

煎炸油中极性化合物和3-MCPDE的形成 及控制研究进展

胡本伦^{1,2,3}, 孙靖雯^{1,2,3}, 赵元元^{1,2,3}, 时浩楠^{1,2,3}, 刘茹^{1,2,3}, 荣建华^{1,2,3}, 贾才华^{1,2,3}

(1. 华中农业大学食品科学技术学院, 武汉 430070; 2. 国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心(武汉), 武汉 430070; 3. 长江经济带大宗水生生物产业绿色发展教育部工程研究中心, 武汉 430070)

摘要:食用油在长时间高温煎炸过程中,会发生氧化、聚合、水解等反应,产生不利于人体健康的安全危害因子如极性化合物(TPC)和3-氯丙醇酯(3-MCPDE)等。介绍了煎炸油中TPC与3-MCPDE的形成机制与危害,并重点介绍了煎炸过程中TPC和3-MCPDE形成的影响因素,及有效控制煎炸油中TPC与3-MCPDE形成的措施,旨在为揭示TPC和3-MCPDE形成机理、控制煎炸油中TPC和3-MCPDE的形成提供参考。

关键词:煎炸油;极性化合物;3-MCPDE;形成机制;影响因素;控制措施

中图分类号:TS225;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)01-0119-07

Formation and control of total polar components and 3-MCPDE in frying oil: a review

HU Benlun^{1,2,3}, SUN Jingwen^{1,2,3}, ZHAO Yuanyuan^{1,2,3}, SHI Haonan^{1,2,3},
LIU Ru^{1,2,3}, RONG Jianhua^{1,2,3}, JIA Caihua^{1,2,3}

(1. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;
2. National R & D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan), Wuhan
430070, China; 3. Engineering Research Center of Green Development for Conventional
Aquatic Biological Industry in the Yangtze River Economic Belt,
Ministry of Education, Wuhan 430070, China)

Abstract: During long time and high temperature of frying, the edible oil suffered from oxidation, polymerization, hydrolysis and other negative reactions, can form harmful ingredients that have adverse effects on human health, such as total polar components (TPC) and 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDE). The formation mechanism and hazards of TPC and 3-MCPDE in frying oil were reviewed. Emphasis was placed on the frying conditions influencing the formation of TPC and 3-MCPDE during frying and the measures to effectively control the formation of TPC and 3-MCPDE in frying oils were highlighted to provide references for revealing the formation mechanism and control of TPC and 3-MCPDE in frying oil.

Key words: frying oil; total polar component; 3-MCPDE; formation mechanism; influencing factor; control measure

收稿日期:2021-03-17;修回日期:2021-10-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFD0901005)

作者简介:胡本伦(1997),男,硕士研究生,研究方向为水产品加工(E-mail)hubenlun1219@163.com。

通信作者:贾才华,讲师(E-mail)chjia@mail.hzau.edu.cn。

煎炸是常见的食品热加工方式之一。食品经常压高温(150~200℃)煎炸,其内部湿润,外皮酥脆多孔,香味浓郁,具有适口性^[1-2]。但是在高温煎炸条件下,食用油会发生一系列物理及化学变化,如氧化、聚合、水解、异构化等反应^[3-4],这些反应产生的氧化、水解等产物会与食材中的组分发生反应,产生

一系列安全危害因子,且其在加热过程中自身品质的劣变,也会产生一些有害物质,如极性化合物(TPC)和3-氯丙醇酯(3-MCPDE)^[5]。煎炸油中TPC的含量常被用来判定煎炸油的使用终点,已被大多数国家作为监测煎炸油是否达到废弃点的指标^[6-8],我国国标中将煎炸油中TPC含量达到27%规定为煎炸油的废弃点。3-MCPDE被国际癌症研究组织(IARC)认定为2B级致癌物^[9-10]。目前我国对于煎炸油及煎炸食品中3-MCPDE的限量还未出台相关标准,仅GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定3-MCPD在固态调味品和液态调味品中的限量分别为1.0、0.4 mg/kg,欧盟食品科学委员会(SCF)以及联合食品添加剂专家委员会(JECFA)等规定3-MCPD限量为2 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ^[11]。

TPC和3-MCPDE的形成受多种煎炸条件影响,在煎炸过程中对这两种有害物质的消减措施也备受关注。本文对煎炸油中TPC与3-MCPDE的形成机制与危害,形成的影响因素,以及对其控制措施进行综述,旨在为揭示TPC与3-MCPDE形成机理、控制煎炸油中TPC和3-MCPDE的形成提供参考。

1 极性化合物

1.1 煎炸油中TPC的形成机制及危害

油脂在连续煎炸的过程中,当有氧气、水分存在以及高温加热条件下,甘油三酯(TAG)同时发生氧化、聚合和水解反应,会产生极性比甘油三酯更大的化合物,这类物质被称作TPC。TPC从组成上来说并不是某一种单纯的产物,根据它们形成途径的不同可将TPC分为氧化、水解和聚合部分,如聚合产物甘油三酯低聚物(TGO)和甘油三酯二聚物(TGD),水解产物甘油一酯(MAG)、甘油二酯(DAG)和游离脂肪酸(FFA),氧化产物氧化甘油三酯单体(oxTGM)^[12]。

TPC不同组分对人体的危害具有差异性,TGO和TGD在人体内的水解速率较低,并且肠道对其吸收率低,DAG、MAG、FFA类似于脂肪经胰脂肪酶作用的水解产物,因此这类物质对人体健康的危害较小。而肠道对oxTGM的吸收率高,并且oxTGM在高血压风险方面表现出很强的毒理学相关性^[3, 12]。TPC的形成不仅会影响煎炸油品质和煎炸性能,还会为煎炸食品带来食品安全问题,当人体大量摄入含有TPC的食品后,会诱发生长停滞、肝功能障碍等疾病,还有致癌可能性^[13]。刘元法等^[14]的研究表明,煎炸油中的极性物质能抑制小鼠的生长,并且

具有致突变性。鞠婧捷等^[15]研究发现极性组分会导致细胞脂质代谢紊乱,使甘油三酯在肝细胞中积累,进一步导致肝脏疾病。Li等^[16]研究了不同极性组分对细胞的毒性和凋亡活性,发现不同组分均能抑制细胞增殖并促进细胞凋亡,并且oxTGM比TGO和TGD的负面影响大。

1.2 煎炸油中TPC形成的影响因素

1.2.1 煎炸温度

高温是煎炸油中TPC大量形成的主要原因。随着煎炸温度的升高,甘油三酯发生水解,碳链骨架上脱去脂肪酸链形成MAG、DAG和FFA,TGO和其他极性组分形成聚合度更高的甘油三酯多聚体,并且oxTGM含量进一步提高^[17]。TPC在煎炸油中也会作为促氧化剂,加快油脂的氧化,使油脂中极性组分含量进一步提高^[18]。煎炸油中TPC含量与煎炸温度呈正相关。Mba等^[19]发现温度越高,棕榈油中TPC含量的增速越快,在190℃条件下经4h加热后棕榈油中TPC含量达到27%的限值。周雅琳等^[20]研究发现当煎炸温度从160℃升高至240℃时,TPC含量显著上升,并且在220℃条件下煎炸8h的油脂中TPC含量已经接近27%。因此,在煎炸过程中需要合理控制温度。

1.2.2 煎炸油使用时间

随着煎炸油使用时间的延长,TPC含量显著升高,并且不同极性组分在形成过程中的比例有所不同。Houhoula等^[17]使用棉籽油煎炸薯片,经过12h的煎炸后,发现油中TPC含量随时间延长显著上升,其中TGO和TGD含量呈现出上升的趋势,oxTGM含量在整个过程中保持在390 g/kg以上,而MAG、DAG、FFA含量呈下降趋势。Li等^[21]发现在煎炸过程中TGD和oxTGM含量呈上升趋势。研究发现,oxTGM的大量积累会诱导油脂的进一步氧化^[22-23],促使煎炸油中TPC含量的提高。

1.2.3 煎炸食材

煎炸食材的不同可能对煎炸油产生不同的影响。对不同食材进行煎炸,煎炸油中TPC含量增幅不同^[24]。金栋华等^[25]以薯条和鸡肉块为原料进行煎炸,发现煎炸鸡肉块油脂中TPC含量增速更快。Khor等^[26]以土豆片和鸡肉为原料进行煎炸,发现煎炸蛋白质基质食品时,煎炸油的聚合反应较慢,TPC含量低于煎炸碳水化合物基质食品。对不同食材进行煎炸时,确定煎炸食材与TPC含量之间的关系,有助于更好地指导实际操作。

1.3 煎炸油中 TPC 的控制措施

1.3.1 添加抗氧化剂

TPC 的形成与油脂的氧化、水解反应具有相关性^[27],并且油脂氧化降解产物又可能进一步与煎炸食材中的成分进行反应。因此,在油脂中添加抗氧化剂抑制其氧化变质,可影响油脂中 TPC 的含量。Choi 等^[18]发现 TBHQ 可延缓玉米油的氧化速率,进而降低煎炸油中极性物质含量;Adjonu 等^[28]研究发现,生育酚能够延长菜籽油的煎炸使用寿命,相比于低生育酚含量的油脂,其 TPC 含量增速更慢;Normand 等^[29]研究发现,菜籽油中的生育酚降解速率越快,TPC 含量增长越快。煎炸油中生育酚的氧化稳定性对其使用寿命的延长起着重要作用,氨基酸可作为煎炸过程中生育酚的保护剂,其与生育酚的协同作用也是优良的抗氧化活性来源。疏水性较强,且含有硫醇、硫醚或胺基的氨基酸具有较强的抗氧化活性,能够较好地抑制油脂中 TPC 的形成^[30-31]。氨基酸作为一种低价、高效,并且相对安全的抗氧化剂具有广阔的应用前景。

1.3.2 补充新油

煎炸油的连续使用会使油脂中 TPC 含量增加,煎炸油品质下降^[32],油脂的安全性降低。Romero 等^[33]发现在煎炸过程中补充新油能够减少煎炸油的热氧化和水解,延长其使用寿命。Onal - Ulusoy 等^[34]发现煎炸过程中频繁补充新油能降低共轭二烯酸的生成量,其含量与 TPC 含量呈线性关系,补充新油能抑制油脂的氧化程度,但不能有效降低 FFA 含量。另有研究表明,适时地补充新油能够降低煎炸油的黏度和起泡倾向,稀释煎炸油中 TPC 的浓度,并且新油的添加还会带入少量的抗氧化物质^[3, 35],延长煎炸油的使用寿命^[36],是一种有效的控制措施。

1.3.3 过滤煎炸油

对煎炸油进行过滤能够去除煎炸过程中的食物残渣等不溶性杂质,这些杂质可能会在煎炸环境中脱水和焦化,产生一些色素,加速油脂的氧化和水解^[37-38]。Onal - Ulusoy 等^[34]研究表明,经过 40 h 的煎炸后,与未经过滤煎炸油相比,使用疏水性膜过滤后的油脂中 TPC 含量降低了 6%,并且煎炸油使用时间延长了将近 17 h。对煎炸油进行过滤时,可以加入滤油粉辅助过滤,它能够吸附极性较大的组分以及分子结构较大的溶解物和部分聚合物,增强油脂的氧化稳定性^[39]。Maskan 等^[40]使用 2% 碳酸钙和天然白土混合物,3% 膨润土、3% 硅酸镁混合物为吸附剂,与 92% 葵花籽油混合对煎炸油进行处

理,发现处理之后的煎炸油过氧化值和共轭二烯值显著降低,极性组分含量显著减少。虽然过滤不能去除煎炸油中一些可溶性有害物质,但是食物残渣的滤除能在一定程度上提高煎炸油的稳定性,是一种有效的控制措施。

2 3-MCPDE

2.1 煎炸油中 3-MCPDE 的形成机制及危害

油脂及油脂食品在热加工过程中会生成 3-MCPDE 副产物。目前关于 3-MCPDE 的形成机制有 3 种。一是 MAG、DAG、TAG 先形成环酰氧鎗离子中间体,然后亲核氯离子攻击环结构,将环打开从而形成 3-MCPDE^[41]。但是一些研究表明,TAG 作为前体物质时,它的反应性较小,部分酰化甘油酯比 TAG 更容易通过此途径进行反应,可能是氧代基团的氧原子不能够亲核地攻击酯氧代基团的氧原子,使得 TAG 无法直接形成环酰氧鎗离子^[42-44],3 种物质对 3-MCPDE 形成的贡献大小为 DAG > MAG > TAG。二是氯离子直接攻击甘油酯上的酯基或者羟基形成 3-MCPDE。Collier 等^[45]提出在酸性条件下,氯离子会通过双分子亲核取代途径取代酯基或者质子化羟基,并且水比脂肪酸更适合作为离去基团^[46]。Yao 等^[47]比较了生成 3-MCPDE 各途径进行反应的能垒,认为直接亲核取代是最可能的反应机制。Zhao 等^[48]研究表明,在 120℃ 和 240℃ 的反应温度下,当反应体系中存在含氯化物时,才能检测到氯丙醇酯的形成。三是 DAG 首先形成前体物质缩水甘油酯(GE)^[49-50],GE 具有亲电子的环氧结构,具有烷基化性能,氯离子首先攻击 GE 上受阻最小的碳原子位点,将环结构打开形成 3-MCPDE^[51-52]。Yao 等^[47]认为该途径进行反应所需能量过高,不是生成 3-MCPDE 的最理想的机制。

煎炸过程中食品中的 3-MCPDE 含量会显著增加,人体摄入含有 3-MCPDE 的食品后,3-MCPDE 在肠道脂肪酶的作用下水解为游离 3-MCPD,对人体造成肾脏毒性,还有可能诱发癌症^[53-54]。Barocelli 等^[55]发现 3-MCPDE 作用的靶器官是肾脏和睾丸,29.5 mg/kg 的摄入量会对睾丸造成严重损害。Kwack 等^[56]研究发现,3-MCPDE 明显降低大鼠生殖活性,抑制其睾丸中激素水平。Cho 等^[57]研究发现,3-MCPDE 加速了慢性进行性肾病进程和肾小管增生的积累,造成肾小管腺瘤和癌症。

2.2 煎炸油中 3-MCPDE 形成的影响因素

2.2.1 煎炸温度

温度是影响 3-MCPDE 形成最主要的因素^[58],

Wong 等^[59]发现 180 °C 煎炸体系中 3 - MCPDE 的含量较 160 °C 体系有较大提高,其中 TAG 含量明显低于 160 °C 体系,可能是 TAG 的减少导致更多的环酰氧鎓离子中间体的产生,进而产生更多的 3 - MCPDE。Li 等^[60]研究发现在不同温度的模拟体系下,油脂中 3 - MCPDE 的含量在 160 ~ 220 °C 范围内随温度升高呈上升趋势,而在 220 ~ 250 °C 范围内呈现下降趋势,说明 3 - MCPDE 的合成与分解可能同时进行,当合成速率高于分解速率时,会导致 3 - MCPDE 的积累。

煎炸油中 3 - MCPDE 的形成受温度影响较大,因此在实际的操作中,应合理控制煎炸温度。

2.2.2 煎炸油使用时间

Wong 等^[61]对土豆片进行连续 5 d 的煎炸,结果发现随着煎炸油使用时间的延长,煎炸油中 3 - MCPDE 的含量呈现出下降的趋势。而 Smidrkal 等^[42]对油脂进行 4 h 的加热,发现油脂中 3 - MCPDE 的含量呈现先升高后降低的趋势,说明短时间内 3 - MCPDE 的合成速率高于分解速率,油脂中 3 - MCPDE 的含量呈现出波动性变化,而经过长时间的煎炸后,油脂中 3 - MCPDE 整体呈现出下降的趋势。但在煎炸操作中,要合理控制煎炸油使用时间,当煎炸油达到废弃点时应立即停止使用。

2.2.3 NaCl 含量

NaCl 是食品工业中常用的调味剂、防腐剂,高 NaCl 浓度煎炸体系中 3 - MCPDE 含量显著高于低 NaCl 浓度煎炸体系,并且 NaCl 中可能带有微量的铁离子和铜离子,这些金属离子的存在会促进 3 - MCPDE 的生成^[59]。Li 等^[60]发现随 NaCl 质量浓度的增加,3 - MCPDE 含量显著增加,当 NaCl 质量浓度达到 144 g/L 时,3 - MCPDE 含量在很小范围内波动。Wong 等^[61]发现随着煎炸油中 NaCl 含量从 1% 增加到 5%,3 - MCPDE 的增加率从 13% 增加到 18%。氯离子浓度的增加有利于其对环酰氧鎓离子的亲核攻击,产生 3 - MCPDE。Guo 等^[62]发现二氯化物的添加比一氯化物导致更多 3 - MCPDE 的产生。NaCl 在煎炸油中的扩散速率、食品表面 NaCl 的含量都会影响煎炸油中 3 - MCPDE 的形成。

2.2.4 水分含量

当煎炸环境中有水存在时,水可以将 TAG 水解成 DAG 和 MAG,这些水解产物比 TAG 具有更高的反应活性,会促进煎炸油中 3 - MCPDE 的产生。同时食品中存在的蛋白质具有两亲性,可起到乳化作用,增加油和水的接触面积,加速油脂水解^[63],使煎炸油 pH 降低,形成的酸性条件会进一步促进 3 -

MCPDE 的形成。Zhou 等^[64]发现当水分含量从 7% 上升到 10% 时,棕榈油中的 3 - MCPDE 含量从 1 260 mg/kg 上升到 2 950 mg/kg,增幅达 134%。Calta 等^[65]研究表明,当反应体系中水分含量为 13% ~ 17% 时,3 - MCPDE 的含量达到最大值。Guo 等^[62]研究发现,当水分含量从 2% 增加到 10% 时,煎炸油中 3 - MCPDE 含量提高约 90%。由此可知,煎炸体系中水分含量的增加能够显著促进 3 - MCPDE 的产生。

2.3 煎炸油中 3 - MCPDE 的控制措施

2.3.1 添加抗氧化剂

抗氧化剂按其作用机理可分为自由基清除剂、金属螯合剂和单线态氧猝灭剂,抗氧化剂可与煎炸油中的自由基发生加合反应生成稳定的化合物,从而抑制由脂质产生的过氧化基团引发 3 - MCPDE 形成的初级反应^[66],进而抑制 3 - MCPDE 的形成。Goh 等^[67]发现迷迭香提取物或生育酚与 200 mg/kg BHA 复配使用能有效抑制 3 - MCPDE 的形成。Wong 等^[68]研究了不同抗氧化剂对煎炸油稳定性和 3 - MCPDE 生成的影响,发现 TBHQ 比 BHA、BHT 具有更好的抗氧化性和降低 3 - MCPDE 含量的效果。Li 等^[66]研究了不同抗氧化剂对 3 - MCPDE 的抑制效果,发现 TBHQ 在高温下对 3 - MCPDE 的抑制能力高于 BHA、BHT、PG 等抗氧化剂。

2.3.2 吸附法脱除

通过吸附法可去除食用油中 3 - MCPDE。刘玉兰等^[69]研究了吸附剂种类、吸附时间和吸附温度对 3 - MCPDE 脱除的影响,发现使用 H - 1 号活性炭在 110 °C、30 min 的吸附条件下,3 - MCPDE 的脱除率达到 34.42%。Strijowski 等^[70]研究发现,沸石粉末和合成硅酸镁能够将油脂中 3 - MCPDE 含量降低约 40%。杨威等^[71]研究发现,YS - 900 活性炭、普通活性炭及活性白土对 3 - MCPDE 具有一定吸附能力,这 3 种吸附剂对 3 - MCPDE 的吸附效率分别达到 23.5%、20.4% 和 20.8%。目前的研究表明,吸附剂对 3 - MCPDE 的脱除具有一定效果,同时具有更高脱除率的吸附剂有待深入系统研究。

3 结束语

煎炸在赋予食品良好口感和风味的同时,所带来的安全问题不容小觑。煎炸油在高温条件下产生大量 TPC,而各种极性组分的存在又会诱导 3 - MCPDE 的形成,这些毒性物质还会诱发多种疾病。煎炸过程中的各种工艺条件是影响 TPC 和 3 - MCPDE 形成的主要因素,因此探究工艺条件对 TPC 和 3 - MCPDE 形成的影响对二者的控制具有重要

意义。煎炸油中抗氧化剂的添加有助于提高煎炸油的稳定性、延长其使用时间,安全、高效、价格低廉抗氧化剂的发掘对于提升煎炸油的品质具有重要意义。另外,吸附过滤能一定程度降低煎炸油中 TPC 和 3 - MCPDE 的含量,不失为一种良好的控制措施。

参考文献:

- [1] YAMSAENG SUNG R, MOREIRA R G. Modeling the transport phenomena and structural changes during deep fat frying: part II: model solution & validation [J]. *J Food Eng*, 2002, 53(1): 11 - 25.
- [2] ASOKAPANDIAN S, SWAMY G J, HAJJUL H. Deep fat frying of foods: a critical review on process and product parameters [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2019 (9): 3400 - 3413.
- [3] XU L, YANG F, LI X, et al. Kinetics of forming polar compounds in frying oils under frying practice of fast food restaurants [J/OL]. *LWT - Food Sci Technol*, 2019, 115:108307 [2021 - 03 - 17]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108307>.
- [4] KOOHKAMALI S, ALAM M S. Improvement in nutritional quality and thermal stability of palm olein blended with macadamia oil for deep - fat frying application [J]. *J Food Sci Technol*, 2019, 56(11): 5063 - 5073.
- [5] 刘玉兰, 刘海兰, 黄会娜, 等. 煎炸方式和煎炸食材对花生煎炸油中 3 - 氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响 [J]. *食品科学*, 2019, 40(11): 42 - 48.
- [6] LI X, WU G, WU Y, et al. Effectiveness of the rapid test of polar compounds in frying oils as a function of environmental and compositional variables under restaurant conditions [J/OL]. *Food Chem*, 2020, 312: 126041 [2021 - 03 - 17]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126041>.
- [7] 印瑜洁, 薛斌. 硅胶柱层析分离煎炸油中极性和非极性组分的研究 [J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(6): 72 - 74.
- [8] ZHOU X, CHEN Y, YANG Q, et al. Optimization of total polar compounds quantification in frying oils by low - field nuclear magnetic resonance [J]. *Anal Sci*, 2019, 35(12): 1381 - 1384.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 刘海兰, 刘玉兰, 陈刚, 等. 油脂煎炸过程质量安全风险研究进展 [J]. *中国油脂*, 2017, 42(11): 103 - 107.
- [12] LI X, WU G, YANG F, et al. Influence of fried food and oil type on the distribution of polar compounds in discarded oil during restaurant deep frying [J]. *Food Chem*, 2019, 272:12 - 17.
- [13] SAGUY I S, DANA D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects [J]. *J Food Eng*, 2003, 56(2): 143 - 152.
- [14] 刘元法, 穆昭, 单良, 等. 煎炸油及其加热产生的极性物质致突变性研究 [J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(6): 51 - 55.
- [15] 鞠婧捷, 苏青峰, 李有栋, 等. 煎炸花生油中的总极性组分对脂质代谢的影响 [J]. *中国油脂*, 2019, 44(10): 76 - 79, 84.
- [16] LI J, LI X, CAI W, et al. Comparison of different polar compounds - induced cytotoxicity in human hepatocellular carcinoma HepG2 cells [J/OL]. *Lipids Health Dis*, 2016, 15(1):30 [2021 - 03 - 17]. <https://doi.org/10.1186/s12944-016-0201-z>.
- [17] HOUHOULA D P, OREOPOULOU V, TZIA C. The effect of process time and temperature on the accumulation of polar compounds in cottonseed oil during deep - fat frying [J]. *J Sci Food Agric*, 2003, 83: 314 - 319.
- [18] CHOI H S, KIM M J, LEE J H. Effect of polar and non - polar compounds from oxidized oils on oxidative stability in corn oil [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2018, 120(3): 1700312 [2021 - 03 - 17]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201700312>.
- [19] MBA O I, DUMONT M J, NGADI M. Deterioration kinetics of crude palm oil, canola oil and blend during repeated deep - fat frying [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 93(9): 1243 - 1253.
- [20] 周雅琳, 周令国, 李智, 等. 影响煎炸油中极性化合物生成因素的研究 [J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(3): 50 - 53.
- [21] LI X, LI J, WANG Y, et al. Effects of frying oils' fatty acids profile on the formation of polar lipids components and their retention in French fries over deep - frying process [J]. *Food Chem*, 2017, 237: 98 - 105.
- [22] BEN HAMMOUDA I, TRIKI M, MATTHAUS B, et al. A comparative study on formation of polar components, fatty acids and sterols during frying of refined olive pomace oil pure and its blend coconut oil [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(13): 3514 - 3523.
- [23] FARHOOSH R, EINAFFSHAR S, SHARAYEI P. The effect of commercial refining steps on the rancidity measures of soybean and canola oils [J]. *Food Chem*, 2009, 115(3): 933 - 938.
- [24] 张家枫, 刘玉兰, 安柯静, 等. 煎炸不同食材的花生油中极性组分与氧化甘油酯聚合物含量的相关性研究

- [J]. 粮食与油脂, 2019, 32(7): 79–84.
- [25] 金栋华, 王超, 朱翔. 菜籽油和棉籽油餐饮煎炸过程中脂肪酸组成和极性组分变化规律研究 [J]. 中国油脂, 2019, 44(6): 40–44, 55.
- [26] KHOR Y P, SIM B I, ABAS F, et al. Influence of carbohydrate – and protein – based foods on the formation of polar lipid fraction during deep – frying [J/OL]. *Food Control*, 2020, 107: 106781 [2021 – 03 – 17]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106781>.
- [27] 陈穗, 徐婷, 崔鹏举. 鲛鱼油炸过程中棕榈油指标的变化与控制 [J]. 现代食品科技, 2018, 34(5): 108–112, 92.
- [28] ADJONU R, ZHOU Z, PRENZLER P D, et al. Different processing practices and the frying life of refined canola oil [J/OL]. *Foods*, 2019, 8(11): 527 [2021 – 03 – 17]. <https://doi.org/10.3390/foods8110527>.
- [29] NORMAND L, ESKIN N A M, PRZYBYLSKI R. Effect of tocopherols on the frying stability of regular and modified canola oils [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2001, 78(4): 369–373.
- [30] HWANG H S, WINKLER – MOSER J K. Antioxidant activity of amino acids in soybean oil at frying temperature: structural effects and synergism with tocopherols [J]. *Food Chem*, 2017, 221: 1168–1177.
- [31] HWANG H S, WINKLER – MOSER J K, DOLL K M, et al. Factors affecting antioxidant activity of amino acids in soybean oil at frying temperatures [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2019, 121(7): 1900091 [2021 – 03 – 17]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900091>.
- [32] 陈丹丹, 陈彬, 丁红梅, 等. 循环用食用油极性组分的研究 [J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(8): 2433–2436.
- [33] ROMERO A, CUESTA C, SÁNCHEZ – MUNIZ F J. Effect of oil replenishment during deep – fat frying of frozen foods in sunflower oil and high – oleic acid sunflower oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1998, 75(2): 161–167.
- [34] ONAL – ULUSOY B, TUR E, MUTLU M. Plasma modified membrane for daily recovery of oil from repeated frying operation with frequent oil replenishment [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2013, 90(11): 1653–1659.
- [35] ROMERO A, BASTIDA S, SÁNCHEZ – MUNIZ F J. Cyclic fatty acids in sunflower oils during frying of frozen foods with oil replenishment [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2007, 109(2): 165–173.
- [36] ROMERO A, CUESTA C, SANCHEZ – MUNIZ F J. Does frequent replenishment with fresh monoenoic oils permit the frying of potatoes indefinitely? [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(3): 1168–1173.
- [37] LIN S, AKOH C C, REYNOLDS A E. Recovery of used frying oils with adsorbent combinations: refrying and frequent oil replenishment [J]. *Food Res Int*, 2001, 34(2/3): 159–166.
- [38] 刘勤生, 王群. 无机膜过滤食品煎炸用油的研究 [J]. 食品工业科技, 2005(2): 151–152, 155.
- [39] 何红伟, 陈洁, 王春. 过滤对棕榈油煎炸品质的影响 [J]. 食品科技, 2008, 33(12): 186–188.
- [40] MASKAN M I, BAĞCI H. The recovery of used sunflower seed oil utilized in repeated deep – fat frying process [J]. *Eur Food Res Technol*, 2003, 218(1): 26–31.
- [41] 周红茹, 金俊, 杨娇, 等. 油脂中 3 – 氯丙二醇酯形成的化学反应机制 [J]. 中国粮油学报, 2012, 27(10): 118–122.
- [42] SMIDRKAL J, TESAROVA M, HRADKOVA I, et al. Mechanism of formation of 3 – chloropropan – 1,2 – diol (3 – MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining [J]. *Food Chem*, 2016, 211: 124–129.
- [43] 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 Tech*, 2012, 114(11): 1268–1273.
- [44] FREUDENSTEIN A, WEKING J, MATTHÄUS 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 Tech*, 2013, 115(3): 286–294.
- [45] COLLIER P D, CROMIE D D O, DAVIES A P. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1991, 68(10): 785–790.
- [46] HAMLET C G, SADD P A, GRAY D A. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 2. Unleavened doughs [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(7): 2067–2072.
- [47] YAO Y, CAO R, LIU W, 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.
- [48] ZHAO Y, ZHANG Y, ZHANG Z, et al. Formation of 3 – MCPD fatty acid esters from monostearoyl glycerol and the thermal stability of 3 – MCPD monoesters [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(46): 8918–8926.
- [49] HORI K, KORIYAMA N, OMORI H, et al. Simultaneous determination of 3 – MCPD fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time – of – flight mass spectrometry [J]. *LWT – Food Sci Technol*, 2012, 48(2): 204–208.

- [50] WEISSHAAR R, PERZ R. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2010, 112(2): 158–165.
- [51] 向晓玲, 赵波, 李春松, 等. 食用油中3-氯丙醇酯的研究进展 [J]. *中国油脂*, 2017, 42(7): 59–64.
- [52] 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 Tech*, 2011, 113(3): 323–329.
- [53] ARISSETO A P, SILVA W C, SCARANELO G R, et al. 3-MCPD and glycidyl esters in infant formulas from the Brazilian market: occurrence and risk assessment [J]. *Food Control*, 2017, 77: 76–81.
- [54] KAZE N, WATANABE Y, SATO H, et al. Estimation of the intestinal absorption and metabolism behaviors of 2- and 3-monochloropropanediol esters [J]. *Lipids*, 2016, 51(8): 913–922.
- [55] BAROCELLI E, CORRADI A, MUTTI A, et al. Comparison between 3-MCPD and its palmitic esters in a 90-day toxicological study [J/OL]. *EFSA Support Publ*, 2011, 8(9): 187E [2021-03-17]. <https://doi.org/10.2903/sp.efs.2011.EN-187>.
- [56] KWACK S J, KIM S S, CHOI Y W, et al. Mechanism of antifertility in male rats treated with 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) [J]. *J Toxicol Environ Health A*, 2004, 67(23/24): 2001–2004.
- [57] CHO W S, HAN B S, NAM K T, et al. Carcinogenicity study of 3-monochloropropane-1,2-diol in sprague-dawley rats [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(9): 3172–3177.
- [58] SAMPAIO K A, ARISSETO A P, AYALA J V, et al. Influence of the process conditions on the formation of 3-MCPD esters in palm oil [J/OL]. *Toxicol Lett*, 2013, 221(s1): S122 [2021-03-17]. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2013.05.217>.
- [59] WONG Y H, MUHAMAD H, ABAS F, et al. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips [J]. *Food Chem*, 2017, 219: 126–130.
- [60] LI C, ZHOU Y, ZHU J, 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.
- [61] WONG Y H, LAI O M, ABAS F, et al. Factors impacting the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during deep fat frying of chicken breast meat [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2017, 94(6): 759–765.
- [62] GUO Y, ZHANG Y, LIU R, et al. Contributions of different factors to ratio of 3-monochloro-1,2-propanediol to 2-monochloro-1,3-propanediol esters during frying simulation [J/OL]. *Food Control*, 2021, 124: 107853 [2021-03-17]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107853>.
- [63] 雷妹敏. 二硫键在不同蛋白乳化液和乳液蛋白复合凝胶中的作用研究 [D]. 江苏扬州: 扬州大学, 2017.
- [64] ZHOU H, JIN Q, WANG X, et al. Effects of temperature and water content on the formation of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in palm oil under conditions simulating deep fat frying [J]. *Eur Food Res Technol*, 2013, 238(3): 495–501.
- [65] CALTA P, VELISEK J, DOLEZAL M, et al. Formation of 3-chloropropane-1,2-diol in systems simulating processed foods [J]. *Eur Food Res Technol*, 2004, 218(6): 501–506.
- [66] LI C, JIA H, SHEN M, et al. Antioxidants inhibit formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in model reactions [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, 63(44): 9850–9854.
- [67] GOH K M, WONG Y H, ABAS F, et al. Changes in 3-, 2-monochloropropanediol and glycidyl esters during a conventional baking system with addition of antioxidants [J/OL]. *Foods*, 2020, 9(6): 739 [2021-03-17]. <https://doi.org/10.3390/foods9060739>.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] STRIJOWSKI U, HEINZ V, FRANKE K. Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2011, 113(3): 387–392.
- [71] 杨威, 刘辉, 雷芬芬, 等. 花生油制取工艺主要工段3,4-苯并(a)芘及3-氯丙醇酯的产生及脱除 [J]. *食品科学*, 2020, 41(8): 27–35.