



侯杰,纪俊敏,孙尚德. 酸碱改性木质活性炭对棕榈油中 3-MCPD 酯的吸附脱除效果[J]. 轻工学报,2024, 39(1):48-56.  
HOU J,JI J M,SUN S D. Adsorptive removal efficiency of 3-MCPD esters from palm oil by acid-base modified wood-activated carbon[J]. Journal of Light Industry,2024,39(1):48-56.  
DOI:10.12187/2024.01.006

# 酸碱改性木质活性炭对棕榈油中 3-MCPD 酯的吸附脱除效果

侯杰<sup>1,2</sup>,纪俊敏<sup>1</sup>,孙尚德<sup>1,2</sup>

1. 河南工业大学 粮油食品学院,河南 郑州 450001;
2. 中原食品实验室,河南 漯河 462300

**摘要:**以精炼棕榈油为研究对象,研究 4 种碳纳米吸附剂(木质活性炭粉末、椰壳活性炭粉末、煤质活性炭粉末和多壁碳纳米管)对 3-氯丙醇(3-MCPD)酯的吸附脱除效果,并对最佳吸附剂进行酸碱改性,探究改性后吸附剂添加量、吸附时间和吸附温度对棕榈油中 3-MCPD 酯吸附脱除效果的影响。结果表明:对 3-MCPD 酯的脱除效果为木质活性炭粉末>多壁碳纳米管>椰壳活性炭粉末>煤质活性炭粉末,整体脱除效果欠佳;经 4 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 改性后的木质活性炭粉末,吸附性能增强,在吸附剂添加量为 5.85%、吸附时间为 47 min、吸附温度为 103 °C 的最佳吸附条件下,对棕榈油中 3-MCPD 酯的脱除率可达 71.82%。使用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 改性木质活性炭可作为脱除食用油中 3-MCPD 酯的一个有效方法。

**关键词:**木质活性炭;酸碱改性;棕榈油;3-MCPD 酯;吸附脱除

**中图分类号:**TS221 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2024)01-0048-09

## 0 引言

3-氯丙醇(3-MCPD)酯是油脂精炼中可能产生的一种风险因子,近年来已在多种食用油中被检出(如棕榈油中通常超过 4 mg/kg)<sup>[1]</sup>。3-MCPD 酯进入人体后,会被水解成具有遗传毒性和致癌性的游离态 3-MCPD,严重危害人体健康<sup>[2-3]</sup>。2023 年,欧盟委员会发布法规(EU)2023/915,规定棕榈油中的 3-MCPD 酯不能超过 2.5 mg/kg<sup>[4]</sup>。目前,减少食用

油中 3-MCPD 酯的策略主要有两种:一是减少 3-MCPD 酯的前体物质(如氯离子、甘一酯、甘二酯等)或改变 3-MCPD 酯的生成条件(如降低脱臭温度等)<sup>[5-6]</sup>;二是采用吸附<sup>[7]</sup>、酶解<sup>[8]</sup>、分子蒸馏<sup>[9]</sup>等方法去除精炼油中的 3-MCPD 酯。吸附法可依据吸附质特性对吸附剂进行合理设计<sup>[10]</sup>,故被广泛应用于油脂中疏水性有机污染物的脱除。碳纳米吸附材料相对于普通吸附材料(如活性白土、凹凸棒土等)而言,具有孔隙较小、与被吸附质接触面积大、孔结

收稿日期:2023-08-02;修回日期:2023-10-05;出版日期:2024-02-15

基金项目:国家“十四五”重点研发课题项目(2021YFD2100302);河南工业大学高层次人才科研启动基金项目(2021BS042);河南工业大学自科创新基金项目(2021ZKCJ02)

作者简介:侯杰(1998—),男,河南省驻马店市人,河南工业大学硕士研究生,主要研究方向为油脂加工理论与技术。E-mail: hj187396@163.com

通信作者:孙尚德(1980—),男,河南省兰考县人,河南工业大学教授,博士,主要研究方向为油脂加工理论与技术。E-mail: shangdesun@haut.edu.cn

构丰富、比表面积大等优点,目前研究较多的碳纳米吸附剂主要有活性炭(AC)、碳纳米管(CNT)等。杨威等<sup>[11]</sup>研究发现,YS-900活性炭和普通活性炭对3-MCPD酯的脱除率分别为23.5%和20.4%。刘玉兰等<sup>[12]</sup>研究发现,H-1号活性炭、H-2号活性炭和普通活性炭对大豆油中3-MCPD酯的脱除率均较低,脱除效果相对较好的H-1号活性炭,其脱除率仅为34.42%。研究<sup>[11-13]</sup>表明,传统活性炭存在杂质(如灰分、Cl<sup>-</sup>等)多、吸附能力差等缺点,在脱除3-MCPD酯方面的效果并不理想。因此,亟需对吸附材料进行改性或深入研究。

常用的吸附剂改性方法有负载法<sup>[14]</sup>、酸碱法<sup>[15]</sup>等,其中负载法通常会使吸附剂的比表面积减小,造成吸附容量下降;而酸碱法不仅可增大吸附材料的比表面积,还能增加表面羟基或羧基官能团数量,提高吸附材料的酸碱性或表面非极性<sup>[16]</sup>,有效改善对非极性物质(如3-MCPD酯)的吸附性能。基于此,本文拟以棕榈油为研究对象,对比4种碳纳米吸附剂对3-MCPD酯的吸附脱除效果,筛选出最佳吸附剂并利用酸碱法对其进行改性,采用单因素试验分析及响应面设计确定最佳吸附脱除条件,以期为脱除食用油中3-MCPD酯的实际应用提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要材料与试剂

精炼成品棕榈油(3-MCPD酯含量为17.35 mg/kg)、木质活性炭粉末(木-AC,微孔容积为0.322 1 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为3.29 nm)、椰壳活性炭粉末(椰-AC,微孔容积为0.048 5 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为3.89 nm)、煤质活性炭粉末(煤-AC,微孔容积为0.232 6 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为3.69 nm),均市购;多壁碳纳米管(MWCNT,纯度为99%),苏州碳丰石墨烯科技有限公司;3-MCPD酯(纯度为99.2%),3-MCPD酯-d<sub>5</sub>内标(纯度为98%),H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(分析级),甲基叔丁基醚、正己烷、乙酸乙酯和异辛烷(均为色谱级),上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

WGL-2300型电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;KQ500DE型超声波振荡器,昆山市

超声仪器有限公司;N-EVAP-111型氮吹仪,美国Organomation公司;MX-S型涡旋混匀器,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;8890-5977B型气相色谱质谱联用仪,美国Agilent Technologies公司;Regulus8100型扫描电镜仪,日本Hitachi公司;3Flex型比表面积分析仪,美国Micromeritics公司。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 吸附剂筛选** 分别称取棕榈油质量1.0%、2.0%和3.0%的吸附剂(木-AC、煤-AC、椰-AC和MWCNT)加入一定量棕榈油中,在吸附温度为100℃的条件下对3-MCPD酯进行吸附脱除处理30 min后,测定棕榈油中3-MCPD酯的含量并计算其脱除率。

**1.3.2 吸附剂改性** 称取3 g木-AC,分别缓慢加入2 mol/L的酸碱改性剂(HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、冰乙酸、KOH、NaOH和NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O溶液)各60 mL,使木-AC完全浸没,浸渍反应24 h后用布氏漏斗抽滤,并用蒸馏水洗涤至中性,于105℃电热鼓风干燥箱中干燥过夜,去除残留水分后密封备用,分别记为AC-CL、AC-S、AC-P、AC-G、AC-K、AC-NA和AC-N。配制不同浓度(0 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、4 mol/L和6 mol/L)H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液各60 mL,分别加入3 g木-AC并使其完全浸没,浸渍反应24 h后用布氏漏斗抽滤,并用蒸馏水洗涤至中性,于105℃电热鼓风干燥箱中干燥过夜,去除残留水分后密封备用,分别记为空白对照组、AC-1P、AC-2P、AC-4P、AC-6P。

**1.3.3 吸附工艺单因素试验** 分别称取棕榈油质量0.5%、1.0%、3.0%、5.0%和7.0%的AC-4P,在吸附温度为100℃的条件下对3-MCPD酯进行吸附脱除处理30 min后,测定棕榈油中3-MCPD酯的含量并计算其脱除率,以确定最佳AC-4P添加量。

称取棕榈油质量5.0%的AC-4P,在吸附温度为100℃的条件下进行不同时间(10 min、20 min、30 min、40 min和50 min)的吸附脱除反应后,测定棕榈油中3-MCPD酯的含量并计算其脱除率,以确定最佳吸附时间。

称取棕榈油质量5.0%的AC-4P,在不同吸附温度(80℃、90℃、100℃、110℃和120℃)下对3-MCPD酯进行吸附脱除反应40 min后,测定棕榈

油中 3-MCPD 酯的含量并计算其脱除率,以确定最佳吸附温度。

**1.3.4 吸附工艺响应面优化试验** 以 3-MCPD 酯的脱除率( $r$ )为响应值,选取 AC-4P 添加量( $A$ )、吸附时间( $B$ )和吸附温度( $C$ )为自变量,进行三因素三水平响应面试验设计,通过 Box-Behnken Design 模型对吸附条件进行优化,响应面试验因素水平表见表 1。

表 1 响应面试验因素水平表

Table 1 Response surface experimental factor level table

水平	$A/\%$	$B/\text{min}$	$C/^\circ\text{C}$
-1	4.0	30	90
0	5.0	40	100
1	6.0	50	110

**1.3.5 3-MCPD 酯含量测定及脱除率计算** 参照《出口食品中 3-氯丙醇酯及缩水甘油酯的测定 气相色谱-质谱法》(SN/T 5220—2019)<sup>[17]</sup>,采用碱水解间接测定的方法,测定棕榈油中 3-MCPD 酯的含量,用同位素内标法进行定量,并按照下式计算 3-MCPD 酯的脱除率( $r/\%$ )。

$$r = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

式中: $A_0$  为脱除前棕榈油中 3-MCPD 酯的含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ ;  $A_1$  为脱除后棕榈油中 3-MCPD 酯的含量/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$ 。

色谱条件:色谱柱选用 HP-5 MS 5% Phenyl Methyl Silox 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25  $\mu\text{m}$ );选择不分流进样模式,进样量为 1  $\mu\text{L}$ ;进样口温度为 280  $^\circ\text{C}$ ;所使用载气为高纯 He(纯度为 99.999%),流速为 1.0 mL/min;升温程序设定为柱箱初始温度 60  $^\circ\text{C}$ 并保持 1 min,以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 180  $^\circ\text{C}$ ,再以 30  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 280  $^\circ\text{C}$ ,并保持 2 min。

质谱条件:GC-MS 接口温度为 280  $^\circ\text{C}$ ;溶剂延迟时间为 5 min;扫描方式选择离子监测模式(SIM);3-MCPD 酯衍生物的定量离子为 147,定性离子为 91 和 196;3-MCPD 酯- $d_5$  衍生物的定量离子为 150,定性离子为 93 和 201。

**1.3.6 微观结构表征** 利用扫描电镜仪对吸附剂

进行喷金处理后,在 10 kV 电压下观察其表面形貌。利用比表面积分析仪在相对压力( $P/P_0$ )为 0.99 时,测定吸附剂的比表面积和孔径分布。

## 1.4 数据分析

每组实验均重复 3 次,采用 Origin 2019 b 软件对数据进行分析,并利用 SPSS 20.0 对数据进行差异显著性分析( $P < 0.05$ ),利用 Design-Expert 13.0.1 软件进行响应面分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同吸附剂对棕榈油中 3-MCPD 酯的吸附脱除效果分析

不同吸附剂对棕榈油中 3-MCPD 酯的吸附脱除效果如图 1 所示,其中不同上标小写字母表示差异

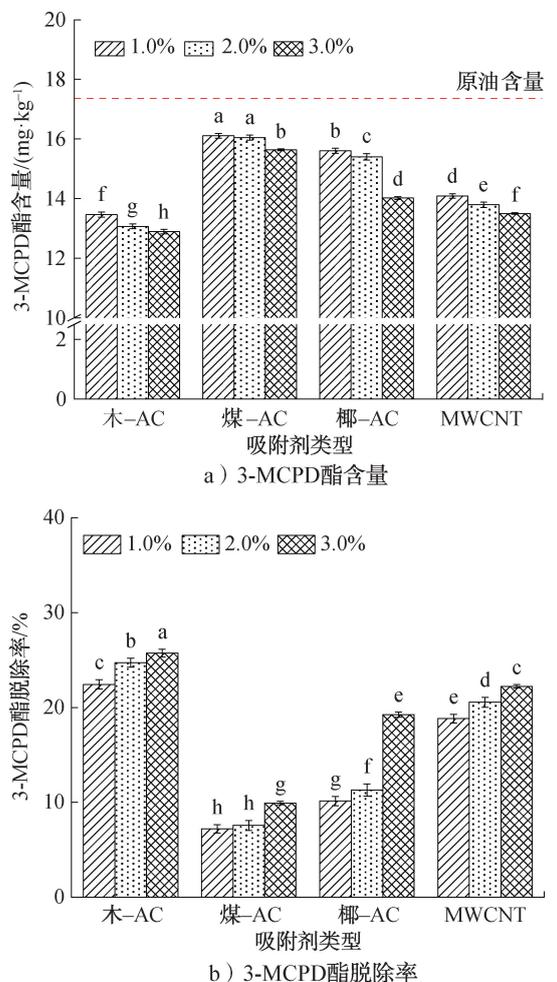


图 1 不同吸附剂对棕榈油中 3-MCPD 酯的吸附脱除效果

Fig. 1 Adsorptive removal efficiency of different adsorbents on 3-MCPD esters in palm oil

性显著( $P < 0.05$ ),下同。由图1可知,木-AC对棕榈油中3-MCPD酯的吸附脱除效果整体优于其他3种吸附剂,MWCNT次之,煤-AC最差,其原因可能是木-AC的微孔结构较丰富,有利于吸附质在孔隙中的迁移。当木-AC添加量为3.0%时,对3-MCPD酯的吸附脱除效果最好,脱除率达25.74%,3-MCPD酯含量从17.36 mg/kg降低至12.89 mg/kg。从整体上看,未改性的4种吸附剂对3-MCPD酯的吸附脱除率均较低,杨威等<sup>[11-12]</sup>的研究结果与此类似。因此,为得到更高脱除率的吸附材料,选用木-AC为吸附剂进行后续改性研究。

## 2.2 不同酸碱改性木-AC对3-MCPD酯的吸附脱除效果分析

不同酸碱改性木-AC对3-MCPD酯的吸附脱除效果如图2所示。由图2可知,使用 $H_2SO_4$ 、 $H_3PO_4$ 、冰乙酸、KOH和 $NH_3 \cdot H_2O$ 对木-AC进行改性,均可明显提高木-AC对3-MCPD酯的吸附脱除效果,其中使用 $H_3PO_4$ 改性木-AC(AC-P)后对3-MCPD酯的吸附脱除效果最好,脱除率可达45.16%,较未改性木-AC提高了75.45%。 $NH_3 \cdot H_2O$ 对木-AC的改性效果也十分显著,仅次于 $H_3PO_4$ ,脱除率为40.95%。上述5种酸碱改性木-AC对3-MCPD酯的吸附脱除效果有正影响,而HCl改性木-AC(AC-CL)对3-MCPD酯的吸附脱除效果有负影响,较未改性木-AC,3-MCPD酯含量不降反增,这可能是由于在改性过程中,HCl改性

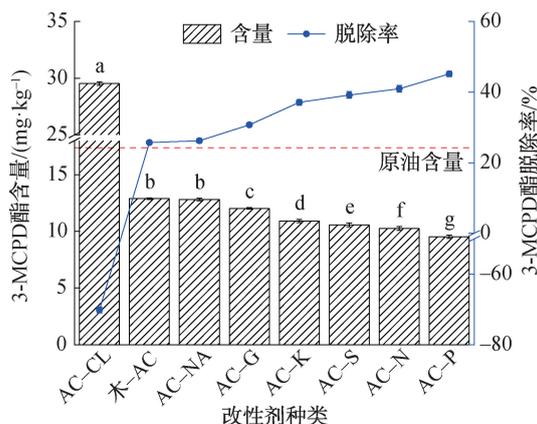


图2 不同酸碱改性木-AC对3-MCPD酯的吸附脱除效果

Fig. 2 Adsorptive removal efficiency of different acid-base modified wood-AC on 3-MCPD esters

木-AC引入前体物质氯离子,形成了新的3-MCPD酯<sup>[18]</sup>。酸碱改性剂能增强对3-MCPD酯的吸附脱除效果,其原因可能是增加了木-AC表面非极性官能团的数量,使3-MCPD酯能够更加有效地吸附在木-AC表面,此外, $H_3PO_4$ 还可进一步去除残留在木-AC中的杂质,从而减小木-AC吸附的空间阻力<sup>[19]</sup>,使其吸附脱除效果增强。因此,选用 $H_3PO_4$ 为酸碱改性剂较适宜。

## 2.3 不同 $H_3PO_4$ 浓度下AC-P对3-MCPD酯的吸附脱除效果分析

不同 $H_3PO_4$ 浓度下AC-P对3-MCPD酯的吸附脱除效果如图3所示。由图3可知,随着 $H_3PO_4$ 浓度的增加,AC-P对3-MCPD酯的吸附脱除效果先增强后降低。这可能是由于低浓度 $H_3PO_4$ 溶解了木-AC内的无机类杂质,使其比表面积增大,进而能吸附更多的3-MCPD酯<sup>[20]</sup>;但当 $H_3PO_4$ 浓度为6 mol/L时,过量的 $H_3PO_4$ 会造成木-AC孔隙坍塌,使过多的微孔转变为大孔<sup>[21]</sup>,导致木-AC的比表面积减小,吸附脱除性能降低。因此,选取 $H_3PO_4$ 浓度为4 mol/L(AC-4P)较适宜。

## 2.4 吸附工艺单因素试验结果分析

### 2.4.1 不同添加量下AC-4P对3-MCPD酯的吸附脱除效果

不同添加量下AC-4P对3-MCPD酯的吸附脱除效果如图4所示。由图4可知,在AC-4P添加量为0.5%~5.0%时,脱除率随AC-4P添加量的增加而快速增加;当达到5.0%时,AC-4P对3-MCPD酯的脱除率最高,达到64.43%。而AC-4P

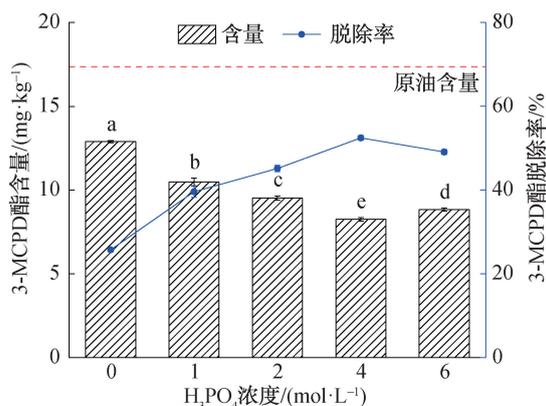


图3 不同 $H_3PO_4$ 浓度下AC-P对3-MCPD酯的吸附脱除效果

Fig. 3 Adsorptive removal efficiency of AC-P on 3-MCPD ester under different  $H_3PO_4$  concentrations

添加量为 7.0% 时,对 3-MCPD 酯的脱除率虽有少量增加,但较添加量为 5.0% 时只增加了 1.86%。这可能是由于 AC-4P 添加量较小时,能提供的吸附位点较少,故脱除率较低;随着 AC-4P 添加量的增加,吸附部位达到饱和状态,吸附趋向平衡,脱除率达到最大值<sup>[22]</sup>。因此,选取 AC-4P 添加量为 5.0% 较适宜。

**2.4.2 不同吸附时间下 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果** 不同吸附时间下 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果如图 5 所示。由图 5 可知,当吸附时间为 10~40 min 时,AC-4P 对 3-MCPD 酯的脱除率逐渐增加,这可能是由于初始阶段 AC-4P 的吸附位点较多,可快速与 3-MCPD 酯分子结合<sup>[23]</sup>;但当吸附时间超过 40 min 后,大部分吸附位点被结

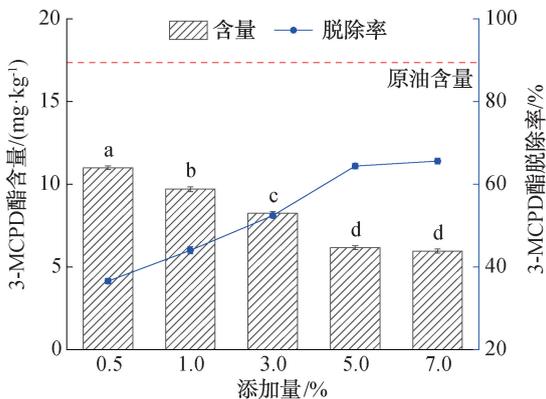


图 4 不同添加量下 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果

Fig. 4 Adsorptive removal efficiency of AC-4P on 3-MCPD esters under different addition amount

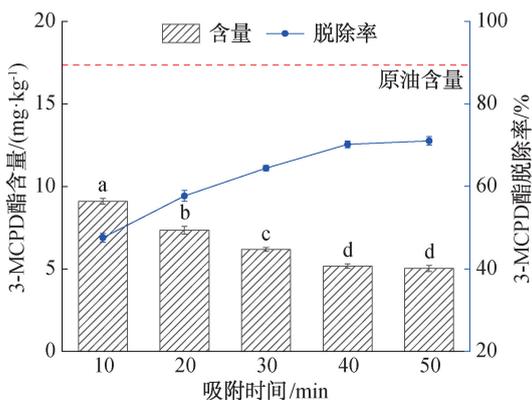


图 5 不同吸附时间下 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果

Fig. 5 Adsorptive removal efficiency of AC-4P on 3-MCPD esters under different adsorption time

合,吸附与解吸速率几乎恒定,此时 AC-4P 对 3-MCPD 酯的脱除率趋向平衡,达到 70.22%。因此,选取吸附时间为 40 min 较适宜。

**2.4.3 不同吸附温度下 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果** 不同吸附温度下 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果如图 6 所示。由图 6 可知,随着吸附温度的升高,AC-4P 对 3-MCPD 酯的脱除率先逐渐增大后趋于平稳,这可能是由于吸附温度的升高会促进 3-MCPD 酯分子在 AC-4P 表面扩散,且更易接触 AC-4P 表面并被其捕获<sup>[24]</sup>。当吸附温度为 100 °C 时,AC-4P 对 3-MCPD 酯的脱除效果较佳,脱除率达 70.22%。当吸附温度大于 100 °C 时,AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果没有显著变化,这可能是由于在较高吸附温度下,3-MCPD 酯分子运动剧烈,出现解吸现象,最终达到吸附与解吸的动态平衡。因此,选取吸附温度为 100 °C 较适宜。

## 2.5 响应面优化试验结果分析

**2.5.1 方差分析** 响应面试验结果见表 2。为验证数据的可靠性,对表 2 中的 17 组实验数据进行方差分析,结果见表 3。由表 2 和表 3 可知,模型的  $P$  值  $< 0.0001$ ,说明该模型的拟合度较好;失拟项  $P$  值为 0.5252 ( $> 0.05$ ),说明失拟项的影响不显著;回归方程为  $r = 70.25 + 1.91A + 1.76B + 2.54C + 1.5AB - 0.365AC - 0.6575BC - 1.66A^2 - 2.15B^2 - 3.03C^2$ ,判定系数  $R^2$  和校正系数  $R_{adj}^2$  分别为 0.9885 和 0.9738,两者均靠近 1 且数值接近,表明该模型的试验值与预测值相近,模型合理,可用于分析和预测

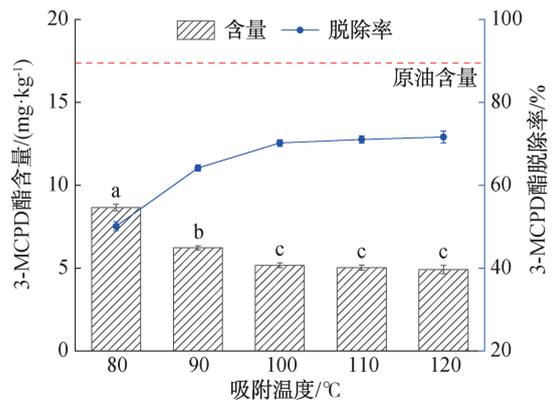


图 6 不同吸附温度下 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果

Fig. 6 Adsorptive removal efficiency of AC-4P on 3-MCPD ester at different adsorption temperature

表2 响应面试验结果

Table 2 Response surface experiment results

实验号	A	B	C	r/%
1	-1	0	-1	60.43
2	0	-1	1	66.05
3	0	0	0	70.38
4	0	0	0	70.22
5	0	1	1	68.68
6	1	0	-1	65.13
7	1	-1	0	65.23
8	0	1	-1	65.42
9	-1	1	0	64.66
10	1	0	1	69.97
11	0	-1	-1	60.16
12	0	0	0	69.34
13	0	0	0	70.96
14	1	1	0	71.34
15	-1	0	1	66.73
16	-1	-1	0	64.56
17	0	0	0	70.35

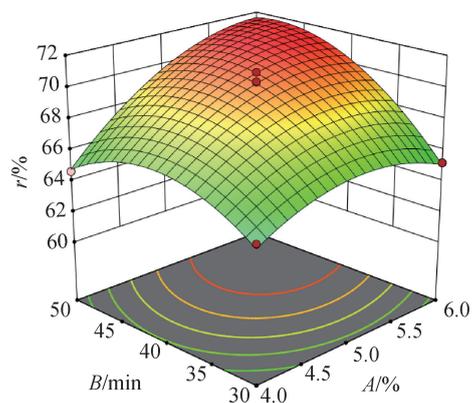
表3 方差分析

Table 3 Analysis of variance

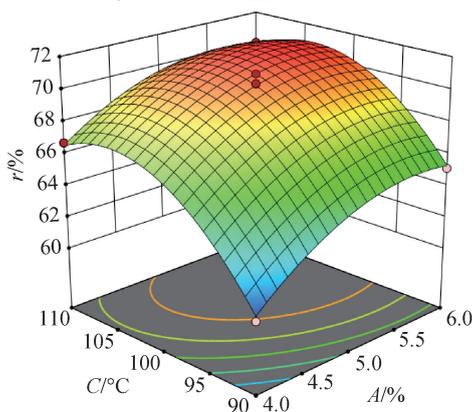
方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	193.86	9	21.54	66.97	<0.000 1
A	29.22	1	29.22	90.86	<0.000 1
B	24.85	1	24.85	77.27	<0.000 1
C	51.46	1	51.46	160.01	<0.000 1
AB	9.03	1	9.03	28.08	0.001 1
AC	0.53	1	0.53	1.66	0.238 9
BC	1.73	1	1.73	5.38	0.053 5
A <sup>2</sup>	11.57	1	11.57	35.97	0.000 5
B <sup>2</sup>	19.37	1	19.37	60.24	0.000 1
C <sup>2</sup>	38.59	1	38.59	120.00	<0.000 1
残差	2.25	7	0.32		
失拟项	0.89	3	0.23	0.87	0.525 2
纯误差	1.36	4	0.34		
总和	196.11	16			
R <sup>2</sup>	0.988 5		R <sub>adj</sub> <sup>2</sup>	0.973 8	

AC-4P对棕榈油中3-MCPD酯的脱除率<sup>[25]</sup>。由F值可知,各因素对3-MCPD酯脱除率的影响程度为C>A>B,即吸附温度>吸附剂添加量>吸附时间。

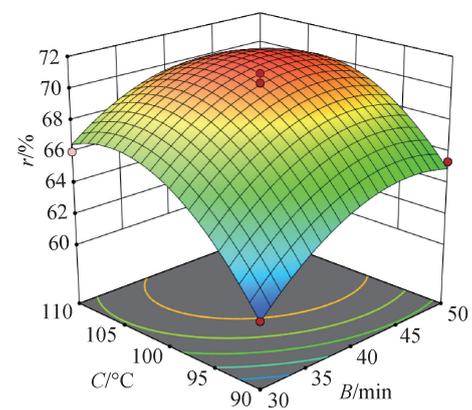
**2.5.2 交互作用分析** 试验因素交互影响3-MCPD酯脱除率的3D响应曲面图如图7所示。由图7可知,响应面均有不同的陡峭程度且开口向下,表明3种因素的两两交互作用对3-MCPD酯脱除率均有一定影响且存在最大值,其中AB曲面较



a) 吸附剂添加量与吸附时间



b) 吸附剂添加量与吸附温度



c) 吸附时间与吸附温度

图7 试验因素交互影响3-MCPD酯脱除率的3D响应曲面图

Fig. 7 3D response surface diagram of experimental factors interacting with the removal rate of 3-MCPD esters

陡,等高线弯曲程度较明显,表明A与B之间具有良好的交互作用,对3-MCPD酯的吸附脱除影响显著。AC与BC曲面的陡度则相对较缓,表明A与C和B与C之间的交互作用较弱,对3-MCPD酯的吸附脱除影响不显著,这与方差分析中的F值结果一致。

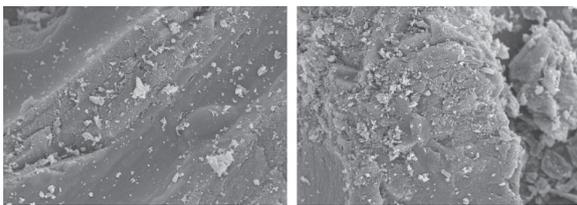
**2.5.3 最佳吸附条件验证** 以3-MCPD酯脱除率

最大值为优化指标进行响应面最优拟合分析,发现当  $A$ 、 $B$ 、 $C$  分别为 5.84%、46.60 min 和 102.96 °C 时,预测的 3-MCPD 酯脱除率达到最大值 72.01%。考虑到实际操作的便利性,将最佳吸附条件调整为: AC-4P 添加量 5.85%,吸附时间 47 min,吸附温度 103 °C。在此条件下,测得 3-MCPD 酯实际含量为 4.89 mg/kg,实际脱除率为 71.82%,与模型预测值相差 0.26%,表明该模型准确可靠,能够较好预测 AC-4P 对 3-MCPD 酯的吸附脱除过程。

## 2.6 木-AC 改性前后微观结构分析

木-AC 改性前后的 SEM 图如图 8 所示。由图 8 可知,木-AC 表面相对平滑,结构较为致密;而改性后的 AC-4P 表面粗糙度变大,呈片层状结构,形成狭缝形孔道结构。这可能是由于木-AC 的表面碳层被  $H_3PO_4$  的蚀刻作用破坏,从而增大了木-AC 的比表面积。

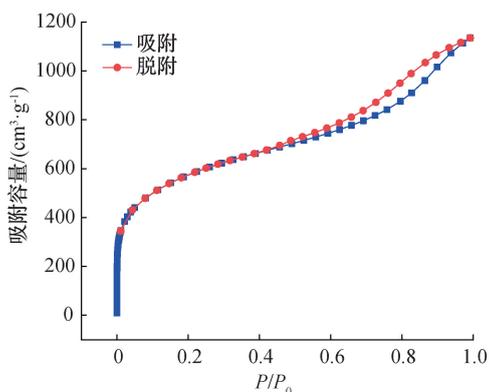
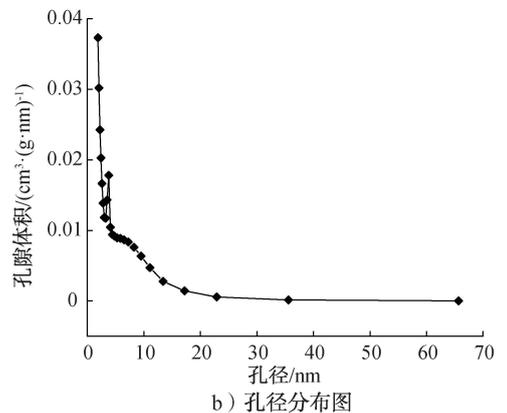
AC-4P 的  $N_2$  吸附-脱附等温线图及孔径分布图如图 9 所示。根据 IUPAC 分类<sup>[26]</sup>,可知 AC-4P 的  $N_2$  吸附-脱附等温线为 IV 型,表明 AC-4P 具有更丰富的微孔、中孔等孔结构。改性后比表面积增加(为 1 975.57  $m^2/g$ ),平均孔径增大(为 4.90 nm),吸附性能增强。



a) 木-AC

b) AC-4P

图 8 木-AC 改性前后的 SEM 图  
Fig. 8 SEM image of wood-AC before and after modification

a)  $N_2$  吸附-脱附等温线图

b) 孔径分布图

图 9 AC-4P 的  $N_2$  吸附-脱附等温线图  
及孔径分布图

Fig. 9  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of AC-4P

## 3 结论

本文以精炼棕榈油为研究对象,对比 4 种碳纳米吸附剂对 3-MCPD 酯的吸附脱除效果,并利用酸碱法对效果最佳的吸附剂进行改性,通过单因素试验分析及响应面设计确定最佳吸附脱除条件。得到如下结论:4 种未改性吸附剂对 3-MCPD 酯的吸附效果均不佳,脱除率最高的木-AC 仅为 25.74%;经 4 mol/L  $H_3PO_4$  改性后,AC-4P 比表面积增加,表现出更好的吸附性能;在最佳吸附条件下(吸附剂添加量为 5.85%、吸附时间为 47 min 和吸附温度为 103 °C)对棕榈油中 3-MCPD 酯的脱除率可达 71.82%。因此,经 4 mol/L  $H_3PO_4$  改性的 AC-4P 在脱除食用油中 3-MCPD 酯方面具有很好的潜力,未来将该吸附剂的快速吸附、固液分离等问题进行更深入的研究,以推动该吸附剂的规模化应用。

## 参考文献:

- [1] 刘壮,刘萱,罗日明,等. 植物油精炼过程中缩水甘油酯和 3-氯丙醇酯的形成及脱除研究进展[J]. 中国油脂,2023,48(3):64-70.
- [2] ARAUJO M, BEEKMAN J K, MAPA M S T, et al. Assessment of intestinal absorption/metabolism of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) and three 3-MCPD monoesters by Caco-2 cells[J]. Toxicology in Vitro, 2020, 67: 104887.
- [3] ARISSETO A P, SILVA W C, TIVANELLO R G, et al. Recent advances in toxicity and analytical methods of

- monochloropropanediols and glycidyl fatty acid esters in foods[J]. *Current Opinion in Food Science*, 2018, 24:36-42.
- [4] European Commission. Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006[S]. Brussels: Official Journal of the European Union, 2023.
- [5] 安浩,马宇翔,汪学德,等. 葵花籽炒籽条件对其油脂3-氯丙醇酯产生及品质的影响[J]. *中国油脂*, 2022, 47(3):86-93.
- [6] 李万平,董华,闫军剑,等. 油脂精炼加工中反式脂肪酸和氯丙醇酯及缩水甘油酯风险因子防控技术的研究[J]. *现代食品*, 2023, 29(1):183-187.
- [7] 张芳,宋诗军,董芮娟,等. 生物炭-白土吸附剂对鱼油中3-氯丙醇酯的吸附性能研究[J]. *核农学报*, 2023, 37(1):118-127.
- [8] PUTRA S S S, BASIRUN W J, HAYYAN A, et al. Enzymatic hydrolysis for the removal of 3-monochloropropanediol esters in edible oils using *Candida rugosa* lipase in the presence of deep eutectic solvents and nanocellulose[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2023, 196:108958.
- [9] KYSELKA J, MATĚJKOVÁ K, ŠMIDRKAL J, et al. Elimination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl esters during palm oil hydrogenation and wet fractionation[J]. *European Food Research and Technology*, 2018, 244:1887-1895.
- [10] ŞAHIN T, OK S, YILMAZ E. Application of MOFs and natural clays for removal of MCPD and GEs from edible oils[J]. *Grasas Y Aceites*, 2022, 73(2):e461.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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 and Technology*, 2011, 113(3):387-392.
- [14] SHU J H, CHENG S, XIA H Y, et al. Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(24):14395-14405.
- [15] 赵大洲. 改性香蕉皮对废水中 $Pb^{2+}$ 的循环吸附性能研究[J]. *轻工学报*, 2018, 33(4):37-41.
- [16] IQBAL M, SHAHID M, ALI Z, et al. Paracetamol and amoxicillin adsorptive removal from aqueous solution using phosphoric acid activated-carbon[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2023, 237(3):257-271.
- [17] 中华人民共和国海关总署. 出口食品中3-氯丙醇酯及缩水甘油酯的测定 气相色谱-质谱法:SN/T 5220—2019[S]. 北京:中国标准出版社, 2019.
- [18] THEURILLAT X, NICOLAS M, REDEUIL K, et al. Synergistic effects during physical refining of palm oil to mitigate the formation of monochloropropanediols[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2020, 122(10):2000071.
- [19] LUO Y P, LI D, CHEN Y C, et al. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(6):5008-5021.
- [20] YAKOUT S M, EL-DEEN G S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9:S1155-S1162.
- [21] LI L, LIU S Q, LIU J X. Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(2):683-690.
- [22] KHAN T A, NOUMAN M, DUA D, et al. Adsorptive scavenging of cationic dyes from aquatic phase by  $H_3PO_4$  activated Indian jujube (*Ziziphus mauritiana*) seeds based activated carbon: Isotherm, kinetics, and thermodynamic study[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2022, 26(2):101417.
- [23] ZENG H T, ZENG H H, ZHANG H, et al. Efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 286:124964.
- [24] WANG B Y, LAN J M, BO C M, et al. Adsorption of heavy metal onto biomass-derived activated carbon[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(7):4275-4302.
- [25] 鲁锋,牛嫫嫫,谷玉娜,等. 响应面法优化玉米芯基活性炭对培氟沙星的吸附性能研究[J]. *轻工学报*, 2022, 37(5):105-112.
- [26] LONG D H, ZHANG R, QIAO W M, et al. Biomolecular adsorption behavior on spherical carbon aerogels with various mesopore sizes[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 331(1):40-46.

## Adsorptive removal efficiency of 3-MCPD esters from palm oil by acid-base modified wood-activated carbon

HOU Jie<sup>1,2</sup>, JI Junmin<sup>1</sup>, SUN Shangde<sup>1,2</sup>

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

2. Food Laboratory of Zhongyuan, Luohe 462300, China

**Abstract:** The adsorptive removal effects of four adsorbents (wood-activated carbon powder, coconut shell-activated carbon powder, coal-activated carbon powder, and multi-walled carbon nanotubes) on 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters were probed using refined palm oil as the research object. And acid-base modification was carried out on the optimum adsorbent to investigate the effects of adsorbent addition amount, adsorption time, and adsorption temperature on the adsorptive removal efficiency of 3-MCPD esters in palm oil. The results showed that the removal efficiency of 3-MCPD esters was as follows: wood-activated carbon powder > multi-walled carbon nanotubes > coconut shell-activated carbon powder > coal-activated carbon powder, but the overall removal effects were poor. The adsorption performance of the wood-activated carbon powder modified with 4 mol/L  $H_3PO_4$  was improved. Under the optimal adsorption conditions of 5.85% addition, 47 min, and 103 °C, the removal efficiency of 3-MCPD esters from palm oil could reach 71.82%. Wood-activated carbon modified by  $H_3PO_4$  could be an effective strategy for the removal of 3-MCPD esters from edible oil.

**Key words:** wood-activated carbon; acid-base modification; palm oil; 3-MCPD ester; adsorptive removal

[责任编辑:杨晓娟]

(上接第47页)

properties of 50%DAG, 90%DAG were studied. The results showed that the viscosity, density, acid value (AV) and peroxide value (POV) of 50%DAG, 90%DAG and LML structured lipids were consistent with soybean oil, and the anisidine value (AnV) of the three lipids were all higher than that of soybean oil. In addition, the triglyceride composition and fatty acid composition of the three oil in the experiments were only different because of the structure change and the middle chain fatty acids. Both the —OH in 50%DAG and 90%DAG, and the medium chain fatty acids in LML structured lipids would decrease the initial weight loss temperature, and the melting curves of the 50%DAG and 90%DAG would have a large temperature span. The differences of 50%DAG, 90%DAG and LML structured lipids in  $3470\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  and  $722\text{ cm}^{-1}$  were caused by structural change. After continuous frying at high temperature, the acid value, peroxide value, chroma, moisture content, anisidine value of 50%DAG, 90%DAG and LML structure lipids and the texture of potatoes after frying with different fats did not change significantly. The AV, POV, chroma, moisture content, AnV and glyceride composition of 50%DAG, 90%DAG and LML structured lipids, and the texture properties of potato chips after high-temperature continuous frying demonstrated good stability. In summary, 50%DAG, 90%DAG, and LML structured lipids maintained good stability during high-temperature continuous frying, meeting the national frying oil standards, and could be used as daily frying oil.

**Key words:** functional oil; diacylglycerol; LML structured lipids; thermodynamic property; frying application property

[责任编辑:杨晓娟]