

说明书

一种降低植物油中塑化剂的方法

5 技术领域

本发明属于植物油安全加工技术领域，具体地说，涉及一种降低植物油中塑化剂的方法。

背景技术

10 邻苯二甲酸酯类塑化剂（PAEs）是一种环境类激素物质，对人体虽然没有急性毒性，但在人体内长期积累的慢性毒性尤其对生殖发育的毒性不容忽视。研究发现，邻苯类塑化剂可造成雄性动物输精管、精囊以及前列腺功能异常，此外还可能造成胚胎生长缓慢和畸形。塑化剂近年来已成为全球性最为普遍的污染物之一。为避免其危害，中国、美国、日本及欧盟等都将其
15 列入“优先控制污染物名单”，并对其在食品接触材料中的添加量进行限定。

随着人们对食品安全越来越重视，加之受“酒鬼酒”、“起云剂”等事件的影响，食用油中塑化剂问题也越来越受关注。研究发现，不同食品在同等条件下对塑化剂的溶出能力不同，脂类食品溶出能力最强。在植物油生产过程中，使用的加工助剂、包装材料、塑料材质的设备零部件等，都可能
20 将塑化剂引入油脂。由于环境污染，加之植物油籽对塑化剂有富集作用，油籽中也可能含有塑化剂并随制油生产迁移至油脂中。因此，研究有效脱除油脂中PAEs 对提高食用油品质安全有重要意义。

根据研究报道，采用固体吸附剂可以部分脱除饮用水或污水中的PAEs，譬如采用活性炭—凹凸棒石复合滤料能将饮用水中94%的邻苯二甲酸二丁
25 酯（DBP）脱除，固体吸附剂对水中的邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）也有一定的脱除作用，近年来也被用来针对食用植物油中存在的PAEs进行吸附脱除研究。

前期研究表明，在油脂精炼中的脱臭工序中 PAEs 会随着脂肪酸及其他

挥发性组分迁移到脱臭馏出物中。有研究表明，水蒸气蒸馏对油茶籽油中邻苯二甲酸二丁酯（DBP）和邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（DEHP）的脱除效果较为明显。

张明明等（张明明，刘玉兰，杨金强，等. 油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂的吸附脱除研究[J].粮油食品科技，2015（5）32-36）采用固体吸附剂吸附法，研究油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂的效果，首先检测原料油中邻苯二甲酸二异丁酯（DIBP）、DBP 和 DEHP 含量。称取 40g 油样置于三口烧瓶中，加热搅拌至吸附温度，加入一定量的吸附剂，继续搅拌至设定的吸附时间，之后 4500r/min 离心 30min 分离油脂中的吸附剂，若油中仍悬浮有吸附剂，再进行过滤，最终得到净油。对所得净油中 DMP、DEP、DIBP、DBP、邻苯二甲酸丁基苄酯（BBP）以及 DEHP 含量进行测定，并计算脱除率。该方法利用吸附法对茶籽油中 DMP、DEP、DIBP 的脱除效果较好，但对较大分子量塑化剂组分 DBP 和 DEHP 的脱除效果较差，不能达到国标限量规定。

现有技术中还有采用水蒸气蒸馏脱除法，依据 PAEs 分子间存在沸点和饱和蒸气压低于甘油三酯的差异，所以在脱臭过程中油脂中的 PAEs 也得到有效脱除。脱臭过程中的蒸馏温度和蒸馏时间直接影响着脱除效果。随着蒸馏温度的升高，PAEs 的脱除率逐渐增加，在蒸馏温度 240℃时，大豆油中 DBP 和 DEHP 含量可降至国家标准限量以下。该方法虽然高温长时间的水蒸气蒸馏能有效脱除食用油脂中的 PAEs，然而会造成油脂中大量维生素 E 损失，同时产生较多反式脂肪酸。

而分子蒸馏是利用轻分子的平均自由程较大、重分子的平均自由程较小，当蒸发面和冷凝面的间距介于轻分子和重分子的平均自由程之间时，可将二者分离的一种分离方法。分子蒸馏具有操作温度低、受热时间短、减少热敏性物质损伤等优点，且在精细化工中也用于邻苯二甲酸酯类物质的提纯精制，具有很高的分离程度。但利用分子蒸馏法脱除油脂中塑化剂的研究却很少见报道。普通蒸馏需要在沸点温度下进行分离，而分子蒸馏可以在任何温度下进行，只要冷热两面间存在着温度差，就能达到分离目的。但分子蒸馏存在这样的矛盾，即蒸馏温度升高，塑化剂的脱除率随之提高，但营养物质损失率也会提高。

因此，有必要提供一种新的利用分子蒸馏法降低植物油中塑化剂的方法。

发明内容

5 有鉴于此，本发明针对上述的问题，提供了一种降低植物油中塑化剂的方法，采用分子蒸馏脱除食用油脂中的 PAEs 存在脱塑效率高、操作温度低、受热时间短、无反式脂肪酸生成、热敏性物质损失少等优点，同时也不使用任何溶剂，避免溶剂对油脂的污染。

为了解决上述技术问题，本发明公开了一种降低植物油中塑化剂的方法，包括以下步骤：

步骤 1、预处理：对分子蒸馏系统供给循环水、冷冻水、热水及导热油；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度；当导热油升至一定温度时，启动真空泵；待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度、刮膜转速，进行油脂的脱塑化剂处理；

15 步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

可选地，所述分子蒸馏系统为蒸发面积为 0.05 m²的 VKL70-3FDAR 分子蒸馏系统。

20 可选地，所述步骤 1 中的循环水的温度为 35~40℃，热水温度 50~60℃及导热油的最终温度 175~180℃。

可选地，所述步骤 2 中预设进料温度为 95-105℃；导热油升至一定温度具体的温度为 85-95℃。

25 可选地，所述步骤 2 中的蒸馏温度为 145℃~175℃，刮膜转速 150r/min~350r/min。

可选地，所述步骤 3 中的进料速率为 200ml/h~700ml/h。

与现有技术相比，本发明可以获得包括以下技术效果：

1) 本发明通过对分子蒸馏系统的运行参数的调节，如在 0.1Pa 高真空

和极短时间内完成对植物油中重点控制指标的 PAEs 的高效脱除。

2) 本发明分子蒸馏在高效脱除食用油脂中的 PAEs 时, 同时具有操作温度低、受热时间短、无反式脂肪酸生成、热敏性物质损失少等优点, 不使用任何溶剂, 避免了溶剂对油脂的污染。

5 当然, 实施本发明的任一产品并不一定需要同时达到以上所述的所有技术效果。

具体实施方式

10 以下将配合实施例来详细说明本发明的实施方式, 藉此对本发明如何应用技术手段来解决技术问题并达成技术功效的实现过程能充分理解并据以实施。

本发明还公开了一种降低植物油中塑化剂的方法, 包括以下步骤:

步骤 1、预处理: 对蒸发面积为 0.05 m² 分子蒸馏系统 (VKL70-3FDAR) 供给循环水、冷冻水、热水及导热油;

15 其中, 循环水的温度为 35~40℃, 热水温度 50~60℃ 及导热油的最终温度 175~180℃;

步骤 2、开启温度控制, 预设进料温度 95-105℃; 当导热油升至 85-95℃ 时, 启动真空泵, 待系统真空度达到 0.1 Pa 后, 设定蒸馏温度 145℃~175℃, 刮膜转速 150r/min~350r/min。

20 分子蒸馏内置刮膜器的周期性刮抹, 将物料均匀分布在蒸馏器蒸发表面上, 即刮膜器的运动形成了厚度小且均匀的液膜, 降低了传质和传热阻力, 同时液膜的温度和浓度不断被更新, 有效地强化了液膜内部的质量和热量传递过程。刮膜转速的增加能够提高易挥发组分的收率和分离效率。当刮膜转速增加到一定程度后, 继续增加, 分离效率和收率的提高幅度有限。试验显示, 高于 350rpm 塑化剂的脱除效果没有明显的提升, 低于 150rpm, 塑化剂的脱除易不达标。

25

蒸馏温度是分子蒸馏过程中一个很重要的参数, 它会影响目标产物的收率和纯度。在蒸馏压力不变时, 随着蒸馏温度的升高, 原料中轻分子组分不断逸出液膜到达冷凝面, 冷凝馏出量逐渐增加。但蒸馏温度过高易造成物料

分解，而且虽然温度越高，收率越大，但此时重分子会进入轻分子，导致目标产物的纯度下降。高于 175℃，塑化剂的脱除效果没有明显的提升，且 VE 和甾醇的综合保留率却明显下降。低于 145℃，塑化剂的脱除效果较差。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 200ml/h~700ml/h；

进料速率是影响分子蒸馏过程的重要因素。进料浓度增加，液膜表面温度降低，蒸馏率提高。进料速率增加，直接导致液膜厚度增加，液膜表面温度达到稳态较慢，表面和馏出液浓度增加，蒸馏量降低。高于 700ml/h，塑化剂的脱除效果没有明显的提升，且 VE 和甾醇的综合保留率明显下降。低于 200ml/h，塑化剂的脱除效果和营养物质的保留率均较差。

在实际过程中，必须兼顾刮膜转速、蒸馏温度及进料速率的影响，才能够真正起到降低塑化剂的效果。

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

分子蒸馏法脱除油脂中 PAEs 时，相同条件下，DMP 的脱除率 46%左右，DEP 的脱除率 68%左右，而 DBP 的脱除率可达到 97%以上，DEHP 的脱除率可达 70%以上。从分子蒸馏法脱除油脂中 PAEs 的效果还可以看出，相比于较小分子量的 PAEs 组分（DMP 和 DEP），分子蒸馏对油脂中高分子量 PAEs 组分（DBP、DEHP）的脱除效果更好，温度对脱除效果的影响明显。

脱除率=（反应前含量-反应后含量）/反应前含量×100%；

维生素 E 及植物甾醇的综合保留率可达到 75%以上。

维生素 E 及植物甾醇的综合保留率=（反应后维生素 E 含量+反应后植物甾醇含量）/（反应前维生素 E 含量+反应前植物甾醇含量）×100%。

DBP、DEHP、DINP 这三种塑化剂的检测方法均为 GB5009.271-2016。

25 实施例 1

步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 38℃，热水温度 55℃及导热油的最终温度 175℃；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，

启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 155℃，刮膜转速 230r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 600ml/h；

5 步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 1.55 mg /kg 降至未检出，脱除率为 100%，DEHP 含量由 4.85mg /kg 已降至 0.99 mg /kg，脱除率为 85%，达到国家标准限量以下；维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 87.31%。

实施例 2

10 步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 35℃，热水温度 50℃及导热油的最终温度 180℃；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 170℃，刮膜转速 15 350r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 700ml/h；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 1.55mg /kg 降至未检出，脱除率为 100%，DEHP 含量由 4.85mg /kg 已降至 0.87mg /kg，脱除率为 97.4%，达到国家标准限量以下，维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 85.57%。

实施例 3

25 步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 40℃，热水温度 60℃及导热油的最终温度 175℃左右；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 155℃，刮膜转速 230r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子

蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 300ml/h；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 3.46mg /kg 降至未检出，脱除率为 100%，DEHP 含量由 34.0mg /kg 已降至 1.09mg /kg，脱除率为 96.8%，达到国家标准限量以下，维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 80.09%。

实施例 4

步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 38℃，热水温度 55℃及导热油的最终温度 175℃；

10 步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 95℃；当导热油升至 95℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 145℃，刮膜转速 350r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 200ml/h；

15 步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 3.46mg /kg 降至未检出，脱除率为 100%，DEHP 含量由 34.0mg /kg 已降至 1.31mg /kg，脱除率为 96.1%，达到国家标准限量以下，维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 83.64%。

实施例 5

20 一种降低植物油中塑化剂的方法，包括以下步骤：

步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 38℃，热水温度 58℃及导热油的最终温度 175℃左右；

25 步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 105℃；当导热油升至 85℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 175℃，刮膜转速 150r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 700ml/h；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 3.46mg /kg 降至未检出，脱除率为 100%，DEHP 含量由 34.0mg /kg 已降至 1.42 mg /kg，脱除率为 95.8%，达到国家标准限量以下，维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 78.17%。

对比例 1

5 步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 30℃，热水温度 55℃及导热油的最终温度 175℃左右；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 155℃，刮膜转速
10 230r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 800ml/h；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 1.55 mg /kg 降至 0.45 mg /kg，脱除率为 71%，
15 DEHP 含量由 4.85mg /kg 降至 1.87mg /kg，脱除率为 61.4%，DBP、DEHP 含量均未达到国家标准限量以下。维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 70.17%。

对比例 2

步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）
20 供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 38℃，热水温度 55℃及导热油的最终温度 175℃左右；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 180℃，刮膜转速
350r/min；

25 步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 600ml/h；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 1.55mg /kg 降至未检出，脱除率为 100%，DEHP 含量由 4.85mg /kg 降至 1.53mg /kg，脱除率为 68.5%，DEHP 含量未

达到国家标准限量以下。维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 69.33%。

对比例 3

步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 38℃，热水温度 55℃及导热油的最终温度 175℃左右；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 120℃，刮膜转速 360r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 600ml/h；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 3.46mg /kg 降至 0.46mg /kg, 脱除率为 86.7%，DEHP 含量由 34.0mg /kg 降至 2.63mg /kg, 脱除率为 92.3%，DBP 及 DEHP 含量未达到国家标准限量以下。维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 75.72%。

对比例 4

步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m²分子蒸馏系统（VKL70-3FDAR）供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 38℃，热水温度 55℃及导热油的最终温度 175℃左右；

步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 140℃，刮膜转速 390r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 100ml/h；

步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 3.46mg /kg 降至 0.82mg /kg, 脱除率为 76.3%，DEHP 含量由 34.0mg /kg 降至 2.82mg /kg, 脱除率为 91.7%，DBP 及 DEHP 含量未达到国家标准限量以下。维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 73.25%。

对比例 5

步骤 1、预处理：对蒸发面积为 0.05 m² 分子蒸馏系统 (VKL70-3FDAR) 供给循环水、冷冻水、热水及导热油；其中，循环水的温度为 38℃，热水温度 55℃及导热油的最终温度 175℃左右；

5 步骤 2、开启温度控制，预设进料温度 100℃；当导热油升至 90℃时，启动真空泵，待系统真空度达到 0.1 Pa 后，设定蒸馏温度 175℃，刮膜转速 110r/min。

步骤 3、进料：开启进料阀，启动进料泵，将待处理的植物油导入分子蒸馏系统中，调节泵后调节阀控制进料速率为 100ml/h；

10 步骤 4、出料：启动出料泵，得到处理后的植物油。

经检测，油中 DBP 含量由 3.46mg /kg 降至 0.63mg /kg，脱除率为 81.8%，DEHP 含量由 34.0mg /kg 降至 3.39mg /kg，脱除率为 90%，DBP、DEHP 含量均未达到国家标准限量以下。维生素 E 及植物甾醇的综合保留率为 74.81%。

15 上述说明示出并描述了发明的若干优选实施例，但如前所述，应当理解发明并非局限于本文所披露的形式，不应看作是对其他实施例的排除，而可用于各种其他组合、修改和环境，并能够在本文所述发明构想范围内，通过上述教导或相关领域的技术或知识进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离发明的精神和范围，则都应在发明所附权利要求的保护范围内。

20