

文章编号:1673-2383(2018)05-0043-08

网络出版网址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/41.1378.N.20181018.1333.016.html

网络出版时间:2018-10-18 13:33:41

大豆油脱臭及馏出物捕集工艺对产物品质的影响

陈 莉,刘玉兰*,胡爱鹏,李 涛
(河南工业大学 粮油食品学院,河南 郑州 450001)

摘要:对比研究了大豆油脱臭及脱臭馏出物捕集工艺对脱臭成品油及馏出物冷凝捕集液中邻苯二甲酸酯类(PAEs)塑化剂、维生素 E(V_E)、植物甾醇含量的影响。结果表明:两级双温蒸馏脱臭(200℃、90 min,260℃、30 min)与常规的单温蒸馏脱臭(120 min,240、250、260℃)相比,在真空度、蒸汽通量一定的条件下,双温脱臭可使 Σ 8PAEs 脱除率提高 4.7~22.6 个百分点, V_E 保留率提高 5.5~13.1 个百分点,甾醇保留率提高 6.3~13.4 个百分点,反式脂肪酸含量降低 0.11~1.04 个百分点,双温脱臭工艺在提升大豆油安全品质和营养品质方面优于单温脱臭。在单温蒸馏脱臭条件下,脱臭馏出物两级双温冷凝捕集工艺(120℃、40℃)与单级冷凝捕集(40℃)相比,一级捕集液(SODD1)和二级捕集液(SODD2)中 Σ 8PAEs 含量均显著低于单级捕集液(SODD)中的,在脱臭温度为 260℃时,蒸馏回收的 SODD 中 Σ 8PAEs 含量为 49.969 mg/kg,分别为 SODD1 和 SODD2 中的 2.98 倍和 1.58 倍,SODD1 中 Σ 8PAEs 含量为 16.741 mg/kg,仅是 SODD2 中含量的 50%,SODD1 和 SODD2 中 V_E 和甾醇含量分别为 1 269.2、1 336.9 mg/100 g 和 769.4、995.9 mg/100 g,虽然含量均低于 SODD 中的,但 SODD1 的低 PAEs 含量优势显著提升了其作为食用级原料的安全品质。

关键词:大豆油;双温脱臭;脱臭馏出物;两级捕集;邻苯二甲酸酯类(PAEs)塑化剂; V_E ;植物甾醇
中图分类号:TS224.6 **文献标志码:**B

0 前言

邻苯二甲酸酯类(Phthalic Acid Esters,PAEs)塑化剂广泛应用于玩具、包装材料、涂料、化妆品及众多轻工业产品中,以增加产品的透明度、弹性、耐用性等性能^[1-3]。在这些产品的使用过程中 PAEs 可能从聚合物中迁移进入到环境基质^[4-5],并伴随着食物链循环最终在人体内积累^[6-7]。PAEs 是一种环境激素类物质,在人体内的长期积累会引起慢性毒性和生殖发育毒性,严重危害人体健康^[8-10]。因此,我国及世界很多国家均对食品及食品添加剂中 PAEs 限量做出规定^[11-15]。其中,GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》及《卫办监督函[2011]551 号》规定食品及食品添加剂中 PAEs 中的邻苯二甲酸二正丁

酯(Dibutyl phthalate,DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(Bis(2-ethylhexyl)phthalate,DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(Diisononyl ortho-phthalate,DINP)的限量分别为 0.3、1.5、9.0 mg/kg。

很多植物对环境中的 PAEs 有富集作用^[16-18],而植物油料中的 PAEs 会在制油过程向毛油中迁移并富集^[19],因此植物油料及其毛油均或多或少含有 PAEs 组分^[20-23]。近年的研究报道显示^[24-26],在食用植物油生产中,高温水蒸汽蒸馏脱臭是脱除油脂中 PAEs 的最有效方法,在优化的油脂脱臭条件下,PAEs 脱除率能达到 70%~95%,但蒸馏脱除的 PAEs 会进入脱臭馏出物并在其中富集。脱臭馏出物是提取天然 V_E 和甾醇的重要原料,大豆油脱臭馏出物中 V_E 和甾醇含量可分别达到 8%~20%和 9%~12%^[27]。PAEs 在脱臭馏出物中的富集致使其作为 V_E 和甾醇提取原料时的食品安全隐患和风险明显增大。

为了在高效脱除油脂中 PAEs 的同时最大程度保留油脂中的 V_E 、甾醇等营养成分,同时得到低 PAEs 含量且富集 V_E 和甾醇的脱臭馏出物,研究优化的油脂脱臭及脱臭馏出物捕集工艺技术很有必

收稿日期:2018-01-03

基金项目:十三五国家重点研发计划支持项目(2016YFD0401405)

作者简介:陈莉(1990—),女,河南周口人,硕士研究生,研究方向为油料油脂加工技术与产品质量安全。

* 通信作者:刘玉兰,教授,E-mail:liuy17446@163.com

要。有文献报道了采用脱臭馏出物两级冷凝捕集工艺对提高脱臭油中 V_E 和甾醇保留率的作用^[28],但馏出物两级冷凝捕集液中 PAEs 含量是否有差别还未见报道。作者依据 V_E 、甾醇、PAEs 各组分的沸点差异以及在大豆油水蒸气蒸馏脱臭时存在不同步馏出和冷凝的可能性,设计大豆油两级双温脱臭和脱臭馏出物两级双温冷凝捕集工艺,对两级双温脱臭和常规单温脱臭所得脱臭油以及两级双温冷凝捕集液中的 PAEs、 V_E 、甾醇含量进行检测分析,对比研究不同脱臭工艺及馏出物捕集工艺对产物(脱臭油、馏出物冷凝液)品质的影响,以期为油脂脱臭工艺和脱臭馏出物捕集工艺技术的优化,以及脱臭馏出物的安全、高值化利用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

脱色后的待脱臭大豆油,取样于某大豆油生产企业的精炼生产线。

邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(Diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(Benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸正辛酯(Di-*n*-octyl phthalate, DNOP)标准品(纯度 $\geq 98.0\%$):美国 SUPELCO 公司;邻苯二甲酸二异丁酯(Diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准品(纯度 99.0%):Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司;7 种氘代同位素内标(d_4 -DMP、 d_4 -DEP、 d_4 -DIBP、 d_4 -DBP、 d_4 -BBP、 d_4 -DEHP 和 d_4 -DNOP)(纯度 $\geq 99\%$):上海有机化学研究所; α -、 β -、 γ -、 δ -生育酚和 α -、 β -、 γ -、 δ -生育三烯酚标准品(纯度 $\geq 99\%$):北京三区生物技术有限公司;胆甾烷醇(纯度 $\geq 95\%$)、N,O-双三甲基硅基三氟乙酰胺(BSTFA)、1%三甲基氯硅烷(TMCS):美国 Sigma 公司;GF254 高效薄层硅胶板:青岛海洋化工厂;正己烷、丙酮、乙腈、甲醇(HPLC 级):美国生物 VBS;试验所用水均为超纯水($18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 仪器与设备

Trace1310-ISQ 气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪、TG-5MS 毛细管色谱柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$):美国 Thermo Fisher 公司;e2695 液相色谱仪-2475 荧光检测器:美国 Waters 公司;7890B 气相色谱仪-氢火焰离子检测器:美国 Agilent 公司;Pro Elut N-正丙基乙二胺(N-(*n*-propyl) ethylene diamine, PSA)

固相萃取柱(1 g、6 mL):上海安谱科学仪器有限公司;R-201 II 旋转蒸发器:上海申顺生物科技有限公司;MTN-2800W 氮吹浓缩仪:天津奥特赛恩斯仪器有限公司;MVS-1 漩涡混合器:北京金北德工贸有限公司;DF-101S 恒温加热磁力搅拌器:河南省予华仪器有限公司;PM-4 麦氏真空表:上海天垒仪器仪表有限公司;LD5-10 低速离心机:北京京立离心机有限公司;油脂蒸馏脱臭及脱臭馏出物双温捕集装置:实验室自行组装。

1.3 方法

1.3.1 水蒸气蒸馏脱臭及脱臭馏出物的捕集

大豆油单温脱臭及脱臭馏出物两级双温捕集:称取 700 g 脱色大豆油置于 2 000 mL 三口烧瓶中,然后将其放入油脂脱臭及脱臭馏出物两级双温捕集装置中,启动真空泵,待整个系统绝对压力达到 100 Pa 以下后开启两级双温捕集器,将油缓慢加热至所需脱臭温度(分别为 240、250、260 $^{\circ}\text{C}$),然后开启直接蒸汽导管旋塞,通入直接蒸汽,在不引起油脂飞溅的情况下,使通汽量最大且流量恒定,脱臭一定时间后(120 min),关闭直接蒸汽旋塞,将油温降至室温后破除真空得到脱臭油。脱臭过程蒸馏出的气相依次经第一级冷凝捕集(捕集介质为沸水,捕集温度约 120 $^{\circ}\text{C}$)、第二级冷凝捕集(捕集介质为室温自来水,捕集温度约 40 $^{\circ}\text{C}$)装置,分别得到两级脱臭馏出物冷凝液。

大豆油两级双温脱臭及脱臭馏出物单温捕集:称取 700 g 脱色大豆油置于 2 000 mL 三口烧瓶中,将其放入油脂脱臭及脱臭馏出物捕集装置中,先进行 200 $^{\circ}\text{C}$ 、90 min 的第一级蒸馏脱臭,之后进行 260 $^{\circ}\text{C}$ 、30 min 的第二级蒸馏脱臭,两级脱臭馏出物的气体均经 40 $^{\circ}\text{C}$ 冷凝捕集,得到脱臭馏出物冷凝液。

1.3.2 脱臭油及脱臭馏出物中 PAEs 检测

采用乙腈萃取、PSA 固相萃取柱净化、GC-MS 检测、氘代内标法结合外标法定量检测脱臭油和脱臭馏出物中 8 种 PAEs^[29-30]。

GC 条件: TG-5MS 气相毛细管色谱柱, $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$;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 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,然后以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$,保持 1 min,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 4 min;进样量:1 μL ;不分流进样。

MS 条件:电子轰击离子源(EI);电离能量 70 eV;离子源温度 300 $^{\circ}\text{C}$;传输线温度 300 $^{\circ}\text{C}$;灯丝电流 25 μA 。溶剂延迟 6 min,全扫描定性,离子扫描定量。

1.3.3 脱臭油及脱臭馏出物中 V_E 含量测定

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》。

样品前处理:准确称取 0.5 g(精确到 0.000 1 g)的油样于 10 mL 容量瓶中,用色谱纯的正己烷定容,涡旋 2 min,超声 5 min,静置一段时间,吸上清液过 0.45 μm 有机相滤膜,进高效液相检测。

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 $\times$ 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 $^{\circ}\text{C}$;激发波长,298 nm;发射波长,325 nm。

1.3.4 脱臭油及脱臭馏出物中甾醇含量测定

参照 GB/T 25223—2010《动植物油脂 甾醇组成和甾醇总量的测定 气相色谱法》。

样品前处理:加 2 mg/mL 内标于 50 mL 圆底烧瓶中,氮吹吹干。称取 2 g 油样于加内标的烧瓶中,加 20 mL 4 mol/L 的 KOH-乙醇溶液皂化 2 h。用正己烷(40 mL/次)提取不皂化物,收集 3 次萃取液,加水洗涤至中性,加无水硫酸钠除水。将萃取液倒入圆底烧瓶,旋转蒸发至干,加 0.4 mL 氯仿复溶点板,跑板(展开剂为正己烷/乙醚,65/35)。喷荧光显色剂,刮出甾醇带,加 5 mL 氯仿溶解、过滤,用 15 mL 左右的乙醚(或者正己烷)分次润洗过滤,收集滤液,旋干后加 1 mL 的丙酮转移至小试管,氮吹吹干,加 200 μL 衍生剂,85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴衍生 50 min,氮吹吹干,加 1 mL 正己烷,无水硫酸钠去水,吸上清液过 0.22 μm 滤膜,进气相检测。

气相色谱条件:HP-5 毛细管色谱柱(30.0 m $\times$ 250 μm $\times$ 0.25 μm),进样口温度 300 $^{\circ}\text{C}$;载气为高纯氮气,分流比 20:1,柱流速,1.0 mL/min;升温程序:285 $^{\circ}\text{C}$ 保持 30 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min;FID 检测器温度 360 $^{\circ}\text{C}$;进样量 1 μL 。

1.3.5 脱臭油的脂肪酸组成检测

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》。

脂肪酸甲酯制备:取被测油样 350 mg 至 50 mL 平底烧瓶中,加入 6 mL、0.5 mol/L 氢氧化钾甲醇溶液,水浴回流 10 min,加 25%三氟化硼-甲醇溶液 7 mL,加热回流 2 min,放冷,加入正己烷 5 mL 回流 1 min,冷却至室温,加入饱和氯化钠溶液 10 mL,待分层,取上清液,加少量无水硫酸钠脱水,取适量过 0.45 μm 滤膜于进样小瓶中,待 GC 检测。

气相色谱条件:检测器,氢火焰离子化检测器(FID);色谱柱,HP-88 (100 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm);柱温:程序升温,140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 30 min;进样口温度,260 $^{\circ}\text{C}$;检测器温度,280 $^{\circ}\text{C}$;分流比,50:1;进样量,1 μL 。

1.3.6 脱臭油酸价、过氧化值、色泽和烟点检测

酸价测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;过氧化值测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》;色泽测定参照 GB/T 22460—2008《动植物油脂 罗维朋色泽的测定》;烟点的测定参照 GB/T 20795—2006《植物油脂烟点测定》。

2 结果与分析

2.1 脱臭工艺对大豆油品质的影响

2.1.1 不同脱臭工艺对大豆油中 PAEs 脱除效果的影响

分别采用常规的单温脱臭工艺(脱臭时间 120 min,脱臭温度分别为 240、250、260 $^{\circ}\text{C}$)及两级双温蒸馏脱臭对大豆油进行水蒸气蒸馏脱臭,脱臭前后大豆油中 PAEs 含量见表 1。

表1 脱臭前后大豆油中PAEs含量
Table 1 Contents of PAEs in soybean oil

项目	PAEs 含量/(mg $\cdot$ kg $^{-1}$)									Σ 8PAEs
	DMP	DEP	DIBP	DBP	BBP	DEHP	DNOP	DINP	Σ 8PAEs	脱除率/%
待脱臭油	0.041 $\pm$ 0.002	0.044 $\pm$ 0.001	0.715 $\pm$ 0.022	0.817 $\pm$ 0.012	0.054 $\pm$ 0.001	0.982 $\pm$ 0.016	0.036 $\pm$ 0.001	0.786 $\pm$ 0.032	3.455 $\pm$ 0.058	0
240 $^{\circ}\text{C}$ 脱臭油	ND	ND	0.163 $\pm$ 0.001	0.163 $\pm$ 0.010	ND	0.556 $\pm$ 0.002	ND	0.550 $\pm$ 0.007	1.432 $\pm$ 0.025	58.6
250 $^{\circ}\text{C}$ 脱臭油	ND	ND	0.137 $\pm$ 0.001	0.130 $\pm$ 0.006	ND	0.369 $\pm$ 0.007	ND	0.485 $\pm$ 0.011	1.121 $\pm$ 0.014	67.6
260 $^{\circ}\text{C}$ 脱臭油	ND	ND	0.103 $\pm$ 0.001	0.093 $\pm$ 0.008	ND	0.206 $\pm$ 0.005	ND	0.411 $\pm$ 0.005	0.813 $\pm$ 0.015	76.5
双温脱臭油	ND	ND	0.074 $\pm$ 0.001	0.064 $\pm$ 0.001	ND	0.128 $\pm$ 0.014	ND	0.401 $\pm$ 0.049	0.649 $\pm$ 0.012	81.2

注:ND 表示未检出,下同。

由表 1 可知,待脱臭油中只有 DBP 含量超出国家限量($0.817\text{ mg/kg}>0.3\text{ mg/kg}$),经不同脱臭工艺脱除后,油脂中 DMP、DEP、BBP、DNOP 几乎被完全脱除,DIBP、DBP、DEHP、DINP 及 $\Sigma 8\text{PAEs}$ 含量较待脱臭油均有大幅度降低,DBP 含量均低于国标限量, $\Sigma 8\text{PAEs}$ 脱除率分别为 58.6%、67.6%、76.5%、81.2%,两级双温脱臭对 PAEs 的脱除率均

高于单温脱臭。这与刘玉兰等^[31]报道的油脂双温水蒸气蒸馏脱臭比单温脱臭能够更有效脱除 DBP 和 DEHP 的结论一致。

2.1.2 不同脱臭工艺对大豆油 V_E 含量的影响
分别采用单温脱臭及两级双温脱臭工艺对大豆油进行水蒸气蒸馏脱臭,脱臭前后大豆油中 V_E 含量见表 2。

表 2 脱臭前后大豆油中 V_E 含量
Table 2 Contents of V_E in deodorized oils with different deodorization process

项目	$\alpha\text{-TP}/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	$\alpha\text{-TT}/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	$\beta\text{-TP}/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	$\gamma\text{-TP}/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	$(\beta+\gamma)\text{-TT}/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	$\delta\text{-TP}/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	$\delta\text{-TT}/(\mu\text{g}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	$\Sigma V_E/(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$	ΣV_E 保留率/%
待脱臭油	29.3	ND	ND	73.1	33.2	43.2	13.3	192.2	100
240 ℃脱臭油	21.5	ND	ND	72.4	32.6	40.0	13.3	179.8	93.5
250 ℃脱臭油	20.0	ND	ND	63.7	32.3	33.7	13.0	162.8	84.7
260 ℃脱臭油	15.5	ND	ND	59.0	32.1	28.5	13.2	148.2	77.1
双温脱臭油	23.4	ND	ND	66.8	32.7	37.1	13.4	173.4	90.2

由表 2 可知,无论是不同温度的单温蒸馏脱臭或是两级双温脱臭,脱臭过程均会造成大豆油中 V_E 含量的降低,4 个脱臭条件下 V_E 损失率分别为 6.5%、15.3%、22.9%、9.8%,在单温脱臭过程中 V_E 损失率随脱臭温度的升高呈现明显增加,相对

应 V_E 保留率降低,双温脱臭 V_E 保留率优于 250、260 ℃单温蒸馏脱臭。

2.1.3 不同脱臭工艺对大豆油甾醇含量的影响
经不同蒸馏脱臭工艺所得大豆脱臭油中甾醇含量见表 3。

表3 脱臭前后大豆油中甾醇含量
Table 3 Sterols content in deodorized oils with different deodorization process

项目	甾醇含量/ $(\text{mg}\cdot(100\text{ g})^{-1})$					甾醇保留率/%
	菜油甾醇	豆甾醇	谷甾醇	谷甾烷醇	甾醇总量	
待脱臭油	22.9	27.1	77.5	4.9	132.4	100
240 ℃脱臭油	21.8	25.3	67.6	3.2	118.0	89.1
250 ℃脱臭油	19.4	24.5	64.2	3.2	109.3	82.6
260 ℃脱臭油	18.3	23.7	55.0	2.9	100.0	75.5
双温脱臭油	21.4	24.6	67.3	4.4	117.7	88.9

由表 3 可知,在单温脱臭工艺中,脱臭油中甾醇含量随脱臭温度升高而逐渐降低。从 240 ℃升高至 260 ℃,甾醇保留率从 89.1%降低至 75.5%,但双温脱臭甾醇保留率为 88.9%,略低于 240 ℃单温蒸馏脱臭,明显优于 250、260 ℃单温脱臭,这与 V_E 保留率的变化规律一致,也与丁新杰^[32]所得的

双温脱臭比单温脱臭能更好地保留大豆油中 V_E 和甾醇的结论一致。

2.1.4 不同脱臭工艺对大豆油其他质量指标的影响
经不同脱臭工艺所得大豆油的脂肪酸组成及理化指标检测结果见表 4。

表 4 脱臭大豆油的其他质量指标
Table 4 Physical and chemical indexes of deodorized oils with different deodorization process

项目	反式脂肪酸总量/%	理化指标			色泽
		酸价/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	过氧化值/ $(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})$	烟点/℃	R
待脱臭大豆油	0.36	0.58	0.7	206	3.6
240 ℃脱臭油	0.71	0.15	1.6	218	0.7
250 ℃脱臭油	0.85	0.11	1.9	220	0.6
260 ℃脱臭油	1.64	0.06	1.9	223	0.5
双温脱臭油	0.60	0.14	2.0	219	0.8

注:色泽测定使用 133.4 mm 罗维朋比色槽。

由表4可知,与240、250、260℃单温脱臭相比,双温脱臭大豆油的反式脂肪酸含量最低。脱臭油酸价、过氧化值、色泽、烟点均符合GB 1535—2003《大豆油》中所规定的一级油指标(酸价 ≤ 0.2 mg/g,过氧化值 ≤ 5.0 mmol/kg,色泽 $R \leq 2.0$)。

综上,与不同温度下单温蒸馏脱臭相比,两级双温脱臭能更有效脱除大豆油中PAEs,降低反式脂肪酸生成,并最大程度保留油脂中的 V_E 和甾醇。

2.2 脱臭馏出物捕集工艺对馏出物品质的影响

2.2.1 不同捕集工艺对脱臭馏出物中PAEs含量的影响

前期采集于油脂精炼厂的12个大豆油脱臭馏出物中PAEs含量的检测结果显示^[9],DBP、DEHP、DINP以及 $\Sigma 8$ PAEs的平均值分别为11.353、12.559、4.994、35.419 mg/kg;DBP超标率为91.6%(11/12),超标1.01~122.33倍;DEHP超标率为100%(12/12),超标1.76~66.12倍。表明常规的油脂脱臭馏出物捕集工艺使得PAEs在大豆油馏出物中超高富集,造成大豆油脱臭馏出物用作提取维生素E和植物甾醇原料的安全风险显著升高。

对大豆油分别采用不同温度(240、250、260℃)单温蒸馏脱臭和脱臭馏出物两级冷凝捕集,以及单温(260℃)脱臭和单级捕集,对一级冷凝捕集液(Soybean deodorizer distillate one, SODD1)、二级冷凝捕集液(Soybean deodorizer distillate, SODD2)及单级冷凝捕集液(SODD)中PAEs含量进行检测,结果如图1—图3所示。

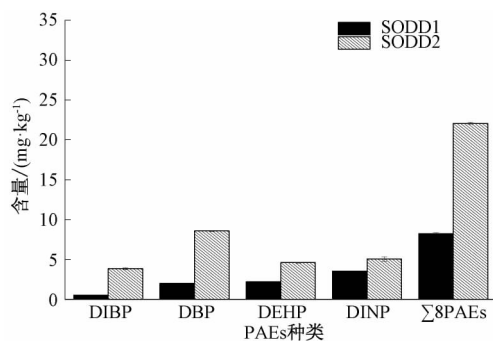


图1 240℃单温脱臭馏出物两级冷凝捕集液中PAEs含量

Fig.1 Contents of PAEs in two-stage condensate trapping liquid of deodorizer distillate

从图1可知,240℃单温脱臭的SODD1中DBP、DEHP、DINP及 $\Sigma 8$ PAEs的含量分别为1.987、2.189、3.523、8.234 mg/kg, SODD2中含量分别为3.582、4.604、5.057、22.073 mg/kg, 分别是SODD1

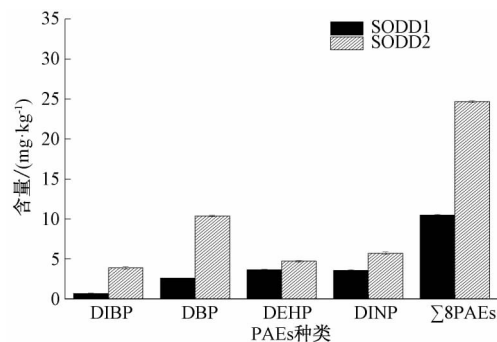


图2 250℃单温脱臭馏出物两级冷凝捕集液中PAEs含量

Fig.2 Contents of PAEs in two-stage condensate trapping liquid of deodorizer distillate

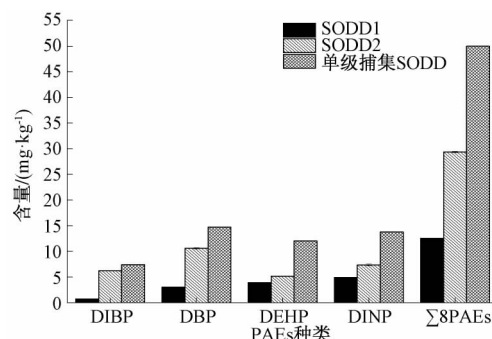


图3 260℃单温脱臭馏出物单级捕集液及两级捕集液中PAEs含量

Fig.3 Contents of PAEs in single-stage and two-stage condensate trapping liquid of deodorizer distillate

中的4.3、2.1、1.4、2.68倍,PAEs各组分含量显著高于SODD1。从图2、图3也可以看出,在250、260℃单温蒸馏脱臭条件下,脱臭馏出物的两级冷凝捕集液中PAEs含量表现出相似规律性。这可能是因为高真空度蒸馏脱臭条件下,蒸馏出来的高温PAEs气体在第一级捕集过程不能被完全冷凝回收,之后在更低温度的第二级冷凝捕集过程才被大量冷凝回收,因此造成SODD2中PAEs各组分含量明显高于SODD1。

由图3可以看出,在260℃脱臭条件下,单级捕集脱臭馏出物(SODD)中DBP、DEHP、DINP及 $\Sigma 8$ PAEs含量分别为14.721、12.019、13.792、49.969 mg/kg, 远远高于SODD1和SODD2中PAEs含量, $\Sigma 8$ PAEs含量分别是SODD1和SODD2的2.98倍和1.58倍。结果显示,与单级捕集相比,两级冷凝捕集工艺可获得PAEs含量非常低的两级冷凝捕集液。

2.2.2 不同捕集工艺对脱臭馏出物 V_E 含量的影响

不同捕集工艺所得大豆油脱臭馏出物的 V_E 含量见表5。

表 5 大豆油脱臭馏出物冷凝捕集液中 V_E 含量

Table 5 Contents of V_E in deodorization distillate condensate trapping liquid of two stage condensation								
项目	α -TP/(mg· (100 g) ⁻¹)	α -TT/(mg· (100 g) ⁻¹)	β -TP/(mg· (100 g) ⁻¹)	γ -TP/(mg· (100 g) ⁻¹)	(β + γ)-TT/ (mg·(100 g) ⁻¹)	δ -TP/(mg· (100 g) ⁻¹)	δ -TT/(μ g· (100 g) ⁻¹)	ΣV_E /(mg· (100 g) ⁻¹)
240 ℃ SODD1	264.1	ND	ND	389.6	45.9	385.7	17.5	1 085.5
240 ℃ SODD2	241.6	ND	16.7	468.6	43.3	432.3	17.8	1 202.7
250 ℃ SODD1	283.4	ND	ND	439.7	47.9	393.1	21.7	1 185.8
250 ℃ SODD2	299.9	ND	14.3	430.0	54.3	428.0	24.5	1 226.1
260 ℃ SODD1	310.1	ND	ND	511.1	45.8	402.2	18.8	1 269.2
260 ℃ SODD2	263.3	ND	18.9	570.7	58.6	425.4	21.9	1 336.9
260 ℃ SODD	489.7	ND	21.6	957.6	106.9	779.0	41.9	2 396.7

由表 5 可知,在 240、250、260 ℃单温脱臭条件下,SODD2 中 ΣV_E 含量均稍高于 SODD1,这意味着第二级捕集时的低温(40 ℃)比第一级捕集时的高温(120 ℃)更有利于脱臭馏出物中 V_E 的冷凝捕集。260 ℃单级捕集 SODD 中 ΣV_E 含量均明显高于两级捕集液 SODD1、SODD2,分别是 1.89 倍和 1.79

倍。SODD1 和 SODD2 中 V_E 的总量略大于 SODD。
2.2.3 不同捕集工艺对脱臭馏出物中甾醇含量的影响

不同捕集工艺所得大豆油脱臭馏出物的甾醇含量见表 6。

表6 大豆油脱臭馏出物捕集液中甾醇含量

Table 6 Sterol contents in deodorizer distillate condensate trapping liquid of two stage condensation mg/100 g					
项目	菜油甾醇	豆甾醇	β -谷甾醇	谷甾烷醇	甾醇总量
240 ℃ SODD1	82.1	156.7	204.0	10.1	452.9
240 ℃ SODD2	155.6	222.1	207.1	16.3	601.1
250 ℃ SODD1	98.2	167.1	210.6	18.7	494.6
250 ℃ SODD2	160.3	234.7	312.7	19.1	726.8
260 ℃ SODD1	174.7	228.4	345.7	20.7	769.4
260 ℃ SODD2	166.7	231.1	353.2	21.9	772.9
260 ℃ SODD	203.32	142.79	575.60	74.14	995.9

由表 6 可以看出,240、250、260 ℃单温脱臭条件下,SODD1 中甾醇总量略低于 SODD2。也显示第二级低温捕集较第一级高温捕集更有利于脱臭馏出物中甾醇的冷凝捕集。但 260 ℃单级捕集液 SODD 中甾醇含量较 260 ℃两级捕集液 SODD1、SODD2 的总量明显降低,这意味着两次捕集可能更有利于甾醇的充分冷凝回收。此外,虽然 SODD1、SODD2 中甾醇含量低于 SODD,但差值相对于 V_E 的差值减小。

综上,在相同的油脂脱臭条件(260 ℃、120 min)下,两级冷凝捕集液 SODD1 和 SODD2 中 PAEs 含量远低于单级冷凝捕集液,但 V_E 和甾醇含量也低于单级冷凝捕集液;不同温度(240、250、260 ℃)的脱臭条件,SODD1 中 PAEs 含量明显低于 SODD2, V_E 和甾醇含量差值不是太大。

3 结论

采用大豆油两级双温蒸馏脱臭(200 ℃、90 min 和 260 ℃、30 min)与常规的单温蒸馏脱臭(120

min,240、250、260 ℃)相比,双温脱臭可使 Σ 8PAEs 脱除率提高 4.7~22.6 个百分点, V_E 保留率提高 5.5~13.1 个百分点,甾醇保留率提高 6.3~13.4 个百分点,反式脂肪酸含量降低 0.11~1.04 个百分点,双温脱臭工艺在提升大豆油安全品质和营养品质方面均优于单温脱臭。

采用脱臭馏出物两级双温冷凝捕集工艺(120 ℃、40 ℃),所得第一级馏出物冷凝捕集液 SODD1 中 PAEs 含量明显低于第二级馏出物冷凝捕集液 SODD2, V_E 和甾醇含量相差不大。单级冷凝捕集工艺所得馏出物 SODD 中 V_E 和植物甾醇虽然高于 SODD1、SODD2,但其中 PAEs 含量却分别是 SODD1、SODD2 的 2.98 倍和 1.58 倍。SODD1 的低 PAEs 含量优势显著提升了其作为食用级原料的安全品质。

参考文献:

[1] 张倩. 植物纤维食品接触材料中邻苯二甲酸

- 酯类增塑剂的研究现状[J]. 中国造纸, 2017, 36(5): 53-57.
- [2] SONG M, CHI C, GUO M, et al. Pollution levels and characteristics of phthalate esters in indoor air of offices [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 28(2): 157-162.
- [3] 刘风云. 塑化剂的应用及其危害[J]. 广东化工, 2011, 38(11): 77.
- [4] 方志青, 王志康, 谢吕, 等. 一次性塑料杯中邻苯二甲酸酯向饮用水中的迁移研究[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(6): 69-71.
- [5] NET S, DELMONT A, SEMPÉRÉ R, et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 515-516: 162-180.
- [6] CHI C, XIA M, ZHOU C, et al. Determination of 15 phthalate esters in air by gas-phase and particle-phase simultaneous sampling[J]. *Journal of Environment Sciences*, 2017, 55(5): 137-145.
- [7] WANG X, SHENG N, CUI R, et al. Gestational and lactational exposure to di-isobutyl phthalate via diet in maternal mice decreases testosterone levels in male offspring. [J]. *Chemosphere*, 2017, 172: 260-267.
- [8] SIFAKIS S, ANDROUTSOPOULOS V P, TSATSAKIS A M, et al. Human exposure to endocrine disrupting chemicals; effects on the male and female reproductive systems [J]. *Environmental Toxicology & Pharmacology*, 2017, 51: 56-70.
- [9] 王立鑫, 杨旭. 邻苯二甲酸酯毒性及健康效应研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2010, 27(3): 276-281.
- [10] 狄青, 周丽佳. 塑化剂的毒性及安全标准研究[J]. 科技资讯, 2013(5): 230.
- [11] US-EPA. Method 8061A phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD) [S]. US, 1996.
- [12] ASTM. D2124-99: Standard test method for analysis of components in poly (vinyl chloride) compounds using an infrared spectrophotometric technique [S]. US: ASTM International, 2011.
- [13] US-CPSC. CPSC-CH-C1001-09.1 Standard operating procedure for determination of phthalates [S]. US, 2009.
- [14] Canada Health Product Safety laboratory. Method C-34 determination of phthalates in polyvinyl chloride consumer products [S]. Canada, 2007.
- [15] 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准: GB 9685-2016 [S].
- [16] 王绪强. 植物累积有机污染物 DEHP 能力及其特异性研究 [D]. 杭州: 浙江工商大学, 2009.
- [17] 曾巧云, 莫测辉, 蔡全英, 等. 菜心对邻苯二甲酸酯(PAEs)吸收途径的初步研究[J]. 农业工程学报, 2005, 21(8): 137-141.
- [18] 饶潇潇, 王建超, 周震峰. 花生对土壤中邻苯二甲酸酯的吸收累积特征[J]. 环境科学学报, 2017, 37(4): 1531-1538.
- [19] 胡爱鹏. 植物油料及加工产物中 PAEs 的研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2017.
- [20] 王瑞元, 金青哲, 安骏. 塑化剂与粮油制品的安全[J]. 粮食与食品工业, 2013, 20(1): 1-4.
- [21] 王鑫. 食品中邻苯二甲酸酯类污染物分析方法及迁移规律的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [22] 白艳红, 许珂, 张相生, 等. PET 塑料桶装大豆油中 DEHP 迁移的数学模型的建立[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(5): 75-79.
- [23] 杨金强. 食用油脂加工中 PAEs 变化规律的研究及设计 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- [24] DUGO G M, FOTIA V, TURCO V L, et al. Phthalate, adipate and sebacate residues by HRGC-MS in olive oils from Sicily and Molise (Italy) [J]. *Food Control*, 2011, 22(6): 982-988.
- [25] 李康雄, 罗凡, 费学谦, 等. 精炼对油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量的影响[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(3): 48-53.
- [26] 曹九超. 食用油中邻苯二甲酸酯的测定及其迁移动力学的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2014.
- [27] 朱振南. 菜籽油脱臭馏出物的维生素 E 和甾醇提取及共轭亚油酸甾醇酯的制备 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
- [28] 白长军, 王兴国, 刘元法, 等. 植物油脱臭处理中两级捕集馏出物的方法和装置: 中国, CN102311876A [P]. 2012.

- [29] 胡爱鹏,刘玉兰,张明明,等. 气相色谱-质谱联用法直接测定植物油料中邻苯二甲酸酯类塑化剂 [J]. 食品科学,2016,37(18): 146-151.
- [30] 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定:GB 5009.271—2016[S].
- [31] 刘玉兰,张明明,杨金强. 水蒸气蒸馏法对油脂中 DBP 和 DEHP 脱除效果的研究[J]. 现代食品科技,2017(5):176-182.
- [32] 丁新杰. 精炼对大豆油和菜籽油中有益微量组分的影响 [D]. 郑州:河南工业大学,2015.

EFFECT OF SOYBEAN OIL DEODORIZATION AND DISTILLATE TRAPPING PROCESS ON THE QUALITY OF PRODUCTS

CHEN Li, LIU Yulan, HU Aipeng, LI Tao

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

Abstract: The effect of soybean oil deodorization and distillates trapping process on the contents of eight phthalic acid esters (PAEs), vitamin E and phytosterol in deodorized oil and deodorizer distillates condensate trapping fluid were investigated. The results showed that compared with deodorization by single temperature (240, 250, 260 °C), the dual-temperature deodorization (200 °C, 90 min; then 260 °C, 30 min) could improve the removal rate of Σ 8PAEs by 4.7–22.6 percent points, and the retention rate of vitamin E and phytosterol by 5.5–13.1 percent points and 6.3–13.4 percent points, respectively, while the content of trans fatty acid decreased by 0.11–1.04 percent points. The dual-temperature deodorization process was superior to single temperature deodorization on improving the safety and nutritional quality of soybean oil. Moreover, the contents of Σ 8PAEs in the trapping fluid of soybean oil deodorizer distillates of two-stage dual-temperature condensation trapping processes (SOOD1, SODD2) (120 °C, 40 °C) were both significantly lower than the single-stage condensate trapping fluid (SODD)(40 °C). The content of Σ 8PAEs in SOOD was 2.98 and 1.58 times of those in SOOD1 and SODD2, respectively, and the content of Σ 8PAEs in SOOD1 was 16.741 mg/kg, which was only half of that in SODD2. The contents of VE and sterol in SODD1 were 1269.2 and 1336.9 mg/100 g respectively, while in SODD2 were 769.4 and 995.9 mg/100 g respectively, Although the contents of VE and sterol were lower than those in SODD, the lower PAEs content of SODD1 significantly improved the safety quality of SODD1 as food grade raw material.

Key words: soybean oil; dual-temperature deodorization; deodorizer distillates; two-stage condensation trapping; phthalic acid esters; vitamin E; phytosterol