

天然维生素 E 油中 PAH4 连续脱除工艺研究

美国华¹, 武文华¹, 曹玉平¹, 蒋一鸣¹, 周学晋¹, 宋莲芳²,

徐逍然¹, 童强¹, 史金柱¹, 梁广震¹

(1. 中粮天科生物工程(天津)有限公司, 天津 300457; 2. 中粮生物科技股份有限公司, 安徽 蚌埠 233010)

摘要:建立了一种天然维生素 E 油连续通过颗粒活性炭的固定床吸附工艺, 从而实现有效脱除其中含有的微量多环芳烃(PAHs)。通过单因素实验分别考察了料液比、体系温度、物料在填料中的吸附时间对 PAH4(苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、蒽)脱除效果的影响, 并通过正交实验进行了工艺条件优化。同时, 考察了 PAH4 脱除过程对天然维生素 E 含量的影响。结果表明: 以 95% 乙醇为溶剂, 料液比(天然维生素 E 油与溶剂比)1:3, 体系温度 40℃, 在以颗粒活性炭为填料的固定床内吸附 4 h 的条件下, 可使天然维生素 E 油中 PAH4 的残留量降至 7.3 μg/kg(其中苯并(a)芘含量为 1.8 μg/kg), 符合欧盟标准要求的苯并(a)芘含量小于或等于 2 μg/kg, PAH4 含量小于或等于 10 μg/kg 的限量标准, 且采用该 PAH4 脱除工艺后维生素 E 的含量没有受到明显影响。

关键词:天然维生素 E 油; PAH4; 脱除

中图分类号: TS218; TS201.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2022)04-0098-04

Continuously removal of PAH4 from natural tocopherol oil

GUAN Guohua¹, WU Wenhua¹, CAO Yuping¹, JIANG Yiming¹, ZHOU Xuejin¹,
SONG Lianfang², XU Xiaoran¹, TONG Qiang¹, SHI Jinzhu¹, LIANG Guangzhen¹

(1. COFCO TECH Bioengineering (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300457, China;

2. COFCO Biotechnology Co., Ltd., Bengbu 233010, Anhui, China)

Abstract: A method of continuously removing PAH4 from natural tocopherol oil through a fixed bed with granular activated carbon was established. The effects of ratio of material to solvent, system temperature and adsorption time on the removal effect of PAH4 were studied by single factor experiment and orthogonal experiment, and the effect of removal process on the content of natural tocopherol was investigated. The results showed that when 95% ethanol was used as solvent, the ratio of natural tocopherol oil to solvent was 1:3, system temperature was 40℃ and stayed in a fixed bed filled with granular activated carbon for 4 h, the content of PAH4 in natural tocopherol oil was 7.3 μg/kg (benzo(a)-pyrene content 1.8 μg/kg), which could meet the EU limit standard (benzo(a)-pyrene content less than and equal to 2 μg/kg, PAH4 content less than and equal to 10 μg/kg), and the content of tocopherol was not significantly affected by the removal process.

Key words: natural tocopherol oil; PAH4; removal

收稿日期: 2021-09-26; 修回日期: 2021-12-03

作者简介: 美国华(1976), 男, 高级工程师, 主要从事油脂副产物综合利用技术研究及管理工作(E-mail) guangh@cofco.com; 武文华(1977), 女, 高级工程师, 主要从事食品、食品添加剂、保健食品等质量控制及质量管理工作(E-mail) wuwenhua@cofco.com。美国华与武文华共同为第一作者。

多环芳烃(PAHs)是一类具有两个或多个苯环互相键结的芳香族有机化合物, 是最早发现具有致癌、致畸、致突变作用的有机污染物。PAHs 的种类很多, 且多数具有致癌性, 在目前已知的 500 种致癌化合物中, 有 200 多种为 PAHs 及其衍生物^[1]。PAHs 主要是由碳氢化合物在高温下不完全燃烧产生的, 由于其具有较强的亲脂性, 因此油料作物中的

PAHs 会转移到油脂产品中。

天然维生素 E 是一种混合生育酚,主要由 $d-\alpha$ -生育酚、 $d-\beta$ -生育酚、 $d-\gamma$ -生育酚和 $d-\delta$ -生育酚 4 种同系物组成,是浅黄色至棕红色的澄清油状液体。天然维生素 E 油作为抗氧化剂和营养促进剂,越来越多被人们所了解和接受,在欧美等发达国家已成为日常消费品,目前天然维生素 E 油主要以植物油精炼过程中的脱臭馏出物作为原料进行提取^[2-3],经过一系列的精制过程,最终产品中 PAHs 会不可避免地因浓缩而残留^[4-5]。国内外对食品中 PAHs 的限量要求不同。我国 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》规定,油脂及其制品中苯并(a)芘含量小于或等于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,欧盟标准 EU 1881—2006 规定食品中苯并(a)芘含量小于或等于 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,PAH4(苯并(a)芘、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、蒽)含量小于或等于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。PAH4 是一类极其微量的污染物,对产品质量安全造成一定的负面影响。国内天然维生素 E 厂家产品质量指标基本满足国标限量标准,但不能满足出口欧盟的产品要求,为此,开发一种高效脱除 PAH4 的工艺方法具有重要意义。

目前,国内针对 PAHs 的脱除方法有生物降解法、吸附法、萃取法、络合法等^[6-7],大部分以间歇方式操作,不利于工业化生产。本文研究建立一种以颗粒活性炭为吸附剂^[8-9]的连续脱除天然维生素 E 油中 PAH4 的工艺方法,首先对料液比、体系温度、吸附时间进行单因素实验,在单因素实验基础上进行正交实验优化,得到连续脱除天然维生素 E 油中 PAH4 的最佳工艺条件,以期天然维生素 E 油生产中 PAHs 的脱除提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

天然维生素 E 油(V_E 总含量 50%,其中 $\alpha-V_E$ 相对含量 9.68%,植物甾醇含量 8.95%,PAH4 含量 154.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并(a)芘含量 40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$),中粮天科生物工程(天津)有限公司。95%乙醇;颗粒活性炭,江南活性炭厂。

TD5002(0.01 g)电子天平,天津天马衡基仪器有限公司;RE-52AA 旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;玻璃层析柱,天津市天玻玻璃仪器有限公司;Agilent 1260 高效液相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 天然维生素 E 油中 PAH4 的连续脱除

取 500 g 天然维生素 E 油溶解到 95%乙醇中,

以一定流速泵入填充 70%颗粒活性炭的吸附柱内,柱体积为 900 mL,并控制体系温度在 25~50 $^{\circ}\text{C}$,利用活性炭对 PAHs 的吸附特性进行脱除实验,通过设计 AB 柱轮流切换的方式连续进出料进而实现连续化操作。收集流出液经蒸发浓缩,得到目标产品,测定原料及产品 PAH4 含量、苯并(a)芘含量,计算 PAH4 脱除率。

1.2.2 指标检测

维生素 E 含量的测定参照 ISO 9936—2006《动植物油脂 高效液相色谱法测定维生素 E 和三烯甘油酯含量》,PAH4 及苯并(a)芘含量的测定委托欧陆检测技术服务(上海)有限公司进行外检。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 料液比对 PAH4 脱除效果的影响

为考察溶剂使用比例的影响,选取天然维生素 E 油与 95%乙醇质量体积比(料液比)为 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6,在体系温度室温(25 $^{\circ}\text{C}$)、吸附时间 2 h 条件下,考察料液比对 PAH4 脱除效果的影响,结果如图 1 所示。

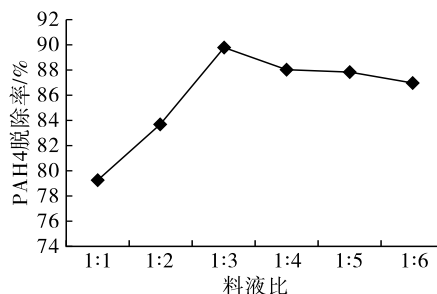


图1 料液比对 PAH4 脱除效果的影响

料液比影响混合后溶液的黏度,从而影响吸附效率。由图 1 可知,增加料液比,溶液的黏度降低,可提高 PAH4 吸附效率,料液比 1:3 时 PAH4 的脱除效果最好,脱除后天然维生素 E 油中 PAH4 含量为 15.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (苯并(a)芘含量为 3.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$),PAH4 脱除率达到 89.75%。因此,选择料液比为 1:3。

2.1.2 体系温度对 PAH4 脱除效果的影响

在料液比 1:3、吸附时间 2 h 条件下,考察体系温度对 PAH4 脱除效果的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,活性炭对 PAH4 吸附效果在体系温度低时略差,分析原因在于低温下天然维生素 E 油中植物甾醇容易结晶析出,从而附着在活性炭表面减少活性炭比表面积,不利于 PAH4 的吸附;而体系温度升高使得分子运动加速,有利于 PAH4 进入活性炭内部充分接触,提高活性炭的吸附效果,

但超过一定温度后,吸附效果没有明显变化。实验结果表明,40℃时 PAH4 脱除效果最优,脱除后天然维生素 E 油中 PAH4 含量为 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (苯并(a)芘含量为 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$),PAH4 脱除率为 93.51%。考虑到乙醇的挥发性,选择体系温度为 40℃。

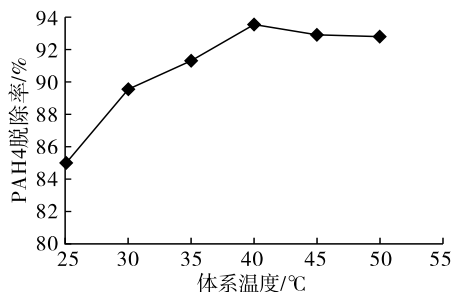


图2 体系温度对 PAH4 脱除效果的影响

2.1.3 吸附时间对 PAH4 脱除效果的影响

在料液比 1:3、体系温度 40℃条件下,考察吸附时间对 PAH4 脱除效果的影响,结果如图 3 所示。

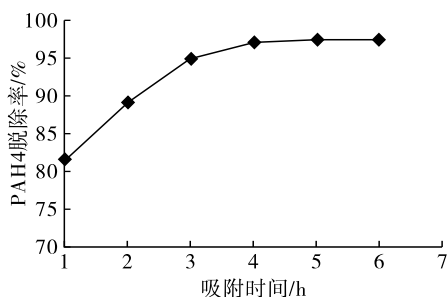


图3 吸附时间对 PAH4 脱除效果的影响

由图 3 可知,吸附时间对天然维生素 E 油中 PAH4 的脱除效果影响较大,吸附时间越短,吸附效果越差,吸附时间越长吸附效果越好,但吸附时间达到 4 h 后,PAH4 脱除率无明显变化。吸附时间 4 h 时,天然维生素 E 油中 PAH4 含量为 4.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (苯并(a)芘含量为 1.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$),PAH4 脱除率为 96.95%。考虑到实际工业生产情况,选择吸附时间为 4 h。

2.2 正交实验

为进一步优化 PAH4 脱除工艺,在单因素实验基础上,采用 $L_9(3^4)$ 正交表对料液比、体系温度、吸附时间进行三因素三水平的正交实验,以 PAH4 脱除率为指标确定最佳的 PAH4 脱除工艺条件。正交实验因素水平见表 1,正交实验设计及结果见表 2,正交实验方差分析结果见表 3。

表1 正交实验因素水平

| 水平 | A 料液比 | B 体系温度/℃ | C 吸附时间/h |
|----|-------|----------|----------|
| 1 | 1:1 | 25 | 2 |
| 2 | 1:3 | 40 | 4 |
| 3 | 1:5 | 55 | 6 |

表2 正交实验设计及结果

| 实验号 | A | B | C | PAH4 脱除率/% |
|-------|-------|-------|-------|------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 77.65 |
| 2 | 1 | 2 | 2 | 87.96 |
| 3 | 1 | 3 | 3 | 85.44 |
| 4 | 2 | 1 | 2 | 92.67 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 97.79 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 95.59 |
| 7 | 3 | 1 | 3 | 90.67 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 94.22 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 95.01 |
| k_1 | 83.68 | 87.00 | 89.15 | |
| k_2 | 95.35 | 93.32 | 91.88 | |
| k_3 | 93.30 | 92.01 | 91.30 | |
| R | 11.67 | 6.32 | 2.73 | |

表3 正交实验方差分析结果

| 因素 | 偏差平方和 | 自由度 | F | P | 显著性 |
|----|--------|-----|-------|-------|-----|
| A | 232.79 | 2 | 98.27 | 0.010 | 显著 |
| B | 66.91 | 2 | 28.25 | 0.034 | 显著 |
| C | 12.38 | 2 | 5.23 | 0.161 | 不显著 |
| 误差 | 2.37 | 2 | 1.18 | | |

由表 2 可知,3 个因素的极差大小顺序为 $A > B > C$,3 个因素对 PAH4 脱除率影响的大小顺序为料液比 > 体系温度 > 吸附时间,最优的脱除工艺条件为 $A_2B_2C_2$,即料液比 1:3,体系温度 40℃,吸附时间 4 h。由表 3 可知,料液比、体系温度对 PAH4 脱除影响显著,吸附时间影响不显著。最终确定 PAH4 脱除工艺条件为料液比 1:3、体系温度 40℃、吸附时间 4 h,在此条件下 PAH4 脱除率为 97.79%。

通过分析正交实验结果,设计将 70% 的颗粒活性炭填装至固定床内,确定脱除工艺条件:以 95% 乙醇为溶剂,天然维生素 E 油与溶剂比为 1:3,体系温度 40℃,调节进料流速使吸附时间为 4 h。经过 10 次吸附实验,PAH4 脱除率在 94.53% ~ 96.78% 范围内,PAH4 平均含量为 6.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$,脱除效果没有明显下降。为验证实验中连续脱除工艺的效果,进行 3 组共 30 次的重复性验证实验,PAH4 的脱除率见表 4。

表4 连续脱除 PAH4 的验证实验

| 实验组别 | 工艺参数 | | PAH4 残留量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 脱除率/ % |
|------|--------|----------|--|-----------|
| | 体系温度/℃ | 吸附时间/min | | |
| 1 | 40.4 | 238 | 6.5 | 95.78 |
| 2 | 39.6 | 245 | 7.5 | 95.14 |
| 3 | 40.1 | 241 | 7.8 | 94.94 |

由表 4 可看出,PAH4 平均脱除率为 95.29%,

脱除后天然维生素 E 油中 PAH4 含量为 7.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (苯并(a)芘含量为 1.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$),符合欧盟标准 EU 1881-2006 中 PAH4 含量小于或等于 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,苯并(a)芘含量小于或等于 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的要求,与正交实验所得最优脱除率 97.79% 的相对误差为 2.56%,且实验重复性良好,证明了连续脱除工艺具有可行性。

2.3 PAH4 脱除过程对维生素 E 含量的影响

对优化工艺条件下脱除 PAH4 前后的天然维生素 E 油样品进行维生素 E 含量分析,考察 PAH4 脱除过程中活性炭对天然维生素 E 含量的影响,结果见表 5。

表 5 PAH4 脱除过程对维生素 E 含量的影响 %

| 天然维生素 E 油 | PAH4 脱除前 | PAH4 脱除后 |
|-----------|----------|----------|
| 样品 1 | 50.62 | 49.55 |
| 样品 2 | 50.89 | 49.62 |
| 样品 3 | 50.41 | 49.41 |

由表 5 可知,PAH4 脱除前后维生素 E 含量未发生明显变化,表明活性炭虽然对维生素 E 有一定吸附作用,但在可接受范围内。

3 结论

本文建立了一种连续脱除天然维生素 E 油中 PAH4 的方法,并对关键条件进行了优化,最终建立一套连续脱除工艺:用 3 倍体积的 95% 乙醇将天然维生素 E 油充分溶解后,在保持体系温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 条件

下,通过装填颗粒活性炭的固定床,并保证 4 h 的吸附时间对 PAH4 进行吸附,之后收集流出液,蒸发除去乙醇后,得到低 PAH4 含量的天然维生素 E 油产品。该方法可以在不影响维生素 E 含量的前提下脱除天然维生素 E 油中微量的 PAH4,使其残留量符合欧盟标准要求,提高产品附加值和市场竞争力。

参考文献:

- [1] 董新艳,任其龙,杨亦文,等.天然生育酚中痕量多环芳烃脱除工艺的研究[J].中国油脂,2008,33(1):43-46.
- [2] 崔凤杰,王宏媛,陈志蔚,等.脱臭馏出物提取天然生育酚研究进展[J].粮食与油脂,2012(7):9-11.
- [3] 曹国锋,龚任,刘红天.脱臭馏出物中天然维生素 E 提取[J].粮食与油脂,2001(5):42-43.
- [4] 伍林,王艳,秦晓蓉,等.多环芳烃脱除方法及其在维生素 E 油中的应用[J].中国油脂,2005,30(11):51-53.
- [5] 张莉华,俞益,孙晓霞.天然维生素 E 中 PAHs 脱除工艺初探[J].中国食品添加剂,2009(3):91-94.
- [6] 曹佳鑫.天然生育酚中痕量多环芳烃分析方法及脱除方法的研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [7] 刘玉兰,石龙凯,刘畅.吸附法脱除油脂中多环芳烃的效果研究[J].中国油脂,2015,40(9):70-76.
- [8] 薛鸿斌.多环芳烃在颗粒活性炭上的吸附脱附研究[D].南京:南京信息工程大学,2011.
- [9] 邓东丰,张新.活性炭固定床吸附分离多环芳烃研究[J].环境科学导刊,2019(6):63-65.
- [5] 郭彩霞,韩丽,乔进平.翅果油对高脂饮食小鼠的降脂减肥作用[J].食品工业科技,2020,41(5):293-298.
- [6] 王晓敏.翅果油亚微乳的制备及其抗疲劳活性研究[J].食品研究与开发,2018,39(8):159-165.
- [7] 陈雨娜.翅果油对小鼠抗氧化能力及脂质代谢的影响[J].中国油脂,2017,42(6):77-80.
- [8] 权洪峰,杨婷,彭晓东.翅果油种子 CO_2 超临界萃取物抗炎及神经保护活性初步研究[J].宁夏医学杂志,2017,39(11):980-982.
- [9] 中华人民共和国卫生部.可用于食品的菌种(卫办监督发[2010]65号)名单.批准翅果油和 β -羟基- β -甲基丁酸钙为新资源食品的公告[J].食品与发酵工业,2011,37(1):93.

(上接第 97 页)

参考文献:

- [1] 庞晓慧,张华新,刘涛.我国特有珍稀植物翅果油树开发利用的探讨[J].林业资源管理,2006(3):58-60,67.
- [2] 杜俊民,侯相林,齐永琴,等.翅果种子油的脂肪酸组成和理化性质研究[J].中成药,2005,27(9):1070-1071.
- [3] 安媛,石阶平,闫文杰.翅果油植物甾醇的提取分离与结构分析[J].中国食品学报,2006,6(1):235-237.
- [4] 张直峰.翅果油树不同部位总黄酮含量及抗氧化活性比较研究[C]//中华中医药学会.第二届中草药提取关键技术与提取物产业应用研讨会论文集.福建 厦门:中华中医药学会,2009:137-141.