

油茶籽油中邻苯二甲酸酯污染风险来源分析及防范措施研究

廖燕芝¹, 陈耕², 刘璞², 黄辉³

(1. 湖南省食品质量监督检验研究院, 长沙 410111; 2. 湖南省食品质量安全技术协会, 长沙 410111;

3. 湖南省产商品质量监督检验研究院, 长沙 410007)

摘要:从油茶籽油生产的原料、工艺、设备、产品包装、储存等环节入手,研究了油茶籽油中邻苯二甲酸酯来源及防范措施。结果表明:茶籽原果本身含有极微量的邻苯二甲酸酯,但不是油茶籽油邻苯二甲酸酯污染主要来源;油茶籽油加工环节使用的加工助剂均未检出邻苯二甲酸酯,不是油茶籽油邻苯二甲酸酯的污染来源;油茶籽油中邻苯二甲酸酯主要来源于生产过程中接触的塑料制品,油样温度越高,或油样与含邻苯二甲酸酯的塑料制品接触时间越长,塑料制品中邻苯二甲酸酯向油样的迁移量会增加;对于受到邻苯二甲酸酯污染的油茶籽油可以采用脱臭工艺将其去除,从而有效解决邻苯二甲酸酯污染风险。

关键词:油茶籽油;邻苯二甲酸酯;污染风险;防范措施

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)06-0090-05

Pollution risk source analysis and preventive measures of phthalic acid esters in oil – tea camellia seed oil

LIAO Yanzhi¹, CHEN Geng², LIU Pu², HUANG Hui³

(1. Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha 410111, China;

2. Hunan Food Quality Safety Technology Association, Changsha 410111, China;

3. Hunan Testing Institute of Product and Commodity Supervision, Changsha 410007, China)

Abstract: The source and preventive measures of phthalic acid esters (PAEs) in oil – tea camellia seed oil were studied and discussed from the aspects of raw materials (oil – tea camellia seed), processing technology, equipment, packaging and storage of oil – tea camellia seed oil. The results showed that oil – tea camellia seed itself contained a very small amount of PAEs, but it was not enough to risk the pollution of PAEs in oil – tea camellia seed oil. The processing aids used in the oil – tea camellia seed oil processing did not detected PAEs, so processing aids were not the pollution source of PAEs in oil – tea camellia seed oil. PAEs in oil – tea camellia seed oil were mainly derived from the plastic products contacted in the process of production. The higher the oil sample temperature was, or the longer the contact time between the oil sample and the plastic products was, the migration of PAEs to the oil sample increased. The PAEs in polluted oil – tea camellia seed oil could be removed by deodorization, which could effectively solve the pollution risk of PAEs.

Key words: oil – tea camellia seed oil; phthalic acid ester; pollution risk; preventive measure

收稿日期:2018-01-02;修回日期:2018-04-04

基金项目:湘食药科(R201614)

作者简介:廖燕芝(1978),女,高级工程师,硕士,研究方向为食品质量安全(E-mail)xtulyz@126.com。

通信作者:黄辉,高级工程师(E-mail)894964263@qq.com。

邻苯二甲酸酯(PAEs)是目前使用最广、产量最大的增塑剂^[1],以增强塑料的弹性、透明度、耐用性和使用寿命。在塑料中PAEs与塑料分子之间没有共价键连接,而是由氢键或范德华力连结,因此

PAEs 很容易从塑料制品中迁移出来造成污染^[2]。由于塑料制品的广泛使用,PAEs 在环境中的污染已普遍存在^[3]。研究表明,PAEs 可引起肝、肾、肺及心脏、生殖等多组织系统的病变^[4-5]。

油茶籽油是我国独有的极具营养健康及社会经济价值的特色资源,也是我国重要的木本食用植物油,其不饱和脂肪酸含量高达 90% 以上,还含有多种活性成分,被誉为“东方橄榄油”^[6-7]。近年来国家把油茶产业的发展提高到事关全国粮油安全的战略高度,投入了大量的财力,出台了一系列鼓励油茶产业发展的政策措施^[8]。从近年来的抽检监测情况看,油茶籽油仍然不同程度存在邻苯二甲酸酯污染的风险。多数研究表明,食用油中邻苯二甲酸酯来源于包装塑料瓶。也有研究认为邻苯二甲酸酯的可能来源主要有原料种植生产,加工过程以及包装塑料瓶^[9-10]。目前的研究仅局限于对包装塑料这一潜在来源,而针对其他两个可能来源研究较少,针对食用油在包装前的加工过程中邻苯二甲酸酯的含量变化规律及来源的研究鲜见报道。

将茶籽原果、压榨毛油、油茶籽油各精炼加工环节的半成品、生产环节中涉及的加工助剂和塑料制品等作为抽样检测对象,分析和探讨油茶籽油中邻苯二甲酸酯的污染来源、特点及污染规律,并研究降低和消除油茶籽油邻苯二甲酸酯污染风险的措施。

1 材料与方法

1.1 实验材料

茶籽原果:产自湖南浏阳、郴州、衡阳等地,22 批次。油茶籽毛油及半成品:取自调研油茶籽油生产企业,110 余批次。食品相关产品:塑料管道、密封垫圈、滤布、过滤板、PET 油瓶、PE 油壶、PE 瓶盖等,取自调研企业,40 余批次。加工助剂:碱、盐、柠檬酸、活性炭、白土等各 5 批次。乙腈、甲醇、正己烷、丙酮:色谱纯。QuEChERS 试剂。实验用水均为全玻璃重蒸水。邻苯二甲酸酯标准品(16 种)。

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 科技公司;Preplinc GPC 凝胶渗透色谱分离系统,美国 J2 Scientific 公司;分析天平:感量 0.1 mg 和 0.01 g,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 实验方法

茶籽原果中邻苯二甲酸酯检测:按照标准 SN/T 3147—2012《出口食品中邻苯二甲酸酯的测定》中 6.1.4 Quenchers 法检测(方法定量限 DINP、DIDP 为 0.5 mg/kg,其他化合物为 0.1 mg/kg)。

油茶籽油中邻苯二甲酸酯检测:按照标准 SN/T

3147—2012《出口食品中邻苯二甲酸酯的测定》中 6.1.3 含油脂试样检测(方法定量限 DINP、DIDP 为 0.5 mg/kg,其他化合物为 0.1 mg/kg)。

食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯检测:按照标准 GB/T 21928—2008《食品塑料包装材料中邻苯二甲酸酯的测定》检测(各邻苯二甲酸酯方法检出限为 0.05 mg/kg)。

2 结果与讨论

2.1 油茶籽油种植环节(茶籽原果)邻苯二甲酸酯污染情况

项目组对湖南浏阳、郴州、衡阳等地共 22 个种植基地 22 批次茶籽原果进行抽样检测邻苯二甲酸酯(16 种)的含量。实验发现,部分茶籽原果检出邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP),含量为 0.01 ~ 0.09 mg/kg,均低于检测方法标准的方法定量限,未检测出其他邻苯二甲酸酯组分。其检出组分含量远低于“卫办监督函〔2011〕551 号”中邻苯二甲酸酯物质允许最大残留量。结果表明,油茶籽油种植环节(茶籽原果)存在邻苯二甲酸酯污染,但邻苯二甲酸酯含量极低,不是油茶籽油中邻苯二甲酸酯污染风险的主要来源。

2.2 油茶籽油加工环节邻苯二甲酸酯污染情况

在茶籽原果未检出邻苯二甲酸酯(或含量低于检测方法标准定量限)的前提下,对其生产工艺的每个环节的半成品进行了抽样检测。

2.2.1 油茶籽毛油中邻苯二甲酸酯污染情况

对湖南省内 4 家油茶籽油生产企业进行了调研,并对其压榨毛油进行抽样检测。这 4 家企业均采用全不锈钢生产设备对茶籽原果(未检出邻苯二甲酸酯)进行除杂、清洗、烘干、破壳、压榨。抽样检测结果见表 1。

表 1 油茶籽毛油(压榨法)中邻苯二甲酸酯含量 mg/kg

样品编号	DIBP	DBP	DEHP	其他 PAEs
Y ₁	未检出	未检出	未检出	未检出
Y ₂	未检出	未检出	未检出	未检出
Y ₃	未检出	未检出	未检出	未检出
Y ₄	未检出	7.10	0.79	未检出
Y ₅	0.22	0.47	0.53	未检出

由表 1 可知,取自压榨机滤油口(茶籽原果未检出邻苯二甲酸酯)的毛油样品 Y₁、Y₂、Y₃ 未检出邻苯二甲酸酯,取自毛油储罐的毛油样品 Y₄、Y₅ 检出不同含量的邻苯二甲酸酯。毛油储罐的毛油样品 Y₄、Y₅ 均为毛油经 PVC 塑料管道输入,并经过不锈

钢板框过滤机过滤,毛油储罐分别采用橡胶、硅胶、四氟、石棉和金属密封垫圈。表明采用全不锈钢生产设备对茶籽原果进行除杂、清洗、烘干、破壳、压榨得出初榨毛油未受到邻苯二甲酸酯污染,输送毛油的 PVC 输送管道及毛油储罐可能为油茶籽毛油邻苯二甲酸酯污染风险来源。

2.2.2 不同精炼工艺的成品油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量

在初榨毛油未检出邻苯二甲酸酯的情况下,抽样检测采用不同精炼工艺的成品油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量。抽样检测结果见表 2。

表 2 不同精炼工艺成品油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量 mg/kg

样品号	DIBP	DBP	DEHP	其他 PAEs
Y ₆	0.97	1.15	0.38	未检出
Y ₇	0.06	0.09	0.09	未检出
Y ₈	未检出	18.6	6.97	未检出
Y ₉	未检出	未检出	0.25	未检出
Y ₁₀	未检出	未检出	未检出	未检出

样品 Y₆、Y₇ 采用由毛油经沉淀、过滤、脱脂、过滤、灌装的工艺生产,使用不锈钢软管输送,储存罐采用四氟垫圈和硅胶垫圈,过滤使用板框过滤机。由表 2 可知, Y₆、Y₇ 样品检测出低含量的 DIBP、DBP、DEHP。样品 Y₈ 采用由毛油经沉淀、过滤、脱色、灌装的工艺生产,使用塑料输送管道,储存罐采用橡胶垫圈,过滤使用板框过滤机。油样检出较高含量的 DBP、DEHP。样品 Y₉、Y₁₀ 采用由毛油经沉淀、过滤、脱酸、水洗、脱色、脱臭、脱脂、过滤、灌装的工艺生产,使用不锈钢管道,储罐采用石棉密封垫圈,过滤使用板框过滤机,油样中未检出邻苯二甲酸酯或邻苯二甲酸酯检测含量很低。

抽样检测结果表明,在初榨毛油中未检出邻苯二甲酸酯的情况下,经精炼及储存环节油茶籽油中出现较为明显的邻苯二甲酸酯增加,说明邻苯二甲酸酯主要来源于初榨后的精炼和储存环节。

2.3 油茶籽油加工环节邻苯二甲酸酯污染来源

2.3.1 油茶籽油生产加工助剂中邻苯二甲酸酯含量

为研究油茶籽油生产加工过程邻苯二甲酸酯的污染来源,对油茶籽油精炼过程使用的碱、柠檬酸、活性炭、白土、盐等加工助剂进行了抽样检测。检测结果表明抽检的加工助剂均未检出邻苯二甲酸酯,说明加工助剂不是油茶籽油生产加工过程邻苯二甲酸酯的污染来源。

2.3.2 油茶籽油加工环节塑料制品及包装材料中

邻苯二甲酸酯含量

对毛油样品 Y₄、Y₅ 输送所使用的 PVC 塑料管、不锈钢板框过滤机所使用的板框、滤布、以及毛油油罐所使用的石棉和金属密封垫圈取样检测邻苯二甲酸酯含量,结果见表 3。

表 3 毛油 Y₄、Y₅ 输送管道及储罐相关产品中邻苯二甲酸酯含量 mg/kg

样品	DIBP	DBP	DEHP	其他 PAEs
PVC 塑料管道	183	418	75 400	未检出
PVC 塑料管道	未检出	1 430	10 100	未检出
密封橡胶垫圈	166	833	75 800	未检出
密封硅胶垫圈	0.72	1.99	1.14	未检出
四氟垫圈	未检出	未检出	4.36	未检出
石棉垫圈	未检出	未检出	未检出	未检出
尼龙滤布	未检出	300	18.2	未检出
棉滤布	5.44	0.72	2.15	未检出
板框过滤机板框(树脂)	未检出	未检出	未检出	未检出
板框过滤机板框(树脂)	未检出	未检出	未检出	未检出

由表 3 可知,PVC 塑料管道、垫圈、滤布均不同程度含有邻苯二甲酸酯。其中,毛油储罐法兰密封橡胶垫圈邻苯二甲酸酯总量高达 76 799 mg/kg、PVC 塑料管道中邻苯二甲酸酯总量高达 11 530 ~ 76 001 mg/kg、尼龙滤布中邻苯二甲酸酯总量高达 318.2 mg/kg。这些塑料制品可能是油茶籽油中邻苯二甲酸酯最大污染来源。

同时,对不同企业所使用的塑料包装进行取样检测其邻苯二甲酸酯含量。结果表明,PET 塑料瓶均不含邻苯二甲酸酯,马口铁罐内部涂层均不含邻苯二甲酸酯;PE 塑料瓶有 2 批次含有邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸酯总含量为 7 ~ 8 mg/kg);塑料瓶盖有 4 批次含有邻苯二甲酸酯(邻苯二甲酸酯总含量为 1 ~ 9 mg/kg)。

根据油茶籽油加工环节塑料制品及包装材料中邻苯二甲酸酯含量检测情况,分析认为油茶籽油中邻苯二甲酸酯污染来源可能存在于:毛油及成品油储罐中密封垫圈、板框过滤机所使用的尼龙滤布及塑料滤嘴、生产中所使用的塑料管道及塑料包装等。生产中脱蜡和脱色工序后油茶籽油中 PAEs 含量升高可能与过滤使用的滤纸、滤布或板框过滤机中部分塑料管道有关。

2.3.3 塑料制品中邻苯二甲酸酯向油茶籽油的迁移

将邻苯二甲酸酯含量较高的 PVC 塑料管道浸泡于不含邻苯二甲酸酯的油茶籽油中,根据不同制油方式毛油的可能温度,选取 60、100、150 °C 作为迁移实验温度。60、100、150 °C 下 DBP、DEHP 随时间的迁移曲线见图 1。

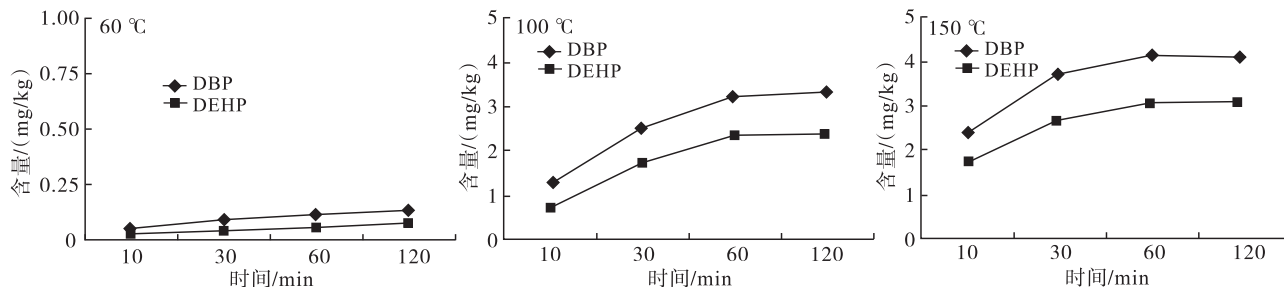


图1 不同温度下DBP、DEHP向油茶籽油的迁移曲线

从图1可以看出,温度对邻苯二甲酸酯的迁移速度有较大影响,150℃时迁移量最大。因此,在油茶籽油与塑料制品接触过程中,油茶籽油温度越高,邻苯二甲酸酯的迁移量越大,受其污染的风险性

越大。

研究了硅胶、棉滤布、塑料油壶、PE管在室温下DBP、DEHP随时间向油茶籽油迁移量的变化曲线,结果如图2所示。

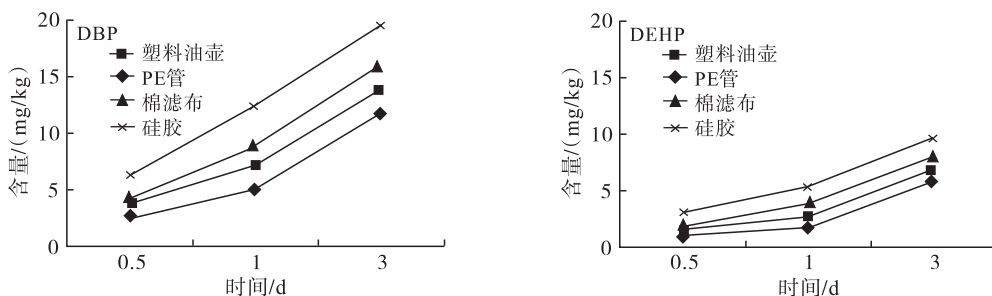


图2 不同塑料材质中DBP、DEHP向油茶籽油的迁移曲线

从图2可以看出,室温下邻苯二甲酸酯随时间延长迁移量增加,接触24h(1d)后迁移速度加快。

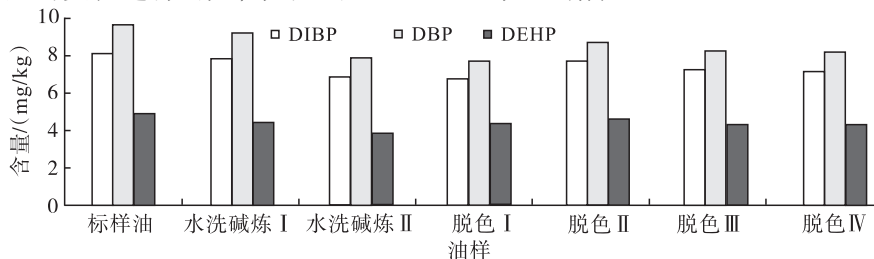
迁移实验说明,油样温度越高,或油样与含邻苯二甲酸酯的塑料制品接触时间越长,塑料制品中邻苯二甲酸酯向油样的迁移量会增加。因此,塑料制品中邻苯二甲酸酯向油样迁移的特性将使油茶籽毛油及其他加工环节的半成品油茶籽油存在受到邻苯二甲酸酯污染的风险。

2.4 油茶籽油加工工艺对油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量的影响

在实验室模拟油茶籽油精炼工艺条件,对脱酸、脱胶、脱色、冬化、脱臭主要精炼工艺中油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量的变化进行研究,结果见图3~

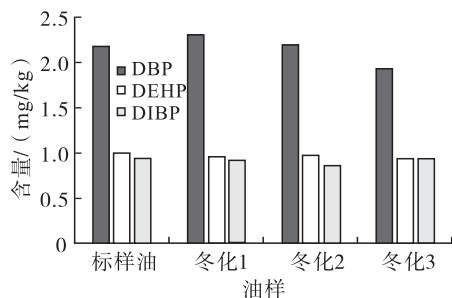
图5。

从图3~图5可以看出,油茶籽油精炼过程中脱酸、脱胶、脱色、冬化等过程,对油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量影响不显著,而脱臭工艺可以有效降低甚至去除油茶籽油中邻苯二甲酸酯。与文献[11]结果基本一致。脱臭主要是脱除油脂中的呈味物质,其原理是借助油脂中的呈味物质和甘油三酸酯的挥发度差异,在高温真空条件下,借助水蒸气脱除低沸点物质的工艺过程。邻苯二甲酸酯属于中等极性物质,具有较小的挥发性和水溶性,油茶籽油中的邻苯二甲酸酯在脱臭过程中可能与呈味物质一起被去除,因此脱臭后邻苯二甲酸酯的含量大幅降低甚至完全消除。



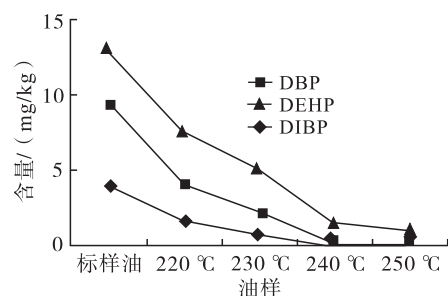
注:标样油为向油茶籽油中预先加入标准物质 DIBP、DBP、DEHP 得到的油样(后续工艺所用标样油制备过程相同,但标准物质添加量不同);水洗碱炼 I 为标样油经过升温、加酸、加碱液、加盐、分离除皂、加水、油水分离等过程后得到的油样;水洗碱炼 II 为水洗碱炼 I 油样再经过一次上述水洗碱炼过程后得到的油样;脱色 I 为标样油经过升温、加 0.5% 活性炭、搅拌、过滤后得到的油样;脱色 II 为标样油经过升温、加 0.5% 活性炭及 0.5% 白土、搅拌、过滤后得到的油样;脱色 III 为标样油经过升温、加 1% 活性炭、搅拌、过滤后得到的油样;脱色 IV 为标样油经过升温、加 1% 活性炭及 1% 白土、搅拌、过滤后得到的油样。

图3 脱胶、脱酸、脱色工艺对油茶籽油邻苯二甲酸酯含量的影响



注:冬化工艺为油脂缓慢搅拌,控制冷却速度,冷却至4~6℃,约24 h,使固体脂肪生成较大结晶,分离析出。再经过过滤,把油和固体脂肪分离。冬化1是以标样油经过冬化工艺得到的;冬化2、冬化3是指在本次冬化基础上再次冬化。

图4 冬化工艺对油茶籽油邻苯二甲酸酯含量的影响



注:脱臭模拟工艺,控制真空干燥箱温度在220~250℃,真空度300 Pa左右,时间2 h。

图5 脱臭工艺对油茶籽油邻苯二甲酸酯含量的影响

采用高温脱臭工艺虽然可以降低或去除油茶籽油中邻苯二甲酸酯的污染风险,但也使油茶籽油中的生物活性物质(如维生素E、甾醇、角鲨烯、类胡萝卜素等)在脱臭过程中损失较大^[12],同时使产品失去了固有色泽、浓郁香味等特点,营养价值显著降低^[13]。从发展趋势看,油茶籽油加工方式正在由高强度加工向适度加工转变,冷榨技术等制油技术为这种转变提供了技术上的支持。

塑料制品在食用植物油生产中普遍存在,有的目前难以用其他材质替代,如滤布等。有的塑料制品不含邻苯二甲酸酯,对油茶籽油产品并不构成邻苯二甲酸酯污染风险。如何选用不含邻苯二甲酸酯的塑料制品给企业带来新的难题。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》中规定生产中使用了邻苯二甲酸酯的塑料不得用于接触脂肪性食品、乙醇含量高于20%的食品和婴幼儿食品。根据塑料产品的标签标识正确选择塑料制品用于油茶籽油生产成为企业降低油茶籽油中邻苯二甲酸酯污染风险的重要措施。

3 结论

从油茶籽油生产的原料、工艺、设备、产品包装、储存等环节入手,研究探讨了油茶籽油中邻苯二甲

酸酯污染源及防范措施。研究得出以下结论:茶籽原果本身含有微量的邻苯二甲酸酯,但不是油茶籽油中邻苯二甲酸酯污染的主要来源;油茶籽油中邻苯二甲酸酯主要来源于生产过程中接触的塑料制品和塑料包装物中邻苯二甲酸酯的迁移;生产过程中避免使用含邻苯二甲酸酯的塑料制品可以有效防范邻苯二甲酸酯的污染;对于受到邻苯二甲酸酯污染的油茶籽油可以采用脱臭工艺将其去除,从而有效消除邻苯二甲酸酯的污染。

参考文献:

- [1] JEN J F, LIU T C. Determination of phthalate esters from food-contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography [J]. J Chromatogr A, 2006, 1130 (1): 28-33.
- [2] FANKHAUSER - NOTI A, GROB K. Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: amount of gasket material in foodcontact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testi byng simulation [J]. Trends Food Sci Technol, 2006, 17 (3): 105-112.
- [3] 柳春红,孙远明,杨艺超,等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染及暴露评估现状[J]. 现代食品科技, 2012, 28 (3): 339-341.
- [4] 杨艺超,张明明,孙远明. 食用油中邻苯二甲酸酯的污染现状及安全评价[J]. 中国食品学报, 2012, 27 (11): 110-113.
- [5] 吴德生,秦道云,谭琴,等. 邻苯二甲酸酯类化合物的生殖毒性及其环境内分泌干扰效应[J]. 癌变·畸变·突变, 2015, 27 (4): 316-318.
- [6] 李秋庭,陆顺忠. 前景广阔的保健食用油——茶籽油[J]. 广西林业科学, 2003, 32 (3): 154-156.
- [7] TANG F. Analysis of main chemical components in camellia oil and olive oil [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2013, 28 (7): 108-113.
- [8] 费学谦. 油茶籽油加工业现状、问题及对策分析[J]. 食品工业科技, 2011, 32 (10): 449-452.
- [9] 曹九超,金青哲. 食用油中塑化剂的污染途径及分析方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2013, 38 (5): 1-5.
- [10] 邹翀,尤梦圆,刘金勇. 食用油中邻苯二甲酸酯类物质的来源分析及预防措施[J]. 中国粮油学报, 2014, 29 (7): 105-111.
- [11] 李康雄,罗凡,费学谦. 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.
- [12] 刘存存,方学智,姚小华,等. 油茶籽油精炼过程中主要营养成分的变化[J]. 中国油脂, 2011, 36 (2): 36-38.
- [13] 夏欣. 油茶籽油特征香气成分和营养物质组成研究[D]. 南昌:南昌大学, 2015.