

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

李利君^{1,2}, 李加辛¹, 马传国¹

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 小麦和玉米深加工国家工程实验室, 郑州 450001)

摘要:以甘油一酯(MAG)、1,2-甘油二酯(1,2-DAG)、1,3-甘油二酯(1,3-DAG)、甘油三酯(TAG)和四丁基氯化铵(TBAC)纯品作为前体物质,正十六烷为基质模拟化学体系,于氮气保护下240℃加热2h以模拟油脂脱臭过程,考察甘油酯类型和游离脂肪酸对3-氯丙醇酯(3-MCPDE)和缩水甘油酯(GEs)形成的影响。结果表明:3-MCPDE和GEs含量与MAG、DAG含量呈正相关,而与TAG含量关系不大,其中MAG的影响最大;在MAG体系中,3-MCPDE和GEs含量与游离脂肪酸含量呈正相关,在1,2-DAG和1,3-DAG体系中,游离脂肪酸含量对3-MCPDE和GEs含量的影响较小,而在TAG体系中,游离脂肪酸含量对3-MCPDE和GEs含量基本无影响;除TAG体系外,在添加脂肪酸的MAG和DAG体系中,3-MCPDE含量远高于未添加脂肪酸的体系;在游离脂肪酸含量相同时,不同甘油酯类型的体系中3-MCPDE和GEs含量大小分别为MAG>1,2-DAG>1,3-DAG>TAG和MAG>1,3-DAG>1,2-DAG>TAG。

关键词:3-氯丙醇酯;缩水甘油酯;酰基甘油酯;脂肪酸;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(2021)05-0097-06

Influence of oil components on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters and glycidyl esters and speculation about the formation mechanism under the simulated deodorization temperature

LI Lijun^{1,2}, LI Jiixin¹, MA Chuanguo¹

(1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. National Engineering Laboratory for Wheat and Corn Further Processing, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Different acylglycerols such as monoacylglycerol (MAG), 1,2-diacylglycerols (1,2-DAG), 1,3-diacylglycerols (1,3-DAG) and triacylglycerols (TAG) were evaluated for their capacity to react with tetrabutylammonium chloride (TBAC) to form 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDE) and glycidyl esters (GEs) in *n*-hexadecane at 240℃ for 2 h under nitrogen protection to simulate the deodorization condition, and the effects of free fatty acid on the formation of 3-MCPDE and GEs were also investigated. The results indicated that in the deodorization process, the contents of 3-MCPDE and GEs were positively correlated with the contents of MAG and DAG, and the TAG had no significant effect on 3-MCPDE and GEs. In the MAG system, the contents of 3-MCPDE and GEs were

收稿日期:2020-10-23;修回日期:2021-01-18

基金项目:国家重点研发计划资助(2018YFD0401102);国家粮食局粮油食品工程技术研究中心开放课题(0201/24400020)

作者简介:李利君(1986),女,讲师,博士,研究方向为油脂化学(E-mail) 495833477@qq.com。

通信作者:马传国,教授,博士生导师(E-mail) mcg@haut.edu.cn。

positively correlated with the content of free fatty acids. In the 1,2-DAG and 1,3-DAG systems, the content of free fatty acids had little effect on the contents of 3-MCPDE and GEs, while in the TAG system, the content of free fatty acids basically had no effect on the contents of 3-MCPDE and GEs. In addition to the TAG system, the content of 3-MCPDE in the MAG and

DAG systems with fatty acid added were much higher than that without fatty acid. Under the same amount of fatty acid added, the orders of effect of acylglycerol type on 3 - MCPDE and GEs were as follows: MAG > 1,2 - DAG > 1,3 - DAG > TAG and MAG > 1,3 - DAG > 1,2 - DAG > TAG, respectively.

Key words: 3 - monochloropropane - 1,2 - diol esters; glycidyl esters; acylglycerol; fatty acid; deodorization temperature

3 - 氯丙醇酯 (3 - MCPDE) 和缩水甘油酯 (GEs) 是食品热加工过程的污染物, 主要存在于精炼植物油中, 也存在于其他食品中, 如巧克力、人造黄油、炸鱼产品、炸薯片和婴儿配方食品等^[1-3]。

1983 年, 西班牙科学家首次在被污染的菜籽油中检出 3 - MCPDE^[4-5]。3 - MCPDE 随食物被摄入人体后, 可在胰脂酶作用下水解为 3 - 氯丙醇 (3 - MCPD)。3 - MCPD 具有致癌性、致突变性、肾脏毒性和生殖毒性等, 危害人体健康, 被国际癌症组织 (IARC) 归为 2B 类致癌物^[6-7]。GEs 本身并不具致癌性, 但在人体中易分解代谢产生具有致癌性的缩水甘油, 缩水甘油被国际癌症组织 (IARC) 列为 2A 类致癌物^[8]。据 OFI (Oils & Fats International) 杂志披露, 欧盟委员会建议对未精制油和精制大豆油、玉米油、菜籽油、葵花籽油等中的 3 - MCPD 和 3 - MCPDE 限量为 1 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 对于其他精炼果渣油、鱼油和海洋生物油以及它们的混合物的 3 - MCPD 和 3 - MCPDE 限量为 2 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[9]。欧盟 (EU) 1881/2006 号法规对于 GEs 的最大限值为: 植物油脂 1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 婴儿食品用植物油 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[10]。

3 - MCPDE 和 GEs 对人类的健康都有一定的威胁, 在油脂精炼过程中, 高温脱臭极易产生 3 - MCPDE 和 GEs^[11-12]。李昌^[13] 研究花生油精炼工艺对 3 - MCPDE 形成的影响时发现, 脱胶和脱色后 3 - MCPDE 含量没有增加, 脱臭后 3 - MCPDE 含量显著增加。刘玉兰等^[14] 研究玉米油精炼过程中 3 - MCPDE 和 GEs 含量的变化时发现, 脱臭后 3 - MCPDE 和 GEs 含量大幅度升高。随着研究的深入, 国内外诸多学者已对这两种物质的形成机理进行了阐述^[15-17]。现有的关于 3 - MCPDE 形成机理的推测主要包括 3 种途径, 分别为氯离子对羟基或酯基的亲核取代机理、氯离子对甘油酯形成的环氧或环酰氧鎓离子亲核进攻的机理和以甘油酯形成的自由基为中间体的自由基机理^[18-20]。

研究发现, 3 - MCPDE 和 GEs 生成的前体物质为甘油一酯 (MAG)、甘油二酯 (DAG)、甘油三酯 (TAG) 和氯离子, 3 - MCPDE 和 GEs 生成量与前体物质含量相关, 而游离脂肪酸则是 3 - MCPDE 和

GEs 生成的重要影响因素^[21]。但研究者对 MAG、1,2 - DAG、1,3 - DAG、TAG 与氯离子反应生成 3 - MCPDE 和 GEs 的难易程度的报道结果不一致。Shimizu 等^[22] 将酰基甘油纯品和氯盐进行反应模拟脱臭实验, 结果表明 MAG 是形成 3 - MCPDE 类物质最具活性的前体。Freudenstein 等^[23] 模拟脱臭实验, 将棕榈油在 240 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 2 h, 研究前体成分如 MAG、DAG 和含氯化物对 3 - MCPDE 和 GEs 形成的影响, 发现最有效的一类组分是 DAG。Smidrkal 等^[17] 在葵花籽油精炼过程中发现, 高的游离脂肪酸含量会引起较高的 3 - MCPDE 含量, 且游离脂肪酸含量相同时, DAG 生成 3 - MCPDE 的能力大于 MAG。程威威^[24] 在植物油精炼过程中采用核磁共振氢谱 (^1H NMR) 和傅里叶变换红外光谱 (FTIR), 确定植物油中 GEs 生成的前体物质为 MAG 和 DAG, 且 MAG 生成 GEs 的能力大于 DAG。

研究者关于 MAG 和 DAG 对 3 - MCPDE 和 GEs 形成的影响大小没有一致的结论, 造成这一结果的原因可能是实验条件不同。本文使用甘油酯和四丁基氯化铵作为前体物质, 研究实验室氮气保护下模拟油脂脱臭过程中 MAG、1,2 - DAG、1,3 - DAG、TAG 以及游离脂肪酸对 3 - MCPDE 和 GEs 形成的影响, 进一步探究其形成机理, 为工厂油脂精炼过程中制订 3 - MCPDE 和 GEs 的减缓策略提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

顺式 3 - 氯 - 1,2 - 丙二醇棕榈酸二酯、顺式 3 - 氯 - 1,2 - 丙二醇棕榈酸二酯 - d5、油酸缩水甘油酯、油酸缩水甘油酯 - d5, 上海安谱实验科技股份有限公司; *rac* - 1,2 - 二棕榈酰甘油酯 ($\geq 99\%$)、1,3 - 二棕榈酸甘油酯 ($\geq 99\%$)、*DL* - α - 甘油棕榈酸酯 ($\geq 99\%$)、三棕榈酸甘油酯 ($\geq 99\%$)、四丁基氯化铵 ($\geq 97.0\%$)、苯硼酸 (纯度 $\geq 97\%$)、亚油酸 ($\geq 99\%$)、西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司。

色谱级甲醇、异丙醇, 山东禹王实业有限公司化工分公司; 色谱级四氢呋喃 (THF)、异辛烷, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 色谱级正庚烷, 上海麦克

林生化科技有限公司;无水硫酸钠(分析纯)、碳酸氢钠,天津市科密欧化学试剂有限公司;溴化钠,天津市凯通化学试剂有限公司。

S25 涡旋仪,德国 IKA 公司;SHA-CA 数显水浴恒温振荡器,上海华燕医疗器械有限公司;MTN-2800W 氮吹仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;TDL-80-2P 离心机,上海安亭科学仪器厂;KQ-100DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;Agilent7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 甘油酯含量对 3-MCPDE 和 GEs 生成的影响

取 0.3 g 正十六烷于反应管中,以正十六烷的质量为基准(下同),加入 0.1% 四丁基氯化铵(TBAC),再分别加入 0%、2%、4%、6%、8%、10%、12% 的 MAG(或 1,2-DAG/1,3-DAG/TAG),室温下超声 20 min,在氮气保护下于 240 °C 油浴锅中加热 2 h,取样分析 3-MCPDE 和 GEs 含量。

1.2.2 游离脂肪酸含量对 3-MCPDE 和 GEs 生成的影响

取 0.3 g 正十六烷于反应管中,加入 0.1% TBAC、10% MAG(或 1,2-DAG/1,3-DAG/TAG),再分别加入 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 的亚油酸,室温下超声 20 min,在氮气保护下于 240 °C 油浴锅中加热 2 h,取样分析 3-MCPDE 和 GEs 含量。

1.2.3 3-MCPDE 和 GEs 含量的测定

参考 AOCS Cd 29a-13 采用 GC-MS 测定。结果以 3-氯丙醇和缩水甘油的含量来分别表示 3-MCPDE 和 GEs 的含量。

GC 条件:HP-5MS 色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm);不分流进样;进样量 1 μL;载气为氮气,流量为 1.2 mL/min;程序升温为 60 °C 保持 1 min,以 6 °C/min 上升至 150 °C,保持 2 min,再以 30 °C/min 上升至 300 °C 并保持 10 min。MS 条件:EI⁺,SIM 模式;EI 离子源温度 230 °C;EI 电离能量 70 eV;进样口温度 250 °C;传输线温度 280 °C;溶剂延迟 7 min。

2 结果与讨论

2.1 甘油酯含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响

在油脂精炼过程中,脱臭是产生 3-MCPDE 和 GEs 的关键环节,油脂加工厂一般采用 240 °C 作为油脂脱臭温度,因此本文以正十六烷为基质,分别将 MAG/1,2-DAG/1,3-DAG/TAG 纯品和 TBAC 作

为反应物,在 240 °C 下加热 2 h 模拟油脂脱臭过程,考察甘油酯含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响,结果如图 1 所示。

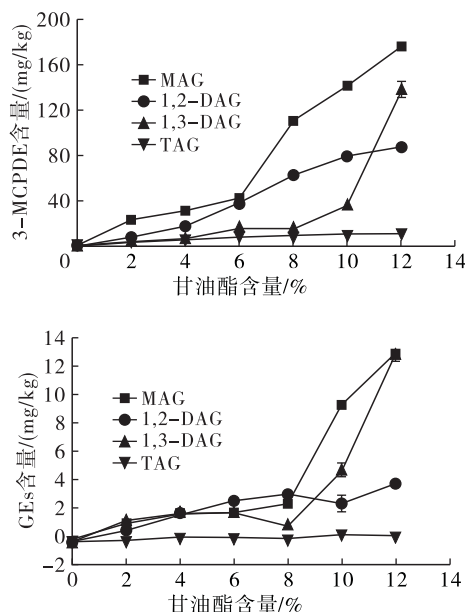


图 1 甘油酯含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响

由图 1 可以看出:随着 MAG、1,2-DAG 和 1,3-DAG 含量的增加,3-MCPDE 含量呈上升趋势,这与王风艳等^[21]在研究前体物质对 3-MCPDE 的影响时发现随着 MAG 和 DAG 含量增加,3-MCPDE 含量明显增加的研究结果一致;1,3-DAG 含量超过 8% 时,3-MCPDE 含量才显著增加;而随 TAG 含量的增加,3-MCPDE 含量无显著性变化;不同甘油酯对 3-MCPDE 含量的整体影响顺序为 MAG > 1,2-DAG > 1,3-DAG > TAG。Shimizu 等^[22]将 MAG、DAG、TAG 标准品和 TBAC 反应,在 240 °C 下加热 2 h 模拟油脂脱臭实验,结果发现 MAG 是 3-MCPDE 类最具活性的前体,与本文研究结果一致。

由图 1 还可以看出,随着 MAG、1,2-DAG 和 1,3-DAG 含量的增加,GEs 含量总体呈上升趋势,而随 TAG 含量的增加,GEs 含量无明显变化。MAG 含量为 12% 时,GEs 含量最高为 12.92 mg/kg,3-MCPDE 含量(当甘油酯含量为 12% 时,3-MCPDE 含量最高为 176.25 mg/kg)远高于 GEs 含量。朱梦云^[25]在研究油脂精炼过程对 3-MCPDE 和 GEs 影响中发现,脱臭过程中 3-MCPDE 和 GEs 含量与 MAG、DAG 的含量呈正相关,且 GEs 的增加量远大于 3-MCPDE 增加量,其中 DAG 对 GEs 含量的影响大于 MAG 的影响,本文研究结果与其不一致,这可能是由于实验脱臭体系不同造成的。

2.2 游离脂肪酸含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响

一般来说脂肪酸不是 3-MCPDE 和 GEs 生成的前体物质,不能直接生成 3-MCPDE 和 GEs,因此在研究游离脂肪酸含量对 3-MCPDE 和 GEs 的影响时,在体系中添加 10% MAG(或 1,2-DAG/1,3-DAG/TAG)和 0.1% TBAC 这两种前体物质,然后向该体系中再分别添加不同量的亚油酸,在 240℃ 下加热 2 h 模拟油脂脱臭过程,考察游离脂肪酸(FFA)含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响,结果如图 2 所示。

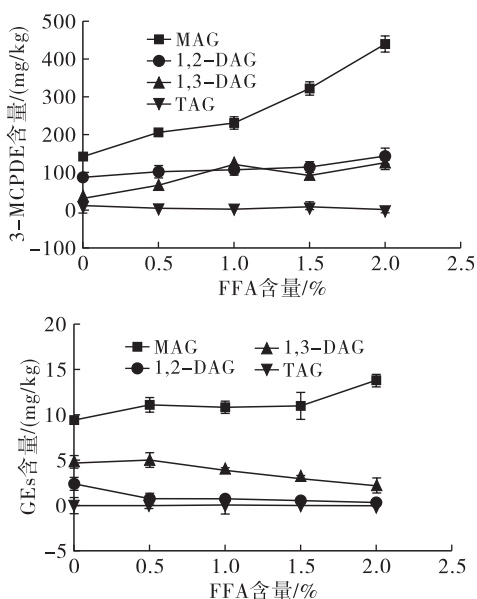


图 2 游离脂肪酸含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响

由图 2 可看出,在游离脂肪酸含量为 0% 时,经过高温加热体系中都会生成一定量的 3-MCPDE 和 GEs。在含 MAG 的体系中,随着游离脂肪酸含量的增加,3-MCPDE 增加趋势较为明显,GEs 增加趋势较为缓慢,证实了脂肪酸是影响 3-MCPDE 含量的重要因素。在含 MAG 的体系中,脂肪酸含量由 0% 增加到 2.0% 时,3-MCPDE 含量从 142.05 mg/kg 增至 439.79 mg/kg,GEs 含量从 9.26 mg/kg 增至 13.61 mg/kg,3-MCPDE 的增加量远高于 GEs 的增加量。在含 1,2-DAG/1,3-DAG/TAG 的体系中,3-MCPDE 和 GEs 含量变化趋势均不太明显。

总体而言,随着游离脂肪酸含量的增加,在 MAG 体系中,3-MCPDE 含量明显增加,GEs 含量缓慢增加,在 1,2-DAG 和 1,3-DAG 体系中,3-MCPDE 和 GEs 含量变化趋势较小,而在 TAG 体系中,3-MCPDE 和 GEs 含量基本无变化。在游离脂

肪酸含量相同时,甘油酯类型生成 3-MCPDE 的能力大小整体为 MAG > 1,2-DAG > 1,3-DAG > TAG,生成 GEs 的能力大小为 MAG > 1,3-DAG > 1,2-DAG > TAG。程威威^[24]研究植物油中 GEs 生成时发现,MAG 生成 GEs 的能力大于 DAG,本文结果与其结论一致。

2.3 游离脂肪酸存在条件下,甘油酯含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响

按照 1.2.1 的方法,在加入甘油酯前加入 1% 的亚油酸进行实验,考察游离脂肪酸存在条件下甘油酯含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响,结果如图 3 所示。

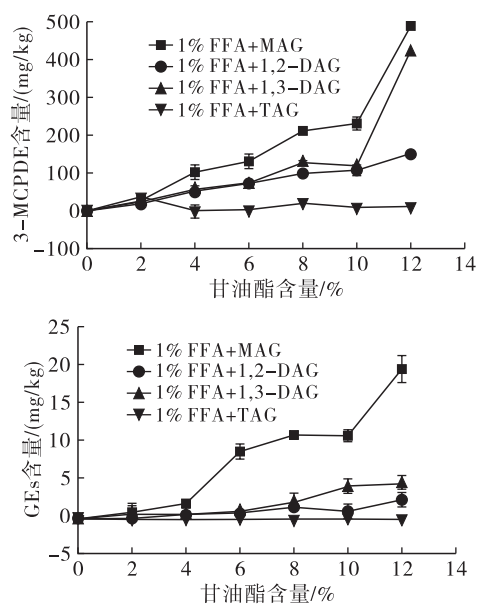


图 3 在定量游离脂肪酸条件下甘油酯含量对 3-MCPDE 和 GEs 含量的影响

由图 3 可看出,在游离脂肪酸含量 1% 条件下,3-MCPDE 和 GEs 的含量与 MAG、1,2-DAG 和 1,3-DAG 含量呈正相关,与 TAG 含量无太大相关性,不同类型的甘油酯体系中 3-MCPDE 和 GEs 含量大小均为 MAG > 1,3-DAG > 1,2-DAG > TAG,同时 3-MCPDE 增加量远高于 GEs 增加量。

在游离脂肪酸含量为 1%、甘油酯含量为 12% 时,MAG 体系中 3-MCPDE 含量为 488.76 mg/kg,远高于未添加脂肪酸的体系中的 176.25 mg/kg(图 1);1,3-DAG 体系中 3-MCPDE 含量为 421.09 mg/kg,远高于未添加脂肪酸的体系中的 137.03 mg/kg(图 1);1,2-DAG 体系中 3-MCPDE 含量为 150.48 mg/kg,高于未添加脂肪酸的体系中的 87.18 mg/kg(图 1);TAG 体系中,添加脂肪酸与否,3-MCPDE 含量无明显变化。

GEs 在 MAG 含量为 12% (游离脂肪酸含量为

1%)时达到最高,为19.48 mg/kg,而未添加脂肪酸的体系中GEs最高为12.92 mg/kg(图1),总体来说相差不大。在模拟脱臭温度240℃下加热2 h,游离脂肪酸含量为1%时,1,2-DAG、1,3-DAG和TAG的体系中GEs含量均在5 mg/kg以下。Pudel等^[26]在研究食用油精炼过程中GEs形成的原因和条件时发现,脱臭温度在240℃时GEs含量低于5 mg/kg,在240℃以上GEs明显生成。任我行^[27]在

研究脱臭条件对大豆油和玉米油中GEs含量的影响时发现,脱臭温度达到250℃时,脱臭油中GEs含量显著增加。本文实验结果与这两位研究者研究结论一致。

2.4 3-MCPDE和GEs形成机理的推测

从上文实验结果来看,MAG最易生成3-MCPDE和GEs,脂肪酸促进3-MCPDE和GEs的生成,推测机理如图4所示。

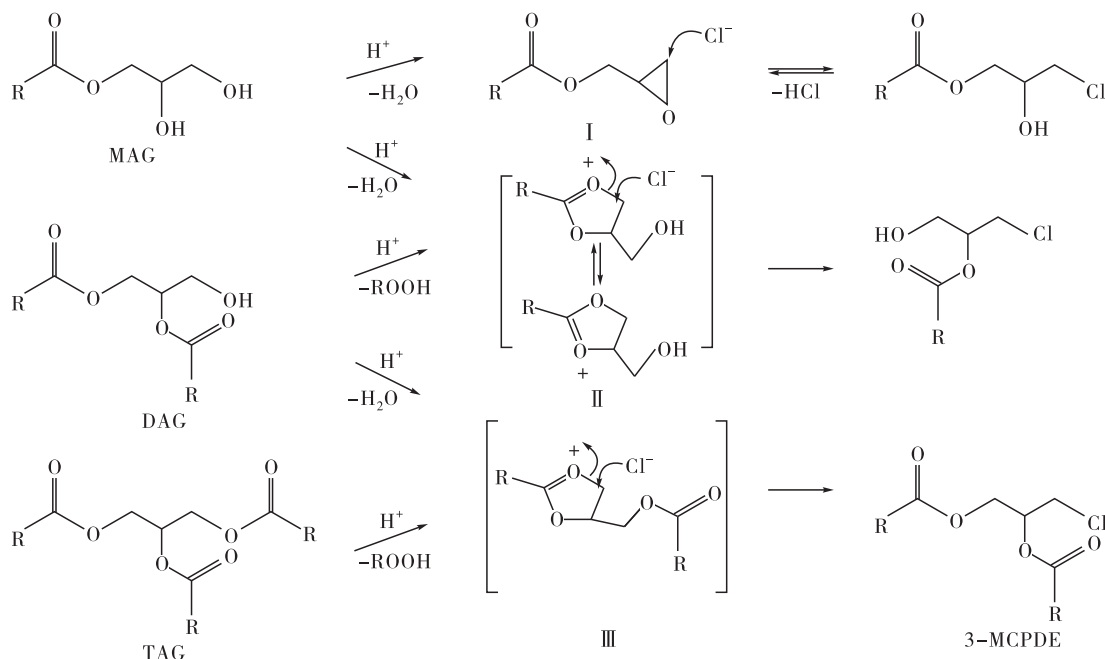


图4 环氧或环酰氧鎓离子机理图

MAG上的羟基通过邻位效应参与反应失去一分子H₂O后形成环氧离子I或者环酰氧鎓离子中间体II,然后氯离子进攻形成3-MCPDE; DAG可能失去一分子羧基后形成环酰氧鎓离子中间体II,也可能失去一分子H₂O后形成环酰氧鎓离子中间体III; TAG失去一分子羧基后形成环酰氧鎓离子中间体III。相对于脂肪酸来说,H₂O更易离去,会使MAG更易与氯离子发生酯化反应,从而促使3-MCPDE和GEs生成量增加^[28-29]。

3 结论

在氮气保护下,240℃加热2 h,模拟油脂脱臭过程中油脂成分(甘油酯和游离脂肪酸)对3-MCPDE和GEs含量的影响。结果发现,甘油酯含量在0%~12%时,不同甘油酯类型体系中3-MCPDE和GEs含量大小为MAG>DAG>TAG。在含有MAG与四丁基氯化铵(TBAC)的体系中,添加0%~2.0%的游离脂肪酸(亚油酸),3-MCPDE和GEs含量与游离脂肪酸含量呈正相关,且不同甘油酯对3-MCPDE含量影响大小整体为MAG>1,2-DAG>1,3-DAG>TAG,对GEs含量影响大小为

MAG>1,3-DAG>1,2-DAG>TAG。在含有甘油酯与TBAC的体系中,添加1%的游离脂肪酸与未添加游离脂肪酸的样品相比较,3-MCPDE含量明显升高,此时在不同甘油酯类型体系中,MAG对3-MCPDE和GEs含量影响最大,其次为1,3-DAG和1,2-DAG,且两者效果相差不大,而TAG对3-MCPDE和GEs含量基本无影响。上述结果说明MAG是形成3-MCPDE和GEs的最具有活性的前体物质,较高的MAG、DAG和游离脂肪酸会使3-MCPDE和GEs的含量显著增加,因此在食用油实际生产过程中,应控制原料中形成3-MCPDE和GEs的前体物质的含量,如MAG、DAG,也要相应地控制游离脂肪酸的含量,以达到减少3-MCPDE和GEs生成的目的。

参考文献:

- [1] 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):28-29.
- [2] SPUNGEN J H, MACMAHON S, LEIGH J. et al. Estimated us infant exposures to 3-MCPD esters and

- glycidyl esters from consumption of infant formula [J]. Food Addit Contam A, 2018, 35(6):1085-1092.
- [3] 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.
- [4] HWANG M, YOON E, KIM J, et al. Toxicity value for 3-monochloropropane-1,2-diol using a benchmark dose methodology [J]. Regul Toxicol Pharm, 2009, 53(2):102-106.
- [5] DENG X, HUANG J, LI X, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2014, 116(4):470-476.
- [6] 程莉, 李莉, 甘源, 等. 食品中氯丙醇脂肪酸酯的健康风险评估[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(6):745-750.
- [7] LI C, ZHOU Y Q, ZHU T P, et al. Formation of 3-chloropropane-1,2-diol esters in model systems simulating thermal processing of edible oil [J]. LWT - Food Sci Technol, 2016, 69:586-592.
- [8] 宁柠, 王卫飞, 李道明, 等. 食用油脂中缩水甘油酯的风险评估研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(1):1-6.
- [9] 刘玉兰, 王璐阳, 马宇翔, 等. 不同油脂精炼过程中氯离子、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的变化[J]. 中国油脂, 2020, 45(10):10-15.
- [10] 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.
- [11] 焦博, 胡晖, 刘红芝, 等. 食用油中3-氯-1,2-丙二醇酯的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(6):140-146.
- [12] 张家枫, 刘玉兰, 孙国昊, 等. 不同食用油的甘油酯组成及3-MCPD酯和GEs含量研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(9):60-66.
- [13] 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.
- [14] 刘玉兰, 王璐阳, 黄会娜, 等. 玉米油精炼过程氯离子含量变化及其对3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(16):286-292.
- [15] SVEJKOVSKA B, DOLEZAL M, VELSEK J. Formation and decomposition of 3-chloropropane-1,2-diol esters in models simulating processed foods [J]. Czech J Food Sci, 2006, 24:172-179.
- [16] BRIAN D C, NAGY K, LAURENCE S, et al. Factors impacting the formation of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters during palm (*Elaeis guineensis*) oil production [J]. Food Addit Contam A, 2012, 29(3):354-361.
- [17] SMIDRKAL J, TESAROVA M, HRADKOVA I, et al. Mechanism of formation of 3-chloro-propane-1,2-diol(3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining[J]. Food Chem, 2016, 211:124-129.
- [18] 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, 113:323-329.
- [19] DOLEZAL M, CHALOUPSKA M, DIVINOVA V. Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol and its esters in coffee [J]. Eur Food Res Technol, 2005, 221:221-225.
- [20] ZHANG Z F, GAO B Y, ZHANG X W, et al. Formation of 3-monochloro-1,2-propanediol(3-MCPD) di- and monoesters from tristearoylglycerol (TSG) and the potential catalytic effect of Fe^{2+} and Fe^{3+} [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63:1839-1848.
- [21] 王风艳, 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.
- [22] SHIMIZU M, VOSMANN K, MATTHAEUS, et al. Generation of 3-monochloro-1,2-propane-diol and related materials from tri-, di-, and monoolein at deodorization temperature [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2012, 114(11):1268-1273.
- [23] 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(3):286-294.
- [24] 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.
- [25] 朱梦云. 甘一酯、甘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.
- [26] 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, 2015, 113(3):368-373.
- [27] 任我行. 油脂精炼过程3-MCPD酯和缩水甘油酯的控制与脱除研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2018.
- [28] WEISSHAAR R, PERZ R. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2010, 112:158-165.
- [29] NAOKI K, HIROFUMI S, HIROSHI Y. Bidirectional conversion between 3-monochloro-1,2-propanediol and glycidol in course of the procedure of DGF standard methods [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(8):1143-1151.