员会(EC)修订欧盟委员会实施条例

No1881/2006, 颁布 2018/290 法规, 规定缩水甘油酯 (以缩水甘油计), 植物油中限量为 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 因此降低食用油脂中 GEs 的含量具有十分重要的意义。

目前常见的降低油脂中 GEs 含量的方法主要有以下几个方面: 一是减少原料中可形成 GEs 的前驱物质的含量, 如降低原料油中单甘酯或甘二酯的含量^[4]; 二是优化油脂精炼工艺, GEs 主要存在于精炼食用油脂中, 而在食用油脂加工原料和未精炼食用油脂中没有发现 GEs 的存在, 因此对 GEs 形成的控制应致力于对精炼过程的分析, 如脱胶、脱酸、脱色、脱臭过程, 尤其是对脱臭条件的控制十分重要; 三是酶解^[5]或吸附降低成品油中 GEs 的含量^[6]; 四是在油脂使用过程中避免 GEs 的形成, 如在传统的烹饪过程中尽量避免使用过高温煎炸食物可在一定程度避免 GEs 的生成。

食用油脂中的甘油单酯、二酯在高温煎炸下容易产生极性化合物, 这类化合物可通过不同的吸附材料处理去除^[7], GEs 中的环氧基与形成极性物质的单酯、二酯极性相似, 因此通过选择适当的吸附材料可以有效去除油脂中的 GEs^[8,9]。Frank Pudel 等人^[10]证明脱色处理能够减少脱臭后油脂中 GEs 的含量, 但同时研究脱色条件发现脱色处理的温度以及白土的添加量对 GEs 含量的减少程度并没有显著的影响。Ulf Strijowski 等人^[11]发现在脱色过程中使用合成硅酸镁能够降低油脂中 40% 的缩水甘油酯, Franke 等人^[12]发现在脱色

中使用活性白土处理能够有效降低精炼食用油中缩水甘油酯的含量。

吸附技术被广泛应用于去除疏水性有机污染物当中^[13,14], 本文采用物理吸附的方式来高效降低食用油脂中 GEs 的含量, 选取食用油专用活性炭、活性白土、凹凸棒、硅藻土、硅镁型吸附剂、人造沸石、碱性纤维素等常见的吸附剂作为吸附油脂中 GEs 的吸附材料, 其中活性炭、活性白土、凹凸棒等吸附材料均有效应用于油脂脱色中, 探讨不同种类的吸附材料对 GEs 的吸附效果, 同时研究吸附条件对吸附效果的影响以及吸附对棕榈油品质的影响。最后借助吸附动力学方程初步探讨活性炭、凹凸棒等吸附剂的吸附机理, 为 GEs 生成机理和 GEs 消除机制的探索提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

3-MCPD 标准品 (纯度 99%)、氘代同位素 d_5 -3-MCPD 标准品 (纯度 99%)、苯基硼酸 (PBA) 均购于日本和光纯药工业株式会社; 甲基叔丁基醚、乙醚、乙酸乙酯、正己烷、异辛烷、氯化钠、溴化钠、甲醇钠、无水硫酸钠等试剂均为分析纯; 棕榈油购于广州某市场。

表 1 不同种类的吸附剂概况

Table 1 Overview of the adsorbent materials tested in the study

名称	类型	性状	生产厂家
AC1	食用油专用炭 H-1	黑色粉体	重庆飞洋活性炭制造有限公司
AC2	食用油专用炭 H-2	黑色粉体	重庆飞洋活性炭制造有限公司
AC3	食用油专用炭 L-1	黑色粉体	重庆飞洋活性炭制造有限公司
AC4	食用油专用炭 YS-900	黑色粉体	重庆飞洋活性炭制造有限公司
A	凹凸棒	灰白色粉体	盱眙恒信粘土科技有限公司
AB	活性白土	灰白色粉体	盱眙恒信粘土科技有限公司
KD	硅藻土	白色粉体	嵊州市浙东硅藻土精细制品厂
F	硅镁型吸附剂	白色粉体	嵊州市浙东硅藻土精细制品厂
Z	人造沸石	乳白色无定型颗粒	北票市天翔沸石矿业有限公司
C	碱性纤维素	浅黄色粉体	盱眙恒信粘土科技有限公司

1.2 仪器与设备

IKA MS3 basic 旋涡混合器, 浙江纳德科学仪器有限公司; 中佳 SC-2556 低速离心机, 安徽中科中佳科学仪器有限公司; HGC-12A 氮吹仪, 天津市恒奥科技发展有限公司; AL104 电子天平, 上海梅特勒-托利多仪器有限公司; Eppendorf 5415D 微型离心机, 上海智岩科学仪器有限公司; Agilent TG-5MS 色谱柱 (0.25

$\text{mm} \times 30 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m}$); 岛津 QP 2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪, 日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 食用油脂中 GEs 的检测方法

食用油脂中 GEs 的检测方法参照刘国琴等人发表的检测方法^[15]。

1.3.2 油脂中吸附试验方法

1.3.2.1 吸附剂种类对油脂中 GEs 含量的影响

称取 20 g 棕榈油于 100 mL 的烧杯中, 同时加入 2 g 不同种类的吸附剂(食用油专用活性炭、凹凸棒、活性白土、硅藻土、硅镁型吸附剂和沸石等)于棕榈油中, 在 100 °C 下恒温搅拌 30 min 后, 静置 10 min, 过滤后检测样品中 GEs 的含量。

1.3.2.2 吸附剂用量对油脂中 GEs 含量的影响

称取 20 g 棕榈油于 100 mL 的烧杯中, 选取食用油专用活性炭、凹凸棒和硅藻土这三种吸附剂, 分别添加油重的 0.2%、0.5%、1%、2% 和 10% 的吸附剂于棕榈油中, 在 100 °C 下恒温搅拌 30 min 后, 静置 10 min, 过滤后检测样品中 GEs 的含量。

1.3.2.3 吸附温度对油脂中 GEs 含量的影响

称取 20 g 棕榈油于 100 mL 的烧杯中, 选取食用油专用活性炭、凹凸棒和硅藻土这三种吸附剂, 分别添加 2 g 吸附剂于棕榈油中, 在 60、80、100、120 °C 下恒温搅拌 30 min 后, 静置 10 min, 过滤后检测样品中 GEs 的含量。

1.3.2.4 吸附时间对油脂中 GEs 含量的影响

称取 20 g 棕榈油 100 mL 的烧杯中, 选取食用油专用活性炭、凹凸棒和硅藻土这三种吸附剂, 分别添加 2 g 吸附剂于棕榈油中, 在 100 °C 下分别恒温搅拌 10、30、60、90、120 min 后, 静置 10 min, 过滤后检测样品中 GEs 的含量。

1.3.3 食用油脂氧化稳定性的测定方法

食用油脂的氧化稳定性用 Rancimat 氧化酸败仪测定, 具体方法为准确称取 3 g 新鲜油样至反应池, 称量 60 mL 蒸馏水至测量池, 设定测试温度为 110 °C, 空气流速为 10 L/h, 得到电导率-时间的测量曲线。

1.3.4 食用油脂酸价的测定方法

油脂中酸价的测定参照国标酸值的测定^[16]。

1.3.5 食用油脂色度的测定方法

油脂中色度的测定参照国标动植物油脂罗维朋色泽的测定^[17]。

1.3.6 吸附动力学研究

研究食用油专用活性炭和凹凸棒的吸附动力学实验体系为: 以棕榈油为研究对象, 将 20 g 棕榈油与 2 g 吸附材料充分混合, 在 100 °C 下搅拌反应。在这个过程中, 吸附剂随着一定的间隔时间吸附棕榈油中的 GEs 直到吸附平衡。

1.4 数据分析

实验中每个样品均做了三次平行, 用 SPSS 20.0 和 Origin 8.0 进行数据分析, 数据均以平均值±标准偏差表示。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂种类对 GEs 含量的影响

本文主要探讨了不同种类的吸附材料对棕榈油中 GEs 的吸附效果, 结果如图 1 所示。吸附前棕榈油中 GEs 的含量为 3.770 mg/kg, 从图中可以看出, 经吸附材料吸附处理后, 棕榈油中 GEs 的含量均低于吸附前棕榈油中 GEs 的含量, 也就是说, 实验所选的 10 种吸附剂对 GEs 均有一定的吸附作用。然而, 不同种类的吸附剂因其比表面积、微孔分布等各种性质的不同, 导致了其对 GEs 的吸附效果也不同。10 种吸附材料对 GEs 的吸附率由大到小的排序为: AC1>AC2>AC3>A>AC4>F>AB>Z>KD>C, 经吸附后, 这 10 种吸附剂的脱除率由大到小的排序分别为 95.92%、94.59%、91.67%、86.67%、86.24%、71.62%、57.70%、38.38%、22.02% 和 19.13%。整体看来, AC 的吸附效果较好, 其中, AC1 的吸附能力最强, 棕榈油经 AC1 吸附后 GEs 的含量由 3.77 mg/kg 降低到 0.15 mg/kg, 其吸附率高达 95.92%, 吸附能力表现较差的 AC4 对 GEs 的去除率也有 86.24%。所选用的几种吸附剂中, 吸附能力最差的是 C, 其吸附率为 19.13%, 经 C 吸附处理的棕榈油, GEs 含量仅降低了 0.72 mg/kg。

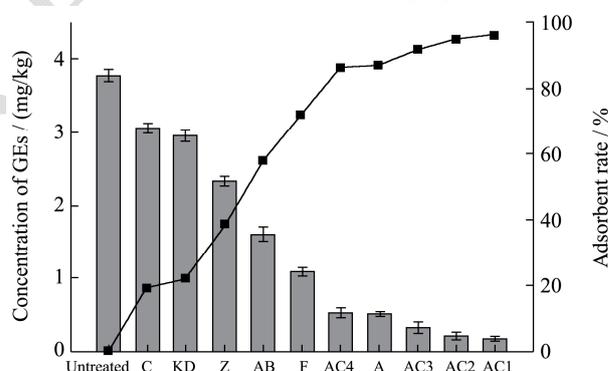


图 1 不同种类吸附剂对 GEs 含量的影响

Fig.1 Effect of adsorbent materials on GEs' concentration

在所选用的几种吸附剂中, 食用油专用活性炭 (AC1、AC2、AC3 和 AC4) 均表现出较好的吸附能力, 分析原因可能是活性炭的比表面积大, 而吸附剂的比表面积能够对吸附材料的性质产生重要的影响。同时活性炭具有丰富的空隙结构^[18]。据文献报道, 活性炭的孔径分布主要集中在中孔, 中孔则是决定着吸附速度的^[19]。凹凸棒石属于含水的镁铝硅酸盐纤维状黏土矿物, 它的吸附效果也较好, 这可能和其特殊的矿物形态和晶体结构有关, 其晶体结构使得凹凸棒石巨大的内表面积, 同时由于单个晶体呈现细小的棒状、针状和纤维状, 具有较高的表面电荷, 在分散

时棒状纤维并不保持原先的方位,呈现毡状物无规则的沉淀,干燥后,它们密集在一起形成大小不均一的次生孔隙,这一特征使得凹凸棒石的比表面积很高。此外,晶体内部沸石孔道尺寸大小一致,使其具有分子筛的作用^[20]。凹凸棒本身的性质使得其具有较强的吸附能力。

各种吸附剂的吸附能力不尽相同,这不仅和它们本身的性质有关,也有可能吸附剂的吸附性能受吸附条件的影响,然而其具体联系还有待进一步验证。

2.2 吸附条件对吸附效果的影响

2.2.1 吸附剂用量对油脂中 GEs 含量的影响

为了研究不同吸附条件对各吸附材料的吸附效果的影响,选取吸附能力较强的两种吸附剂 AC1 和 A,以及吸附能力较差的 KD 来进行实验,结果如图 2、3 和 4 所示。

在初始油量为 20 g,吸附温度为 100 °C 和吸附时间为 30 min 的条件下,首先考察吸附剂添加量对 GEs 含量的影响,结果如图 2 所示。从图中可以看出,AC1、A 和 KD 对棕榈油中 GEs 的吸附量与其添加量有着密切的关系(添加量的范围为 0.2%~10%)。当吸附剂添加量由 0.2% 增大至 1% 时,棕榈油中 GEs 的含量降低得较快,其中经 AC1 吸附的棕榈油中 GEs 的含量由 3.77 mg/kg 降低到 0.95 mg/kg,经 A 吸附的棕榈油中 GEs 的含量则降低到 1.53 mg/kg,而经 KD 吸附的棕榈油中 GEs 的含量仅降低到 2.96 mg/kg,此时 KD 对 GEs 的去除率为 21.56%。随着吸附剂用量继续增大,AC1 和 A 对 GEs 的吸附量也持续增加,当吸附剂添加量为 5% 时,AC1 和 A 对棕榈油中 GEs 的脱除率分别为 95.74% 和 86.41%,此时的脱除率和添加量为 10% 时相差不大,吸附基本上达到饱和状态。随着吸附剂的添加量由 1% 逐渐增加到 10%,经 KD 吸附的棕榈油中 GEs 的含量基本保持不变。由此可见,KD 的吸附能力差和吸附剂的添加量的关系并不是很大,其吸附效果在吸附剂添加量为 1% 时就几乎达到饱和。而吸附剂的添加量在一定范围内对 AC1 和 A 有较大的影响,其最佳的添加量在 5% 左右,具体的最佳添加量仍需根据不同的油脂来进行具体的实验。

伴随着活性炭添加量的增加,GEs 的脱除效率逐渐提升,这与活性炭表面及其内部的孔隙吸附位点不断增加直接相关。油样中 GEs 浓度一定,活性炭加入量增加时,活性炭表面及孔隙内部存在大量吸附位,能够很快地把油脂中的 GEs 吸附,GEs 脱除率升高。不过随着加入量的增加,GEs 脱除率的提高速率逐渐变慢,这可能是由于油脂中色素等其他杂质和 GEs 产

生了一定的竞争吸附。当投入过多的吸附剂时,吸附剂之间紧密粘结,这样会减少投入吸附的表面位点,阻碍扩散孔隙,和造成吸附位点不饱和^[21]。

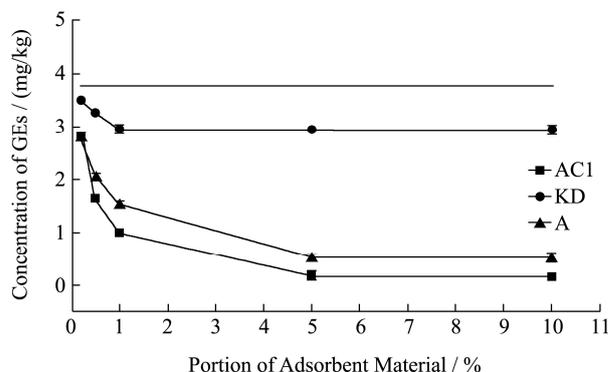


图 2 不同吸附剂 AC1、KD、A 的不同用量对 GEs 含量的影响

Fig.2 Concentrations of GEs in palm oil treated with varying portions of adsorbent materials AC1, KD and A

注:灰色直线代表吸附前棕榈油中 GEs 的含量。下同。

2.2.2 吸附温度对油脂中 GEs 含量的影响

在初始油量为 20 g,吸附剂添加量为 10% 和吸附时间为 30 min 的条件下,考察吸附温度对 GEs 含量的影响,结果如图 3 所示。

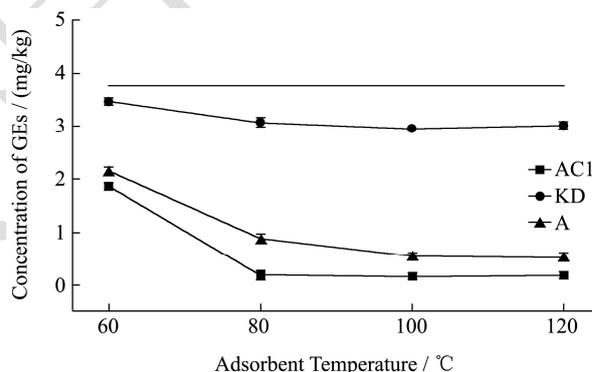


图 3 不同吸附剂 AC1、KD、A 在不同吸附温度下对 GEs 含量的影响

Fig.3 Concentrations of GEs in palm oil treated at varying temperature with the adsorbent materials AC1, KD and A

从图中可以看出,温度对 KD 的吸附效果影响较小,也就是说,KD 的吸附能力是独立于温度的。当温度由 60 °C 增加到 80 °C 时,AC1 和 A 对棕榈油中 GEs 的脱除率由 51.52% 和 43.61% 分别增加到 95.53% 和 77.29%。当温度继续升高时,GEs 含量的变化并不大,考虑到过高温度有可能导致 GEs 的额外生成,因此建议最佳的吸附温度为 80~100 °C。

两种吸附材料在 100 °C 的吸附量均大于 60 °C 时的吸附量,由此可见适当升高温度有利于该吸附反应的进行。伴随着反应温度的逐渐提升,能够进一步加快油样里面 GEs 向 AC1 和 A 的吸附位的移动速度,当吸附饱和的时候,AC1 在 100 °C 时的 GEs 脱除效

率比 60 °C 高 44.41%，A 则高 42.16%。

2.2.3 吸附时间对油脂中 GEs 含量的影响

在初始油量为 20 g，吸附剂添加量为 10% 和吸附温度为 100 °C 的条件下，考察吸附时间对去除 GEs 的影响，结果如图 4 所示。

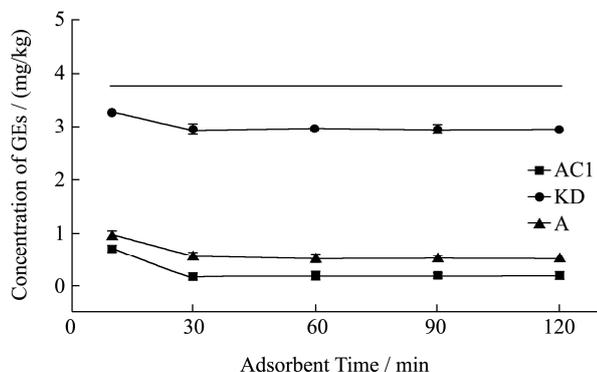


图 4 不同吸附剂 AC1、KD、A 在不同吸附时间下对 GEs 含量的影响

Fig.4 Concentrations of GEs in palm oil treated for varying durations with the adsorbent materials AC1, KD and A

从图中可以看出，AC1、A 和 KD 的吸附能力随时间变化几乎是一致的。分别经三种吸附剂处理后的棕榈油中的 GEs 含量均在较短的时间内迅速降低，在最开始的 0~10 min 内，AC1 中 GEs 含量由 3.770 mg/kg 降低到 0.679 mg/kg，A 则降低到 0.947 mg/kg，KD 为 3.265 mg/kg，随后的 10~30 min 内，GEs 含量继续降低，降低速率有所减缓，直到最后达到吸附平衡。

进一步分析这几种吸附材料的吸附变化趋势，这可能是由于在吸附最开始的阶段，吸附剂可以提供大量的吸附位点，所以吸附速度很快。然而随着吸附剂表面被吸附质集聚，吸附质之间排斥力增加，同时吸附位点大量减少，这都对随后的吸附有着较大的影响。这三种吸附剂均在 30 min 左右达到吸附平衡。

表 2 吸附前后油脂的氧化稳定性、酸价和色度的变化

Table 2 Results of oxidation stability investigation, acid value and colour before and after treatment with different adsorbent materials

吸附剂材料	诱导时间/h	色泽	酸价/(mg/g)
棕榈油(未处理)	18.05±0.04 ^b	Y: 7.0±0.1 ^c	0.37±0.02 ^c
AC1	19.35±0.03 ^c	Y: 6.0±0.2 ^b	0.30±0.01 ^b
A	20.79±0.02 ^d	Y: 6.0±0.1 ^b	0.18±0.01 ^a
KD	15.34±0.03 ^a	Y: 5.0±0.1 ^a	0.37±0.01 ^c

注：不同小写字母表示同列数据之间差异显著 ($p < 0.05$)。

2.4 吸附动力学研究

2.4.1 吸附平衡时间的确定

在液相吸附的过程当中，液体各种分子之间所产生的相互作用以及分子量都会对扩散产生影响。针对孔性固体而言，尤其是微孔固体，其实现吸附平衡的

2.3 吸附对样品油品质的影响

本文所采用的物理吸附法降低食用油脂中的 GEs，是以已经精炼好的棕榈油为研究对象，因此有必要考察该吸附操作对棕榈油样品油的各种品质的影响，这对日后该吸附工艺在油脂或油脂类食品中的应用具有重要的意义。本节主要考察了吸附前后油脂的氧化稳定性、酸价和色度的变化，具体结果如表 2 所示。

食用油脂的氧化稳定性直接关系到食用油的保质期和销售储存，用 Rancimat 油脂氧化稳定性测定仪测定吸附处理前后的油脂的氧化稳定性，以氧化诱导时间来表示，氧化诱导时间越长说明油脂的氧化稳定性越好，反之则说明油脂的氧化稳定性越差。从上表可以看出，未经吸附处理的棕榈油的氧化诱导时间为 18.05 h，经 AC1 和 A 处理过的棕榈油的氧化诱导时间分别为 19.35 h 和 20.79 h，说明经这两种吸附剂处理过的棕榈油的氧化稳定性不但没有变差，反而有轻微的提升。经 KD 吸附处理过的棕榈油的氧化诱导时间为 15.34 h，说明 KD 对棕榈油的氧化稳定性有一定的影响，其应用在吸附中需要注意。

就色泽而言，和样品油相比，经吸附剂处理过的棕榈油的色泽均有轻微的降低，这有利于油脂的进一步加工。实验所选用的吸附剂在油脂脱色工艺中也有应用，吸附材料在吸附 GEs 含量的同时也对油脂中的色素有一定的吸附作用，从而导致色泽的降低。在吸附的某些过程中，吸附剂对 GEs 和色素的吸附也可能存在着竞争的作用，从而影响吸附剂对 GEs 的吸附。

从上表可以看出，与样品油相比，经 AC1 和 A 吸附的棕榈油中的酸价有轻微降低，经 KD 处理过的棕榈油的酸价与原油基本保持一致。

时间会比较长^[22]。在活性炭、凹凸棒吸附 GEs 的过程中，GEs 大都被吸附到吸附剂的表面，会在这个过程中逐渐达到吸附-解吸的平衡。研究较长时间吸附下吸附剂的吸附能力，结果如图 5 所示，qt 代表的是每克吸附剂能够吸附 GEs 的量。

由上述研究知，AC1 和 A 在吸附时间为 30 min

时,就基本达到吸附平衡。从图 4~5 可知,当吸附时间由 30 min 继续延长到 70 min 时,吸附剂吸附 GEs 的含量几乎没有发生改变,此时吸附已进入平衡状态。为确保吸附剂可以对 GEs 产生的吸附维系良好的平衡状态,可以将吸附时间设置成 70 min,在此时间条件下我们基本上认为对 GEs 的吸附达到基本平衡。

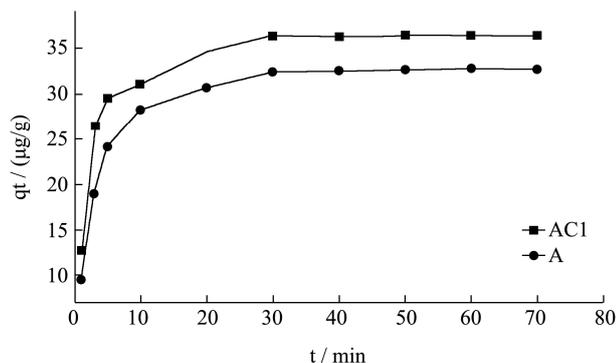


图 5 不同时间下吸附剂吸附 GEs 的量

Fig.5 Adsorbent rate of GEs under different adsorption time

2.4.2 吸附动力学方程拟合

表 3 准一级和准二级动力学方程参数

Table 3 The parameters of pseudo first- and second- order kinetic for GEs adsorption

吸附剂	$Q_e / (\mu\text{g/g})$	准一级动力学参数			准二级动力学参数		
		$q_{eq} / (\mu\text{g/g})$	$k_1 / (1/\text{min})$	R^2	$q_{eq} / (\mu\text{g/g})$	$k_2 / (\text{g}/(\mu\text{g}\cdot\text{min}))$	R^2
AC1	36.2324	10.3451	0.09937	0.85718	37.1747	0.01677	0.99973
A	32.7521	12.8154	0.08221	0.93822	33.8639	0.01400	0.99978

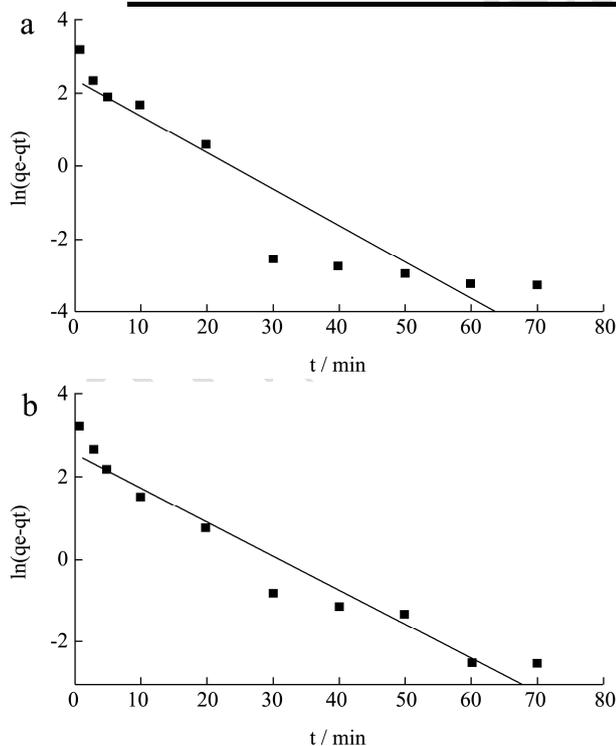


图 6 AC1 和 A 的准一级动力学曲线

Fig.6 Pseudo-first-order kinetic equation of AC1 and A

注: a 图为 AC1, b 图为 A。

为了了解吸附剂对 GEs 的吸附动力学行为,选取吸附效果较好的两种吸附剂 AC1 和 A 作为研究对象,将 20 g 棕榈油与 2 g 吸附材料充分混合,在 100 °C 下搅拌反应,反应时间为 70 min 进行动力学吸附试验,借由准一级和准二级动力学方程分析试验结果。结果见表 3。

从表 3 的拟合结果可以看出,AC1 和 A 的吸附动力学均很好的吻合准二级动力学方程,AC1 拟合二级动力学方程的 $R^2=0.99973$, A 的 $R^2=0.99978$ 。但是将数据对准一级动力学方程进行拟合发现, A 比 AC1 能更好地拟合准一级动力学方程,但两者的 R^2 的相关性都不是很高。通过吸附平衡实验得到 AC1 的平衡吸附量为 36.2324 $\mu\text{g/g}$, A 的平衡吸附量为 32.7521 $\mu\text{g/g}$,同时比较这两个动力学方程得到的理论平衡吸附量,用准二级动力学方程拟合出的 AC1 和 A 的理论平衡吸附量与试验得到的平衡吸附量几乎一致,而用准一级动力学方程拟合出的理论平衡吸附量均远远低于试验得到的平衡吸附量。

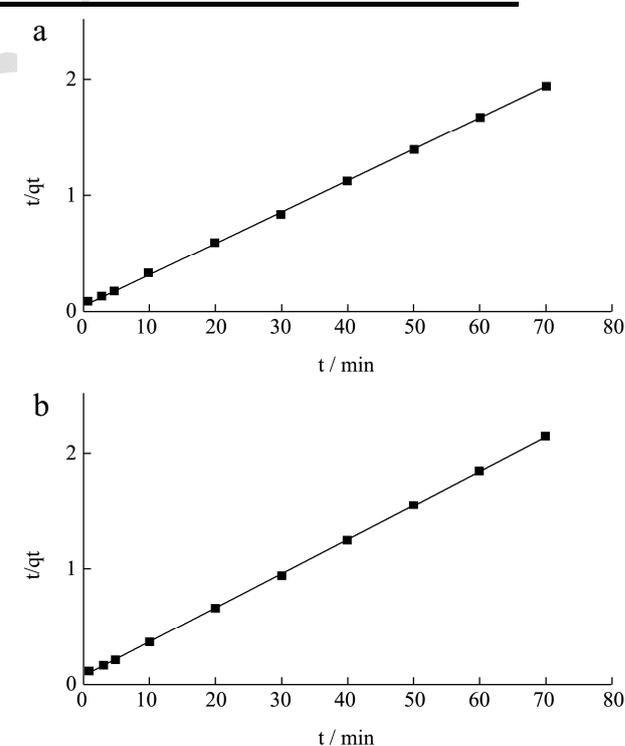


图 7 AC1 和 A 的准二级动力学曲线

Fig.7 Pseudo-second-order kinetic equation of AC1 and A

注: a 图为 AC1, b 图为 A。

准一级动力学方程只能应用于吸附反应过程,而准二级动力学方程可以应用于整个吸附过程,并且说明控制吸附的阶段是化学吸附。因为准二级动力学方程更好的描述 AC1 和 A 的吸附过程,所以这说明它们都发生了化学吸附,而不只是简单的物理吸附。在吸附开始阶段,AC1 和 A 的吸附速率都较快,随后吸附速率逐渐减缓直到达到吸附平衡状态。

同时比较吸附半平衡时间(结果见表 4~5),AC1 比 A 快,同时比较吸附初始速率 h ,AC1 的初始吸附速率大于 A,这可能是 AC1 的比表面积大于 A,可以提供更多的吸附位点。

表 4 吸附半平衡时间

Table 4 The half-adsorption time

吸附剂	AC1	A
吸附半平衡时间 $t_{1/2}/\text{min}$	1.6041	2.1108

表 5 初始吸附速率

Table 5 The initial adsorbing rate

吸附剂	AC1	A
初始吸附速率 $h/(\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{min}))$	23.1754	17.4770

3 结论

3.1 实验所选的 10 种吸附剂对 GEs 均有一定的吸附作用,其对 GEs 的吸附率由大到小的排序为:

AC1>AC2>AC3>A>AC4>F>AB>Z>KD>C,其中,AC1 的吸附能力最强,棕榈油经 AC1 吸附后 GEs 的含量由 3.77 mg/kg 降低到 0.15 mg/kg,其吸附率高达 95.92%,吸附能力最差的是 C,其吸附率为 19.13%,经 C 吸附处理的棕榈油,GEs 含量仅降低了 0.72 mg/kg,不同种类的吸附剂因其比表面积、微孔分布等性质不同,导致了其对 GEs 的吸附效果也不同。

3.2 吸附条件如吸附剂添加量(0.2%~10%)、吸附时间(10~30 min)和吸附温度(60~120 °C)对吸附效果均有一定的影响,添加量为 1%~5%时均有较好的吸附效果,最佳的吸附时间为 30 min,吸附温度为 80~100 °C。

3.3 吸附反应不会使油脂品质变差,经吸附剂处理过的棕榈油的氧化稳定性、色泽和酸价的变化都不大,经 AC1 和 A 吸附处理过的棕榈油的诱导时间分别为 19.35 h 和 20.79 h,氧化稳定性有所提高。

3.4 活性炭和凹凸棒对棕榈油中 GEs 的吸附过程更加符合准二级吸附动力学模型($R^2>0.999$),说明该吸附不仅仅是物理吸附,同时还发生了化学吸附。比较吸附半平衡时间和初始吸附速率可知,AC1 比 A 高。

参考文献

- [1] Federal Institute for Risk Assessment (BFR). Initial evaluation of the assessment of levels of glycidol fatty acid esters detected in refined vegetable fats (in German). BFR Opinion No. 007/2009, 10 March, 2009
- [2] International Agency for Research on Cancer. IARC, Some Industrial Chemicals, IARC Monograph on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans [M]. Lyon, France: World Health Organization, 2000
- [3] Jürgen Angerer, Karl-Heinz Schaller, Working Group Analytical Chemistry. DFG: Analyses of Hazardous Substances in Biological Material [M]. Wiley-VCH, Weinheim, Germany: German Research Foundation (DFG) Senate Commission for the Investigation of Health Hazards of Chemical Compounds in the Work Area (MAK Commission), 2001
- [4] Cheng W W, Liu G, Liu X. Formation of glycidyl fatty acid esters both in real edible oil during laboratory-scale refining and in chemical model during high temperature exposure [J]. Agric Food Chem, 2016, 64(29): 5919
- [5] Bornscheuer U T, Hessler M. Enzymatic removal of 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils [J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2010, 112(5): 552-556
- [6] Cheng W, Liu G, Wang L, et al. Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: A review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods [J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2017, 16(2): 263-281
- [7] Yates R A, Caldwell J D. Regeneration of oils used for deep frying: A comparison of active filter aids [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1993, 70(5): 507-511
- [8] Lin S, Akoh C C, Reynolds A E. Recovery of used frying oils with absorbent combinations: refrying and frequent oil replenishment [J]. Food Research International, 2001, 34(2): 159-166
- [9] Gertz C. Optimising the baking and frying process using oil-improving agents [J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2010, 106(11): 736-745
- [10] Pudel F, Benecke P, Fehling P, et al. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters [J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2015, 113(3): 368-373
- [11] Strijowski U, Heinz V, Franke K. Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material [J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2015,

- 113(3): 387-392
- [12] 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 Science and Technology*, 2009, 42(10): 1751-1754
- [13] Ania C O, Cabal B, Pevida C, et al. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons [J]. *Water Research*, 2007, 41(2): 333-340
- [14] Zoraida C, Zeledón-Toruo, Conxita, et al. Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite) [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 505-12
- [15] 刘国琴,尹诗琴,汪学德.气相色谱-质谱联用法测定食用油脂中的缩水甘油酯[J].*现代食品科技*,2016,32(5):289-294
LIU Guo-qin, YIN Shi-qin, WANG Xue-de. Determination of glycidyl esters in edible oils by GC-MS [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2016, 32(5): 289-294
- [16] 2005 GB T,动植物油脂酸值和酸度测定[S]
2005 GB T, Animal and vegetable fats and oils-determination of acid value and acidity [S]
- [17] 2008 GB T,动植物油脂罗维朋色泽的测定[S]
2008 GB T, Animal and vegetable fats and oils-determination of lovibond colour [S]
- [18] 立本英机(日),安部郁夫(日)主编,高尚愚译编.活性炭的应
用[M].南京:东南大学出版社,2002
Liben Ying-ji (Japan), Anbe Yu-fu (Japan), ed, Gao Shang-yu, translation. *The Application of Activated Carbon* [M]. Nanjing: Southeast University Press, 2002
- [19] 杨兆静.活性炭对焦化废水中苯并[a]芘的去除工艺研究[D].山西师范大学,2013
YANG Zhao-jing. Study on process of activated carbon adsorb BaPin cooking waste water [D]. Shanxi Normal University, 2013
- [20] 杨利营,盛京.凹凸棒粘土的研究开发与应用[J].*江苏化工*, 2001,29(6):33-37
YANG Li-ying, SHENG Jing. Research and development and application of attapulgite clay [J]. *Jiangsu Chemical Industry*, 2001, 29 (6): 33-37
- [21] Sidik S M, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203(5): 9-18
- [22] 刘元法.凹凸棒石油脂脱色机理及其对油脂品质的影响研究[D].无锡:江南大学,2007
LIU Yuan-fa. Study on the mechanism of oil bleaching process using attapulgite and its effects on oil quality [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007