

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

王风艳¹, 程倩¹, 陈焱¹, 刘孟涛¹, 王满意¹, 翟孟婷¹, 彭许云¹,
于雷², 周胜利³, 王翔宇¹

(1. 中粮营养健康研究院有限公司 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209; 2. 中粮油脂生产部, 北京 100001; 3. 中粮集团中粮油脂研发中心, 天津 300452)

摘要:研究了 12 种共计 74 批次市售食用油中 3-氯丙醇酯(3-MCPDE)和缩水甘油酯(GE)污染情况, 及脱臭条件对二者生成的影响, 以及吸附剂和分子蒸馏对二者脱除的影响。结果发现, 12 种食用油中 3-MCPDE 和 GE 的检出率为 100%, 其中 3-MCPDE 含量范围为 0.234 ~ 12.212 mg/kg, GE 含量范围为 0.196 ~ 10.891 mg/kg, 米糠油中 3-MCPDE 和 GE 含量最高, 其次为棕榈液油。脱臭温度对 3-MCPDE 和 GE 的影响显著, 3-MCPDE 和 GE 大量生成的脱臭温度分别为大于 220 °C 和大于 200 °C, 并且随着脱臭时间的延长 3-MCPDE 和 GE 含量增加。GE 可以通过活性炭、活性白土、硅胶和凹凸棒土等吸附剂吸附脱除, 脱除率可达 96% 以上。3-MCPDE 难以通过吸附剂吸附的方式脱除。分子蒸馏可同时脱除 3-MCPDE 和 GE, 蒸馏温度 230 °C 时 3-MCPDE 和 GE 脱除率分别达到 88% 和 94%。

关键词: 3-氯丙醇酯; 缩水甘油酯; 食用油; 生成; 脱除

中图分类号: TS224; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)05-0048-05

Generation and removal of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters and glycidyl esters in oil processing

WANG Fengyan¹, CHENG Qian¹, CHEN Yan¹, LIU Mengtao¹, WANG Manyi¹,
ZHAI Mengting¹, PENG Xuyun¹, YU Lei², ZHOU Shengli³, WANG Xiangyu¹

(1. Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition Food Research, Beijing Key Laboratory of Nutrition & Health and Food Safety, COFCO Nutrition & Health Research Institute, Beijing 102209, China; 2. COFCO Oil & Oilseeds Production Department, Beijing 100001, China; 3. COFCO-Oils R & D Center, Tianjin 300452, China)

Abstract: The contamination of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters (3-MCPDE) and glycidyl ester (GE) in 74 batches of 12 kinds of commercially available edible oils was evaluated, and the effect of deodorization conditions on the generation of 3-MCPDE and GE, as well as the effect of adsorbent and molecular distillation on the removal of 3-MCPDE and GE were studied. The results showed that the detection rates of 3-MCPDE and GE in the 12 kinds of oils were 100%, in which the 3-MCPDE content was 0.234 - 12.212 mg/kg, and the GE content was 0.196 - 10.891 mg/kg. The highest content of 3-MCPDE and GE was found in rice bran oil, followed by palm olein. Deodorization temperature had a significant effect on 3-MCPDE and GE. The deodorization temperatures for large generation of 3-MCPDE and GE were > 220 °C and > 200 °C, respectively. As the deodorization time prolonging, the contents of 3-MCPDE and GE increased. GE could be easily removed by activated carbon, activated clay, silica gel and at-

收稿日期: 2019-08-13; 修回日期: 2019-12-26

基金项目: “十三五”国家重点研发计划资助项目 (2016YFD0401405)

作者简介: 王风艳 (1985), 女, 高级工程师, 博士, 研究方向为油脂加工工艺的研究与开发 (E-mail) wangfengyan@cofco.com。

通信作者: 王翔宇, 博士 (E-mail) wang_xiangyu@cofco.com。

temperature had a significant effect on 3-MCPDE and GE. The deodorization temperatures for large generation of 3-MCPDE and GE were > 220 °C and > 200 °C, respectively. As the deodorization time prolonging, the contents of 3-MCPDE and GE increased. GE could be easily removed by activated carbon, activated clay, silica gel and at-

tapulgite with the removal rate all above 96%. However, 3-MCPDE was difficult to be removed by adsorbents. Molecular distillation could simultaneously remove 3-MCPDE and GE, and the removal rates of 3-MCPDE and GE reached 88% and 94% respectively at 230 °C.

Key words: 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters; glycidyl esters; edible oil; generation; removal

近年来,3-氯丙醇酯(3-MCPDE)和缩水甘油酯(GE)的污染问题越来越受到油脂加工行业的关注。3-MCPDE和GE是相伴相生的一类油脂加工污染物,大量研究发现在多种食用油中均检出较高水平的3-MCPDE和GE^[1-4]。

3-MCPDE和GE本身的毒性并不明显,但在体内代谢过程中水解产生3-氯丙醇(3-MCPD)和缩水甘油(GLY),这两种水解产物被联合国粮农组织/世界卫生组织(FAO/WHO)报道为具有肾脏、生殖、遗传和神经毒性的物质,国际癌症研究机构(IARC)也分别将其归为人类2B和2A级致癌物质。

目前,已经有多个国家和地区的科研机构开始对3-MCPDE和GE的限量和每日耐受摄入量(TDI)进行监测评估和限定^[5-7]。马来西亚棕榈油署限定所有棕榈油3-MCPDE的最大值为2 mg/kg。联合国食品添加剂委员会(JECFA)设定3-MCPDE的TDI为4 μg/kg,GE的含量应遵循为合理可行尽可能低的原则(ALARA principle)。欧洲食品安全局(EFSA)设定3-MCPDE的TDI为2 μg/kg。2018年2月26日欧盟委员会(EC)发布了修订后的EU 1881/2006号法规,规定植物油中GE的限量为1 mg/kg,婴儿食品用油中GE限量为0.5 mg/kg。我国自2015年开始启动3-MCPDE风险监测工作,自2017年开始启动GE风险监测工作。我国部分乳粉企业相继对原料油中3-MCPDE和GE设定严格限量。

3-MCPDE和GE给油脂的安全性带来了极大的挑战,如何有效去除3-MCPDE和GE成为行业关注的焦点。目前,国内外的研究进展主要集中于3-MCPDE和GE的形成机理及检测方法等的研究,对于去除3-MCPDE的研究报道则相对较少。基于此,本文围绕市售植物油中3-MCPDE和GE含量分析、脱臭条件对二者生成的影响以及脱除方法等方面展开研究。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

大豆油、花生油、菜籽油、玉米油、橄榄油、芝麻

油、棕榈液油、棕榈硬脂、调和油、葵花籽油、米糠油、亚麻籽油 12 种食用油样品,市售。

1,2-二亚油酸-3-氯丙醇酯标品(纯度98%)、氘代同位素1,2-二月桂酸-3-氯丙醇酯(d_5 -3-MCPD酯,纯度98%),加拿大 Toronto Research Chemicals 公司;甲基叔丁基醚(色谱纯)、苯基硼酸(分析纯),德国 Sigma-Aldrich 公司。

1.1.2 仪器与设备

7890B-5977 气相色谱-质谱联用仪,安捷伦科技有限公司;HP-5MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),安捷伦科技有限公司;TTL-DC II 氮吹仪,北京同泰联科技发展有限公司;KDL-1 短程分子蒸馏装置,德国 UIC 公司;ST16R 通用台式离心机,美国赛默飞世尔;VORTEX-6 旋涡混合器,中国海门市其林贝尔仪器制造有限公司;ME204/02 电子天平,梅特勒-托利多公司;DKZ-1 系列电热恒温振荡水槽,上海一恒科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 市售植物油的采集

采用随机抽样的方式,在各大超市和批发市场抽取食用油样品 74 批次,包括大豆油、花生油、菜籽油、玉米油、橄榄油、芝麻油、棕榈液油、棕榈硬脂、调和油、葵花籽油、米糠油、亚麻籽油 12 种食用油。样品信息见表 1。

表 1 样品信息

油种	个数	油种	个数
大豆油	9	棕榈液油	11
花生油	5	棕榈硬脂	8
菜籽油	12	调和油	4
玉米油	5	葵花籽油	8
橄榄油	2	米糠油	3
芝麻油	4	亚麻籽油	3

1.2.2 油脂中 3-MCPDE 的检测

参照 AOCs Cd 29a-13 方法测定油脂中的 3-MCPDE 含量,即在酸性甲醇溶液中,油脂中的 3-MCPDE 会转化为游离的 3-MCPD,3-MCPD 用苯基硼酸衍生后进行气相色谱-质谱分析。以 3-MCPD 含量评价油脂中 3-MCPDE 的含量,内标法

定量,具体步骤参照文献[8]。

1.2.3 油脂中 GE 的检测

参照 AOCs Cd 29a-13 方法测定油脂中的 GE 含量,油脂中 GE 在溴化钠的酸性水溶液中转化为 3-溴代丙二醇(3-MBPD)单酯。然后,在酸性甲醇溶液中,3-MBPD 单酯转化为游离 3-MBPD,3-MBPD 用苯基硼酸衍生后进行气相色谱-质谱分析。最终以缩水甘油含量评价油脂中 GE 含量,内标法定量。

1.2.4 脱臭条件对 3-MCPDE 和 GE 生成的影响

脱臭温度的影响:以实验室自制脱色棕榈液油为原料(3-MCPDE 和 GE 均为未检出),分别在 160、180、200、220、240、260℃下脱臭,脱臭时间 1.5 h,真空度保持在小于 100 Pa,待样品冷却后取样测定 3-MCPDE 和 GE 含量。

脱臭时间的影响:以实验室自制脱色棕榈液油为原料(3-MCPDE 和 GE 均为未检出),在 240℃下脱臭,脱臭时间分别为 0.5、1.0、1.50、2.0、2.5、3.0 h,真空度保持在小于 100 Pa,待样品冷却后取样测定 3-MCPDE 和 GE 含量。

1.2.5 吸附剂种类对 3-MCPDE 和 GE 脱除效果的影响

筛选活性白土、凹凸棒土(简称凹土)、硅胶、JZ20 活性炭、改性沸石、阳离子交换树脂、纤维素等吸附材料,对精炼棕榈液油进行吸附实验,温度控制在 110℃,真空度保持在小于 10 kPa,反应时间 0.5 h,吸附剂添加量 1.0%,待样品冷却后取样测定 3-MCPDE 和 GE 含量。

1.2.6 分子蒸馏对 3-MCPDE 和 GE 脱除效果的影响

采用 KDL-1 短程分子蒸馏装置进行实验,设定进料器温度 80℃,冷凝器温度 40℃,真空度保持在小于 0.1 Pa。向进料器中加入精炼棕榈液油,预热 10 min。根据实验设计分别调节蒸馏温度、刮膜速率和进油速度达到实验指定条件,综合考察蒸馏温度、进油速度以及刮膜速率对 3-MCPDE 和 GE 脱除效果的影响。

2 结果与讨论

2.1 市售食用油中 3-MCPDE 和 GE 总体污染情况(见表 2)

由表 2 可看出,12 种食用油样品中,均检出 3-MCPDE 和 GE,检出率为 100%,3-MCPDE 含量为 0.234~12.212 mg/kg,含量最高的为米糠油,其次为棕榈液油,含量最低的为大豆油。GE 含量为 0.196~10.891 mg/kg,含量最高的为米糠油,其次

为棕榈液油,含量最低的为芝麻油。米糠油中 3-MCPDE 和 GE 含量普遍较高,但相关的研究报道相对较少,应引起业界关注并采取有效措施加以管控。棕榈油中 3-MCPDE 和 GE 含量国内外研究报道均证明较高,陈慧玲等^[9]分析深圳市区棕榈油中 3-MCPDE 的检出率为 100%,且含量为 0.24~12.65 mg/kg。Razak 等^[4]分析马来西亚的精炼棕榈油中 3-MCPDE 的含量为 1.40~5.77 mg/kg。棕榈油在国内主要用于人造奶油、起酥油等专用油脂中,仅管直接食用的比例较小,但也应引起足够重视,尽量降低其含量。

表 2 12 种市售食用油中 3-MCPDE 和 GE 含量 mg/kg

食用油	3-MCPDE			GE		
	最小	最大	平均	最小	最大	平均
大豆油	0.234	1.589	0.681	0.746	0.921	0.834
花生油	0.566	2.494	1.515	0.355	1.060	0.611
菜籽油	0.364	1.666	0.681	0.309	0.414	0.362
玉米油	0.342	1.378	0.964	0.642	3.540	1.621
橄榄油	0.816	1.767	1.292	0.884	1.292	1.088
芝麻油	0.734	1.234	0.958	0.196	0.330	0.263
棕榈液油	1.978	3.676	2.948	1.802	9.050	4.830
棕榈硬脂	1.880	2.291	2.017	0.933	2.679	1.827
调和油	0.406	0.854	0.660	0.646	0.703	0.675
葵花籽油	0.309	1.158	0.853	0.434	0.487	0.461
米糠油	1.960	12.212	5.962	1.332	10.891	5.263
亚麻籽油	0.455	0.833	0.644	0.255	1.027	0.641

2.2 脱臭条件对 3-MCPDE 和 GE 生成的影响

2.2.1 脱臭温度对 3-MCPDE 和 GE 生成的影响(见图 1)

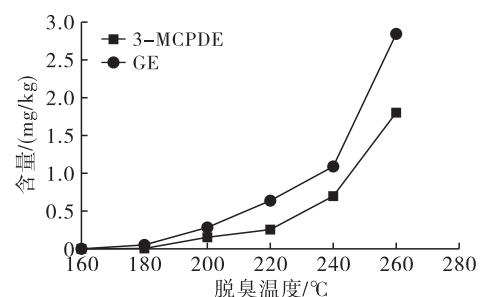


图 1 脱臭温度对棕榈液油中 3-MCPDE 和 GE 含量的影响

从图 1 可以看出,随着脱臭温度的升高,3-MCPDE 的生成量显著增加。脱臭温度超过 220℃后 3-MCPDE 含量大幅升高,特别是当脱臭温度升高至 260℃时,3-MCPDE 的含量约为 220℃时的 6 倍。随着脱臭温度的升高,GE 的生成量显著增加,脱臭温度超过 200℃后 GE 含量大幅升高。因此,

脱臭温度是3-MCPDE和GE生成最重要条件之一,控制3-MCPDE和GE生成需要合理降低脱臭温度。

2.2.2 脱臭时间对3-MCPDE和GE生成的影响(见图2)

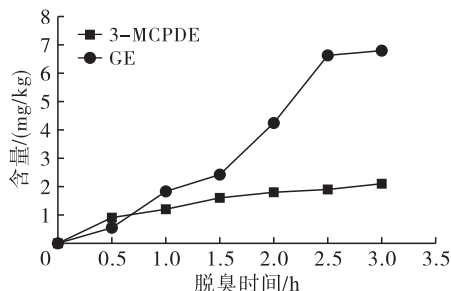
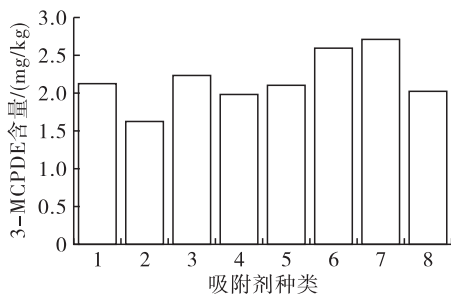


图2 脱臭时间对棕榈油液中3-MCPDE和GE的影响

从图2可以看出,随着脱臭时间的延长,3-MCPDE和GE的含量增加,脱臭时间超过2.5h后GE的含量趋于平稳,这与Shimizu^[10-11]、Pudel^[12]等的研究结果一致。

2.3 吸附剂种类对3-MCPDE和GE脱除的影响(见图3、图4)



注:1.原料;2.JZ20活性炭;3.硅胶;4.活性白土;5.凹土;6.改性沸石;7.阳离子交换树脂;8.纤维素。下同。

图3 吸附剂种类对3-MCPDE脱除的影响

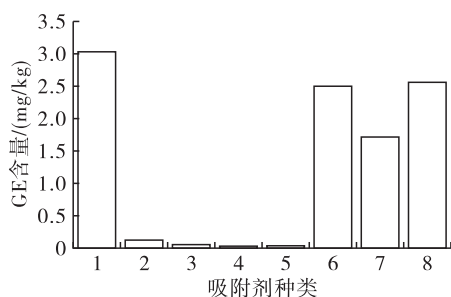
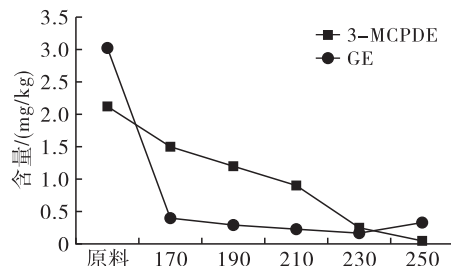


图4 吸附剂种类对GE脱除的影响

从图3可以看出,7种吸附剂对3-MCPDE的脱除效果不明显,活性炭脱除率最高,但也仅为23.6%,这与刘玉兰等^[13]的研究结果接近。从图4可以看出,活性炭、硅胶、活性白土和凹土对原料油中的GE脱除效果明显,可使GE脱除率达到96%以上。刘玉兰等^[13]优选活性炭对大豆油中GE进行脱除,脱除率可达95.59%。

2.4 分子蒸馏对3-MCPDE和GE脱除的影响

2.4.1 蒸馏温度的影响(见图5)

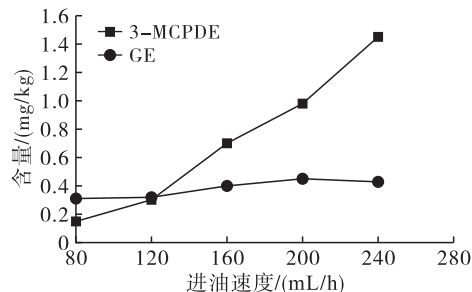


注:进油速度160 mL/h,刮膜速率240 r/min。

图5 蒸馏温度对3-MCPDE和GE脱除的影响

由图5可以看出,3-MCPDE含量随着蒸馏温度的升高明显降低。蒸馏温度对GE的脱除影响较小,在170℃条件下GE脱除率即能达到87%以上,但是当蒸馏温度达到250℃时,GE含量有上升趋势。当蒸馏温度在230℃时,3-MCPDE和GE均能达到较好的脱除效果,脱除率分别为88%和94%。分子蒸馏的分离效果与待分离物质的分子自由度有关,而温度和物质的相对分子质量是影响待分离物质分子自由度的重要因素,物质的分子自由度与温度成正比,与物质的相对分子质量成反比。3-MCPDE和GE的相对分子质量低于甘油三酯的,因此温度升高有利于3-MCPDE和GE从油中更好地分离^[14]。

2.4.2 进油速度的影响(见图6)



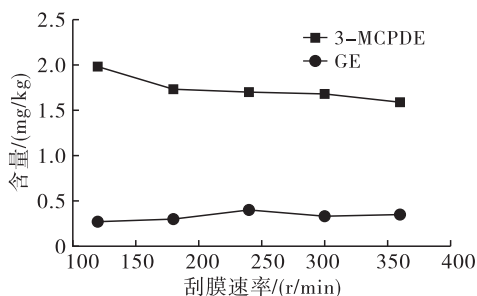
注:蒸馏温度210℃,刮膜速率240 r/min。

图6 进油速度对3-MCPDE和GE脱除的影响

由图6可以看出,进油速度对3-MCPDE的脱除效果存在显著性影响。随着进油速度的增大,3-MCPDE的脱除效果变差。相同条件下,不同进油速度下GE的脱除效果无明显差异,实验条件下GE的含量均可降低至0.5 mg/kg以下,脱除率均在87%以上。

2.4.3 刮膜速率的影响(见图7)

由图7可以看出,刮膜速率对3-MCPDE的脱除效果无显著性影响,对GE的脱除效果也无显著影响,实验条件下GE的含量均可降低至0.5 mg/kg以下。



注:进油速度 160 mL/h,蒸馏温度 210℃。

图7 刮膜速率对3-MCPDE和GE脱除的影响

3 结论

12种市售食用油中3-MCPDE含量最高的为米糠油,其次为棕榈液油,大豆油中3-MCPDE含量最低。GE含量最高的为米糠油,棕榈液油次之,芝麻油中GE含量最低。3-MCPDE和GE主要出现在脱臭过程中,随着脱臭温度的升高和脱臭时间的延长而增加。生成的3-MCPDE很难通过吸附剂吸附的方式脱除,因此在油脂精炼过程中加以控制是控制其生成的最有效方式。当蒸馏温度在230℃时,3-MCPDE和GE均能达到较好的脱除效果,脱除率分别为88%和94%,在实际生产中可以予以考虑。

参考文献:

- [1] FRÉDÉRIC D, CRAFT B D, SANDIOZ L, et al. Formation mechanisms of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions [J]. *Food Addit Contam*, 2011, 29(1): 29-37.
- [2] 卢跃鹏, 金绍明, 江小明, 等. 部分省份食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯含量水平调查分析[J]. *中国油脂*, 2015, 40(11): 79-84
- [3] JEDRKIEWICZ R, GLOWACZ A, GROMADZKA J, et al. Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on polish market [J]. *Food Control*, 2016, 59: 487-492.
- [4] RAZAK R A A, KUNTOMA A, IBRAHIM N A, et al. Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils[J]. *Food Control*, 2012, 25(1):355-360.
- [5] European Food Safety Authority. Analysis of occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preliminary exposure assessment[J/OL]. *EFSA J*, 2013, 11(9):3381[2019-08-13]. <https://doi.org/10.2903/j.efca.2013.3381>.
- [6] WAILAC E H, JAN A, BARREGÅRD L, et al. Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food [J/OL]. *EFSA J*, 2016, 14(5):1-159[2019-08-13]. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4426>.
- [7] CHENG W, LIU G, WANG L, et al. Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: a review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods[J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2017, 16(2):263-281.
- [8] 王凤艳, 周澍堃, 刘孟涛, 等. 食用油加工过程中3-氯丙醇脂肪酸酯生成的影响因素研究[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(10):106-110,122.
- [9] 陈慧玲, 刘红河, 许欣欣, 等. 深圳市区食用植物油中3-氯丙醇酯的污染情况分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(7): 1718-1722.
- [10] SHIMIZU M, WEITKAMP P, VOSMANN K, et al. Temperature dependency when generating glycidyl and 3-MCPD esters from diolein [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2013, 90(10): 1449-1454.
- [11] SHIMIZU M, WEITJKAMP P, VOSMANN K, et al. Influence of chloride and glycidyl-ester on the generation of 3-MCPD- and glycidyl-esters [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2013, 115(7): 735-739.
- [12] 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.
- [13] 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(8):57-62.
- [14] PUDEL F, BENECKE P, VOSMANN K, et al. 3-MCPD and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2016, 118(3):396-405.



节能减排，提质增效！

《中国油脂》宣