

承德市食用植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯 污染水平与暴露风险评估

张波¹, 曾凡刚^{2*}

(1. 承德市食品药品检验检测中心, 承德 067000; 2. 中国人民大学环境学院, 北京 100872)

摘要: **目的** 对承德市售食用植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯进行污染水平分析。**方法** 样品加入适量内标液后, 经碱水解脂肪, 固相萃取柱脱水净化后, 用七氟丁酰基咪唑进行衍生化处理, 供气相色谱-质谱仪进行分析。**结果** 在检测的市售的30份植物油样品中, 3-氯丙醇酯、2-氯丙醇酯和缩水甘油酯的检出率为100%、93%(28/30)及83%(25/30)。3-氯丙醇酯及2-氯丙醇酯含量范围分别在0.15~1.06 mg/kg和<0.03~0.66 mg/kg, 缩水甘油酯含量范围在<0.03~1.85 mg/kg。**结论** 氯丙醇酯和缩水甘油酯污染在承德市食用植物油中广泛存在, 检出率在80%以上, 这意味着虽然通过食用植物油摄入氯丙醇酯和缩水甘油酯的健康风险不高, 但仍然不能忽视这种风险。检测部门应加大对这两种物质的检测力度, 以保障人民的健康安全。

关键词: 承德市; 氯丙醇酯; 缩水甘油酯; 食用植物油; 污染水平; 气相色谱-质谱法

Contamination and dietary exposure assessment of chloropropanol esters and glycidol esters in edible vegetable oils in Chengde city

ZHANG Bo¹, ZENG Fan-Gang^{2*}

(1. Chengde City Food and Drug Inspection Center, Chengde 067000, China; 2. School of Environmental and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

ABSTRACT: Objective To investigate and evaluate the contamination situation of chloropropanol esters and glycidol esters(Gly) residues in edible vegetable oil on sale in Chengde of Hebei Province. **Methods** Samples were added with appropriate amount of internal standard solution, conducted by alkaline to hydrolyze fat, then dehydrated and purified by solid phase extraction column. After derivation with heptafluoro butyrylimidazole(HFBI), the target analytes were detected by gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS). **Results** The detection rates of 3-chloropropane-1,2-diol ester(3-MCPDE), 2-MCPDE and glycidol esters (Gly) in 30 samples of vegetable oil were 100%, 93%(28/30) and 83% (25/30) respectively. The contents of 3-MCPDE, 2-MCPDE and Gly were 0.15-1.06 mg/kg and below 0.03-0.66 mg/kg, respectively. The content of glycidyl ester was below 0.03-1.85 mg/kg. **Conclusion** The contamination of chloropropanol ester and glycidyl ester are widely exist in edible vegetable oil in Chengde, with the detection rate over 80%, which means that the possible health risk cannot be ignored although the current dietary intake of Gly and MCPDE from vegetable oil has acceptable effect on health. The detection department should strengthen the detection of these two substances to ensure people's health and safety.

KEY WORDS: Chengde; chloropropanol esters; glycidol esters; edible vegetable oil; contamination level; gas

*通讯作者: 曾凡刚, 教授, 主要研究方向为环境污染控制与监测。E-mail: zengfg@ruc.edu.cn

*Corresponding author: ZENG Fan-Gang, Professor, School of Environmental and Natural Resources, Renmin University of China, Beijing 100872, China. E-mail: zengfg@ruc.edu.cn

chromatography-mass spectrometry

1 引言

氯丙醇酯是存在于含油脂食品中的一类污染物,其水解产物 3-氯丙醇(3-MCPD,3-chloropropane-1,2-diol)污染水平最高,已被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)列为 2B 类“可能的人类致癌物”,具有潜在的致癌性、肾脏毒性和生殖毒性,会对人体健康造成极大危害^[1,2]。

缩水甘油酯(glycidol esters, Gly)是近几年国际上广泛关注的一种新型食品污染物。缩水甘油酯是脂肪酸与缩水甘油的酯化产物,与氯丙醇酯是一对孪生兄弟,形成机理相似。

食用植物油是我国人群膳食结构中不可缺少的重要组成部分,有研究报道^[3-5],植物油脂经精炼加工后得到的成品油中存在一定量的氯丙醇酯和缩水甘油酯,是人体摄入氯丙醇酯和缩水甘油酯的主要来源。因此,植物油中的氯丙醇酯和缩水甘油酯均存在潜在的健康风险,需重点关注。目前,关于氯丙醇酯和缩水甘油酯的测定方法多采用间接测定法,如国标 GB5009.191-2016^[6]采用气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法,将样品中各种氯丙醇脂肪酸酯通过碱水解后转化为氯丙醇进行测定,以氯丙醇的含量表征氯丙醇酯的含量。

目前,关于植物油中氯丙醇酯的污染调查很多,然而有关缩水甘油酯的报道鲜少。本研究用气相色谱-质谱法对承德市售的 30 份植物油中的氯丙醇酯和缩水甘油酯污染状况进行了摸底调查,同时对承德市居民膳食摄入氯丙醇酯和缩水甘油酯进行风险评估,可为食品中氯丙醇酯和缩水甘油酯标准限量的制定和本底调查提供重要依据。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 样品

食用植物油样品购自承德多个大型超市、菜场、个体户,考虑到人群消费习惯,采样时选择植物油 4 大品牌:金龙鱼、鲁花、福临门、西王,种类和数量如下:8 份花生油、8 份调和油、8 份大豆油、4 份菜籽油和 2 份橄榄油(品牌为欧丽薇兰和贝蒂斯)。共采集 30 份食用植物油样品,每份样品一式 2 份。所有样品均在保质期内,采样后于阴凉干燥处保存。

2.1.2 仪器

TRACE 1300/TSQ 8000 Evo 气相色谱/质谱仪(美国 Thermo 公司); 2510E-DTH 型超声清洗器(美国 Branson 公

司); JJ1000 电子天平(昆山托普泰克电子有限公司); SW22 振荡恒温水浴槽(德国 Julabo 公司); N-1000 旋转蒸发仪(日本东京理化器械株式会社); DHG-9030 型电热恒温鼓风干燥箱(三克(重庆)仪器有限公司)。

2.1.3 标准溶液及试剂

标准品: 3-MCPD(1.0 mg/mL)、3-MCPD-d5 标准品(1.0 mg/mL)、2-MCPD(1.0 mg/mL)、2-MCPD-d5 标准品(1.0 mg/mL)、Gly 标准品(100 mg/L)、Gly-d5 标准品(1.0 mg/mL)(美国 Sigma 公司); 正己烷、乙酸乙酯(色谱纯,美国 J.T.Baker 公司); 甲醇、乙醇、四氢呋喃(色谱纯,德国默克公司); 水解剂甲醇钠溶液(0.5 mol/L)、硅藻土小柱(5 g)(福州勤鹏生物科技有限公司); 实验用纯净水(经 Milli-Q 纯水器纯化); 衍生试剂: 七氟丁酰基咪唑(德国 Sigma-aldrich 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 气相色谱条件

色谱柱 DB-5 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm, 美国安捷伦公司), 载气: 高纯氮, 流速: 1.0 mL/min; 进样口温度: 280 °C, 进样量: 1 μL, 不分流模式; 程序升温: 初始柱温 50 °C, 保持 2 min, 以 2 °C/min 升温至 90 °C, 再以 35 °C/min 升温至 280 °C, 保持 3 min。

2.2.2 质谱条件

离子化方式: 电子轰击源(electron impact, EI); 离子源温度: 230 °C; 传输线温度: 280 °C; 溶剂延迟: 5 min; 监测方式: 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM), 3-MCPD、2-MCPD 以及 Gly 的定量离子均确定为 m/z 253, 3-MCPD-d5、2-MCPD-d5 以及 Gly-d5 的定量离子为 m/z 257。

2.2.3 样品前处理

参照相关文献^[7]及 GB5009.191-2016《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》中第三法。0.1 g 样品经 0.25 mol/L 甲醇钠甲醇溶液水解, 基质固相分散萃取柱净化, 七氟丁酰基咪唑衍生后 GC-MS 分析, 内标法定量。

2.2.4 绘制标准曲线

将 3-MCPD、2-MCPD 以及 Gly 标准溶液, 用正己烷稀释, 配制成一定浓度的混合标准储备液。

将以上各标准储备液进一步稀释, 配成混合标准溶液(10、20、50、100、200、400 μg/L), 其中内标 3-MCPD-d5 和 2-MCPD-d5 以及 Gly-d5 的浓度均为 100 μg/L。分别以 3-MCPD、2-MCPD 以及 Gly 的色谱峰面积和内标的色谱峰面积的比值对相应的标准溶液中各目标物的浓度进行线性回归计算, 得出线性方程、线性范围和相关系数(r^2)。

3 结果与分析

3.1 方法的线性关系、检出限和检出限

MCPD 和 2-MCPD 以及 Gly 的浓度为 10~400 $\mu\text{g/L}$, 在以上浓度范围内与峰面积呈现良好的线性关系, 相关系数 $r^2 > 0.9994$, 见表 1。以取样量为 0.1 g 计算, 分别以 3 倍信噪比(S/N)和 10 倍信噪比的响应所对应的含量计算方法的检出限和定量限, 3-MCPD 和 2-MCPD 以及 Gly 的检出限均为 0.01 mg/kg, 定量限均为 0.03 mg/kg。

3.2 方法的回收率和精密度

为了保证分析结果的准确, 要求在分析每批样品时, 进行加标试验。以空白食用植物油为基质, 在确定的实验条件下, 添加混合标准液, 分别在 0.3、0.6 和 1.0 3 个浓度水平下进行测定, 每个添加水平重复 6 次, 进行加标回收率和精密度的测定。结果显示, 加标回收率范围为 74.5%~107.1%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 7.5%~12.9%之间, 说明方法精密度和准确度良好。

同时, 为进一步强化实验室内部质量控制, 在实验中同步加测 FAPAS(food analysis performance assessment

scheme)质控物, 所采用 FAPAS 质控物标号为 T2649QC, 基质为植物油。FAPAS 质控物中 3 种污染物质控结果见表 2。结果显示所测定值均在合格范围内, 说明检测结果准确可靠。

3.3 样品中氯丙醇酯含量及缩水甘油酯的测定

本研究采用上述方法测定了市售的 30 份植物油样品中的 3-氯丙醇酯、2-氯丙醇酯及缩水甘油酯。实验过程中, 随机以 15%比例抽取样品进行平行测定。缩水甘油酯检出范围为<0.03~1.85 mg/kg, 平均值 0.55 mg/kg, 检出率为 83%(25/30)。由于目前有关植物油中缩水甘油酯的报道较少, 无法做横向对比。但是本研究中缩水甘油酯的检出率较高, 而且在不同植物油中的污染水平平均高于 3-氯丙醇酯和 2-氯丙醇酯, 因此需要引起更多关注。3-MCPDE 和 2-MCPDE 的检测结果见表 3, 并与国内其它研究做了比较分析。

从表 3 检测结果可以看出, 本研究测定的 30 份植物油样品中 3-氯丙醇酯, 2-氯丙醇酯的检出率是最高的, 但是平均值和最大值处于稍低的水平, 整体水平和国内其它研究相一致, 3-MCPDE 残留量略高于 2-MCPDE。

表 1 氯丙醇酯和缩水甘油酯线性方程及检出限
Table 1 Linear equation, limit of detection of chloropropanol esters and glycidol esters.

化合物	线性方程	相关系数 r^2	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
3-MCPD	$Y=0.18+0.0043X$	0.9998	0.01	0.03
2-MCPD	$Y=0.06+0.0027X$	0.9995	0.01	0.03
Gly	$Y=-0.025+0.024X$	0.9994	0.01	0.03

表 2 FAPAS 质控物中氯丙醇酯和缩水甘油酯质控结果
Table 2 Results of chloropropanol esters and glycidol esters in FAPAS quality control

目标物(T2649QC)	测定值/($\mu\text{g/kg}$)	质控物标定的合格范围/($\mu\text{g/kg}$)
3-MCPDE	1540	1130~2090
2-MCPDE	618	470~947
Gly	385	200~444

表 3 植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯检测结果比对
Table 3 Results comparison of MCPD ester residues in edible vegetable oils

地区	样品量	3-MCPDE		2-MCPDE		参考文献
		含量范围(检出率)	平均值/(mg/kg)	含量范围(检出率)	平均值/(mg/kg)	
拉萨	28	0.26~2.52(66.7%)	/	0.08~1.45(50%)	/	[8]
江西	118	0.10~6.21(76.3%)	0.39	/	/	[9]
杭州	93	ND~5.12(92.5%)	2.21	ND~3.51(81.7%)	1.54	[10]
深圳	60	0.2~1.72(90%)	/	/	/	[11]
福建	143	LOD~5.96(74.8%)	1.63	LOD~3.43(49.7%)	0.60	[12]
承德	30	0.15~1.06(100%)	0.45	<0.03~0.66(93%)	0.23	本研究

3.4 不同种类植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染水平

图 1 比较了不同种类植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染水平。如图所示, 不同种类植物油之间相比, 菜籽油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染水平最为突出, 其次是大豆油, 花生油和橄榄油残留水平较低。本研究中的调和油主要为大豆调和油和菜籽调和油, 因此氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染水平也比较明显, 该调查结果与里南等^[12]的研究结果一致。

据文献资料推测^[13-15], 油脂原料及精炼过程的差异等可能是影响食用油品种间氯丙醇酯及缩水甘油酯污染水平差异的主要原因。精炼植物油中 3-MCPDE 检出率较高, 花生油普遍采用传统压榨工艺, 橄榄油采用初榨方式, 未经脱臭等工艺, 因此污染水平较低。这也进一步证实了油脂的精炼过程是氯丙醇酯及缩水甘油酯形成的关键因素。

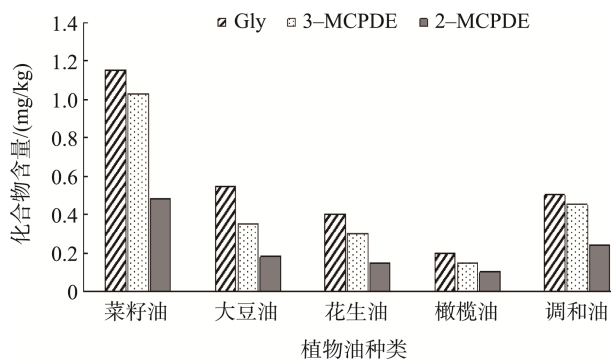


图 1 不同种类植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染水平比较

Fig.1 Levels of chloropropanol esters and glycidol esters(Gly) in edible vegetable oil

3.5 人群食用油 3-氯丙醇酯暴露量

我国目前尚缺乏氯丙醇酯的安全摄入量, 因此只能根据 3-MCPD 的毒理学数据对 3-MCPDE 进行风险评估, 暂时以 3-MCPDE 对应的每日最高可容忍摄入量 (provisional maximum tolerable daily intake, PMTDI) $2 \mu\text{g}/\text{kg BW}$ 进行评估。由膳食调查结果中食用油的摄入量 (2012 年全国居民家庭人均每日食用油的摄入量 42 g) 及食用油 3-MCPDE 均数, 计算人群 3-MCPDE 的摄入量 ($0.315 \mu\text{g}/\text{kg BW}$), 低于 3-MCPDE 的 PMTDI。但考虑到每日膳食均会摄入食用油, 且氯丙醇酯在食用油中的污染存在比较广泛, 因此氯丙醇酯的健康风险仍不容忽视。

4 结论与讨论

本文对承德市植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染状况进行研究, 发现市场上植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染普遍存在。因此, 有必要开展更大范围内食用

油中氯丙醇酯及缩水甘油酯污染状况的调查, 同时也应加强其他含油脂较多的食品中氯丙醇酯及缩水甘油酯残留的监察力度, 为食品安全和健康膳食提供依据, 保障人民的健康安全。

参考文献

- [1] 胡帆, 金绍强, 朱炳棋, 等. 氯丙醇酯类化合物的风险评估与应对措施研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(11): 108-112.
Hu F, Jin SQ, Zhu BQ, *et al.* Progress in risk evaluation and countermeasures of monochloropropane-1,2-diol(MSPD) esters [J]. Chin Oil Fats, 2017, 42(11): 108-112.
- [2] 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.
- [3] Braeuning A, Sawada S, Oberemm A, *et al.* Analysis of 3-MCPD and 3-MCPD dipalmitate-induced proteomic changes in rat liver [J]. Food Chem Toxicol, 2015, (86): 374-384.
- [4] 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(12): 1290-1298.
- [5] Liu Q, Han F, Xie K, *et al.* Simultaneous determination of total fatty acid esters of chloropropanols in edible oils by gas chromatography-mass spectrometry with solid-supported liquid-liquid extraction [J]. J Chromatogr A, 2013, 1314(1): 208-215.
- [6] 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[S].
GB 5009.191-2016 National food safety standard-Determination of chloropropanol and its fatty acid esters in food [S].
- [7] 刘印平, 云鹏, 王丽英, 等. 河北省部分地区食用植物油中 3-氯丙醇酯的污染水平研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16): 5568-5572.
Liu YP, Yun P, Wang LY, *et al.* Study on the pollution of 3-chloro-1, 2-propanediol ester in edible vegetable oils [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(16): 5568-5572.
- [8] 斯兰兰. 拉萨市食品中氯丙醇酯污染情况调查[J]. 西藏科技, 2018, (8): 48-49.
Si LL. Investigation on the pollution of chloropropanol in the food of Lhasa [J]. Tibetan Sci Technol, 2018, (8): 48-49.
- [9] 熊丽, 周鸿, 梁健. 江西省市售四类食品中 3-氯丙醇酯污染水平调查与分析[J]. 现代预防医学, 2017, 44(21): 3883-3886.
Xiong L, Zhou H, Liang J. Pollution levels of 3-chloro-1,2-propanediol esters in 4 kinds of commercially available food, Jiangxi [J]. Mod Prev Med, 2017, 44(21): 3883-3886.
- [10] 边天斌, 任韧, 何华丽, 等. 固相萃取气相色谱-质谱法测定杭州市食用植物油中氯丙醇脂肪酸酯[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 26(21): 3093-3097.
Bian TB, Ren R, He HL, *et al.* Determination of fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oil of Hangzhou by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, 26(21): 3093-3097.
- [11] 陈慧玲, 刘红河, 许欣欣, 等. 食用植物油中 3-氯丙醇酯的 GC-MS 法测定及暴露风险分析[J]. 预防医学情报杂志, 2019, 32(9): 912-915.
Chen HL, Liu HH, Xu XX, *et al.* Determination of

- 3-Chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) esters in vegetable oils by gas chromatography / mass spectrometry and risks of exposure [J]. *J Prev Med Inf*, 2019, 32(9): 912–915.
- [12] 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 Cere Oils Ass*, 2013, 28(8): 28–32.
- [13] 徐万娜, 廖仕成. 深圳地区人群食用油中 3-氯丙醇酯膳食暴露评估[J]. *现代预防医学*, 2018, 45(15): 2747–2751.
- Xu WN, Liao SC. Exposure assessment of 3-Chloro-1,2-propanediol(3-MCPD) esters of edible oil, Shenzhen [J]. *Mod Prev Med*, 2018, 45(15): 2747–2751.
- [14] Liu Q, Han F, Xie K, *et al.* Simultaneous determination of total fatty acid esters of chloropropanols in edible oils by gas chromatography-mass spectrometry with solid-supported liquid-liquid extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1314(1): 208–215.
- [15] 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(12): 1290–1298.

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



张波, 本科, 中级工程师, 主要研究方向食品检测技术。

E-mail: 646187435@qq.com



曾凡刚, 教授, 主要研究方向为环境污染控制与监测。

E-mail: zengfg@ruc.edu.cn