

# 工艺软水中氯离子含量对油脂中氯离子、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响

黄会娜<sup>1</sup>, 刘玉兰<sup>1</sup>, 刘配莲<sup>2</sup>, 张刚<sup>2</sup>, 徐彦辉<sup>3</sup>

(1. 河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 费县中粮油脂工业有限公司, 山东 费县 273400;

3. 合肥燕庄食用油有限责任公司, 合肥 231282)

**摘要:**从不同油脂加工厂采集 3 个工艺软水样品进行氯离子含量测定, 并分别进行油脂精炼, 研究软水中氯离子含量对精炼油脂中氯离子、3-氯丙醇酯(3-MCPD 酯)和缩水甘油酯(GEs)含量的影响。在油脂浸出生产中采用盐水进行混合油沉降除粕末处理, 考察其对浸出毛油中氯离子含量的影响。结果表明:3 个工艺软水中氯离子含量为 0.746~1 091.205 mg/kg, 差异显著; 脱胶油和碱炼油中氯离子含量与所用软水中氯离子含量直接相关, 碱炼油经水洗后氯离子含量与所用软水中氯离子含量的相关系数为 0.996 2; 软水中氯离子含量决定了碱炼脱酸和碱炼油水洗过程氯离子的迁移方向和迁移量, 氯离子含量低的 1 号软水碱炼油和水洗油中氯离子含量降低率分别为 13.43% 和 9.33%, 氯离子含量高的 3 号软水碱炼油和水洗油中氯离子含量升高量分别为毛油中含量的 0.873 倍和 3.756 倍。脱臭油中 3-MCPD 酯含量与精炼所用软水中氯离子含量呈正相关, 相关系数为 0.999 9, 采用氯离子含量高的软水对油脂进行精炼, 脱臭油中 3-MCPD 酯含量(16.946 mg/kg)约是氯离子含量低的软水精炼后脱臭油中 3-MCPD 酯含量(2.369 mg/kg)的 7 倍。GEs 含量未显示随所用软水中氯离子含量增加而升高的趋势。采用盐水进行混合油沉降除粕末处理再经蒸发脱溶会造成浸出毛油中氯离子含量升高 2.13 倍, GEs 含量升高 1.69 倍, 3-MCPD 酯从未检出升高至 0.262 mg/kg。

**关键词:**油脂加工; 工艺软水; 氯离子; 碱炼; 脱臭; 3-氯丙醇酯; 缩水甘油酯

中图分类号: TS221; TS227

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2021)07-0092-07

## Influence of chloride ion content in process soft water on contents of chloride ion, 3-monochloro-1,2-propanediol esters and glycidyl esters in oil

HUANG Huina<sup>1</sup>, LIU Yulan<sup>1</sup>, LIU Peilian<sup>2</sup>, ZHANG Gang<sup>2</sup>, XU Yanhui<sup>3</sup>

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

2. COFCO Oils and Grains Industries(Feixian) Co., Ltd., Feixian 273400, Shandong, China;

3. Hefei Yanzhuang Edible Oils Co., Ltd., Hefei 231282, China)

**Abstract:** Three process soft water samples from different oil processing plants were collected, and their chloride ion contents were detected. The three soft water samples were used to refine oil, and the effects of chloride ion content in soft water on the contents of chloride ion, 3-monochloro-1,2-propanediol (3-MCPD) esters and glycidyl esters (GEs) in refined oil were studied. In the oil leaching production,

salt water was used to settle the miscella to remove the meal powder, and the effect of salt water on the chloride ion content in crude oil was investigated. The results showed that the chloride ion contents in the three soft water samples were 0.746-1 091.205 mg/kg, which was a huge difference. The chloride ion content in the oil after degumming and alkali refining was directly

收稿日期: 2020-12-29; 修回日期: 2021-03-29

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2016YFD0401405)

作者简介: 黄会娜(1993), 女, 在读硕士, 研究方向为油料油脂生产中氯丙醇酯类风险成分防范控制(E-mail) liuy17446@163.com。

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

related to the soft water used. The chloride ion content in the neutralized oil after washing was linearly related to the soft water used, and the correlation coefficient was 0.996 2. The content of chloride ion in soft water determined the migration direction and amount of chloride ion during alkali refining and washing. The reduction rates of chloride ion contents in the oils after alkali refining and washing using No. 1 soft water with low chloride ion content were 13.43% and 9.33% respectively, while the increase of chloride ion contents in the oils after alkali refining and washing using No. 3 soft water with high chloride ion content were 0.873, 3.756 times of that in crude oil. The 3-MCPD esters content in the oil after deodorization was positively correlated with the chloride ion content in the soft water used for refining, with a linear correlation coefficient of 0.999 9. The 3-MCPD esters content in the deodorized oil using soft water with high chloride ion content was 16.946 mg/kg, which was seven times of that in the deodorized oil (2.369 mg/kg) using soft water with low chloride ion content. The content of GEs in the deodorized oil did not increase with the increase of chloride ion content in the soft water. In the oil leaching production, the contents of chloride ion and GEs increased by 2.13 times and 1.69 times respectively, and the 3-MCPD esters content increased from undetected to 0.262 mg/kg after salt water treatment to settle the miscella to remove the meal powder and desolvation with evaporation.

**Key words:** oil processing; process soft water; chloride ion; alkali refining; deodorization; 3-monochloro-1,2-propanediol esters; glycidyl esters

3-氯丙醇酯(3-MCPD酯)和缩水甘油酯(GEs)是油脂精炼过程尤其是油脂高温脱臭过程形成的食品安全风险成分<sup>[1-2]</sup>,其生成量与其前体物质如氯离子、甘油二酯、甘油一酯等的参与量有关<sup>[3-5]</sup>,降低油脂精炼体系中前体物质的量有助于防范和消减3-MCPD酯和GEs的生成<sup>[6-8]</sup>。氯离子是3-MCPD酯和GEs形成的重要前体物质,明确油脂精炼过程氯离子的来源并进行有效控制和脱除对控制3-MCPD酯和GEs的形成有重要意义。王璐阳<sup>[9]</sup>的研究表明,植物毛油中均含有氯离子并在油脂精炼过程其含量发生变化。但除毛油带入精炼体系中的氯离子之外,精炼过程使用的加工助剂如生产工艺用软水中是否含有氯离子并向油脂中迁移未见报道。此外,在油脂浸出生产中,会在混合油沉降罐中加入盐水,混合油经盐水层后会加速其中粕末的沉降,之后混合油再去蒸发和汽提脱溶得到浸出毛油,在采用盐水处理混合油的过程中是否会造成氯离子迁移至浸出毛油继而带入油脂精炼体系也未见报道。为此,本研究从不同油脂加工厂采集精炼过程所用的软水和脱臭用直接蒸汽的冷凝水,对其中氯离子含量进行检测,并采用不同氯离子含量的软水对玉米毛油进行精炼,对油脂精炼过程氯离子含量变化进行检测,分析精炼工艺软水中氯离子含量可能对油脂中氯离子含量造成的影响,同时对精炼过程油脂中3-MCPD酯和GEs含量进行检测,分析精炼油脂中氯离子含量变化可能对3-

MCPD酯和GEs含量造成的影响,并对油脂浸出生产中采用盐水脱除混合油中粕末处理可能对浸出毛油中氯离子含量产生的影响进行研究,以期对油脂工业生产中3-MCPD酯和GEs的风险防范提供支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

玉米毛油,取自某玉米油加工厂的油脂精炼生产线。

油脂精炼用软水、脱臭蒸汽冷凝水,采集于3个油脂加工厂,分别以1号软水、2号软水、3号软水和1号冷凝水、2号冷凝水、3号冷凝水表示。

油酸缩水甘油酯(纯度 $\geq 98\%$ )、油酸缩水甘油酯-D5(纯度 $\geq 98\%$ )、1,2-二油酸-3-氯丙醇酯(纯度 $\geq 98\%$ )、1,2-二油酸-3-氯丙醇酯-D5(纯度 $\geq 98\%$ )标准品,Toronto Research Chemicals;苯基硼酸(纯度 $\geq 97\%$ ),Aladdin公司;甲醇、异丙醇、正己烷、甲基叔丁基醚、乙酸乙酯,均为色谱纯,美国生物VBS公司;乙醚、溴化钠、碳酸氢钠、无水硫酸镁、硫酸钠、氢氧化钠,均为分析纯;硫酸(质量分数98%);磷酸(质量分数80%);氯化钠为优级纯;超纯水(电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega$ );YS900活性炭,重庆飞洋活性炭有限公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

Trace1310-ISQ气相色谱-质谱联用仪、ICS-

2100 离子色谱仪,美国 Thermo Fisher 公司;MTN - 2800W 氮吹浓缩仪,天津奥得赛恩斯仪器有限公司;Eppendorf Multipette E3x 电动移液器,德国 Eppendorf 公司;500 mL 津腾过滤器,天津市津腾实验设备有限公司;摩尔细胞型超纯水器,重庆 Molecular 公司;UV - 1100 紫外可见分光光度计,上海美普达仪器有限公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 软水和油脂中氯离子含量测定

软水中氯离子含量测定参照 GB/T 5750.5—2006《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》中离子色谱检测法。将软水适度稀释,过 0.22 μm 水系滤膜,用离子色谱仪进行测定。

离子色谱条件:AS - 16 分析柱(4 mm × 250 mm);AG - 16 保护柱(4 mm × 50mm);淋洗液为 25 mmol/L KOH 溶液;淋洗液流速 1.0 mL/min;柱温 30℃;进样量 10 μL。

油脂中氯离子含量检测采用王璐阳等<sup>[8]</sup>的方法。先将油脂中氯离子萃取至超纯水中,再按照 GB/T 5750.5—2006 对超纯水中氯离子含量进行测定,计算出油脂中氯离子含量。离子色谱条件同软水中氯离子含量测定。

各精炼工序油脂中氯离子含量的降低或增加情况(与毛油中氯离子含量相比)以降低率表示,若氯离子降低率为负值则表示氯离子含量为增加趋势。某精炼工序氯离子降低率( $y$ )按式(1)计算。

$$y = \frac{w_1 - w_2}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $w_1$  为该工序待精炼油脂中氯离子含量,%; $w_2$  为该工序精炼后油脂中的氯离子含量,%; $w_0$  为毛油中氯离子含量,%。

### 1.2.2 采用不同软水进行油脂精炼<sup>[10]</sup>

水化脱胶:经检测玉米毛油中磷脂含量为 2.596 mg/g。称取 160 g 毛油于 500 mL 烧杯中,放入水浴锅中加热至 85℃,加入油质量 0.125% 的磷酸和称量好的软水(加水量为磷脂含量的 3.5 倍),搅拌反应 20 min,之后降低转速沉降 10 min,再以 4 000 r/min 离心 20 min,得到脱胶油。

碱炼脱酸:经检测脱胶油酸值(KOH)为 7.72 mg/g,计算理论加碱量并选取超量碱为油质量的 0.1%,碱液质量分数为 8.07%。取脱胶油 140 g 于 500 mL 烧杯中,放入水浴锅加热至 55℃,加入预热好的碱液,加快搅拌反应 30 min,见油皂离析降低转速,以 1℃/min 升温至 65℃,调慢转速反应 10 min,油皂明显分离停止搅拌,快速升温至 80℃,以 3 000

r/min 离心 15 min 将皂脚分离,得到碱炼油。

碱炼油水洗:将碱炼油升温至 95℃,倒入 250 mL 分液漏斗,加入油质量 15% 的微沸软水,颠倒分液漏斗进行水洗,用 pH 试纸测分液漏斗下端放出废水的 pH,重复洗涤油脂至中性,在真空条件下加热脱水(90℃ 保持 20 min,升温至 120℃ 保持 10 min),得到水洗油。

吸附脱色:称取 80 g 水洗油于三口烧瓶中,开启真空泵,操作压力小于等于 1 kPa,90℃ 搅拌进行真空脱水,至油面雾气消失(搅拌时避免引起油脂飞溅)。加热油至 100℃,加入油质量 2% 的 YS900 活性炭(依据前期的检测分析,在常用的油脂脱色吸附剂中该活性炭中氯离子含量最低,可以避免因吸附剂中氯离子含量高而造成吸附脱色过程氯离子向油脂中的迁移<sup>[11]</sup>),吸附脱色 20 min,脱色完成后待油温降至 70℃ 关闭真空泵,离心分离后取上层油脂用津腾过滤器过 0.8 μm 有机滤膜,得到脱色油。

蒸馏脱臭:称取 50 g 脱色油于三口烧瓶中,操作压力小于等于 200 Pa,将油缓慢加热至 200℃,通入蒸汽(直接蒸汽水源分别为 1、2、3 号软水),调整蒸汽量(在不使油飞溅的情况下,加大通汽量并保持流量恒定),继续升温至 250℃ 时计时脱臭 100 min,停止通蒸汽,将油温降至 70℃ 后破除真空,得到脱臭油。

### 1.2.3 浸出混合油的盐水沉降处理<sup>[10]</sup>

为考察盐水处理混合油对浸出毛油中氯离子含量的影响,在实验室进行浸出混合油盐水沉降处理及蒸发脱溶试验。因安全因素无法从工厂直接采集混合油样品,因此在实验室称取 150 g 玉米毛油与量取的 230 mL 正己烷进行混合,得到毛油质量分数约为 50% 的混合油;用不含氯离子的纯水配制质量分数 5% 的盐水(NaCl 溶液)200 mL 于 1 000 mL 烧杯中,用吸管吸取混合油从烧杯底部通过盐水层,静置 20 min,将分层后的上层混合油转移至三口烧瓶,缓慢升温至 130℃,保持 15 min,操作压力小于等于 1 kPa,脱除混合油中的正己烷溶剂之后,将油脂降温至 70℃ 破除真空,得到浸出毛油。

### 1.2.4 油脂中 3-MCPD 酯和 GEs 含量的测定

参照 GB 5009.191—2016《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯含量的测定》及任我行<sup>[12]</sup>的方法,采用间接方法,利用 GC - MS 测定油脂中 3-MCPD 酯和 GEs 的含量,用同位素内标法进行定量。

色谱条件:色谱柱为 HP - 5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm,0.25 μm);载气为高纯氦气(纯

度 $\geq 99.999\%$ ),流速 1 mL/min;升温程序为 85 ℃ 保持 12 min,以 20 ℃/min 升至 165 ℃,保持 10 min,再以 20 ℃/min 升至 300 ℃,并保持 8 min;进样口温度 250 ℃;不分流进样,进样量 1  $\mu$ L。

质谱条件:传输线温度 280 ℃;离子源温度 250 ℃;电子轰击离子源,电离能量 70 eV;扫描方式为离子监测模式。

### 1.2.5 油脂酸值及磷脂含量的测定

酸值测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》;磷脂含量测定参照 GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》。

### 1.2.6 数据处理方法

3-MCPD 酯和 GEs 标准曲线的绘制及油样中 3-MCPD 酯和 GEs 的含量计算由 GC-MS 系统自带软件 Xcalibur 完成,数据计算用 Excel 2013 进行,图形绘制用 Origin 9.0 完成,方差分析由 SPSS 20.0 给出。采用 Duncan 多重比较进行显著性分析, $p < 0.05$  为差异显著。

## 2 结果与分析

### 2.1 油脂精炼用软水及脱臭蒸汽冷凝水中氯离子含量(见表 1)

表 1 油脂精炼用软水及脱臭蒸汽冷凝水中

项目	氯离子含量 mg/kg		
	1号	2号	3号
软水	0.746 $\pm$ 0.274 <sup>c</sup>	28.436 $\pm$ 0.125 <sup>b</sup>	1 091.205 $\pm$ 0.756 <sup>a</sup>
冷凝水	0.268 $\pm$ 0.112 <sup>b</sup>	0.119 $\pm$ 0.092 <sup>c</sup>	1.829 $\pm$ 0.098 <sup>a</sup>

注:同行不同字母表示组间差异显著( $p < 0.05$ )。下同

通常,油脂精炼生产中所用工艺软水是去除了钙、镁离子,主要用于水化脱胶、碱炼脱酸时配制碱液、碱炼油水洗以及油脂脱臭时制取直接蒸汽等,涉及多个油脂精炼工序<sup>[10]</sup>。从表 1 可知,从 3 个油脂加工厂采集的软水中氯离子含量为 0.746 ~ 1 091.205 mg/kg,存在显著差异。王璐阳<sup>[9]</sup>对城市自来水和实验室用蒸馏水中氯离子含量的检测结果分别为 95.30 ~ 242.58 mg/kg 及 0.048 ~ 0.25 mg/kg。可见,1 号软水样品中氯离子含量与蒸馏水中氯离子含量相近,而 3 号软水样品中氯离子含量超过 1 000 mg/kg,是 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》中氯化物限量(250 mg/L)的 4.36 倍。对这 3 个工厂提供的脱臭直接蒸汽(冷凝水)中氯离子含量的检测结果显示,直接蒸汽中氯离子含量受其用水中氯离子含量影响,3 号直接蒸汽中氯离子含量为 1.829 mg/kg,同样远超于其他工厂,氯离子在蒸汽中的保留率为水中的 0.17%,这与王璐阳<sup>[9]</sup>的研究结果基本一致。

### 2.2 软水氯离子含量对各精炼工序油脂中氯离子含量的影响

在油脂精炼过程中有多个工序用到软水,结合实际的精炼生产工艺,采用 3 个软水样品在相同精炼工艺条件下分别对油脂进行精炼,对不同精炼油脂中氯离子含量进行检测,精炼过程油脂中氯离子含量变化如图 1 所示,各精炼工序油脂中氯离子降低率见表 2。

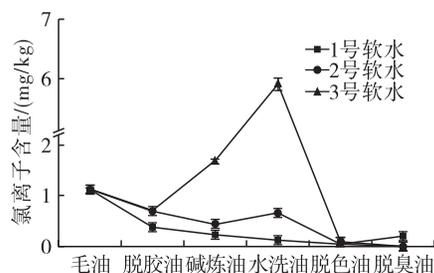


图 1 不同软水精炼油脂中氯离子含量的变化

表 2 各精炼工序油脂中氯离子降低率 %

精炼工序	1号软水	2号软水	3号软水
水化脱胶	66.17 $\pm$ 6.95 <sup>a</sup>	39.66 $\pm$ 2.02 <sup>b</sup>	36.32 $\pm$ 9.52 <sup>b</sup>
碱炼脱酸	13.43 $\pm$ 7.44 <sup>a</sup>	21.85 $\pm$ 1.35 <sup>a</sup>	-87.32 $\pm$ 2.40 <sup>b</sup>
碱炼油水洗	9.33 $\pm$ 5.71 <sup>a</sup>	-20.54 $\pm$ 3.05 <sup>b</sup>	-375.59 $\pm$ 7.04 <sup>c</sup>
吸附脱色	7.36 $\pm$ 3.62 <sup>c</sup>	54.78 $\pm$ 4.12 <sup>b</sup>	517.60 $\pm$ 8.95 <sup>a</sup>
蒸馏脱臭	-14.22 $\pm$ 6.86 <sup>b</sup>	0.04 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>	9.05 $\pm$ 0.00 <sup>a</sup>
合计	82.08 $\pm$ 5.25 <sup>a</sup>	100.01 $\pm$ 10.45 <sup>a</sup>	100.05 $\pm$ 26.45 <sup>a</sup>

从图 1 和表 2 可见,采用氯离子含量不同的软水对油脂进行精炼,精炼油脂中氯离子含量显示出明显差别。采用氯离子含量低的 1 号软水和 2 号软水对油脂进行精炼,各工序精炼油脂中的氯离子含量始终低于毛油中含量(1.116 mg/kg),在水化脱胶、碱炼脱酸、吸附脱色工序油脂中氯离子含量均有不同程度的降低。而采用氯离子含量高的 3 号软水对油脂进行精炼,碱炼脱酸、碱炼油水洗工序氯离子含量升高量分别为毛油中含量的 0.873 倍和 3.756 倍。1 号软水在碱炼油水洗过程对油脂中氯离子含量有脱除作用,而 2 号软水和 3 号软水在碱炼油水洗过程向油脂中引入了氯离子,造成水洗油中氯离子含量明显升高。水洗油中氯离子含量与碱炼油水洗用软水中氯离子含量呈线性相关,相关系数为 0.996 2。在整个精炼过程中,碱炼油水洗工序是影响软水中氯离子迁移方向和迁移量的关键工序,3 个软水样品在碱炼油水洗工序对油脂中氯离子降低率呈显著性差异( $p < 0.05$ ),这表明碱炼油水洗工序对油脂中氯离子含量影响最显著,因此控制软水中氯离子含量并优化碱炼油水洗工艺条件,对降低精炼油脂中氯离子含量,进而防范和控制 3-MCPD

酯和 GEs 生成是有利的。

从图 1 和表 2 还可以看出,吸附脱色工序油脂中氯离子含量均明显降低,且在此工序 3 个软水精炼的油脂中氯离子降低率存在显著性差异 ( $p < 0.05$ )。刘玉兰等<sup>[11]</sup>采用 6 种不同吸附剂对油脂进行吸附脱色,研究吸附剂对油脂中氯离子的脱除效果,结果表明效果最好的吸附剂(即本试验选用的 YS900 活性炭)能使油脂中氯离子含量降低 83.21%。在本试验中吸附脱色工序对氯离子的降低率为 7.36% ~ 517.60%,表明优选吸附剂对油脂中氯离子的吸附脱除是有效的。但不同软水精炼的脱色油中氯离子含量排序为 3 号软水 (0.101 mg/kg) > 2 号软水 (0.047 mg/kg) > 1 号软水 (0.042 mg/kg),依然与待脱色油中氯离子含量相关,也即与待脱色油之前的精炼用软水中氯离子含量相关,其相关系数为 0.997 4。这表明虽然吸附脱色过程能大幅降低油脂中氯离子含量,但如果碱炼脱酸过程采用氯离子含量较高的软水(尤其是碱炼油水洗工序)致使待脱色油中氯离子含量升高,那么脱色油中氯离子含量也会较高,而脱色油中的氯离子将会在后面的脱臭工序直接参与 3-MCPD 酯和 GEs 的形成,造成脱臭油中 3-MCPD 酯和 GEs 含量的升高<sup>[9]</sup>。

### 2.3 软水氯离子含量对精炼油脂中 3-MCPD 酯和 GEs 含量的影响

采用氯离子含量不同的 3 个软水样品在相同工艺条件下分别对油脂进行精炼,对不同精炼油脂中 3-MCPD 酯和 GEs 含量进行检测,结果如表 3、表 4 所示。

表 3 不同软水精炼油脂中 3-MCPD 酯含量 mg/kg

油脂	1 号软水	2 号软水	3 号软水
毛油	ND	ND	ND
脱胶油	ND	ND	0.364 ± 0.020
碱炼油	ND	ND	0.497 ± 0.061
水洗油	ND	ND	0.629 ± 0.120
脱色油	ND	ND	0.666 ± 0.025
脱臭油	2.369 ± 0.419 <sup>b</sup>	2.903 ± 0.255 <sup>b</sup>	16.946 ± 0.907 <sup>a</sup>

注:ND 为未检出。下同

从表 3 可以看出:采用氯离子含量较低的 1 号、2 号软水对油脂进行精炼,脱臭前的油脂中 3-MCPD 酯均为未检出;而采用氯离子含量高的 3 号软水对油脂进行精炼,脱臭前油脂中就有 3-MCPD 酯生成,且随精炼过程的进行含量逐渐升高 (0.364 ~ 0.666 mg/kg)。在脱臭前各精炼工序的最高温度为碱炼水洗油的真空干燥 (120 °C),由此

可见虽然 3-MCPD 酯主要生成于高温脱臭阶段 (230 °C 以上)<sup>[13]</sup>,但如果油脂中氯离子含量较高,在脱臭前的其他工序即使温度未达到脱臭温度也会有 3-MCPD 酯生成。脱臭油中 3-MCPD 酯的含量随着所用软水中氯离子含量的升高而增加,线性相关系数为 0.999 9。Svejkovska 等<sup>[14]</sup>在模拟食品加工的模型中观察到,在热处理过程中 3-MCPD 酯的形成与氯化钠的浓度成正比。王璐阳等<sup>[8]</sup>在油脂脱臭过程中氯离子含量对 3-MCPD 酯和 GEs 含量影响的研究中发现,随着油脂中氯化钠溶液添加量的增加,油脂中 3-MCPD 酯的含量持续增加。

表 4 不同软水精炼油脂中 GEs 含量 mg/kg

油脂	1 号软水	2 号软水	3 号软水
毛油	1.565 ± 0.134 <sup>a</sup>	1.565 ± 0.134 <sup>a</sup>	1.565 ± 0.134 <sup>a</sup>
脱胶油	0.825 ± 0.202 <sup>ab</sup>	1.059 ± 0.257 <sup>a</sup>	0.572 ± 0.390 <sup>b</sup>
碱炼油	0.340 ± 0.064 <sup>a</sup>	0.480 ± 0.261 <sup>a</sup>	0.521 ± 0.241 <sup>a</sup>
水洗油	0.614 ± 0.198 <sup>a</sup>	0.365 ± 0.057 <sup>b</sup>	0.712 ± 0.226 <sup>a</sup>
脱色油	0.475 ± 0.090 <sup>b</sup>	0.435 ± 0.088 <sup>b</sup>	0.771 ± 0.278 <sup>a</sup>
脱臭油	13.897 ± 0.044 <sup>b</sup>	15.520 ± 0.262 <sup>a</sup>	9.194 ± 0.527 <sup>c</sup>

从表 4 可以看出,GEs 在所有油脂中都有检出,毛油中 GEs 含量为 1.565 mg/kg,水化脱胶和碱炼脱酸 GEs 均有不同程度的降低,这与 Sim<sup>[15]</sup>、Matthaus<sup>[16]</sup>等的研究结果一致。脱臭过程中 GEs 含量急剧增加,3 个软水精炼所得脱臭油中 GEs 含量从待脱臭油的 0.435 ~ 0.771 mg/kg 增加至 9.194 ~ 13.897 mg/kg。

结合图 1 可以看出,2 号、3 号软水精炼的脱臭油中氯离子含量降为未检出,其原因可能是待脱臭油中的氯离子在脱臭过程参与形成 3-MCPD 酯和 GEs<sup>[17]</sup>。经脱臭工序,1 号软水精炼油脂中氯离子含量为 0.201 mg/kg,比脱色油中的含量反而有所增加,增加量为 0.159 mg/kg,这可能是因为 3-MCPD 酯可以在高温条件下生成,也可以在高温条件下发生分解<sup>[14,18]</sup>,3-MCPD 酯分解出的氯离子可能致使油脂中氯离子含量的升高。有研究表明,在脱臭过程中随着反应的进行,氯离子及 3-MCPD 酯和 GEs 最终会达到动态平衡<sup>[19]</sup>,因此根据试验结果提出进一步的解释:当脱臭过程体系中氯离子含量较少时(如 1 号软水精炼油脂的脱臭过程),此动态平衡会向 3-MCPD 酯分解的方向进行,使得油脂脱臭后氯离子含量不降反升,脱臭油中 3-MCPD 酯含量较低,同时由于氯离子含量低抑制了 3-MCPD 酯的生成,促进了体系中的中间体环氧鎗离子及其他前体物质 (TAG、DAG、MAG 等) 向 GEs 的转化<sup>[20]</sup>,使得 GEs 的含量升高;当油脂脱臭体系中

氯离子含量较高时(如2、3号软水精炼油脂的脱臭过程),此动态平衡向3-MCPD酯和GEs形成的方向进行,使得脱臭油中3-MCPD酯、GEs含量升高。值得注意的是,3号软水精炼的脱臭油中3-MCPD酯含量最高,相较1号、2号软水精炼的脱臭油有显著性差异( $p < 0.05$ ),但GEs含量却较低,分析可能是因为GEs环氧基团较活泼<sup>[21-22]</sup>,在与亲核试剂氯离子的反应过程中<sup>[23]</sup>反应性更高,更多参与到3-MCPD酯的形成中。

#### 2.4 盐水处理对毛油中氯离子、3-MCPD酯和GEs含量的影响

对实验室配制混合油的毛油(毛油1)及经盐水处理后的混合油再经蒸发脱除溶剂后得到的毛油(毛油2)进行氯离子、3-MCPD酯和GEs含量检测,结果见表5。

表5 盐水处理前后毛油中氯离子、3-MCPD酯和GEs含量 mg/kg

项目	毛油1	毛油2
氯离子	0.313 ± 0.024	0.981 ± 0.030
3-MCPD酯	ND	0.262 ± 0.069
GEs	0.496 ± 0.078	1.333 ± 0.115

由表5可知,用于配制混合油的毛油中氯离子含量为0.313 mg/kg,配制的混合油经过盐水处理,再经蒸发脱溶后,所得毛油中氯离子含量升高至0.981 mg/kg,较原始毛油中升高了2.13倍。未经盐水处理的原毛油中3-MCPD酯和GEs含量分别为未检出和0.496 mg/kg,混合油经盐水处理再经蒸发脱溶后的毛油中3-MCPD酯和GEs含量均明显增加。这表明混合油经过盐水处理,会造成油脂中氯离子含量大幅升高,并在后续的混合油蒸发过程(130℃)促进3-MCPD酯和GEs的形成,这可能就是为何未经精炼的毛油中仍能检出3-MCPD酯和GEs的原因之一<sup>[6-7]</sup>。为此,在油脂浸出生产中应严格限制盐水的应用,改进混合油沉降去除粕末的方法,避免氯离子大量进入毛油造成精炼过程中3-MCPD酯和GEs的形成。

### 3 结论

不同油脂加工厂的软水和直接蒸汽冷凝水中氯离子含量分别为0.746~1 091.205 mg/kg和0.119~1.829 mg/kg,差异显著。软水中氯离子含量决定了碱炼脱酸和碱炼油水洗过程氯离子的迁移方向和迁移量,采用氯离子含量低的软水能不同程度地降低碱炼油和水洗油中氯离子含量,其中1号软水碱炼脱酸过程和碱炼油水洗过程油脂中氯离子含量降低

率分别为13.43%和9.33%;但采用氯离子含量高的软水能明显增加碱炼油和水洗油中氯离子含量,其中3号软水碱炼脱酸过程和碱炼油水洗过程油脂中氯离子含量升高量分别为毛油中含量的0.873倍和3.756倍。碱炼油经水洗后其中氯离子含量与所用软水中氯离子含量呈线性相关,相关系数为0.9962。脱臭油中3-MCPD酯含量与精炼所用软水中氯离子含量呈正相关,线性相关系数为0.9999;GEs含量未显示随所用软水中氯离子含量增加而升高的趋势。氯离子含量高的软水精炼所得脱臭油中3-MCPD酯含量(16.946 mg/kg)约是氯离子含量低的软水精炼所得脱臭油含量(2.369 mg/kg)的7倍。此外,在油脂浸出生产中采用盐水进行混合油沉降除粕末处理,会造成浸出毛油中氯离子、3-MCPD酯和GEs含量升高,这可能是未精炼浸出毛油中含有较多的氯离子、3-MCPD酯和GEs的重要原因。

#### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] RAZAK R A A, KUNTOM A, SIEW W L, 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.
- [3] ELEONORA D C, PASQUALE M D, CONI E. Contamination of some foodstuffs marketed in Italy by fatty acid esters of monochloropropanediols and glycidol[J]. Food Addit Contam A, 2020, 37(5): 1-10.
- [4] 王瑛瑶,杨宁,方冰,等.食用植物油中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的分析研究[C]//第十二届全国营养科学大会论文汇编.北京:中国营养学会,2015.
- [5] 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(11):38-43.
- [6] 刘玉兰,张家枫,胡文娜,等.玉米毛油酸价及碱炼脱酸对其甘油酯组成及3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的影响[J].中国油脂,2020,45(2):81-85.
- [7] 刘玉兰,李泽泽,陈文彦,等.不同酸价米糠毛油碱炼脱酸过程甘油酯及3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的变化[J].食品科学,2020,41(6):34-39.
- [8] 王璐阳,刘玉兰,马宇翔,等.油脂脱臭过程氯离子含量对3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的影响[J].食品科学,2018,39(20):320-325.
- [9] 王璐阳.油脂精炼过程氯离子含量变化对3-氯丙醇酯和缩水甘油酯形成影响的研究[D].郑州:河南工业大学,2018.

- [10] 刘玉兰. 现代植物油料油脂加工技术[M]. 郑州:河南科学技术出版社, 2015.
- [11] 刘玉兰, 黄会娜, 王璐阳, 等. 油脂吸附脱色过程氯离子含量变化及其对脱臭油中 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的影响[J]. 中国油脂, 2019, 44(10): 85-89.
- [12] 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.
- [13] 任我行, 刘玉兰, 马宇翔, 等. 玉米油脱臭条件对 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯影响的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(4): 57-60.
- [14] SVEJKOVSKA B, MAREK D, JAN V. Formation and decomposition of 3-chloropropane-1, 2-diol esters in models simulating processed foods[J]. Czech J Food Sci, 2006, 24(4): 172-179.
- [15] SIM B I, MUHAMAD H, LAI O M, et al. New insights on degumming and bleaching process parameters on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters and glycidyl esters in refined, bleached, deodorized palm oil [J]. J Oleo Sci, 2018, 67(4): 397-406.
- [16] MATTHAUS B, FRANK P. Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil[J]. Lipid Technol, 2013, 25(7): 151-155.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] ERMACORA A, HRNCIRIK K. Influence of oil composition on the formation of fatty acid esters of 2-chloropropane-1, 3-diol (2-MCPD) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) under conditions simulating oil refining[J]. Food Chem, 2014, 161: 383-389.
- [20] 吴少明, 傅武胜, 杨贵芝. 食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯形成机制的研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 266-270.
- [21] SHIMIZU M, WEITKAMP 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.
- [22] CICHELLI A, RICIPUTI Y, CERRETANI L, et al. Glycidols esters, 2-chloropropane-1,3-diols and 3-chloropropane-1,2-diols contents in real olive oil samples and their relation with diacylglycerols[J]. J Am Oil Chem Soc, 2020, 97(1): 15-23.
- [23] 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.
- (上接第 85 页)
- [19] 段琼芬, 刘飞, 罗金岳, 等. 辣木籽油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及其化学成分分析[J]. 中国油脂, 2010, 35(2): 76-79.
- [20] 答丽霞, 王宇, 陈君红, 等. 反胶束体系萃取牡丹籽蛋白的两种工艺比较研究[J]. 中国油脂, 2016, 41(8): 23-27.
- [21] 王悦. 反胶束法提取核桃蛋白及蛋白理化性质的研究[D]. 河北邯郸:河北工程大学, 2018.
- [22] NISHIKI T, SATO I, KATAOKA T, et al. Partitioning behavior and enrichment of protein with reversed micellar extraction; I. forward extraction of proteins from aqueous to reversed micellar phase [J]. Biotechnol Bioeng, 1993, 42(5): 596-600.
- [23] 代佳和, 罗旋飞, 史崇颖, 等. 响应面法优化辣木叶中水溶性蛋白提取工艺研究[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2020, 35(1): 130-138.
- [24] NORITOMI H, KOJIMA N, KATO S, et al. How can temperature affect reverse micellar extraction using sucrose fatty acid ester? [J]. Colloid Polym Sci, 2006, 284(6): 683-687.
- [25] 徐怀德. 天然产物提取工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2006:196-204.
- [26] 程小丽, 陈复生, 李里特, 等. 超声波辅助 AOT 反胶束体系后萃大豆蛋白的研究[J]. 食品与机械, 2009, 25(5): 71-74.
- [27] HILHORST R, FIJNEMAN P, HEERING D, et al. Protein extraction using reversed micelles [J]. Pure Appl Chem, 1992, 64(11): 1765-1770.