

水蒸汽蒸馏法对油脂中 DBP 和 DEHP 脱除效果的研究

刘玉兰, 张明明, 杨金强

(河南工业大学粮油食品学院, 河南郑州 450001)

摘要: 研究对比了水蒸汽蒸馏和两段式双温水蒸汽蒸馏对油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂 DBP 和 DEHP 的脱除效果, 同时考察了脱除条件对油脂中 V_E 和 TFA 的影响。结果表明, 在 240 °C、100 min 的水蒸汽蒸馏条件下, 茶籽油和大豆油中 DBP 含量分别从 2.63 mg/kg、3.01 mg/kg 降至 0.16 mg/kg、0.23 mg/kg, DEHP 含量在 260 °C、100 min 的条件下分别从 7.72 mg/kg、3.24 mg/kg 降低至 0.78 mg/kg、1.23 mg/kg, 均达到国标 DBP \leq 0.3 mg/kg、DEHP \leq 1.5 mg/kg 的限量规定。为了将油脂中 DEHP 含量降至国标规定以下, 油脂需经 260 °C、100 min 的水蒸汽蒸馏, 在此条件下, 茶籽油和大豆油中 V_E 损失率分别为 40.6%和 21.4%, 且大豆油中反式脂肪酸含量升至 4.75%。采用 190 °C、60 min 和 260 °C、30 min 的两段式双温水蒸汽蒸馏条件, 可以在较短的高温条件下使大豆油中 DBP 和 DEHP 含量分别降至国标限量规定以下, 且使油脂中 V_E 损失率和 TFA 含量明显降低。

关键词: 邻苯二甲酸酯类塑化剂; 食用油; 水蒸汽蒸馏; 两段式双温蒸馏; 维生素 E; 反式脂肪酸

文章编号: 1673-9078(2017)5-176-182

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.5.028

Effect of Steam Distillation on Removal of Dibutyl Phthalate (DBP) and Di(2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) in Edible Oils

LIU Yu-lan, ZHANG Ming-ming, YANG Jin-qiang

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The effects of steam distillation and two-stage dual-temperature steam distillation on the removal of phthalate ester plasticizers dibutyl phthalate (DBP) and di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from edible oils were investigated. Meanwhile, the effect of operating conditions on the loss of vitamin E and the formation of *trans*-fatty acids (TFAs) in edible oils were discussed. The results showed that when the distillation was conducted at 240 °C for 100 min, the DBP content in camellia oil and soybean oil was reduced from 2.63 and 3.01 mg/kg to 0.164 and 0.232 mg/kg, respectively. When the distillation was conducted at 260 °C for 100 min, the content of DEHP in two oils was reduced to 0.784 and 1.226 mg/kg from 7.72 and 3.24 mg/kg, respectively. All the above DBP and DEHP content after distillation was lower than the national standards (DBP \leq 0.3 mg/kg; DEHP \leq 1.5 mg/kg). To reduce the DEHP content to be lower than the national standard, steam distillation at 260 °C for 100 min was required. Under these conditions, the loss rates of vitamin E in camellia oil and soybean oil were 40.6% and 21.4%, respectively, and the content of TFAs in soybean oil was increased to 4.75%. A two-stage dual-temperature steam distillation (190 °C, 60 min and 260 °C, 30 min) reduced the DBP and DEHP content to be lower than the national limits under a short high-temperature condition, and the loss of vitamin E and the content of TFAs were significantly reduced.

Key words: phthalate ester plasticizer, edible oils, steam distillation, two-stage dual-temperature distillation, vitamin E, *trans*-fatty acids

邻苯二甲酸酯类塑化剂 (Phthalic Acid Esters, PAEs) 普遍应用于塑料制品中以增加制品的柔韧性和强度, 因此也称增塑剂。PAEs 通常被称为环境激素类物质, 该分子结构类似荷尔蒙, 因此也被称为“环境荷尔蒙”, PAEs 可以通过皮肤接触、呼吸道和消化系统等途径进入人体, 进而形成假性荷尔蒙, 影响机体的荷尔蒙含量。PAEs 对机体多个系统有毒性作用, 如果

收稿日期: 2015-06-01

基金项目: “十三五”国家重点计划支持项目子课题 (2016YFD0401405)

通讯作者: 刘玉兰 (1957-), 教授, 硕士生导师, 研究方向: 油料油脂加工及品质安全

长期食用含有 PAEs 的食品, 则会导致生殖发育系统异常, 同时 PAEs 还具有一定的肝脏毒性和致畸致癌作用^[1-4], 已被多个国家列入“优先控制污染物名单”^[5]。PAEs 与塑料基质分子之间没有紧密的化学键结合, 在一定的条件下能够迁移进入环境和与之接触的物品中。大量研究表明, 在土壤、大气、湖泊等环境中均存在不同程度的 PAEs 污染^[6-8], 并有可能最终通过食物链进入人体内, 对人体造成潜在危害。由于 PAEs 为脂溶性物质, 因此食用油存在着更大的 PAEs 污染风险^[9,10]。我国 GB 9685-2008《食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准》以及卫办监督函

[2011]551号《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》中均规定,食品及食品添加剂中DBP和DEHP的最大残留限量分别为0.3 mg/kg和1.5 mg/kg。目前,对于PAEs去除的研究主要集中在物理吸附^[11,12]、生物降解^[13,14]和高级氧化技术^[15,16]方面,且主要是针对环境基质中的PAEs,然而对于食用油脂中PAEs的去除研究却鲜有报道。本文研究了水蒸汽蒸馏和两段式双温水蒸汽蒸馏对食用油脂中常见的塑化剂组分DBP和DEHP的脱除条件和脱除效果,同时考察了脱除条件对油脂中维生素E(V_E)和反式脂肪酸(TFA)含量的影响。以期能为食用油脂中PAEs的高效脱除提供技术支持,为油脂精炼生产中的水蒸汽蒸馏脱臭工艺技术的优化改进起到指导作用。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

冷榨茶籽油,安徽一茶籽油加工企业提供。经检测茶籽油中DBP和DEHP的含量分别为2.63 mg/kg和7.73 mg/kg。对照《卫办监督函{2011}551号》中规定的食品及食品添加剂中DBP≤0.3 mg/kg、DEHP≤1.5 mg/kg的限量规定已超标。

脱色大豆油,河南一油脂加工企业提供。经检测DBP和DEHP含量极低,因此向其中加入一定量的DBP和DEHP标样,经检测对应浓度分别为3.01 mg/kg和3.24 mg/kg。

正己烷、乙腈、丙酮(HPLC级),美国生物VBS;异丙醇(HPLC级),天津科密欧化学试剂有限公司;邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),美国SPELCO公司;2种氘代同位素内标(99%),上海有机化学研究所; α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚(TP)和 α -、 β -、 γ -、 δ -生育三烯酚(TT)标准品,北京三区生物技术有限公司;玻璃PSA固相萃取柱(1 g, 6 mL),上海安谱科学仪器有限公司。

1.2 试验仪器

Trace1310-ISQ 气相色谱-质谱联用仪:美国ThermoFisher公司;TG-5MS 气相毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μ m:美国ThermoFisher公司;Waters2695 高效液相色谱仪,配有2475 荧光检测器:美国Waters公司;Waters Spherisorb NH₂ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m):美国Waters公司;7890B 气相色谱:美国Agilent公司;R-201 II 旋转蒸发器:上海申顺生物科技有限公司;KQ3200DE 型数控超声波清

洗器:昆山市超声仪器有限公司;MTN-2800W 氮吹浓缩仪:天津奥特赛恩斯仪器有限公司;2XZ-1 型旋片式真空泵:北京中兴伟业仪器有限公司;PM-4 型麦氏真空表:上海天垒仪器仪表有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 水蒸汽蒸馏法脱除食用油脂中的PAEs

称取40 g食用油脂于三口烧瓶内,放入磁力转子和沸石,将三口瓶放入架制好的水蒸汽蒸馏装置中,启动真空泵,当系统绝对压力低于100 Pa时,将油缓慢加热至所需脱除温度,然后开启直接蒸汽导管旋塞,通入饱和水蒸汽,在不引起油脂飞溅的情况下,使通汽量最大且流量恒定,经一定时间的水蒸汽蒸馏后,关闭直接蒸汽旋塞,将油温降至室温后破除真空,即得到脱除后的净油。对所得油脂中DBP和DEHP、V_E和TFA的含量进行测定。

1.3.2 两段式双温水蒸汽蒸馏脱除油脂中的PAEs

称取40 g脱色大豆油按1.3.1的方法进行第一阶段的水蒸汽蒸馏,蒸馏温度分别为180 $^{\circ}$ C、190 $^{\circ}$ C、200 $^{\circ}$ C,蒸馏时间60 min;之后关闭直接蒸汽旋塞,迅速将油温升高至第二阶段的蒸馏温度(分别为230 $^{\circ}$ C、240 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C、260 $^{\circ}$ C),然后开启直接蒸汽导管旋塞,继续通入饱和水蒸汽蒸馏30 min,完成水蒸汽蒸馏后关闭直接蒸汽旋塞,将油温降至室温后破除真空,即得到双温水蒸汽蒸馏后的净油。对所得净油中DBP、DEHP、V_E和TFA的含量进行测定。

1.3.3 油脂中PAEs含量的测定

采用乙腈萃取、PSA固相萃取柱净化、气相色谱-质谱联用(SPE-GC/MS)、氘代内标法定量检测油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量^[17]。

气相色谱-质谱测定油中PAEs的色谱条件: TG-5MS 气相毛细管色谱柱,30 m×0.25 mm×0.25 μ m;载气为高纯度氦气(纯度99.99%),载气流速1 mL/min;进样口温度:300 $^{\circ}$ C;升温程序:初始温度60 $^{\circ}$ C保持1 min,然后以20 $^{\circ}$ C/min升至220 $^{\circ}$ C,保持1 min,再以5 $^{\circ}$ C/min升至280 $^{\circ}$ C,保持4 min;进样量:1 μ L;不分流进样。电子轰击(EI)离子源;电离能量70 eV;离子源温度300 $^{\circ}$ C,传输线温度:300 $^{\circ}$ C,溶剂延迟6 min,全扫描(SCAN)定性,选择离子扫描(SIM)定量。

1.3.4 油脂中V_E含量的测定

参照GB/T 26635-2011《动植物油脂 生育酚及生育三烯酚含量测定高效液相色谱法》并经优化:准确称取0.5 g(精确到0.0001 g)的油样于10 mL容量瓶

中,用色谱纯的正己烷定容,摇匀静置一段时间,然后通过 0.45 μm 滤膜于高效液相进样瓶中,在设定的色谱条件下进行测定。

高效液相色谱条件:检测器,2475 荧光检测器;色谱柱,Waters Spherisorb NH₂ 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);流动相,正己烷:异丙醇=99:1(V/V);流速:0.8 mL/min;柱温,40 °C;激发波长,298 nm;发射波长,325 nm。

1.3.5 油脂中 TFA 含量的测定

参照 GB/T 17376-2008《动植物油脂 脂肪酸甲酯制备》和 GB/T 17377-2008《动植物油脂 脂肪酸甲酯的气相色谱分析》并经优化对油脂中 TFA 的含量进行测定。

脂肪酸甲酯制备:取油样 100 mg 左右于 50 mL 烧瓶中,向其加入 6 mL、0.5 mol/L 的 NaOH-CH₃OH 溶液,加入沸石在回流装置中进行加热回流,一定时间后加入 7 mL BF₃-CH₃OH (V:V=1:4) 溶液于烧瓶中,甲酯化 1 min 后,加入 5 mL 正己烷,静置一段时间后向烧瓶中加入一定量的饱和氯化钠溶液,取上层液与磨口试管中,向其中加入适量无水硫酸钠,吸取甲酯化样品通过 0.45 μm 滤膜于进样瓶中,待 GC 测定。

气相色谱条件:毛细管色谱柱,采用 FID 检测器,进样口温度为 240 °C,初始温度 140 °C 保持 5 min,以 4 °C/min 升到 240 °C,保持 10 min。FID 温度为 280 °C,空气流量 400 mL/min,氢气燃气流量 30 mL/min,载气为高纯氮气,进样量 1 μL,分流进样,分流比为 50:1。

1.3.6 数据分析

以上指标均平行测定三次,取平均值。使用 Origin 8.5 软件绘图,数据用平均值±标准差表示。

2 结果与讨论

2.1 常规水蒸汽蒸馏对油脂中 PAEs 的脱除

2.1.1 不同蒸馏温度对油脂中 PAEs 的脱除效果

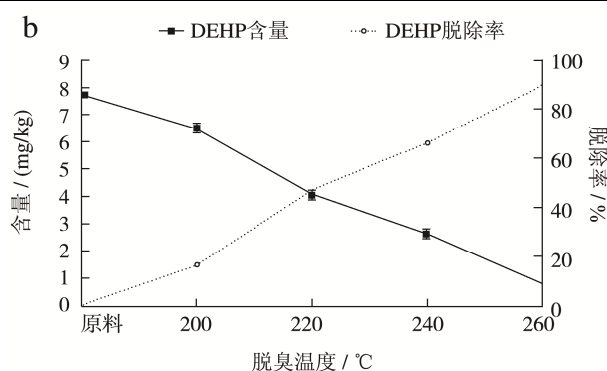
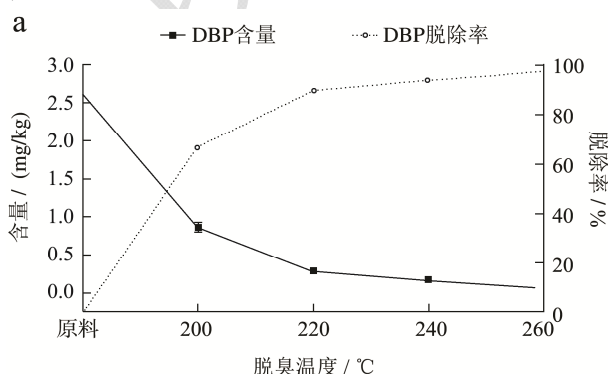


图1 蒸馏温度对茶籽油中 DBP (a) 和 DEHP (b) 的脱除效果

Fig.1 Effect of distillation temperature on the DBP (a) and DEHP (b) content in camellia oil

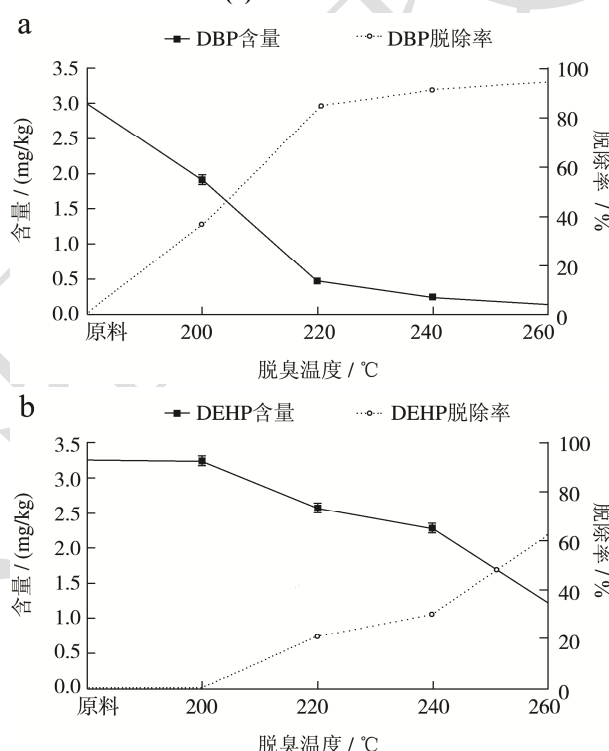


图2 蒸馏温度对大豆油中 DBP (a) 和 DEHP (b) 的脱除效果

Fig.2 Effect of distillation temperature on the DBP (a) and DEHP (b) content in soybean oil

选取蒸馏时间为 100 min,蒸馏温度分别为 200 °C、220 °C、240 °C、260 °C 对茶籽油和大豆油进行水蒸汽蒸馏,茶籽油中 DBP 和 DEHP 含量变化及脱除率如图 1,大豆油中 DBP 和 DEHP 含量变化及脱除率如图 2。

从图 1 可以看出,水蒸汽蒸馏对茶籽油中 DBP 和 DEHP 的脱除效果较为明显,在相同温度条件下,茶籽油中 DBP 的脱除效果明显优于 DEHP。在蒸馏温度为 220 °C 时,DBP 的脱除率达到 89.3%,其含量由 2.63 mg/kg 降低至 0.28 mg/kg,达到了国标≤0.3 mg/kg 的限量规定。当蒸馏温度升高至 260 °C 时,其残留量降低至 0.08 mg/kg,已经远远低于国标限量。但是在

蒸馏温度为 240 °C 时, DEHP 的脱除率为 66.1%, 残留量 2.62 mg/kg, 仍然高于国标 ≤ 1.5 mg/kg 的限量规定。蒸馏温度达到 260 °C 时, 其含量降至 0.78 mg/kg, 达到国标限量要求。可见对 DEHP 的脱除需要在较高温度条件下进行。

从图 2 可以看出, 在蒸馏温度 240 °C 时, 大豆油中 DBP 含量已降至 0.23 mg/kg, 脱除率达到 92.3%, 达到国标 ≤ 0.3 mg/kg 的限量规定, 在蒸馏温度为 220 °C 时, 大豆油中 DBP 的含量才降至 0.47 mg/kg, 与茶籽油相比, 其残留量明显偏高。相对于茶籽油, 大豆油中 DEHP 含量随蒸馏温度升高的降低幅度较小, 这是因为 DEHP 的沸点相对较高, 且在大豆油中的初始值相对较低, 仅为油茶籽中初始含量的 42.0%, 因此在其初始含量较低的情况下需要更高的温度才能将其脱除至达标。当蒸馏温度达到 260 °C 时, DEHP 在大豆油中的含量降低至 1.23 mg/kg, 达到了国标 ≤ 1.5 mg/kg 限量规定, 此时的脱除率为 62.2%。

综上, 在蒸馏时间 100 min 的条件下, 上述两种油脂中 DBP 和 DEHP 分别在 240 °C 和 260 °C 条件下能脱除至达标。

2.1.2 不同蒸馏时间对油脂中 PAEs 的脱除效果

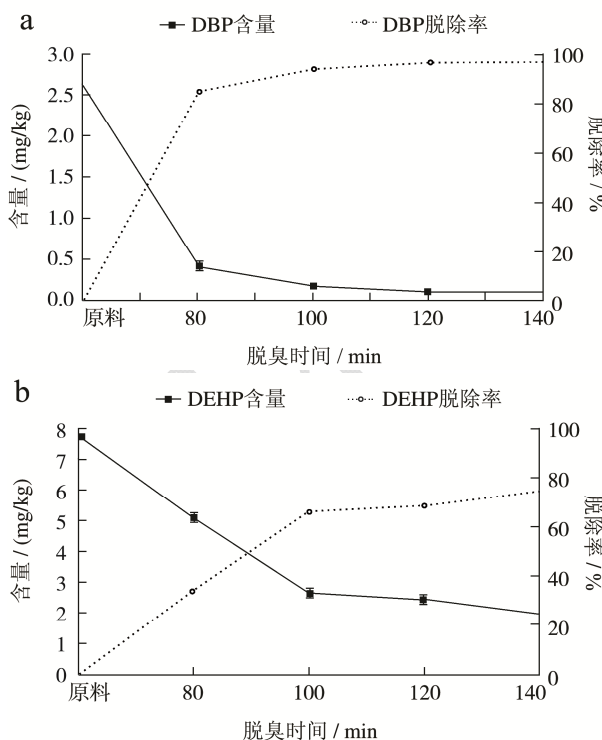


图3 蒸馏时间对茶籽油中 DBP (a) 和 DEHP (b) 的脱除效果
Fig.3 Effect of distillation time on the DBP (a) and DEHP (b) content in camellia oil

选取蒸馏温度为 240 °C, 蒸馏时间分别为 80 min、100 min、120 min、140 min, 对茶籽油和大豆油进行

水蒸汽蒸馏, 茶籽油中 DBP 和 DEHP 含量变化及脱除率如图 3, 大豆油中 DBP 和 DEHP 含量变化及脱除率如图 4。

从图 3a 可以看出, 经 240 °C、100 min 的水蒸汽蒸馏脱除, 茶籽油中 DBP 含量降至 0.16 mg/kg (< 0.3 mg/kg), 此时脱除率为 93.8%, 再延长蒸馏时间, 其含量变化不大。图 3b 显示, 对 DEHP 的脱除必须在 100 min 以上才有明显效果, 但即使时间延长至 140 min, DEHP 含量为 1.95 mg/kg, 仍达不到国标 ≤ 1.5 mg/kg 的指标要求。可见, 在 240 °C 条件下仅靠延长蒸馏时间无法将 DEHP 高效脱除, 必需提高蒸馏温度才能将残留 DEHP 脱除达标。

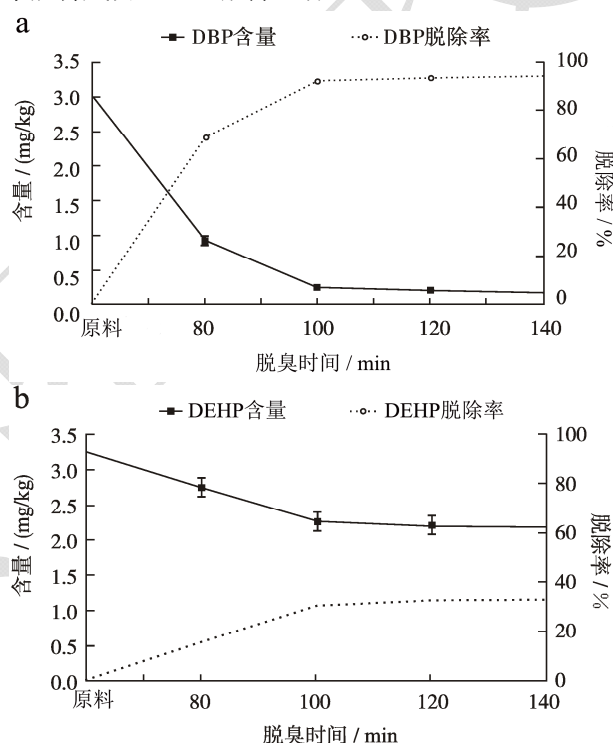


图4 蒸馏时间对大豆油中 DBP (a) 和 DEHP (b) 的脱除效果
Fig.4 Effect of distillation time on the DBP (a) and DEHP (b)

content in soybean oil

由图 4a 可以看出, 经 240 °C、100 min 的水蒸汽蒸馏, 大豆油中 DBP 含量降至 0.23 mg/kg < 0.3 mg/kg 的国标限量, 脱除率达到 92.3%。图 4b 显示, 蒸馏时间 100 min 时, 大豆油中 DEHP 含量仍然高达 2.27 mg/kg, 延长至 140 min 时, DEHP 含量仅由初始的 3.24 mg/kg 降低至 2.18 mg/kg, 明显高于 1.5 mg/kg 的限量指标, 此时脱除率仅为 32.9%。

综上可知, 在 240 °C 的蒸馏温度下, 时间在 100 min 时, 可以将 DBP 脱除至达标, 在此温度下适当延长蒸馏时间, 能够使其在油脂中的残留量降至更低。但在 240 °C 的蒸馏条件下, 即使延长蒸馏时间至 140 min, 也不能将油脂中 DEHP 脱除至达标, 油脂中

DEHP 的脱除必须在更高温度(如 260 °C)条件下进行。

220 °C、240 °C、260 °C, 对茶籽油和大豆油进行水蒸汽蒸馏, 蒸馏温度对两种油脂中 V_E 组分含量的影响见表 1, 对 TFA 含量的影响见表 2。

2.1.3 不同蒸馏条件对油脂中 V_E 和 TFA 影响

取蒸馏时间 100 min, 蒸馏温度分别为 200 °C、

表 1 茶籽油和大豆油在不同蒸馏温度下 V_E 含量变化

Table 1 Effect of distillation temperature on the V_E content in camellia oil and soybean oil ($\times 10^2$ mg/g)

	α -TP	β -TP	γ -TP	δ -TP	α -TT	$(\beta+\gamma)$ -TT	δ -TT	ΣV_E
原料油	24.48±0.12	0.72±0.01	0.76±0.01	-	0.85±0.02	2.04±0.01	-	28.85±0.17
茶 200°C	20.90±0.21	0.72±0.01	0.72±0.02	-	0.69±0.01	2.03±0.02	-	25.06±0.15
籽 220°C	20.35±0.18	0.69±0.02	0.71±0.01	-	0.69±0.06	1.89±0.06	-	24.33±0.12
油 240°C	16.07±0.07	0.67±0.04	0.69±0.07	-	0.59±0.04	1.85±0.05	-	19.87±0.12
260°C	13.61±0.11	0.67±0.02	0.66±0.05	-	0.49±0.02	1.71±0.02	-	17.14±0.10
原料油	18.63±0.10	2.80±0.05	90.40±0.41	28.41±0.28	0.92±0.08	2.54±0.01	-	143.70±0.51
大 200°C	18.34±0.18	2.67±0.09	82.95±0.64	26.34±0.16	0.86±0.04	2.48±0.03	-	133.64±0.29
豆 220°C	17.94±0.35	2.66±0.10	81.92±0.46	26.31±0.18	0.77±0.02	2.46±0.02	-	132.06±0.28
油 240°C	16.80±0.19	2.62±0.07	74.34±0.27	26.22±0.22	0.77±0.07	2.39±0.08	-	123.14±0.16
260°C	15.43±0.41	2.33±0.13	72.63±0.46	19.62±0.14	0.76±0.03	2.25±0.06	-	113.02±0.19

注: “-”未检出。

表 2 大豆油在不同蒸馏条件下 TFA 含量变化

Table 2 Effect of distillation condition on the TFA content in soybean oil

脱臭条件	100 min				240 °C			
	200 °C	220 °C	240 °C	260 °C	80 min	100 min	120 min	140 min
Σ TFA%	0.05±0.009	0.94±0.010	1.29±0.012	4.75±0.028	1.03±0.007	1.29±0.009	1.35±0.013	2.30±0.021

由表 1 可知, 在蒸馏时间 100 min 时, 随着蒸馏温度的升高, 茶籽油和大豆油中 V_E 含量逐渐降低, 当蒸馏温度达到 260 °C 时, 茶籽油和大豆油中 V_E 损失率分别为 40.6% 和 21.4%。同时还可以看出, 原料茶籽油中 V_E 的主要组分为 α -TP, 约占维生素 E 总量的 84.9%, TT 含量仅为 V_E 总量的 10.0%; 原料大豆油中 V_E 的主要组分是 γ -TP、 δ -TP、 α -TP, 三种组分占 V_E 总量的 95.6%, TT 含量仅为 V_E 总量的 2.4%。

从表 2 可以看出, 在蒸馏时间 100 min 时, 随着蒸馏温度的升高, 大豆油中 TFA 的含量逐渐升高, 尤其是超过 240 °C 之后, 其含量显著升高。脱臭温度为 260 °C 时, TFA 含量升高由原料油中的未检出升高至 4.75%, 是 240 °C 时的 3.68 倍。当控制温度为 240 °C 时, 虽然随脱臭时间延长反式酸含量增加, 但在不超过 120 min 的油脂水蒸汽蒸馏脱臭的工业生产条件下, TFA 含量可以控制在 <2% 的安全水平^[18]。而蒸馏前后的茶籽油中均未检出 TFA, 这可能是由于茶籽油中的脂肪酸主要为油酸, 较亚麻酸含量高的大豆油稳定, 蒸馏不易使其产生反式酸。

2.2 两段式双温水蒸汽蒸馏对油脂中 PAEs 的

脱除

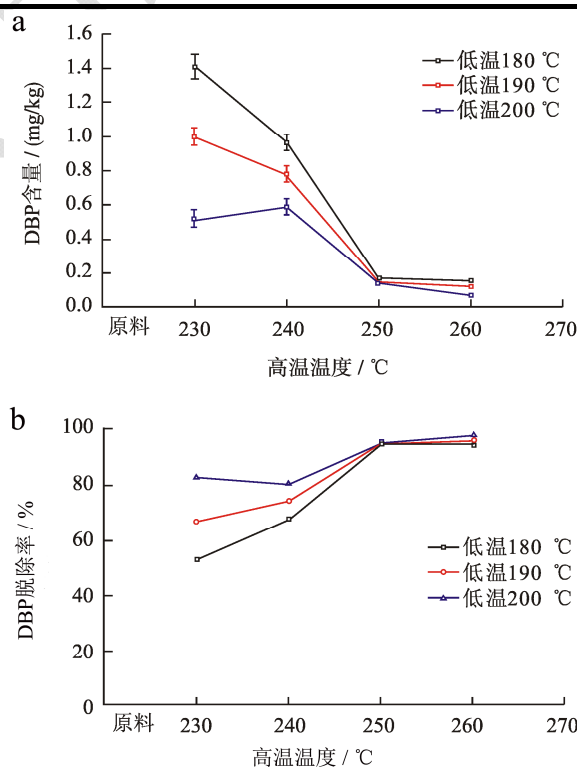


图 5 第一阶段蒸馏温度对大豆油中 DBP 含量(a) 及脱除率(b) 的影响

Fig.5 Effect of the first-stage distillation temperature on the DBP content (a) and removal rate (b) in soybean oil

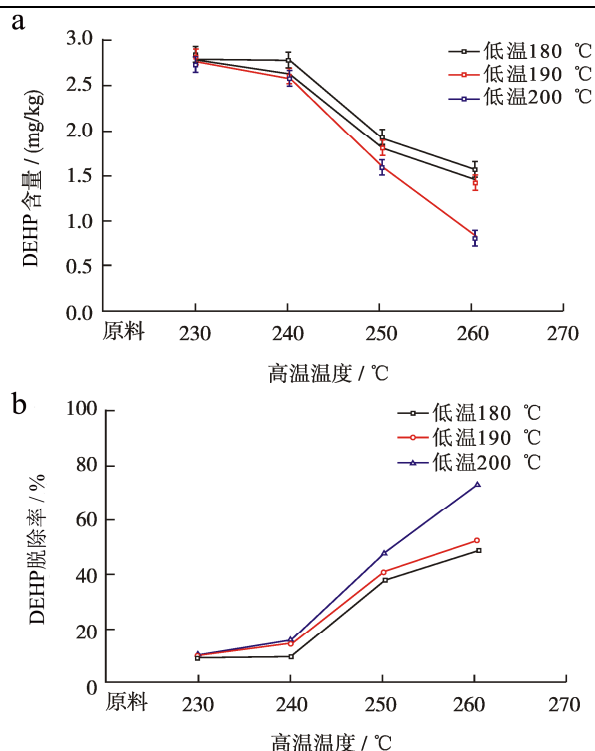


图6 第一阶段蒸馏温度对大豆油中DEHP含量(a)及脱除率(b)的影响

Fig.6 Effect of the first-stage distillation temperature on the DEHP content (a) and removal rate (b) in soybean oil

为了避免长时间高温蒸馏对油脂中 V_E 和TFA的影响,试验设计了两段式双温蒸馏工艺对大豆油脂中PAEs进行脱除。选取第一阶段蒸馏时间为60 min,第二阶段蒸馏时间为30 min,第一阶段蒸馏温度分别为180 °C、190 °C、200 °C,第二阶段蒸馏温度分别为230 °C、240 °C、250 °C、260 °C,两个阶段不同蒸馏温度对大豆油中DBP和DEHP的脱除效果见图5和图6。

从图5中可以看出,经第一阶段不同温度蒸馏后的大豆油中DBP含量有明显差别,再经第二阶段不同温度的蒸馏,在250 °C时,DBP的脱除效果达到理想水平。在第一阶段180 °C、60 min和第二阶段250 °C、30 min的条件下,大豆油中DBP含量已降低至0.173 mg/kg,脱除率达到94.3%。

从图6可以看出,经第一阶段不同温度蒸馏后的大豆油中DEHP含量差别不显著。经第二阶段250 °C蒸馏后,大豆油中DEHP含量降至理想水平。在第一阶段190 °C、60 min和第二阶段260 °C、30 min的条件下,大豆油中DEHP含量降至1.46 mg/kg<1.5 mg/kg的指标要求,此时检测 V_E 损失率12.64%,TFA含量增加至1.64%。若其他条件不变,仅将第一阶段温度提高至200 °C,大豆油中DEHP含量可降低至0.85 mg/kg,在此条件下 V_E 损失率为15.3%,TFA含量增

加至1.82%。可见,两段式双温水蒸汽蒸馏既兼顾了PAEs的高效脱除达标,也最大限度的降低了 V_E 损失和TFA形成。

3 结论

采用260 °C、100 min的水蒸汽蒸馏条件可以将油脂中DBP和DEHP脱除至达到国标限量水平,但长时间高温蒸馏会造成油脂中维生素E大量损失和反式脂肪酸较大形成。采用先190 °C、60 min后260 °C、30 min的两段式双温水蒸汽蒸馏工艺技术可以在较短的高温条件下高效脱除DBP和DEHP达到国标限量水平,同时最大限度的降低了 V_E 损失和TFA形成。研究结果对改进和优化油脂精炼生产中的水蒸汽蒸馏脱臭过程从而实现对塑化剂的高效脱除有很好的指导作用。

参考文献

- [1] Choksi N Y, Jahnke G D, Hilaire C, et al. Role of thyroid hormones in human and laboratory animal reproductive health [J]. Birth Defects Research (Part B), 2003, 68(6): 479-491
- [2] Barlow N J, Phillipps S L, Wallace D G, et al. Quantitative changes in gene expression in fetal rat tests following exposure to di(n-butyl) phthalate [J]. Toxicol. Sci., 2003, 73(2): 431-441
- [3] Parks L G, Ostby J S, Lambright C R, et al. The plasticizer diethylhexyl phthalate induces malformations by decreasing fetal testosterone synthesis during sexual differentiation in the male rat [J]. Toxicol. Sci., 2000, 58(2): 339-349
- [4] 杨电明.邻苯二甲酸酯对小鼠神经干细胞和骨髓干细胞的毒性研究[D].西安:陕西师范大学,2003
YANG Dian-ming. The effect of neural stem cells and bone marrow stem cells were induced malformations by phthalate esters in the rat [D]. Xi'an: Shanxi Normal University, 2003
- [5] 吴莉莉.邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测标准现状分析[J].塑料工业,2011,39(1):11-14
WU Li-li. Status analysis of phthalate plasticizers determination standards [J]. China Plastics Industry, 2011, 39(1): 11-14
- [6] Kong S F, Ji Y Q, Liu L L, et al. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China [J]. Environmental Pollution, 2012, 170(8): 161-168
- [7] Fromme H, Kuchler T, Otto T, et al. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment [J]. Water

- Research, 2002, 36(6): 1429-1438
- [8] 关卉,王金生,万洪富,等.雷州半岛典型区域土壤邻苯二甲酸酯(PAEs)污染研究[J].农业环境科学学报,2007,26(2): 622-628
GUAN Hui, WANG Jin-sheng, WAN Hong-fu, et al. PAEs pollution in soils from typical agriculture area of Leizhou peninsula [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 622-628
- [9] 黄永辉.凝胶渗透色谱-气相色谱/质谱法同时测定食用油中 22 种邻苯二甲酸酯[J].分析科学学报,2012,28(2):217-221
HUANG Yong-hui. Determination of 22 phthalates in edible oil by gel permeation chromatography and gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2012, 28(2): 217-221
- [10] Nanni N, Fiselier K, Grob K, et al. Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters [J]. Food Control, 2011, 22(2): 209-214
- [11] Adhoum N, Monser L. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2004, 38(3): 233-239
- [12] Dargnat C, Teil M J, Chevreuil M, et al. Phthalate removal throughout wastewater treatment plant case study of marne aval station (France) [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(4): 1235-1244
- [13] Chao W L, Lin C M, Shiung I I, et al. Degradation of di-butyl-phthalate by soil bacteria [J]. Chemosphere, 2006, 63: 1377-1383
- [14] Navacharoen A, Vangnai A S. Biodegradation of diethyl phthalate by an organic-solvent-tolerant *Bacillus subtilis* strain 3C3 and effect of phthalate ester coexistence [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011, 65(6): 818-826
- [15] Chiou C S, Chen Y H, Chang C T, et al. Photochemical mineralization of di-n-butyl phthalate with H_2O_2/Fe^{3+} [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135(1-3): 344-349
- [16] Jing Y, Li L S, Zhang Q Y, et al. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO_2 prepared by a hydrothermal method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1-2): 40-47
- [17] 张明明,刘玉兰,马宇翔,等.固相萃取-气相色谱-质谱法测定食用油中7种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J].中国油脂,2015, 40(2):56-60
ZHANG Ming-ming, LIU Yu-lan, MA Yu-xiang, et al. Determination of seven kinds of phthalate acid esters in edible oil by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. China Oils and Fats, 2015, 40(2): 56-60
- [18] 李庆鹏,崔文慧,杨洋,等.国内外食品中反式脂肪酸限量标准现状分析[J].核农学报.2014,28(10):1867-1873
LI Qing-peng, CUI Wen-hui, YANG Yang, et al. The current status and analysis on standards of trans fatty acid in food at home and abroad [J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2014, 28(10): 1867-1873