

油脂安全

玉米油脱臭条件对3-氯丙醇酯和缩水甘油酯影响的研究

任我行¹, 刘玉兰¹, 马宇翔¹, 王风艳², 王满意², 魏安池¹

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中粮营养健康研究院有限公司, 北京 102209)

摘要:以玉米油为原料,研究水蒸气蒸馏脱臭过程以及脱臭条件对玉米油中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯生成的影响。结果表明:脱臭过程造成3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的大幅升高,脱臭温度越高、脱臭时间越长,3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的增加量越大,其中脱臭温度比脱臭时间对二者生成的影响更大;在脱臭温度不超过230℃时,60~120 min的脱臭时间,3-氯丙醇酯含量仅增加了0.047~2.581 mg/kg,缩水甘油酯含量仅增加了0.300~3.883 mg/kg,当脱臭温度达到250℃时,即使脱臭时间仅为60 min,3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量均显著升高了5.039 mg/kg和8.354 mg/kg,尤其在270℃、120 min的极限脱臭条件下,3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量更是分别上升至13.004 mg/kg和34.864 mg/kg,达到待脱臭玉米油中其含量的4倍和15倍左右。为防范和控制玉米油脱臭过程3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的生成,降低脱臭温度是非常必要的。

关键词:玉米油;脱臭;3-氯丙醇酯;缩水甘油酯

中图分类号:TS225;TQ644.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)04-0057-04

Effect of corn oil deodorization on 3-MCPD esters and glycidol esters

REN Woxing¹, LIU Yulan¹, MA Yuxiang¹, WANG Fengyan²,
WANG Manyi², WEI Anchi¹

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: The effects of steam distillation deodorization process and deodorization conditions on the formation of 3-MCPD esters and glycidol esters were studied with corn oil as raw material. The results showed that the contents of 3-MCPD esters and glycidol esters increased significantly during the deodorization process. With the higher deodorization temperature and the longer deodorization time, the amount of 3-MCPD esters and glycidol esters had the larger increase. The deodorization temperature had a greater influence on the formation of the two constituents than the deodorization time. Under the conditions of deodorization temperature not exceeding 230℃ and deodorization time 60-120 min, the content of 3-MCPD esters merely increased by 0.047-2.581 mg/kg and the glycidol esters content rised barely by 0.300-3.883 mg/kg. While when the deodorization temperature was 250℃, even 60 min was applied for the deodorization, the contents of 3-MCPD esters and glycidol esters significantly increased by 5.039 mg/kg and 8.354 mg/kg, respectively. Especially in the limiting deodorization conditions of 270℃ and 120 min, the contents of 3-MCPD esters and glycidol esters in corn oil were up to 13.004 mg/kg and

34.864 mg/kg, nearly 4 times and 15 times of the original level. In order to prevent and control the formation of 3-MCPD esters and glycidol esters during the deodorization process, it was necessary to reduce the deodorization temperature.

Key words: corn oil; deodorization; 3-MCPD esters; glycidol esters

收稿日期:2017-08-12;修回日期:2017-09-02

基金项目:“十三五”国家重点研发计划支持项目(2016YFD0401405)

作者简介:任我行(1991),男,硕士研究生,研究方向为油脂生产及产品质量安全(E-mail)237773471@qq.com。

通信作者:刘玉兰,教授,硕士生导师(E-mail)liuy17446@163.com。

2008年,德国风险评估委员会(Federal Institute for Risk Assessment, BfR)在其组织的研究中发现,使用不同检测方法得到的3-氯丙醇酯含量具有显著差异,之后经Kuhlmann等^[1]的研究表明,这种差异是由精炼油脂中含有一定量的缩水甘油酯引起的,从而明确了油脂中缩水甘油酯的存在。3-氯丙醇酯本身的毒理学分析结论尚未明确,但已有研究表明3-氯丙醇单酯毒性强于其二酯^[2],在进入人体后,3-氯丙醇酯会分解产生3-氯丙醇,3-氯丙醇具有一般毒性、遗传毒性、生殖毒性,具有潜在致癌性^[3]。缩水甘油酯目前也尚未有完整的毒理学分析,BfR在针对缩水甘油酯的初期风险评估报告中指出,具有基因致癌性的不是缩水甘油酯,而是缩水甘油酯在生物体消化道内代谢产生的缩水甘油。目前,对于食用油脂中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的限量尚未有明确规定,但是食品添加剂联合专家委员会(JECFA)规定3-氯丙醇的每日允许摄入量(TDI)为2 μg/kg,我国在配制酱油所使用原料——酸水解植物蛋白调味液的行业标准SB 10338—2000中规定,3-氯丙醇含量在酸水解植物蛋白调味液中的含量应小于等于1 mg/kg。

油脂中3-氯丙醇酯的生成与油脂精炼工艺有关^[4]。德国脂肪研究学会(DGF)的研究发现^[5],未精炼植物油脂3-氯丙醇酯含量很低甚至检测不到,而精炼植物油中含量较高,说明3-氯丙醇酯可能产生于油脂精炼过程且主要产生于油脂脱臭阶段^[6]。Raznim等^[7]对324个食用油样本中的3-氯丙醇酯进行检测发现,80%的毛油样品和50%的脱色油样品中未检出3-氯丙醇酯(检出限0.25 mg/kg),56%的脱臭油样品中3-氯丙醇酯含量为0.25~2 mg/kg,其余43%的油样中3-氯丙醇酯含量在2 mg/kg以上,最高达5.8 mg/kg。Pudel等^[8]的研究表明,脱胶、脱酸过程对缩水甘油酯含量的直接影响不大,但脱胶可能除去影响缩水甘油酯形成的前体物质,减少脱臭过程中缩水甘油酯的生成量。碱炼脱酸时氢氧化钠的加入能够降低油脂脱臭过程35%左右缩水甘油酯的生成量^[9]。吸附脱色也可以降低油脂中缩水甘油酯的含量^[10]。Weilhaar^[5]以市售棕榈油为研究对象,在未精炼棕榈油和初榨橄榄油中未检测出缩水甘油酯的存在,而在脱臭油样中发现存在缩水甘油酯。

鉴于3-氯丙醇酯和缩水甘油酯主要产生于油脂精炼的脱臭阶段,且玉米毛油因酸值较高而可能含有较多的形成3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的前体物质甘二酯、单甘酯等,本文以玉米油为原料,研究

其脱臭过程3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量变化及脱臭条件对两种成分形成的影响,以期对玉米油生产中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的风险控制提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

玉米油样品,为脱色后的待脱臭玉米油,酸值(KOH)为0.33 mg/g,取样于玉米油加工企业的玉米油精炼生产线。3-氯丙醇酯、缩水甘油酯标准品:1,2-二亚油酸-3-氯丙醇酯、油酸缩水甘油酯,纯度≥97%,上海安普公司;3-氯丙醇酯、缩水甘油酯氘代同位素内标:1,2-二月桂酸-3-氯丙醇酯-d₅、氘代油酸缩水甘油酯,纯度≥97%,上海安普公司。

实验室自组装真空脱臭装置(包括2XZ-1型旋片式真空泵,麦氏真空表,84-2型数显搅拌恒温电热套);ISQ气相色谱质谱联用仪,Thermo Fisher Scientific公司;MTN-2800W氮吹浓缩仪;ZD-85数显气浴恒温振荡器;LD5-10台式大容量离心机;KQ3200DE数控超声波清洗器。

1.2 试验方法

1.2.1 玉米油水蒸气蒸馏脱臭

称取50 g玉米油于三口烧瓶中,放入转子,置于实验室自组装的真空脱臭装置中,控制压力(绝对压力)在100 Pa以下(不同次试验压力在80~100 Pa之间,可视为同等条件),蒸气用量达到试验装置最大流量,在设定的脱臭温度(210、230、250、270℃)和脱臭时间(60、80、100、120 min)条件下对玉米油进行脱臭,脱臭操作完成后保持真空条件对脱臭油进行冷却,即可得到脱臭油。测定脱臭前后玉米油中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量。

1.2.2 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的测定

参照GB 5009.191—2016第三法并优化同时测定3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量。

2 结果与讨论

2.1 脱臭温度和脱臭时间对缩水甘油酯的影响(见图1)

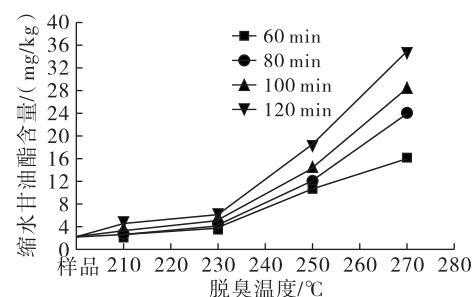


图1 缩水甘油酯含量随脱臭温度和脱臭时间的变化

从图1可以看出,在脱臭时间一定的条件下,随着脱臭温度的升高,缩水甘油酯含量升高,但在230℃之前的增幅较小,在脱臭温度超过230℃之后,无论脱臭时间长短(60~120 min),缩水甘油酯含量均显著增加。在脱臭时间60 min时,脱臭温度210、230℃时,缩水甘油酯含量从2.25 mg/kg分别增加至2.550、3.722 mg/kg,仅分别增加0.300、1.472 mg/kg,250、270℃则分别增加至10.604、16.038 mg/kg,分别增加了8.354、13.788 mg/kg,是待脱臭玉米油中缩水甘油酯含量的4倍和6倍左右。油脂脱臭温度升高对缩水甘油酯形成的影响,可能与高温条件下,甘三酯会水解产生更多的甘二酯、单甘酯及游离脂肪酸有关。因为缩水甘油酯在脱臭过程中的形成与前体物质单甘酯、甘二酯及游离脂肪酸均有密切关系。Freudenstein等^[9]研究表明,缩水甘油酯的含量随着甘二酯的增加而增加,且具有较强的正相关性。单甘酯对缩水甘油酯的形成也有较大影响,但小于甘二酯的影响。当脱臭时间一定时,随脱臭温度的升高,甘三酯的水解程度增强,产生更多的甘二酯和单甘酯,进而导致缩水甘油酯含量的增加^[11]。

根据图1可以发现,同一脱臭温度下,随脱臭时间的延长,缩水甘油酯总体呈现上升趋势。但在较低脱臭温度条件下,随脱臭时间延长,缩水甘油酯含量的升高并不显著。在210、230℃时,脱臭时间从60 min延长至120 min,缩水甘油酯含量仅分别增加1.815、2.411 mg/kg,但是在250、270℃时,缩水甘油酯随脱臭时间延长其含量显著增加,即使脱臭时间仅为60 min,其含量也从2.25 mg/kg分别增加至10.604 mg/kg和16.038 mg/kg,脱臭时间延长至120 min时,缩水甘油酯含量更是猛增至18.285 mg/kg和34.864 mg/kg,分别是待脱臭玉米油中含量的8倍和15倍左右。在较低脱臭温度(210℃和230℃)缩水甘油酯含量增幅小的原因,一方面是在较低的脱臭温度下甘三酯水解程度较小,产生的单甘酯和甘二酯较少,进而缩水甘油酯形成较少;另一方面根据Pudel等^[8]的研究,在低于240℃脱臭温度下,随着脱臭时间的延长,缩水甘油酯的含量可能会降低,原因是缩水甘油酯的部分前体物质被馏出或者破坏。

对比脱臭温度和脱臭时间对缩水甘油酯生成的影响可以看出,脱臭温度对于玉米油中缩水甘油酯形成的影响大于脱臭时间的影响,可以考虑降低脱臭温度以控制缩水甘油酯生成量,同时,可以通过降低待脱臭玉米油中缩水甘油酯前体物质单甘酯、甘

二酯及游离脂肪酸的含量来降低缩水甘油酯的形成,如通过吸附脱色预先除去单甘酯和甘二酯等前体物质,通过碱炼脱酸预先除去玉米油中的游离脂肪酸等。Pudel等^[8]研究发现使用氢氧化钾和氢氧化钠对棕榈毛油进行脱酸后,氢氧化钾能够降低油脂脱酸后45%左右的缩水甘油酯和3-氯丙醇酯的产生量,氢氧化钠能够降低35%左右的缩水甘油酯产生量。

2.2 脱臭温度和脱臭时间对3-氯丙醇酯的影响(见图2)

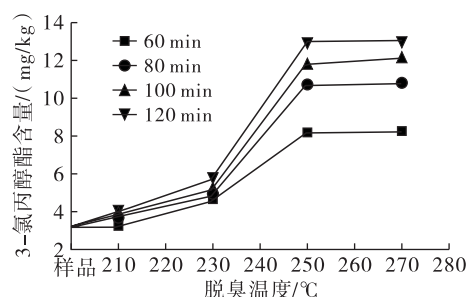


图2 3-氯丙醇酯含量随脱臭温度和脱臭时间的变化

根据3-氯丙醇酯的形成机制^[12],形成3-氯丙醇酯的前体物质包括甘油酯(甘三酯、甘二酯及单甘酯)和氯离子,影响因素包括加工温度、加工时间、氯离子浓度、甘油酯的各组分比值及水分等。从图2可以看出,在脱臭时间一定的条件下,随着脱臭温度的升高,3-氯丙醇酯含量的增加呈现先缓慢增加后急剧增加再趋于平稳的趋势。在230~250℃之间,随脱臭温度升高3-氯丙醇酯含量急剧增加,在4个不同脱臭时间条件下,其含量平均增加2倍多。脱臭时间为100 min时,210、230℃脱臭温度,3-氯丙醇酯含量从3.119 mg/kg分别增加至3.779、5.154 mg/kg,但当脱臭温度增加至250℃时,其含量急剧增加到11.785 mg/kg,是待脱臭玉米油中含量的3.8倍;当脱臭温度升高至270℃时,其含量为12.106 mg/kg,增幅趋于平缓。一般认为,3-氯丙醇酯是氯离子亲核进攻甘油酯形成的^[12],且大都由甘二酯和单甘酯与氯离子作用形成^[9]。在较高脱臭温度下,氯离子进攻甘油酯发生亲核反应更加容易,同时甘三酯也会水解产生更多的甘二酯和单甘酯,有利于3-氯丙醇酯的形成。但从本试验结果分析,似乎当脱臭温度升高至250℃之后,3-氯丙醇酯的增幅趋于稳定。

根据图2可以发现,当脱臭温度较低时如210、230℃,随脱臭时间延长,3-氯丙醇酯含量的增高并不显著,在脱臭时间120 min时,仅分别增加0.786、2.581 mg/kg,但当脱臭温度达到250、270℃

时,随脱臭时间延长,3-氯丙醇酯含量持续大幅升高,仅在脱臭时间 60 min 时,3-氯丙醇酯增加量就达到 5.039、5.122 mg/kg,在脱臭时间延长至 120 min 时增加量更是达到了 9.838、9.885 mg/kg。对比 250、270 °C 的含量增加趋势,可以发现二者是非常接近的,250 °C 时 3-氯丙醇酯的含量增加速度及增加量仅略低于 270 °C,在 60、80、100、120 min 条件下两个温度的 3-氯丙醇酯含量差值分别为 0.083、0.059、0.321、0.047 mg/kg。在其他研究者^[13-14]模拟脱臭体系中,3-氯丙醇酯含量在脱臭 1 h 以后逐渐增大到峰值,本试验随脱臭时间的延长,3-氯丙醇酯的增加速率减缓,在 1 h 后逐渐达到最大值,与之结果一致。也有报道说 3-氯丙醇酯含量在脱臭 2 h 后有下降趋势,是高温引起的分子异构化、脱氯和脱酰基反应引起的^[15],但因实际脱臭生产中一般不会超过 2 h 的脱臭时长,所以本试验未添加 2 h 以上的脱臭时间条件,未发现并验证这一趋势。

对比脱臭温度和脱臭时间对于 3-氯丙醇酯生成的影响可以发现,脱臭温度对于 3-氯丙醇酯形成的影响大于脱臭时间的影响,从控制和减少 3-氯丙醇酯形成的角度,应控制脱臭温度不超过 230 °C。

3 结 论

在玉米油脱臭过程中,脱臭温度对 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯形成的影响大于脱臭时间的影响。在脱臭温度不超过 230 °C 时,在脱臭时间 60 ~ 120 min 之间,3-氯丙醇酯含量仅增加 0.047 ~ 2.581 mg/kg,缩水甘油酯含量仅增加了 0.300 ~ 3.883 mg/kg;但若脱臭温度达到 250 °C,即使 60 min 脱臭时间,3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量均显著增加了 5.039 mg/kg 和 8.354 mg/kg。在本试验极限的 270 °C 和 120 min 脱臭条件下,3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量分别达到最高水平的 13.004 mg/kg 和 34.864 mg/kg,分别达到待脱臭玉米油中其含量的 4 倍和 15 倍左右。为了控制和降低脱臭油脂中 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的含量应采取较低温度的脱臭工艺技术,同时在油脂脱胶、脱酸和脱色过程预先降低油脂中形成 3-氯丙醇酯、缩水甘油酯的前体物质如甘油二酯、单甘酯及氯化物等。

参考文献:

[1] KUHLMANN J, WEIBHAAR R. Second workshop on analysis of 3-MCPD-esters in edible oils[R]. Berlin: Federal Institute for Risk Assessment(BfR), 2008.
[3] LIU M, GAO B Y, QIN F, et al. Acute oral toxicity of 3-

MCPD mono- and dipalmitic esters in Swiss mice and their cytotoxicity in NRK-52E rat kidney cells [J]. *Food Chem Toxicol*, 2012, 50(10): 3785-3791.
[3] 王绪卿,吴永宁. 色谱在食品安全分析中的应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:220-221.
[4] ZELINKOVÁ Z, SVEJKOVSKÁ B, VELISEK J, et al. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils [J]. *Food Addit Contam*, 2006, 23(12):1290-1298.
[5] WEIBHAAR R. Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol(3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2008, 110(3): 183-186.
[6] WEIBHAAR R. 3-MCPD-esters in edible fats and a new and worldwide problem [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2008, 110(6): 671-672.
[7] RAZNIM A R, AINIE K, WAI LIN S, et al. Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol(3-MCPD) esters in cooking oils[J]. *Food Control*, 2012, 25: 355-360.
[8] PUDEL F, BENECKEL P, FEHLI P. On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidylesters [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3):368-373.
[9] FREUDENSTEIN A, WEKING J, MATTHAUS B. Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2013, 115: 286-294.
[10] 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: 387-392.
[11] 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.
[12] RAHN A K K, YAYLAYAN V A. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011,113(3): 323-329.
[13] SHIMIZU M, VOSMANN K, MATTHAUS 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.
[14] 李昌. 油脂中 3-氯丙醇酯的暴露评估及其在热加工过程中的形成机理和控制[D]. 南昌:南昌大学,2015.
[15] ERMACORA A, HRNCIRIK K. Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils [J]. *Food Chem*, 2014,150:158-163.