

微生物油脂中氯丙醇酯的形成及应对措施综述

杜芳芳*, 郑晓辉, 曾远平, 姜悦

(润科生物工程(福建)有限公司, 漳州 363500)

摘要: 食品中的氯丙醇特别是3-氯-1, 2-丙二醇(3-monochloropropanol-1, 2-diol, 3-MCPD)及其酯类, 从其发现以来一直是国际社会广泛关注的食品污染物之一。近年来发现氯丙醇酯广泛存在于各类食用油脂及含油脂食品中, 不仅影响企业安全生产加工, 还成了影响消费者健康的潜在因子, 这引起国内外油脂行业的高度重视。本文较为详细地介绍了目前国内学者对食品中氯丙醇酯毒性研究情况, 概述了国内外权威组织对食品中氯丙醇酯的有关限量规定和不同检测方法、油脂中氯丙醇酯的污染现状、可能形成机制及应对措施等的有关研究进展。特别对食用微生物油脂加工中氯丙醇酯可能的来源、形成机制及其加工过程中可行的控制方式等进行了综述, 以减少微生物油脂及相关食品生产过程中氯丙醇酯的产生, 保障微生物油脂的安全。

关键词: 3-氯-1, 2-丙二醇酯; 微生物油脂; 毒性; 形成机制

Review of the formation and countermeasures for fatty acid esters of chloropropanols in microbial oil

DU Fang-Fang*, ZHENG Xiao-Hui, ZENG Yuan-Ping, JIANG Yue

(Runke Bioengineering (Fujian) Co. Ltd., Zhangzhou 363500, China)

ABSTRACT: Great attention had been paid to chloropropanols and their esters (especially 3-Monochloropropanol-1,2-diol, 3-MCPD) due to they are food contaminants. Recently, the fatty acid esters of chloropropanols were found widely present in a variety of edible oils and fat containing foods, which not only affected the enterprise's production but affected the consumers' health, and it had become a widespread international concern in the oil industry. The toxicology, detection methods, formation mechanism and coping strategies for the fatty acid esters of chloropropanols were summarized in this paper. In addition, the possible formation mechanism and response measures of fatty acid esters of chloropropanols in microbial oil were discussed to provide reference for production. The aim of this study might lead to the improvement of microbial oil and food processing conditions to reduce the level of 3-MCPD diesters in foods and to enhance food safety.

KEY WORDS: 3-MCPD esters; microbial oil; toxicology; formation

1 引言

氯丙醇酯是食品加工过程中出现的潜在危害物, 最早于1980年被Davidek等^[1]在酸水解植物蛋白(HVP)实验中确定, 近年来研究显示其广泛存在于各种食品中, 如薯

条、面包、饼干、咖啡、发酵食品等, 不同食品中含量0.2~6.6 mg/kg不等, 主要是以3-氯丙醇酯形式存在, 尤其在精炼动植物油脂中最为显著, 这已经引起社会的普遍关注, 但是有关微生物油脂中氯丙醇酯的研究还没有相关报道。

氯丙醇酯水解可产生氯丙醇, 其中最主要的3-MCPD

*通讯作者: 杜芳芳, 工学硕士, 主要研究方向为油脂化学。E-mail: rkbj@gdrunke.com

*Corresponding author: DU Fang-Fang, Master of Engineering, Runke Bioengineering (Fujian) Co. Ltd. A7 Tianzhu west Road, Tianzhu Airport Industrial Zone A, Shunyi, Beijing 101300, China. E-mail: rkbj@gdrunke.com

(3-monochloropropanol-1, 2-diol, 3-MCPD)是公认的食品污染物,具有肾脏和生殖毒性、免疫抑制、氧化损伤、致畸作用以及潜在的致癌性等危害^[2]。德国联邦风险评估所(BfR)、欧盟食品安全局(EFSA)和国际生命科学学会(ILSI)等目前对氯丙醇酯,尤其是 3-MCPD 酯的毒理学评价也是依据 3-MCPD 的毒理学数据进行的(即假设 3-MCPD 酯在体内 100%转化为 3-MCPD,而且 3-MCPD 100%来源于 3-MCPD 酯)^[3-6]。

2 氯丙醇酯的毒性及有关限量

3-MCPD 酯的体外水解实验已证明 3-MCPD 酯可被胰脂酶水解为 3-MCPD,且 Abraham 等^[7]研究表明 3-MCPD 酯在胃肠道中进行酶水解释放 3-MCPD 进入血液、器官和组织中,平均生物利用度为 86%。Seefelder 等^[8]采用简单的肠道菌群模型模拟人体肠道对植物油中 3-MCPD 单酯或者双酯的消化过程表明,3-MCPD 单酯在脂肪酶作用下 1 min 内 3-MCPD 的产率可达 95%,而 3-MCPD 双酯释放出 3-MCPD 的速度较慢,在反应进行 1、5 和 90 min 时的产率分别为 45%、65%和 95%。

目前对氯丙醇酯类化合物的毒理学研究很少,对于 3-MCPD 酯是否显示类似 3-MCPD 的毒性正逐渐引起人们的重视^[9],大部分资料是研究其酶解作用产生的游离氯丙醇类化合物(如 2-MCPD、3-MCPD)和聚甘油类物质^[2]。

欧洲食品安全局(EFSA)对 3-MCPD 和 3-MCPD 棕榈酸酯进行 90 d 的毒理学研究^[10]表明:3-MCPD 棕榈酸酯对大鼠的肾和睾丸均能产生类似 3-MCPD 的影响,3-MCPD 对雄性大鼠肾和睾丸造成损害的 BMDL10(10%肿瘤发生率的 95%置信区间内最低剂量)为 2.5 mg/kg 和 6.0 mg/kg 体重每天,而 3-MCPD 棕榈酸酯的 BMDL10 为 17.4 mg/kg 和 44.3 mg/kg 体重每天(相当于 3-MCPD 3.3 mg/kg 和 8.4 mg/kg 体重每天)。高剂量的 3-MCPD 具有肾脏毒性以及诱发啮齿类动物部分器官肿瘤的作用,Hwang 等^[11]将大鼠肾脏作为 3-MCPD 摄入的靶向器官且肾小管为最敏感端点,采用不同模型评价 3-MCPD 对大鼠肾脏的毒性作用,结果推导人体的每日可容忍摄入量为 0.87 mg/kg 体重每天。Cho 等^[12]研究 3-MCPD 对小鼠亚慢性毒性试验结果显示,3-MCPD 对小鼠的肾、睾丸和卵巢均有不同程度的影响,且无观测不良效应水平值雄性为 18.05 mg/kg 体重每天,雌性为 15.02 mg/kg 体重每天。Onami 等^[13]对 3-MCPD 及其酯类(主要是棕榈酸双酯、棕榈酸单酯、油酸双酯)进行为期 13 周的大鼠亚慢性毒性试验,结果表明:3-MCPD 酯的急性肾毒性比 3-MCPD 要低,但 3-MCPD 酯可能对大鼠的肾脏和附睾具有亚慢性毒性,程度与 3-MCPD 的影响效果类似,研究认为棕榈酸双酯、棕榈酸单酯、油酸双酯的没有观察到不良效应水平值分别为 14.8 mg/kg 和 15 mg/kg 体重每天。

食品中残留的 3-MCPD 对人类健康的危害性已引起国际社会的广泛关注^[14],目前有关食品中氯丙醇酯的含量没有做出具体的规定,大部分都是针对其水解产物中 3-MCPD 的规定^[4],1993 年,世界卫生组织(WHO)对氯丙醇类物质的毒性提出警告;1994 年,欧盟食品科学委员(SCF)建议食品中 3-MCPD 的残留量应低于最灵敏分析方法的最低检出限(0.01 mg/kg)以下;1995 年,欧共体委员会食品科学分会(ECSCFF)对氯丙醇的毒理作出评价,并指出氯丙醇作为一种致癌物,其最低阈值应为不检出;美国食品药品监督管理局(FDA)建议食物含 3-MCPD 不应超过 1 mg/kg 干物质;2001 年,联合国粮食及农业组织 WHO/世界卫生组织 WHO 食品添加剂联合专家委员会(CCFAC)第 57 次会议对 3-MCPD 的危害性进行评估,提出 3-MCPD 的暂定每日最大耐受摄入量(PMTDI)为 2 μg(以每千克体重计);欧盟 EC 466/2001 指令规定酱油、HVP 中 3-MCPD 不得超过 20 μg/kg;我国 SB 10338-2003《酸水解植物蛋白调味液》规定 HVP 中 3-MCPD 的最大允许限量为 1000 μg/kg^[15]。

3 氯丙醇酯的检测

国际专业组织如美国油脂化学家协会(AOCS)^[16]、德国油脂学会(DGF)^[17]、欧盟联合研究中心(JRC)及其他科研组织、高校等都对 3-MCPD 酯检测方法的研究都有大量报道^[18-21],3-MCPD 酯的测定主要是间接测定法和直接测定法,目前使用较多的是间接测定法。

间接法不直接测定各种 3-氯丙醇酯(sn-1,3-氯丙醇单酯、sn-2,3-氯丙醇单酯和 3-氯丙醇双酯)的含量,而是在酸或碱的催化作用下将油中的各种 3-MCPD 酯经酯交换转化为游离态的 3-MCPD,然后游离态 3-MCPD 在进行纯化、衍生化、GCMS 测定,即以 3-MCPD 的含量来表示 3-MCPD 酯的含量,在分析测定过程中,每个分析步骤的差异都有可能影响分析结果的准确性^[22]。因此目前有关间接法研究较多,主要针对内标物的选择、酸或碱催化酯交换反应的控制、盐析和衍生化试剂的选择以及检测方法的确立部分来提高测定的准确性^[23,24]。

直接测定法即不改变 3-MCPD 酯的结构,直接净化稀释后经色谱分离进行质谱检测。直接测定法通常样品前处理较简单,一般采用色谱柱分离进行净化,再进行检测,检测技术常见的如 Haines 等^[25]使用的高效液相色谱-飞行时间-质谱联用技术(LC-TOF/MS)、Zhou 等^[26]使用的超高效液相色谱-飞行时间-质谱联用技术(UPLC-Q-TOF/MS)以及 Yamazaki 等^[27]采用的串联质谱(LC-MS/MS)等,选择不同的内标物直接测定油脂的 3-MCPD 酯,均得到较高的回收率和较低的检出限。研究表明,直接法测定可以保持目标分析物质的结构完整性,从而提高分析结果的准确性,但缺点是对内标物的要求较高,无论购买或者实验室合成在使用中均受限,实验过程中残留的金属离子还可能污染

设备, 会损伤设备, 故在推广使用中有一定的限制。

此外, Dubois 等^[28]通过一系列实验对间接法和直接法进行比较, 认为采用两种方法分析的准确性可以相媲美, 而与直接法相比间接法需要的标准物质较少, 应用范围较广, 几乎能适用于各种类型的植物油脂中, 因此间接测定法可能更适合作为推荐使用方法。

4 微生物油脂中氯丙醇酯的可能形成机制

微生物油脂主要是在密闭的系统中以食品生物技术培养海洋微藻所得, 为植物来源的油脂, 其组成特点和理化性质等均与植物油脂相似, 加工工艺和技术也类似于常见的植物油脂加工工艺, 由于微生物油脂广泛应用于婴幼儿奶制品和保健品等行业, 因此微生物油脂中是否含有类似常见植物油中的氯丙醇酯也需要引起生产者重视。

大量研究结果^[29-31]显示, 植物油中基本不含游离形式的 3-MCPD, 而在油脂的精炼过程中, 甘油三酯会发生水解和氯代等反应, 从而形成氯丙醇酯类物质, 因此 3-MCPD 主要是以氯丙醇酯形式存在, 尤其在精炼植物油

中居多且具有结构多样性。有关油脂中氯丙醇酯的形成有很多推论^[8,32,33], 而具体形成机制尚未得到充分证实, 目前研究报道的可能途径主要有以下 4 个方面:

A、氯离子直接亲核取代甘油酯骨架上的酯基或质子化羟基, 形成氯丙醇酯;

B、甘油酯及其水解产物先形成环酰氧鎓离子, 然后在氯离子存在下亲核取代形成氯丙醇酯;

C、环酰氧鎓离子开环形成聚甘油酯, 而聚甘油酯也是 3-氯丙醇酯的前体;

D、甘油酯的水解产物甘二酯和甘一酯等, 首先形成缩水甘油酯, 然后在氯离子作用下再形成氯丙醇酯。

图 1 和图 2 列举出氯丙醇酯的一些可能形成机制, 由以上氯丙醇酯的可能形成机制可知, 微生物油脂中是否存在类似常见植物油中存在的氯丙醇酯也需要引起业界的重视。

5 油脂中氯丙醇酯的现状

近年来发现^[3,34]在食用植物油脂中发现大量的 3-MCPD 酯, 而有关微生物油脂方面的研究数据还没有开

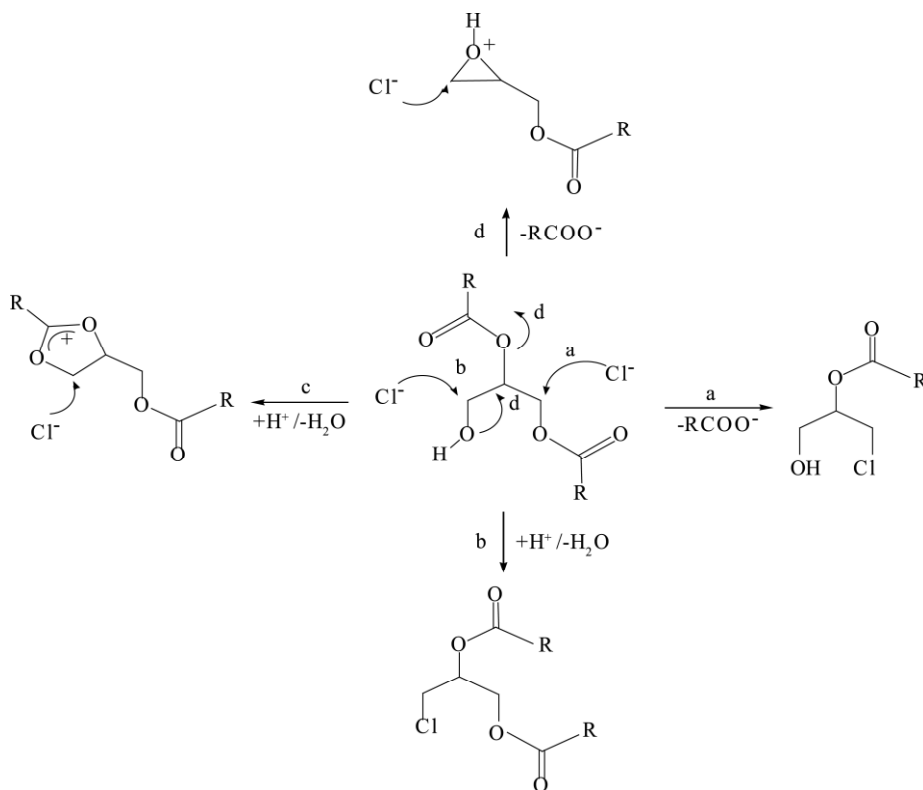


图 1 3-MCPD 酯形成途径总结^[29]

(途径 a 直接亲核攻击甘油骨架的碳带有一个酯基; 途径 b 直接亲核攻击甘油骨架的碳带有一个羟基; 途径 c 形成环酰氧鎓离子; 途径 d 形成环氧化物环。R: 脂肪酸侧链)

Fig. 1 Summary of proposed pathways of 3-MCPD ester formation

Pathway (a) direct nucleophilic attack at glycerol carbon carrying an ester group; Pathway (b) direct nucleophilic attack at glycerol carbon carrying a hydroxyl group; Pathway (c) formation of acyloxonium ion and pathway (d) formation of an epoxide ring. R: FA side chain.

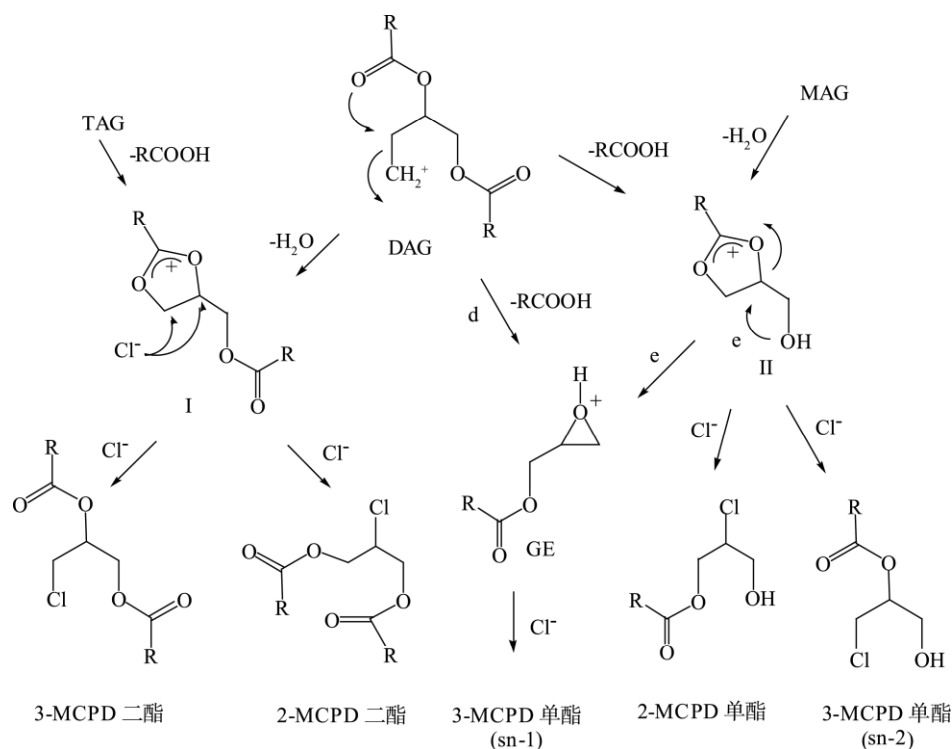


图 2 通过环酰氧鎓离子形成氯丙醇酯的可能机制^[29]

(GE: 甘油酯; R: 脂肪酸; MAG: 甘一酯; DAG: 甘二酯)

Fig. 2 Proposed formation mechanism of 2- and 3-MCPD esters through acyloxonium ion
(GE: glycidol esters; R: FA side chain; MAG: monoacylglycerols; DAG: diacylglycerols)

始, 在常见的植物油中 3-MCPD 以游离和酯化两种形式存在, 以 2-MCPD 二酯为主要存在形式, 其中菜籽油中含量最低(0.3~1.5 mg/kg), 而棕榈油中含量最高(4.5~13 mg/kg), 棕榈油加工过程中很容易出现这类污染物。

其中 Zelinkova 等^[35]随机测定 25 种市售未精炼和精炼食用油显示, 其中游离态 3-MCPD 含量在 3~24 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 而结合态的 3-MCPD 含量在 100~2462 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 远远高于游离态的 3-MCPD; 未精炼的油脂中结合态 3-MCPD 含量为 100~300 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 而大部分精炼油中结合态 3-MCPD 含量很高为 300~2462 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Seefelder 等^[8]对食品加工中常用的食用植物油进行分析显示: 油脂中结合态的 3-MCPD 含量在 890~2435 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 基本不含游离态的 3-MCPD, 且只有 7%~15% 的结合态 3-MCPD 是以单甘油酯的形式存在的。

值得注意的是, 德国食品监督局等组织^[3,34,36]在多种食品如动植物油脂及含动植物油脂的食物中均检测到 3-MCPD 酯, 尤其是在在婴幼儿奶粉及辅食中发现高浓度的 3-MCPD 酯, 这引起政府、油脂工业和众多研究者的高度重视。德国联邦风险评估(BfR)^[37]测婴儿配方奶粉中 3-氯丙醇酯的含量, 按其完全水解计算相当于每升即饮乳中 3-氯丙醇的量分别为 156 μg 和 43 μg , 分别是其 TDI 值的 12.5 倍和 3.6 倍, 由于乳制品对婴儿的不可替代性, 因此

BfR 建议有必要减少其中 3-氯丙醇酯的含量。特别的, Zelinkova 等^[38]调查人类母乳样品中也发现大量 3-MCPD 酯(主要是棕榈酸/油酸的 3-MCPD 酯), 其中的 3-MCPD 均超过规定限量。里南等^[39]对我国市售食用植物油中氯丙醇酯污染情况进行调查显示, 食用植物油中普遍存在 3-MCPD 酯的污染, 其中茶籽油和芝麻油的污染较为严重, 造成使用品种间 3-MCPD 酯污染水平差异的原因尚不清楚, 推测原料及精炼过程的差异可能是影响最终产品品质的重要因素, 尤其是热加工的更容易导致污染。

虽然目前有关微生物油脂中是否大量存在 3-MCPD 酯的相关研究还没有报道, 但依然有很大的存在可能性, 目前微生物油脂大多数应用于婴幼儿奶粉、保健品、奶制品、药品以及一些高端食品中, 对人类健康的具有特殊重要性, 因此需要引起企业及研究者的重视。

6 微生物油脂中氯丙醇酯的形成及应对措施

目前国际社会针对微生物油脂中 3-MCPD 的研究还鲜有报道, 故本文对其可能的形成机制及应对进行初步探讨。

首先, 从微生物油脂的来源讲, 经过长时间的发酵工艺后再进行提取分离得到的微藻毛油中可能会含有大量的氯离子或其它电解质类物质, 后期处理中再使用酸、碱液、

水溶液或漂土等加工助剂等也可能将含氯物质引入油中, 这些均可成为 3-MCPD 形成的前体物质。氯离子本身不易进入油脂中, 若盐类、含磷化合物^[40,41]、甘油、甘一酯、甘二酯^[42]、类胡萝卜素等微量组分存在下, 则会加大氯离子与油脂作用形成 3-MCPD 酯^[43]。除却含氯物质是形成 3-氯丙醇酯的一个重要因素外, 油脂固有的成分甘油、甘一酯、甘二酯等对其形成也起重要作用, 甘一酯、甘二酯的含量对 3-MCPD 酯的形成表现出一定线性关系^[3], 因此, 微生物油脂的最初品质是决定 3-MCPD 酯形成的难以避免的因素之一。

其次, 众多研究均表明油脂精炼过程中高温处理是形成氯丙醇酯的关键因素^[44]。Zhang 等^[45]的研究认为, 高温低水分条件下, 3-MCPD 酯是自由基介导形成的, 植物油在 120 °C 保持 20 min 就可产生自由基, 酯键的羰基可能在含氯物质存在下参与形成 3-MCPD 酯, 且研究证实在这一过程中环酰氧鎓离子的存在。众所周知, 有机和无机的含氯化物中形成自由基需要较高的温度, 且研究显示当温度超过 200 °C 时, 3-MCPD 酯的形成急剧增加, 特别是超过 240 °C^[46], 这些数据更进一步证实了自由基中间物参与形成 3-MCPD 酯。此外, Destailats 等^[30]研究认为大部分 3-MCPD 酯是通过在 200 °C 以上有机氯与三酰基甘油的反应形成, 而反应也可在棕榈油脱臭过程中由存在于油中的有机氯热降解产生的氯化氢(HCl)气体诱导而进行, 其中, 多数 3-MCPD 酯的最终产生是盐酸与 TG 反应的结果, 通过质子化和随后消除脂肪酸残基, 这两种可能的氯丙二醇二酯的形成机制均显示其形成涉及酰基鎓离子活性中间体, 而高温长时的脱臭工艺也是微生物油脂精炼的关键一步, 这说明在微生物油脂的高温脱色或脱臭过程中很有可能大部分含氯化物会通过亲核取代反应被电离以提供氯化物阴离子进而形成 3-氯丙醇二酯。

因此, 为有效控制 3-MCPD 酯在最终精炼的微生物油脂的含量, 首先要控制合理的脱臭条件, 尽量选择较低温度较短时间进行。

由于在氯丙醇酯的形成过程中氯是关键因素之一, 尤其是其中的极性含氯化物是主要的氯离子供体, 在脱臭之前的物理精炼过程中增添一些工艺来去除含氯的前体物质, 可以降低油中 3-MCPD 酯的形成, 主要影响因素有加水量、磷酸量、脱胶温度、活性漂土量以及脱臭温度等^[47,48]。首先, 脱臭前处理是除去含氯物质并减少 3-MCPD 酯产生的关键步骤, 脱胶工艺使用的酸可激活 3-氯丙醇酯前体的形成, 脱色前用酸活化漂白土也能产生有机化合物, 并且精炼过程中白土的酸度和 3-氯丙醇酯的形成之间有很强的相关性, 然而, 高剂量的活性白土可以吸附油中的一些 3-MCPD 酯前体^[43]。

生产中需要采取一定工艺来去除原材料中的关键影响物质, Ramli 等^[49]研究显示: 磷酸脱胶和酸活化白土的脱色工艺结合, 导致最后的精炼棕榈油中 3-MCPD 酯的含量

最高 3.89 ppm, 而水化脱胶与中性白土脱色结合工艺, 得到的精炼棕榈油中 3-MCPD 酯的含量最低 0.25 ppm, 且经过一系列实验表明: 酸性条件有利于形成较高含量的氯丙醇酯, 因此在脱胶工艺应该减少酸的用量或者使用其他脱胶工艺, 在脱臭之前中和酸性物质有利于减少 3-MCPD 酯的形成。还有研究显示采用水洗或 75% 醇洗精炼前的油脂原料^[50], 可减少精炼产物中 20% 的 3-MCPD 酯。脱色时, 在活性白土中加入一定量的辅助吸附剂(如烧结沸石、合成硅酸镁以及离子交换树脂如羧甲基纤维素也有利于脱除油脂中的氯丙醇前体物质, 减少 3-MCPD 酯的形成^[48,51]。

而针对油脂中已经形成的氯丙醇酯, 目前还有一些研究是在寻找一种清除试剂脱除油脂中的氯丙醇及其酯类化合物, 或采用一种新的工艺(如蒸馏等)方法去除, 例如硅胶纯化、酶法脱除等^[52]。

7 讨论与展望

氯丙醇酯广泛存在于各类食用油脂及含油脂食品中, 能否确保微生物油脂中氯丙醇酯的含量在安全水平之内是油脂行业面临的迫切问题, 如何既确保油脂中氯丙醇酯的含量在很低的水平, 同时又保证精制油品的品质指标和质量安全, 还需要众多学者及研究人员做出很大的努力。

参考文献

- [1] Davidek J, Velfšek J, Kubelka V, *et al.* Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid [J]. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 1980, 171(1): 14–17.
- [2] Andres S, Appel KE, Lampen A. Toxicology, occurrence and risk characterisation of the chloropropanols in food: 2-Monochloro-1,3-propanediol, 1,3-dichloro-2-propanol and 2,3-dichloro-1-propanol [J]. *Food Chem Toxicol*, 2013, 58: 467–478.
- [3] Larsen JC. 3-MCPD esters in food products [M]. Brussels: ILSI Europe Report Series, 2009: 1–33
- [4] 金青哲, 王兴国. 氯丙醇酯-油脂食品中新的潜在危害因子[J]. *中国粮油学报*, 2012, 26(11): 119–123.
Jin QZ, Wang XG. Chloropropanols ester-the new hazard potential in fat foods [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2012, 26(11): 119–123.
- [5] Cho WS, Han BS, Nam KT, *et al.* Carcinogenicity study of 3-monochloropropane-1,2-diol in Sprague-Dawley rats [J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46(9): 3172–3177.
- [6] 郭娇娇. 油脂中氯丙醇酯的检测及毒理实验研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2012.
Guo JJ. The detection and toxicology experiment research of 3-chloro-1, 2-propanediol-ester [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2012.
- [7] Abraham K, Appel KE, Berger-Preiss E, *et al.* Relative oral bioavailability of 3-MCPD from 3-MCPD fatty acid esters in rats [J]. *Arch toxicol*, 2013, 87(4): 649–659.
- [8] Seefelder W, Varga N, Studer A, *et al.* Esters of 3-chloro-1,2-propa ne diol(3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD

- [J]. Food Addit Contam, 2008, 25(4): 391–400.
- [9] Schilter B, Scholz G, Seefelder W. Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food: toxicological aspects [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 309–313.
- [10] Barocelli E, Corradi A, Mutti A, *et al.* Comparison between 3-MCPD and its palmitic esters in a 90-day toxicological study [Z]. Scientific Report Submitted to EFSA. CFP/EFSA/CONTAM/2009/01. Accepted for publication on, 2011, 22.
- [11] 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.
- [12] Cho WS, Han BS, Lee H, *et al.* Subchronic toxicity study of 3-monochloropropane-1, 2-diol administered by drinking water to B6C3F1 mice [J]. Food Chem Toxicol, 2008, 46(5): 1666–1673.
- [13] Onami S, Cho Y, Toyoda T, *et al.* A 13-week repeated dose study of three 3-monochloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in F344 rats [J]. Arch Toxicol, 2014: 1–10.
- [14] Sun J, Bai S, Bai W, *et al.* Toxic mechanisms of 3-monochloropropane-1, 2-diol on progesterone production in r2c rat leydig cells [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(41): 9955–9960.
- [15] GB/T 5009.191-2006 食品中氯丙醇含量的测定[S].
GB/T 5009.191-2006 Determination of chloropropanols in foods [S].
- [16] AOCS Official Method Cd 29a-13: 2- and 3-mcpd fatty acid esters and glycidol fatty acid esters in edible oils and fats by acid transesterification [Z]. 2013.
- [17] DGF Standard Method C-III 18 (09): Determination of ester-bound 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD esters) and 3-MCPD forming substances in fats and oils by means of GC-MS. In: deutsche einheitsmethoden zur untersuchung von fetten, fettprodukten, tensiden und verwandten stoffen, wissenschaftliche verlagsgesellschaft [Z]. Stuttgart (Germany) , 2009.
- [18] 傅武胜, 严小波, 吕华东, 等. 气相色谱/质谱法测定植物油中脂肪酸氯丙醇酯[J]. 分析化学, 2012, 40(9): 1329–1335.
Fu WS, Yan XB, Lu HD, *et al.* Determination of 3-chloropropane esters and 2-chloropropane-1,3-diol esters in vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2012, 40(9): 1329–1335.
- [19] Fiebig HJ. Determination of ester - bound 3-chloro-1, 2-propanediol and glycidol in fats and oils—a collaborative study [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 393–399.
- [20] Karasek L, Wenzl T, Ulberth F. Determination of 3-MCPD esters in edible oil—methods of analysis and comparability of results [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(12): 1433–1442.
- [21] Moravcova E, Vaclavik L, Lacina O, *et al.* Novel approaches to analysis of 3-chloropropane-1, 2-diol esters in vegetable oils [J]. Anal Biochem, 2012, 402(9): 2871–2883.
- [22] Kusters M, Bimber U, Reeser S, *et al.* Simultaneous determination and differentiation of glycidyl esters and 3-monochloropropane-1,2-diol (MCPD) esters in different foodstuffs by GC-MS [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(11): 6263–6270.
- [23] 张蕊, 王松雪, 张艳, 等. 间接法测定食用油中 3-氯丙醇酯总量影响因素的研究进展[J]. 中国油脂, 2012, 37(12): 51–56.
Zhang R, Wang SX, Zhang Y, *et al.* Review on factors influencing the determination of 3 - monochloropropane-1,2-diol esters in edible oil by in-
- direct method [J]. China Oils Fats. 2012, 37(12): 51–56.
- [24] Abd RRA, Kuntom A, Siew WL, *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.
- [25] Haines TD, Adlaf KJ, Pierceall RM, *et al.* Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(1): 1–14.
- [26] Zhou H, Jin Q, Wang X, *et al.* Direct measurement of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in oils and fats by HPLC method [J]. Food Control, 2014, 36(1): 111–118.
- [27] Yamazaki K, Ogiso M, Isagawa S, *et al.* A new, direct analytical method using LC-MS/MS for fatty acid esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD esters) in edible oils [J]. Food Addit Contam Part A, 2013, 30(1): 52–68.
- [28] Dubois M, Tarres A, Goldmann T, *et al.* Comparison of indirect and direct quantification of esters of monochloropropanediol in vegetable oil [J]. J Chromatogr A, 2012, 1236: 189–201.
- [29] Rahn AKK, Yaylayan VA. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 323–329.
- [30] Destaillets F, Craft BD, Sandoz L, *et al.* Formation mechanisms of monochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (Elaeis guineensis) oil and related fractions [J]. Food Addit Contam: Part A, 2012, 29(1): 29–37.
- [31] 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.
Zhou HR, Jin J, Yang J, *et al.* The chemical reaction mechanism of 3-MCPD esters formed in the oil [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2012, 27(10): 118–122.
- [32] 王维曼, 胡志雄, 齐玉堂, 等. 油脂中氯丙醇形成机制及控制研究进展[J]. 食品质量安全检测学报, 2013, 4(6): 1778–1784.
Wang WM, Hu ZX, Qi YT, *et al.* Research progress of the formation mechanism and reduction of chloropropanol in edible oil [J]. J Food Saf Qual, 2013, 4(6): 1778–1784.
- [33] 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.
Wu SM, Fu WS, Yang GZ. Formation mechanism of 3-chloropropane-1, 2-diol esters in edible vegetable oil [J]. Food Sci, 2014, 35(1): 266–270.
- [34] Weißhaar R. 3-MCPD-esters in edible fats and oils—a new worldwide problem [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2008, 110: 671–672.
- [35] Zelinkova Z, Svejkovska B, Dolezal M, *et al.* Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oil [J]. Food Addit Contam, 2006, 23: 1290–1298.
- [36] Zelinkov Z, Dolezal M, Velnek J. Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods [J]. Eur Food Res Technol, 2009, 228: 571–578.
- [37] German Federal Institute for Risk Assessment (BfR). Infant formula and follow-up formula may contain harmful 3-MCPD fatty acid esters [Z]. Opinion No.047/2007.
- [38] Zelinková Z, Novotný O, Schürek J, *et al.* Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk [J]. Food Addit Contam, 2008, 25(6): 669–676.
- [39] 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): 28–32.
- Li N, Fang QM, Yan XB, *et al.* Survey of pollution of fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oils in the retailer in China [J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2013, 28(8): 28–32.
- [40] Collier PD, Cromie DDO, Davies AP. Mechanism of formation of chloropropanols present in protein hydrolysates [J]. J Am Oil Chem Soc, 1991, 68(10): 785–790.
- [41] Hamlet CG, Sadd PA, Gray DA. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 2. Unleavened doughs [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(7): 2067–2072.
- [42] Rahn AKK, Yaylayan VA. Monitoring cyclic acyloxonium ion formation in palmitin systems using infrared spectroscopy and isotope labelling technique [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 330–334.
- [43] Zulkurnain M, Lai OM, Latip RA, *et al.* The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in relation to palm oil minor components [J]. Food Chem, 2012, 135(2): 799–805.
- [44] Franke K, Strijowski U, Fleck G, *et al.* Influence of chemical refining process and oil type on bound 3-chloro-1, 2-propanediol contents in palm oil and rapeseed oil [J]. LWT-Food Sci Technol, 2009, 42(10): 1751–1754.
- [45] Zhang X, Gao B, Qin F, *et al.* Free radical mediated formation of 3-monochloropropanediol (3-MCPD) fatty acid diesters [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(10): 2548–2555.
- [46] 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.
- [47] Ermacora A, Hrnčirik 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.
- [48] Zulkurnain M, Lai OM, Tan SC, *et al.* Optimization of palm oil physical refining process for reduction of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) ester formation [J]. J Agric Food Chem, 2013, 61(13): 3341–3349.
- [49] Ramli MR, Siew WL, Ibrahim NA, *et al.* Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(11): 1839–1844.
- [50] Matthäus B, Pudel F, Fehling P, *et al.* Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 380–386.
- [51] 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.
- [52] Bornscheuer UT, Hesseler M. Enzymatic removal of 3-monochloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) and its esters from oils [J]. Eur Journal Lipid Sci Technol, 2010, 112(5): 552–556.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



杜芳芳, 硕士研究生, 主要研究方向为油脂化学。

E-mail: rkbj@gdrunke.com