

植物油精炼过程中缩水甘油酯和 3-氯丙醇酯的形成及脱除研究进展

刘 壮¹, 刘 萱¹, 罗日明², 陈东升³, 杨 博⁴, 王卫飞¹, 蓝东明¹

(1. 华南理工大学 食品科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东粤膳特医营养科技有限公司, 广东 佛山 528226;
3. 中粮工科(西安)国际工程有限公司, 西安 710082; 4. 华南理工大学 生物科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:缩水甘油酯(GEs)和 3-氯丙醇酯(3-MCPDE)是植物油精炼过程中产生的主要污染物之一。GEs 和 3-MCPDE 伴随食用油摄入人体后,经脂肪酶水解产生的缩水甘油和 3-氯丙醇具有肾脏毒性和遗传毒性。植物油中 GEs 和 3-MCPDE 主要产生于油脂精炼脱臭工段,脱臭温度、脱臭时间对 GEs 和 3-MCPDE 的生成影响巨大。从油脂精炼加工过程中 GEs 和 3-MCPDE 的形成及脱除等方面进行了综述,指出脱色和脱臭工段可促进 GEs 和 3-MCPDE 的生成,当前可通过抑制及脱除其前体物质、优化植物油脱臭条件、脱除精炼油中的 GEs 及 3-MCPDE 等方式降低植物油中 GEs 和 3-MCPDE 含量。酶制剂具有安全、无污染等优点,通过酶法酯交换降低待脱臭油脂中的甘油二酯和甘油单酯,进而减少脱臭过程中 GEs 及 3-MCPDE 的生成是降低 GEs 和 3-MCPDE 的发展趋势。

关键词:植物油;缩水甘油酯;3-氯丙醇酯;油脂精炼;脱臭温度

中图分类号:TS224.6; TS201.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2023)03-0064-07

Research progress on formation and removal of glycidyl esters and 3-monochloropropane fatty acid esters in vegetable oil refining

LIU Zhuang¹, LIU Xuan¹, LUO Riming², CHEN Dongsheng³, YANG Bo⁴,
WANG Weifei¹, LAN Dongming¹

(1. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Guangdong YUE-SHAN Special Nutrition Technology Co., Ltd., Foshan 528226, Guangdong, China;
3. COFCO ET (Xi'an) International Engineering Co., Ltd., Xi'an 710082, China; 4. School of Bioscience and Bioengineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Glycidyl esters (GEs) and 3-monochloropropane fatty acid esters (3-MCPDE) are one of the main pollutants in the refining process of vegetable oil. GEs and 3-MCPDE are taken into human body with edible oil, hydrolyzed by human lipase, and the products glycidyl and 3-chloropropanol have nephrotoxicity and genotoxicity. GEs and 3-MCPDE in vegetable oil are mainly produced in the deodorization process of oil refining. Deodorization temperature and time have a great impact on the production of GEs and 3-MCPDE. The formation and removal of GEs and 3-MCPDE in the process of

oil refining were reviewed, and it was pointed out that the decolorization and deodorization section promoted the formation of GEs and 3-MCPDE. The content of GEs and 3-MCPDE in vegetable oil could be reduced by inhibiting and removing their precursors, optimizing the deodorization conditions of vegetable oil, and removing GEs and 3-MCPDE from refined oil. Enzymes have the

收稿日期:2022-01-19;修回日期:2022-10-31

基金项目:国家重点研发项目(2019YFD1002403);国家自然科学基金(31930084);国家杰出青年科学基金(31725022);佛山市南海区人才创新创业团队(201811070001)

作者简介:刘 壮(1997),男,硕士研究生,研究方向为油脂化学(E-mail)1123691530@qq.com。

通信作者:蓝东明,副研究员,博士(E-mail) dmlan@scut.edu.cn。

advantages of safety and non-pollution, and enzymatic transesterification is used to reduce diglyceride and monoglyceride in oil to be deodorized, thus reducing the formation of GEs and 3-MCPDE in the deodorization process will be the development trend to reduce GEs and 3-MCPDE.

Key words: vegetable oil; glycidyl esters; 3-monochloropropane fatty acid esters; oil refining; deodorization temperature

植物油的安全问题涉及其加工过程中产生的生物化学危害物如缩水甘油脂肪酸酯、氯丙醇酯等,由于其并非人为添加,且暂无健全的国家限量标准,很容易被忽视,如果不加以控制,将对人类健康产生巨大的潜在威胁。

缩水甘油脂肪酸酯是丙三醇上两个相邻羟基脱去一分子水形成环氧环,剩余的羟基与脂肪酸酯化形成的一类化合物的总称,简称缩水甘油酯(Glycidyl esters, GEs)。GEs是近年来在油脂制品中发现的一类新型潜在致癌物,其在人体脂肪酶水解作用下的产物缩水甘油,可在人体肾脏组织及其他部位中积累并引发肿瘤,目前已被国际癌症研究机构(IARC)列为2A级致癌物^[1-4]。氯丙醇酯包括3-氯丙醇酯(3-Monochloropropane fatty acid esters, 3-MCPDE)、2-氯丙醇酯、二氯丙醇酯,其中3-MCPDE是丙三醇上一个端位羟基被氯原子取代,剩余一个或两个羟基与脂肪酸酯化形成的化合物的总称,因其在植物油中相对含量远高于其他氯丙醇酯,因此被作为食用油中主要监测指标,以反映食用油加工过程中氯丙醇类物质的生成状况^[5]。2006年,3-MCPDE首次被发现并公开,其在人体代谢过程中水解产生的3-氯丙醇(3-MCPD)目前已被国际癌症研究机构归类为2B级致癌物^[3]。

迄今为止,国内外已有多篇关于GEs、3-MCPDE的综述文章,这些综述文章大多关于GEs和3-MCPDE的形成机制、检测与分析方法、毒理学研究及其在食品中的污染情况^[6-9],而关于精炼过程中GEs、3-MCPDE形成及脱除的内容较少。本文总结了近年国内外市售植物油中GEs及3-MCPDE的污染情况,分析了精炼过程对植物油中GEs和3-MCPDE含量的影响,在此基础上提出了植物油中GEs及3-MCPDE的脱除途径,以期降低GEs和3-MCPDE食用植物油的生产提供参考。

1 植物油中GEs及3-MCPDE限量规定及其在成品植物油中的含量

食用油中的3-MCPDE和GEs摄入人体后,分别在人体肠道脂肪酶作用下水解为具有肾脏毒性、遗传毒性的3-MCPD和缩水甘油^[10]。2018年2月26日,欧盟首先对GEs及3-MCPDE设限,规定了植物油脂及油脂加工制品中GEs和3-MCPDE的最大限量,但目前大部分国家、地区和组织未规定食品中GEs及3-MCPDE的限量,我国仅对添加酸水解植物蛋白的产品中氯丙醇酯类化合物进行了限量。目前,欧盟最新推出的法规(EU)2020/1322对油脂中游离3-MCPD和3-MCPDE之和作出了规定^[11],具体限量参数见表1。

表1 欧盟关于GEs、3-MCPD及3-MCPDE的限量规定

项目	种类	限量/(mg/kg)
GEs	植物油脂	1.00
	用于生产婴儿食品、婴/幼儿的谷类加工食品的植物油脂	0.5
3-MCPD和3-MCPDE	椰子油、玉米油、菜籽油、葵花籽油、大豆油、棕榈仁油和橄榄油(包括精炼橄榄油和初榨橄榄油),以及上述植物油的混合油	1.25
	其他植物油(包括橄榄果渣油),鱼油和其他海洋生物油,以及上述油脂组成的混合油	2.5
	用于生产婴儿食品、婴/幼儿的谷类加工食品的植物油脂、鱼油和其他海洋生物油	0.75

由于传统精炼技术的缺陷以及对GEs和3-MCPDE缺少具体的限量措施,国内外市售植物油中多数受GEs及3-MCPDE污染。本文总结了近年来国内外市售植物油中GEs及3-MCPDE污染情

况,见表2。由表2可知,当前成品植物油受GEs及3-MCPDE污染,其中棕榈油、米糠油中GEs及3-MCPDE污染严重,因此通过油脂加工精炼工艺的改良以减少GEs及3-MCPDE污染迫在眉睫。

表2 不同市售植物油中 GEs 及 3-MCPDE 含量

植物油	样品数	MCPDE 含量/ (mg/kg)	GEs 含量/ (mg/kg)	备注	参考文献
葵花籽油	16	≤3.18	≤2.02		[12]
玉米油	1	6.169	7.004		[13]
玉米油	4	2.98~5.23	6.99~8.07	3-MCPDE、GEs 检出率均为 100%	[14]
棕榈油	2	9.87~14.68	15.80~19.20	3-MCPDE、GEs 检出率均为 100%	[14]
米糠油	6	4.07~9.88	9.01~17.84	3-MCPDE、GEs 检出率均为 100%	[14]
玉米油	1	2.686	5.909		[15]
菜籽油	1	-	4.95		[16]
米糠油	1	-	7.04		[16]
油茶籽油	20	0.06~5.96	-	3-MCPDE 检出率 90%	[17]
芝麻油	20	0.06~5.24	-	3-MCPDE 检出率 90%	[17]
棕榈油	1	5.15	-		[18]
棕榈油	3	-	9.26~9.40		[19]
棕榈油	4	-	平均值 31.24		[20]
棕榈油	3	-	25.60~28.00		[21]
米糠油	3	-	27.22~28.76		[21]

注: - 表示未检测

2 植物油不同精炼工段对 GEs 及 3-MCPDE 含量的影响

研究发现,植物原油中 GEs 及 3-MCPDE 含量均保持在较低水平^[11],但商品植物油中普遍检测到较高含量的 GEs 及 3-MCPDE,造成这一问题的主要原因在于油脂精炼的脱臭过程,其次,脱色过程在一定程度上也会影响 GEs 及 3-MCPDE 含量。

2.1 脱色工段

脱色过程温度一般控制在 80℃ 以上,长时间加热,使 GEs 含量有所上升,同时脱色过程中使用的脱色剂会引入氯离子导致脱色油中 3-MCPDE 含量大幅上升^[22]。

2.2 脱臭工段

油脂脱臭一般采用高温水蒸气蒸馏法,这一过程通常伴随长时间高温加热,植物油中 GEs 及 3-MCPDE 含量在此阶段陡升^[18,23]。Yao 等^[24]研究了大豆油、棕榈油脱臭前后 3-MCPDE 的变化,结果表明,与脱臭前相比,脱臭后大豆油、棕榈油的 3-MCPDE 含量分别增加了 6.55、2.73 倍。王风艳等^[25]研究了脱臭温度和脱臭时间对棕榈油中 GEs 和 3-MCPDE 的影响,结果表明,当脱臭温度高于 220℃ 时,在 1.5 h 的模拟脱臭时间内 GEs 及 3-MCPDE 含量大幅上升,特别是当脱臭温度为 260℃ 时,脱臭油中 3-MCPDE 的含量为 220℃ 时的 6 倍,

同时在 240℃ 的脱臭温度下 GEs 及 3-MCPDE 的含量随脱臭时间延长而增加。Franke 等^[18]以棕榈原油、预精炼棕榈油(脱色油)及菜籽油为原料,在实验室条件下以 240℃ 加热 20 min 模拟脱臭过程,研究精炼对不同油脂中 3-MCPD 含量的影响。结果显示,3 种原料油经过模拟脱臭后,游离 3-MCPD 含量均有大幅上升,其中棕榈原油中游离 3-MCPD 由脱臭前的 2.48 mg/kg 上升至 4.56 mg/kg,预精炼棕榈油中游离 3-MCPD 由脱臭前的 1.00 mg/kg 上升至 4.39 mg/kg,菜籽油中游离 3-MCPD 由脱臭前小于 0.4 mg/kg 上升至 1.04 mg/kg。Hrncirik 等^[26]研究表明油脂精炼过程中 GEs 的形成受脱臭条件(脱臭温度和脱臭时间)的影响,当脱臭温度高于 230℃ 时,棕榈油中 GEs 最高可达 3.8 mg/kg。如上所述,植物油脱臭过程将形成大量 GEs 和 3-MCPDE,脱臭温度和脱臭时间是 GEs 和 3-MCPDE 形成最关键的影响因素。

3 GEs 及 3-MCPDE 的脱除途径

目前,植物油中 GEs 及 3-MCPDE 的脱除途径主要包括 3 种:抑制及脱除其前体物质,优化植物油脱臭条件,脱除精炼油中的 GEs 及 3-MCPDE。

3.1 抑制及脱除 GEs 及 3-MCPDE 前体物质

植物油中的主要成分为甘油三酯(TAG),一般占比在 90% 以上,同时也存在少量甘油二酯(DAG)

以及甘油单酯(MAG)。研究表明,DAG和MAG是GEs及3-MCPDE的前体物质,因此可通过控制前体物质含量控制GEs及3-MCPDE的生成,包括从原料收获、原油脱色和脱酸3个角度抑制前体物质的生成^[27-29]。

去除植物原油中的DAG和MAG是降低精炼植物油中GEs及3-MCPDE最直接有效的方法。Cheng等^[6]研究发现,植物原油中的MAG和DAG主要来自油料在运输、储藏过程中受碰撞或温度影响,细胞破裂,胞内脂肪酶逸出,水解TAG产生。Sambanthamurthi等^[30]比较了碰撞受损棕榈果和未碰撞受损棕榈果中DAG和MAG含量,同时研究了不同成熟程度棕榈果中DAG和MAG含量,结果显示,棕榈果中DAG和MAG含量受果实成熟度及果实损伤程度的影响较大。Matthäus等^[31]研究表明,果实过熟、加工延迟等都可能导致植物原油中DAG和MAG含量较高。因此,在植物油料果实或种子的收获和加工之间可采取一些措施来降低脂肪酶的活性从而抑制DAG和MAG的生成,包括选择适宜的果实收获时期,运输过程中尽量减少果实的开裂、碰伤,缩短果实从收获到压榨的时间等^[32]。

对于植物原油自身存在的DAG和MAG,可在脱色时选用适宜的脱色剂将其吸附去除。Sim等^[33]用硅酸镁、活性白土、黏土、活性炭作为脱色剂进行比较发现,脱色时选用硅酸镁最能降低3-MCPDE的生成量,这可能是因为硅酸镁有更大的相对表面积和更多的活性位点,在脱臭前吸附脱除了3-MCPDE的前体物质。朱梦云^[34]选用活性炭、活性白土、凹凸棒土、硅藻土作为吸附剂研究吸附脱色过程对3-MCPDE前体物质的影响,结果表明,4种脱色剂对DAG均有一定的脱除作用。Strijowski等^[35]报道,通过镁硅酸盐和煅烧沸石的吸附作用可以减少油脂中约25%的DAG和MAG。因此,未来需要改进脱色工艺,尽可能去除DAG和MAG,同时避免脱色过程引入氯离子,以避免植物油脱臭过程中GEs和3-MCPDE的生成。

除此之外,通过酶法酯交换降低待脱臭油脂中的DAG和MAG,进而减少脱臭过程GEs及3-MCPDE的生成被证明是一种有效降低GEs和3-MCPDE的措施。Sun等^[36]以脱蜡脱胶米糠油为原料,研究酶法脱酸工艺,结果表明,在原料油中仅添加Novozyme 435为催化剂时,DAG与游离脂肪酸发生酯化反应使其含量显著下降。Li等^[37]以高酸值米糠油为原料,利用偏甘油酯脂肪酶为催化剂水解米糠油中的DAG及MAG,随后在120℃的条件下进

行分子蒸馏脱酸,得到的待脱臭油中DAG含量仅为0.05%。

3.2 优化脱臭条件

油脂精炼脱臭工段往往伴随长时间高温加热,从化学势能角度推算,这一过程对DAG和MAG转化为GEs和3-MCPDE十分有利。适宜的脱臭温度和脱臭时间是抑制GEs和3-MCPDE生成的关键。Pudel等^[38]报道当脱臭温度低于240℃时,脱臭过程中GEs的生成可以忽略不计,然而,当脱臭温度高于240℃时,GEs的含量随加热时间延长显著增加。为了进一步解释这一现象,Craft等^[39]对纯DAG在实验室条件下进行了模拟脱臭实验,证实了在240℃以上的脱臭温度条件下GEs生成显著。刘春梅等^[40]在常规条件下(230℃,60~120 min)模拟菜籽油脱臭,GEs含量从1.19 mg/kg升至2.04 mg/kg,升高幅度仅为0.85 mg/kg,3-MCPDE含量从0.50 mg/kg升至0.73 mg/kg,升高幅度仅为0.23 mg/kg。因此,油脂脱臭时保持脱臭温度在240℃以下可降低GEs和3-MCPDE的生成。此外,采用两级脱臭工艺(低温长时间加热与高温短时间加热相结合)^[40],即在190℃的脱臭温度下加热50 min,随后将脱臭温度提高至230℃加热30 min,脱臭油中GEs和3-MCPDE的含量分别仅为0.87、0.74 mg/kg。可见两级脱臭工艺也可以降低GEs和3-MCPDE的含量。

另外,脱臭过程中,DAG和MAG在高温下转化成GEs和3-MCPDE的反应分为直接亲核取代和间接亲核取代,反应机制均涉及自由基中间体。因此,向待脱臭油中加入一定量的自由基清除剂在一定程度上也能减缓脱臭过程中GEs和3-MCPDE的生成。Wong等^[41]研究表明,添加抗氧化剂可抑制自由基中间体的形成,降低GEs及3-MCPDE含量。

3.3 精炼油中GEs及3-MCPDE的脱除

对于精炼油中GEs与3-MCPDE的脱除,目前国内外研究中普遍采用的方法有物理吸附法和降解法。Strijowski等^[35]研究了9种不同吸附材料对精炼油中3-MCPDE和GEs的吸附特性,包括合成硅酸镁、煅烧沸石、氧化硅、硅酸钠、硅酸钙等。结果表明,煅烧沸石和合成硅酸镁对GEs和3-MCPDE的脱除率高达40%,经吸附处理后棕榈油的色泽、酸值、氧化稳定性及感官性能等理化指标均不受影响。尹诗琴^[42]探究了常见的10种吸附剂对精炼棕榈油中GEs的吸附效果,结果表明,所有吸附剂均有一定吸附效果,其中食用油专用活性炭H-1吸附效果

最佳,经其吸附后,棕榈油中 GEs 含量降低 95.92%,同时该研究指出当吸附剂添加量 1%~5%、吸附时间 30 min、吸附温度 80~100 °C 时,吸附剂对 GEs 有较好的吸附效果。程威威^[27]研究了吸附剂对 GEs 的吸附效果、吸附机制、吸附等温线以及解吸附机制,结果表明,awOPAC 对棕榈油中 GEs 的脱除率高达 95.45%,同时在其解吸附实验中发现解吸附物中含有部分甘油和 MAG,表明 awOPAC 既可吸附 GEs,又可以将吸附的 GEs 进行分解。刘玉兰等^[43]使用 5 种不同类型吸附剂对大豆油中的 GEs 及 3-MCPDE 进行吸附,结果表明,5 种吸附剂均对 3-MCPDE 吸附效果不佳,吸附效果最好的 H-1 号活性炭对其脱除率仅为 34.42%,而 H-1 号活性炭对 GEs 脱除率可达 95.59%。可见,通过添加吸附材料,可以脱除植物油中的 GEs,但对于 3-MCPDE 的脱除效果较差。

除上述采用的物理吸附方法外,Bornscheuer 等^[44]报道了酶法水解脱除游离 3-MCPD 及 3-MCPDE 的方法,实验使用了 3 种酶,即 *Arthrobacter* sp. AD2 的卤代醇脱卤酶、*Agrobacterium radiobacter* AD1 的环氧化物水解酶和 *Candida antarctica* lipase A,这些酶最终使 3-MCPD 及 3-MCPDE 转化为对人体无害的甘油,其中环氧化物水解酶能有效地催化环氧化物水解成相应的邻二醇,因此该酶也可用于精炼植物油中 GEs 的脱除,将其水解为无毒的 MAG,同时该方法处理过程不需要添加有机溶剂。

此外,分子蒸馏技术也广泛应用于精炼植物油中 GEs 及 3-MCPDE 的脱除。黄会娜等^[15]采用分子蒸馏技术对玉米油中的 GEs 及 3-MCPDE 进行脱除,脱除率分别达到 85%、79.3%,经脱除后玉米油中 GEs 及 3-MCPDE 含量均降至 1 mg/kg 以下。闫亚鹏等^[45]研究了分子蒸馏对美藤果油游离脂肪酸的脱除过程中 GEs 及 3-MCPDE 含量的变化,结果表明,分子蒸馏技术既可以脱除美藤果油中的游离脂肪酸,同时也可以脱除 GEs 和 3-MCPDE。然而,使用分子蒸馏技术对植物油中 GEs 和 3-MCPDE 进行脱除时,植物油中的活性成分(甾醇、维生素等)也会有不同程度的损失。

4 结束语

目前,我国市售植物油中普遍受 GEs 及 3-MCPDE 污染,同时,我国并未出台植物油 GEs 及 3-MCPDE 相关限量标准,鉴于 GEs 及 3-MCPDE 摄入人体后对人体健康造成的毒害,建议相关学者联合有关部门尽快出台植物油及油基食品中 GEs 及 3-MCPDE 的限量标准。从已发表的论文来看,

当前,在精炼食用油中脱除 GEs 及 3-MCPDE 的最有效和最实用的方法可能是对食用油生产的上游进行干预。对于油脂精炼工厂而言,在保证脱臭效果的前提下,可以适当降低脱臭温度、缩短脱臭时间。GEs 及 3-MCPDE 的形成与其前体物质、脱臭条件有密切关系。当前的学术研究多集中于探究油脂实验室规模精炼脱臭条件的优化及 GEs 和 3-MCPDE 的脱除,此外,对于植物油中 GEs 及 3-MCPDE 的前体物质脱除的研究多集中于物理方法,对于酶法脱除其前体物质的报道较少。由于酶制剂具有安全、无污染等优点,在今后的研究中,可研究使用酶制剂通过酶法酯交换降低待脱臭油脂中的 DAG 和 MAG,进而减少脱臭过程中 GEs 及 3-MCPDE 的生成。

参考文献:

- [1] SVEJKOVSKA B, NOVOTNY O, DIVINOVA V, et al. Esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs[J]. Czech J Food Sci, 2004, 22(5): 190-196.
- [2] KAMIKATA K, VICENTE E, ARISSETO-BRAGOTTO A P, et al. Occurrence of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidyl esters in extra virgin olive oils, olive oils and oil blends and correlation with identity and quality parameters [J]. Food Control, 2019, 95: 135-141.
- [3] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Risks for human health related to the presence of 3- and 2-mono-chloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food[J/OL]. EFSA J, 2016, 14(5): e04426[2022-01-19]. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4426>.
- [4] DESTAILLATS F, CRAFT B D, DUBOIS M, et al. Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part I: formation mechanism[J]. Food Chem, 2012, 131(4): 1391-1398.
- [5] HAMLET C G, SADD P A, CREWS C, et al. Occurrence of 3-chloro-propane-1, 2-diol (3-MCPD) and related compounds in foods: a review [J]. Food Addit Contam A, 2002, 19(7): 619-631.
- [6] CHENG W W, LIU G Q, WANG L Q, et al. Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: a review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods[J]. Compr Rev Food Sci F, 2017, 16(2): 263-281.
- [7] CREWS C, CHIODINI A, GRANVOGL M, et al. Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: a review and future perspectives[J]. Food Addit Contam A, 2013, 30(1): 11-45.
- [8] ARISSETO A P, SILVA W C, TIVANELLO R G, et al.

- Recent advances in toxicity and analytical methods of monochloropropanediols and glycidyl fatty acid esters in foods[J]. *Curr Opin Food Sci*, 2018, 24: 36–42.
- [9] SCHILTER B, SCHOLZ G, SEEFELDER W. Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food; toxicological aspects[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 309–313.
- [10] HUANG G, XUE J, SUN X, et al. Suppression of T lymphocyte activation by 3-chloro-1,2-propanediol mono- and di-palmitate esters in vitro[J]. *Toxicol In Vitro*, 2018, 51: 54–62.
- [11] ALMOSELHY R I M, EID M M, EL-BASET A, et al. Determination of 3-MCPD in some edible oils using GC-MS/MS[J]. *Egypt J Chem*, 2021, 64(3): 1639–1652.
- [12] 赵慧敏, 翟孟婷, 初柏君, 等. 我国精炼葵花籽油产品品质分析[J]. *中国油脂*, 2022, 47(8): 116–120.
- [13] 刘玉兰, 黄会娜, 马宇翔, 等. 两级分子蒸馏深度脱除油脂中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. *中国油脂*, 2021, 46(6): 89–93.
- [14] 张家枫, 刘玉兰, 孙国昊, 等. 不同食用油的甘油酯组成、3-MCPD酯和GEs含量研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(12): 38–43.
- [15] 黄会娜, 刘玉兰, 杨争光, 等. 分子蒸馏法脱除油脂中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. *食品科学*, 2020, 41(20): 41–45.
- [16] 李嘉辉, 刘国琴. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用法测定食用植物油中的缩水甘油酯[J]. *现代食品科技*, 2019, 35(12): 294–301.
- [17] 里南, 方勤美, 严小波, 等. 我国市售食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯的污染调查[J]. *中国粮油学报*, 2013, 28(8): 28–32, 36.
- [18] FRANKE K, STRIJOWSKI U, FLECK G, et al. Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1,2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil[J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2009, 42(10): 1751–1754.
- [19] BLUMHORST M R, COLLISON M W, CANTRILL R, et al. Collaborative study for the analysis of glycidyl fatty acid esters in edible oils using LC-MS[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2013, 90(4): 493–500.
- [20] ANIOLOWSKA M, KITA A. Monitoring of glycidyl fatty acid esters in refined vegetable oils from retail outlets by LC-MS[J]. *J Sci Food Agric*, 2016, 96(12): 4056–4061.
- [21] SHIRO H, KONDO N, KIBUNE N, et al. Direct method for quantification of glycidol fatty acid esters in edible oils[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 356–360.
- [22] ZULKURNAIN M, LAI O M, LATIP R A, et al. The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in relation to palm oil minor components[J]. *Food Chem*, 2012, 135(2): 799–805.
- [23] MATTHÄUS B, PUDEL F, FEHLING P, et al. Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 380–386.
- [24] YAO Y P, CAO R, LIU W J, et al. Molecular reaction mechanism for the formation of 3-chloropropanediol esters in oils and fats[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(9): 2700–2708.
- [25] 王风艳, 程倩, 陈焱, 等. 食用油加工过程中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯生成及脱除研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(5): 48–52.
- [26] HRNCIRIK K, VAN DUIJN G. An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 374–379.
- [27] 程威威. 植物油精炼中缩水甘油酯生成及其吸附消除机制研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- [28] 李利君, 李加辛, 马传国. 脱臭温度下油脂成分对3-氯丙醇酯和缩水甘油酯形成的影响及其形成机理的推测[J]. *中国油脂*, 2021, 46(5): 97–102.
- [29] SHIMIZU M, VOSMANN K, MATTHÄUS B. Generation of 3-monochloro-1,2-propanediol and related materials from tri-, di-, and monoolein at deodorization temperature[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2012, 114(11): 1268–1273.
- [30] SAMBANTHAMURTHI R, SUNDRAM K, TAN Y A. Chemistry and biochemistry of palm oil[J]. *Prog Lipid Res*, 2000, 39(6): 507–558.
- [31] MATTHÄUS B, PUDEL F. Mitigation of MCPD and glycidyl esters in edible oils [M]//Processing contaminants in edible oils [S.L.]: AOCS Press, 2014: 23–55.
- [32] STADLER R H. Monochloropropane-1,2-diol esters (MCPDEs) and glycidyl esters (GEs): an update[J]. *Curr Opin Food Sci*, 2015, 6: 12–18.
- [33] SIM B I, KHOR Y P, LAI O M, et al. Mitigation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during the physical refining process of palm oil by micro and macro laboratory scale refining[J/OL]. *Food Chem*, 2020, 328: 127147 [2022-01-19]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127147>.
- [34] 朱梦云. 甘油酯二酯及油脂精炼过程对3-MCPDEs和GEs影响的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2018.
- [35] STRIJOWSKI U, HEINZ V, FRANKE K. Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 387–392.

- [36] SUN X, ZHANG L, YAN J, et al. Effects of enzymatic free fatty acid reduction process on the composition and phytochemicals of rice bran oil [J/OL]. Food Chem, 2021, 337: 127757 [2022 - 01 - 19]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127757>.
- [37] LI D M, LIU P Z, WANG W F, et al. An innovative deacidification approach for producing partial glycerides - free rice bran oil [J]. Food Bioprocess Technol, 2017, 10 (6): 1154 - 1161.
- [38] PUDEL F, BENECKE P, FEHLING P, et al. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3 - MCPD and glycidyl esters [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 368 - 373.
- [39] CRAFT B D, NAGY K, SEEFELDER W, et al. Glycidyl esters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions. Part II: practical recommendations for effective mitigation [J]. Food Chem, 2012, 132(1): 73 - 79.
- [40] 刘春梅, 刘玉兰, 黄会娜, 等. 不同脱臭工艺和条件对菜籽油综合品质的影响 [J]. 中国粮油学报, 2020, 35 (4): 46 - 53.
- [41] WONG Y H, GOH K M, NYAM K L, et al. Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in 3 - MCPD esters and glycidyl ester in palm olein during deep - fat frying [J]. Food Control, 2019, 96: 488 - 493.
- [42] 尹诗琴. 油脂加工过程中缩水甘油酯形成的影响因素及其脱除研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [43] 刘玉兰, 任我行, 马宇翔, 等. 吸附法脱除大豆油中 3 - 氯丙醇酯及缩水甘油酯的研究 [J]. 中国油脂, 2018, 43 (11): 57 - 62.
- [44] BORNSCHEUER U T, HESSELER M. Enzymatic removal of 3 - monochloro - 1, 2 - propanediol (3 - MCPD) and its esters from oils [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2010, 112(5): 552 - 556.
- [45] 闫亚鹏, 马传国, 李加辛, 等. 分子蒸馏脱除美藤果油游离脂肪酸及其对 3 - 氯丙醇酯和缩水甘油酯的影响 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(7): 2738 - 2743.

(上接第 32 页)

- [33] SILVA L I B, RODRIGUES D M, FREITAS A C, et al. Optical fibre - based methodology for screening the effect of probiotic bacteria on conjugated linoleic acid (CLA) in curdled milk [J]. Food Chem, 2011, 127(1): 222 - 227.
- [34] ANDO A, OGAWA J, KISHINO S, et al. CLA production from ricinoleic acid by lactic acid bacteria [J]. J Am Oil Chem Soc, 2003, 80(9): 889 - 894.
- [35] 高鹤, 陈海琴, 杨波, 等. 双歧杆菌中 10 - 羟基 - 顺 - 12 - 十八碳烯酸通过可逆生成亚油酸方式转化合成共轭亚油酸 [C] // 第十三届益生菌与健康国际研讨会摘要集. 北京: 中国食品科学技术学会, 2018: 9 - 10.
- [36] 杨欣. 固定化乳杆菌转化菜油脚料生成共轭亚油酸的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
- [37] 赵微, 张峰, 张和平, 等. 植物乳杆菌 p - 8 转化亚油酸为共轭亚油酸的分析 [J]. 食品科学, 2021, 42(10): 94 - 103.
- [38] 田中乐. 固定化酶制备共轭亚油酸与支链氨基酸的工艺研究 [D]. 辽宁 大连: 大连工业大学, 2013.
- [39] 钮琰星, 黄凤洪, 郭净, 等. 葵花籽油制备共轭亚油酸的研究 [J]. 食品科技, 2004(4): 96 - 98.
- [40] 阎杰, 丘泰球, 杨日福, 等. 强碱催化亚油酸共轭反应动力学研究 [J]. 化学工程, 2012, 40(2): 61 - 65.
- [41] YANG L, HUANG Y, WANG H Q, et al. Production of conjugated linoleic acids through KOH - catalyzed dehydration of ricinoleic acid [J]. Chem Phys Lipids, 2002, 119(1/2): 23 - 31.
- [42] CHEN J B, CHEN X X, ZHENG Y, et al. Synergetic effect of ruthenium and basicity sites in the Ru - MgAl catalyst for hydrogen - free production of conjugated linoleic acids [J]. Rsc Adv, 2015, 5(26): 20248 - 20255.
- [43] 陈新香, 陈杰博, 苏金为, 等. 固体碱催化剂 Ru - MgZr 催化制备共轭亚油酸的研究 [J]. 中国粮油学报, 2017, 32(9): 99 - 103.
- [44] 刘华鼎, 张萌, 唐小月, 等. 茶籽油制备共轭亚油酸的工艺优化及分离纯化研究 [J]. 粮食与油脂, 2020, 33 (11): 51 - 55.
- [45] 翁新楚, 吴候, 李坤. 共轭亚油酸的制造方法: CN02145196. 6 [P]. 2003 - 05 - 07.
- [46] BAUER P, HORLACHER P, CLAUS P. Direct isomerization of linoleic acid to conjugated linoleic acids (CLA) using gold catalysts [J]. Chem Eng Technol, 2010, 32(12): 2005 - 2010.