

食用植物油中氯丙醇酯检测方法研究进展

魏雪缘^{1,2}, 沈伟健^{2*}, 沈崇钰², 吴斌², 张睿², 王岁楼¹

(1. 中国药科大学药学院, 南京 210009; 2. 江苏出入境检验检疫局食品实验室, 南京 210001)

摘要: 脂肪酸氯丙醇酯是食用植物油加工过程中形成的一类污染物, 进入人体胃肠道后在脂酶作用下可水解释放出具有潜在致癌性的氯丙醇类物质, 食用油中氯丙醇酯污染已成为新出现的热点食品安全问题之一。建立准确、可靠、高灵敏的检测食用油中氯丙醇酯含量的方法具有重要的现实意义。目前氯丙醇酯的检测方法有直接法和间接法两种, 直接法不破坏氯丙醇酯结构直接检测, 间接法将氯丙醇酯转化为游离氯丙醇, 以测得的氯丙醇含量反推算出样品中氯丙醇酯的含量。本文综述了近年来国内外氯丙醇酯检测技术的研究概况, 对各种检测方法的基本原理、操作步骤、仪器条件及各自的优缺点进行了比较分析, 最后展望了氯丙醇酯检测方法的发展趋势和检测结果的应用。

关键词: 氯丙醇酯; 食用植物油; 缩水甘油酯; 检测方法

Development of the determination methods of fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oils

WEI Xue-Yuan^{1,2}, SHEN Wei-Jian^{2*}, SHEN Chong-Yu², WU Bin², ZHANG Rui², WANG Sui-Lou¹

(1. College of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. Laboratory of Food, Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing 210001, China)

ABSTRACT: Fatty acid esters of chloropropanols are contaminants formed during the processing of edible vegetable oils, from which free chloropropanols with potential carcinogenicity could be released by a lipase-catalysed hydrolysis reaction in the gastro-intestinal tract. Therefore, a newly emerged food safety concern has arisen. It is significant to develop accurate, reliable and high sensitive analytical methods for the determination of chloropropanols esters. The methods are classified into direct methods and indirect methods. Direct methods are the direct determination of the individual esters separately without destroying their structures, while indirect methods involve the release of free chloropropanols from the esters, chloropropanols esters are qualified according to the content of chloropropanols. This paper is a overview of detection methods for chloropropanols esters in edible vegetable oils. The principles, procedures, instruments and advantages with disadvantages of various determination methods are discussed and compared. Finally, the future trends and applications of determining chloropropanols esters in edible oils are also prospected.

KEY WORDS: fatty acid esters of chloropropanols; edible vegetable oils; glycidyl esters; determination methods

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2013IK201, 2014KJ26)

Fund: Supported by Science and Technology Projects of AQSIQ (2013K20, 2014KJ261)

*通讯作者: 沈伟健, 高工, 主要研究方向为食用油真伪鉴别与食品安全检测。E-mail: shenwj18@jsciq.gov.cn

*Corresponding author: SHEN Wei-Jian, Senior Engineer, Jiangsu Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No.99, Zhonghua Road, Nanjing 210001, China. E-mail: shenwj18@jsciq.gov.cn

1 引言

经压榨或化学浸出方式得到的毛油中含有大量的杂质, 不宜直接食用, 大多数毛油要通过精炼处理后才能获得符合国家质量及卫生标准的食用油。精炼可以去除毛油中的水分、磷脂、色素及游离脂肪酸等杂质组分。但随着检测技术的进步研究发现, 在精炼过程中会形成一些新的污染物, 脂肪酸氯丙醇酯便是其中的一种^[1]。食用植物油中的氯丙醇酯主要是在精炼的脱臭工序中形成^[2-5], 氯丙醇酯的形成机理目前尚无统一的说法^[6], 但普遍认为在 Lewis 酸存在条件下, 食用植物油中的甘油三酯(TAGs)首先形成中间产物环酰氧鎓离子, 环酰氧鎓离子与 Cl^- 通过亲核取代反应可生成 3-氯-1,2-丙二醇酯(3-MCPD 酯)^[7,8], 如图 1 所示。环酰氧鎓离子去质子形成缩水甘油酯, 缩水甘油酯也是 3-MCPD 酯的前体物质之一, 由缩水甘油酯转化形成的 3-MCPD 酯占其总量的 10%~60%^[9-11]。

氯丙醇酯类物质可以看成是 TAGs 的 1 个或 2 个酯基被氯取代形成的化合物, 也可认为是氯丙醇类化合物与脂肪酸的酯化产物^[9]。按照氯丙醇的种类不同, 氯丙醇酯分为 3-氯-1,2-丙二醇酯(3-MCPD 酯)、2-氯-1,3-丙二醇酯(2-MCPD 酯)、1,3-二氯-2-丙醇酯(1,3-DCP 酯)和 2,3-二氯-1-丙醇酯(2,3-DCP 酯)4 大类, 其中 3-MCPD 酯和 2-MCPD 酯又有单酯和双酯之分, 3-MCPD 单酯根据酯基所在位置的不同又分为 sn1-3-MCPD 单酯和 sn2-3-MCPD 单酯 2 种。不同食用油中脂肪酸种类存在差异, 因此氯丙醇酯还可呈现更为丰富的结构多样性^[12]。2006 年 Zelinková 等^[13]首次在食用植物油中检出 3-MCPD 酯并发现 3-MCPD 酯的含量

远高于游离 3-MCPD。Ilko 等^[14]发现薯条、薯片等油炸马铃薯食品中 3-MCPD 酯主要是由吸附的煎炸油带入, 食用植物油中的氯丙醇酯污染问题开始受到人们的重视。食用植物油中氯丙醇酯污染情况调查结果显示, 食用植物油中普遍存在氯丙醇酯污染, 其中最典型、污染水平最高的是 3-MCPD 酯^[15,16]。精炼植物油中 3-MCPD 酯含量水平为 0.2~20 mg/kg, 其中精炼大豆油、葵花油中含量较低(0.5~1.5 mg/kg), 精炼棕榈油中含量则较高(> 4 mg/kg)^[17]。结构信息及人体初步消化数据表明, MCPD 酯在胃肠道内的水解行为与 TAGs 类似, 可被胰脂酶水解释放出游离氯丙醇, 从而造成人体的氯丙醇暴露量增加^[17]。氯丙醇类化合物是公认的食品污染物, 具有肾脏毒性、生殖毒性、免疫抑制和潜在致癌性^[18-21], 食用油中氯丙醇酯的潜在毒性及安全性引起了很大的关注。

食用植物油是人类膳食的重要组成部分, 同时也是食品工业重要的基础原料, 其质量与安全与人体健康密切相关^[22]。对食用植物油中氯丙醇酯这一潜在危害因子的研究具有重要的现实意义。目前食用植物油中氯丙醇酯研究主要集中在以下三个方面: ①氯丙醇酯检测方法的建立和验证, 以及食用植物油中氯丙醇酯含量的监控; ②氯丙醇酯的生物利用率及毒性评价; ③氯丙醇酯的形成机制及控制措施研究^[23]。其中, 建立准确可靠的分析方法是氯丙醇酯各个研究得以顺利开展的先决条件。氯丙醇酯的检测方法分为直接法和间接法两种^[24,25], 直接法不破坏氯丙醇酯的分子结构, 采用液相色谱-质谱法(LC-MS)直接检测其含量^[26,27], 间接法将食用植物油中氯丙醇酯转化为游离态的氯丙醇, 通过气相色谱-质谱法(GC-MS)测定游离氯丙醇的含

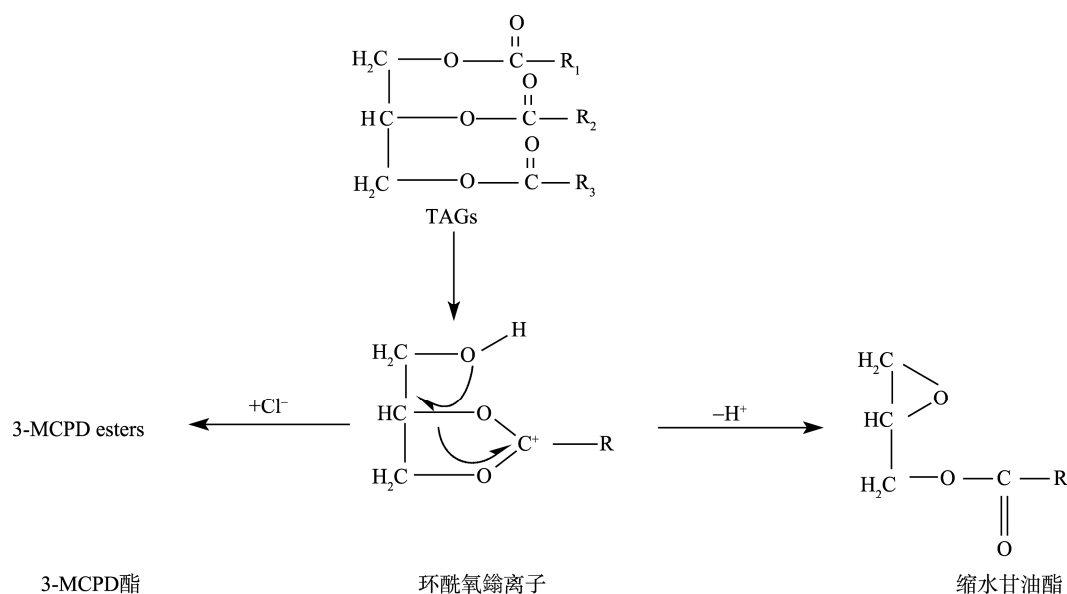


图 1 3-MCPD 酯可能的形成机制

Fig. 1 The possible formation mechanism of 3-MCPD esters

量来反推计算出油样中氯丙醇酯的含量^[28-30]。本文介绍了间接法和直接法,对各种检测方法的基本原理、影响因素、仪器条件及各自的优缺点进行了比较分析,最后展望了氯丙醇酯检测方法的发展趋势和检测结果的应用。

2 间接法

2.1 测定原理

间接法是在酸、碱或酶的作用下,将氯丙醇酯水解为游离的氯丙醇,以测得的氯丙醇含量来反推计算出样品中氯丙醇酯的含量^[31]。食用植物油中氯丙醇以游离醇形式和氯丙醇酯的形式同时存在^[13],大多数间接法直接对食用油样品进行水解,而不涉及氯丙醇酯和氯丙醇的分离,因而测定的结果为食用油中原有的游离氯丙醇和氯丙醇酯水解得到的氯丙醇含量之和。由于食用植物油中氯丙醇酯含量是游离氯丙醇的成百上千倍,游离氯丙醇含量相比于氯丙醇酯几乎可忽略不计^[13,32],因此间接法的测定结果可近似反映食用植物油中氯丙醇酯的含量水平。向食用油体系中加入水和正己烷,通过液液萃取可实现氯丙醇和氯丙醇酯的分离^[33],间接法中如在水解之前引入分离步骤,则测定结果的真实性和准确性将大大提高。

间接法测定氯丙醇酯含量的一般过程为:①向食用油体系中加入适量的内标物(通常为氯丙醇或氯丙醇酯的氘代物);②酸、碱或酶作用下氯丙醇酯转化为游离氯丙醇;③中和反应物,加入盐析剂提取纯化游离氯丙醇;④氯丙醇与衍生化试剂反应生成热稳定和高挥发性的衍生物;⑤GC-MS 定量分析氯丙醇衍生物^[25,31,33,34]。

2.2 影响因素

间接法测定结果易受操作条件的影响,每个分析步骤都可能对方法的专属性、灵敏度、重复性、重现性及准确性产生影响。

2.2.1 氯丙醇酯的水解

间接法测定食用油中氯丙醇酯的关键步骤是氯丙醇酯的水解,按其水解方式的不同可分为:酸水解、碱水解和酶水解法^[35]。酸和碱水解法主要是基于酯交换反应,在酸或碱催化剂作用下,食用油中的氯丙醇酯与甲醇反应生成游离的氯丙醇和脂肪酸甲酯,同时 TAGs 与甲醇反应生成脂肪酸甲酯和甘油^[25]。脂肪酶可催化单氯丙醇酯(MCPD 酯)水解为单氯丙醇(MCPD)^[36],因此酶水解法也可作为间接法,应用于 MCPD 酯的测定。

酸水解法常用 $H_2SO_4/CH_3OH(1.8\%, v:v)$ 作为水解液^[29,33,37],由于反应条件温和,因此氯丙醇酯完全转化为游离氯丙醇需消耗较长时间。酸水解法耐用性好,能够提供更加可靠的测定结果,但反应较耗时,影响了其日常应用^[31]。此外,如果食用油样品中存在 Cl^- ,当向体系中加入酸水解液时,在酸性环境下,样品中前体物质如缩水甘油酯

会与 Cl^- 反应生成额外的 3-MCPD,造成检测结果偏高^[24]。为了避免 Cl^- 对测定结果的干扰,通常在酸水解之前向体系中加入去离子水,除去其中的 Cl^- ,或加入亲核试剂攻击缩水甘油酯的环氧环形成非氯丙醇酯的开环产物。

Ermacora 等^[29]建立了食用油脂中 2-MCPD 酯、3-MCPD 酯及缩水甘油酯的酸水解测定法,在水解前向体系中加入 NaBr 的酸性溶液,于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 15 min,酸性条件下亲核试剂—Br 攻击缩水甘油酯的环氧环转化为 3-溴-1,2-丙二醇酯(3-MBPD 酯)。 H_2SO_4/CH_3OH 作为水解液,于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下水解 16 h 后生成 2-MCPD, 3-MCPD 和 3-MBPD,游离醇经苯硼酸(PBA)衍生化后进行 GC-MS 测定。结果表明,该方法的重复性($RSD < 2.5\%$)、日内重现性($RSD = 5\%$)良好,2-MCPD 和 3-MCPD 酯的检测限均为 0.04 mg/kg,缩水甘油酯检测限为 0.06 mg/kg。

碱水解法中常用的水解液为 $CH_3ONa/CH_3OH(0.5\text{ mol/L})$ ^[19,30,37,38],作用时间短(通常只需几分钟),便于日常分析,因此相比于酸水解法应用得较为广泛。但水解产物 3-MCPD 在碱性条件下不稳定,会进一步降解生成缩水甘油,其原理如图 2 所示^[37]。Hrneirik 等^[37]研究了酸和碱水解法中水解时间对 3-MCPD 回收率的影响,结果发现采用碱水解法($CH_3ONa/CH_3OH, 0.5\text{ mol/L}$)时添加 3-MCPD 棕榈酸双酯(PP-3-MCPD)的菜籽油原油和精炼棕榈油水解时间为 1 min 时的回收率分别为 82.9%和 95%,10 min 时仅为 39.6%和 41.4%,30 min 时几乎为 0;而在酸水解法($H_2SO_4/CH_3OH, (1.8\%, v:v)$)中水解 16 h 未观察到 3-MCPD 的降解,加标菜籽油和精炼棕榈油的回收率分别为 100.4%和 102.4%。鉴于 3-MCPD 在碱性条件下会降解,因此采用碱水解法时应严格控制反应时间,以免影响方法的灵敏度。

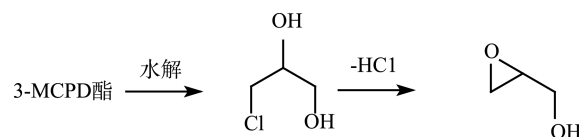


图 2 碱催化条件下 3-MCPD 降解机理
Fig. 2 Mechanism of 3-MCPD degradation under conditions of alkaline transesterification

酶水解法作用条件较为温和,但水解时间较长。3-MCPD 单酯和双酯的水解特性不同,双酯的水解速度远不及单酯,而食用植物油中氯丙醇酯主要为 3-MCPD 双酯^[17,39],因此,为使双酯较完全水解需消耗较长时间。此外,短链 TAGs 和 Cl^- 在脂肪酶催化的作用也可能形成低水平的 3-MPCD,从而影响结果的准确性^[39]。Chung 等^[40]提出了酶水解法同时测定食用油中的 2-MCPD 酯, 3-MCPD 酯和缩水甘油酯。食用油经正己烷提取氯丙醇酯水洗除去杂质, N_2 吹后,向体系中加入 *Candida antarctica* lipase A 及表

面活性剂 Triton-X 100 于 40 °C 水浴 16 h, 再向其中加入 NaBr 溶液, PBA 作为衍生化试剂。缩水甘油酯经脂酶水解产生的缩水甘油在 Br 存在条件下与 PBA 衍生化生成 3-MCPD 的 PBA 衍生物, 虽然实验的样品前处理简单, 但由于高灵敏和高选择 GC-MS 的应用不仅背景干扰小且对 2-MCPD 酯、3-MCPD 酯及缩水甘油酯的检测可达到 ppb 的水平。

2.2.2 水解液的中和与盐析

除了酶水解外, 食用油经酸水解和碱水解后均需对水解液进行中和^[35]。酸水解液经饱和 NaHCO₃ 中和后混合溶液体系 pH 为 7 左右, 只有在酸性条件下缩水甘油才可与无机氯反应生成 3-MCPD 和少部分的 2-MCPD^[41], 所以即使后续盐析步骤使用 NaCl 作为盐析试剂也不会有额外的 3-MCPD 生成, 也就是说酸水解法的测定结果不受盐析试剂类型的影响。

碱水解法中常用冰乙酸溶液中和碱水解液, 测定结果与盐析试剂的种类有关^[31]。Liu 等^[19]在建立碱水解法测定食用油中 4 种氯丙醇酯含量的实验中探讨了盐析试剂的类型对测定结果的影响。结果发现在所测定的茶籽油、芝麻调和油等 7 种油样中, NaCl 作为盐析试剂时 3-MCPD 酯含量测定结果均高于 Na₂SO₄, 主要原因是碱水解液经冰乙酸中和后的溶液呈酸性, 此时若选择 NaCl 作为盐析试剂, Cl⁻ 会与前体物质缩水甘油酯水解产生的缩水甘油反应生成额外的 3-MCPD, 从而导致测定结果偏高。因此, 为减少缩水甘油酯干扰, 在本实验中选择 Na₂SO₄ 作为盐析试剂。但选择 Na₂SO₄ 等其它非氯盐析试剂也存在一些缺点, 如 3-MCPD 及 3-MCPD-d₅ 的提取率较低, Haines 等^[26]研究在碱水解法(DGF C-III 18(09)法)^[42]中分别采用 Na₂SO₄、NaCl 及 NaBr 作为盐析试剂, 结果表明使用 Na₂SO₄ 和 NaBr 时 3-MCPD 和 3-MCPD-d₅ 衍生物的峰面积只有 NaCl 作为盐析试剂时的 1/10 左右, 方法的灵敏度大大降低。

在碱水解法中, 如果兼顾减少缩水甘油酯对 3-MCPD 酯测定的干扰和灵敏度的要求, 可在碱水解前加入亲核试剂攻击缩水甘油酯的环式结构, 这样在后续反应中即使使用 NaCl 作为盐析试剂也不会形成额外的 3-MCPD。DGF C-III 18(09)法中^[42]先用 H₂SO₄/1-PrOH 对食用油样品预处理, 缩水甘油酯的环氧环打开, 生成 3-丙氧基丙烷-1,2-二醇酯(3-PPD 酯), 后续步骤中使用 NaCl 作为盐析试剂对 3-MCPD 酯的测定结果无影响。Küsters 等^[38]采用 H₂SO₄/CH₃OH 与食用油样品作用 30 min, 同样使缩水甘油酯开环, 但形成的开环产物不同, 在本实验中生成的是 3-甲氧基丙烷-1,2-二醇酯(3-MPD 酯)。

2.2.3 衍生化试剂与 GC-MS 分析

氯丙醇极性大、沸点高, 一般需对其进行衍生化生成具有良好热稳定性和挥发性的衍生物, 再进行 GC-MS 分析。氯丙醇分析常用的衍生化试剂有苯硼酸(PBA)和七氟丁酰基咪唑(HFBI), PBA 只与二醇反应形成非极性环状产

物, 而 HFBI 可以与所有亲核分子反应^[43]。因此, 在 2-MCPD 和 3-MCPD 测定时常选用 PBA 作为衍生化试剂, 但若同时测定 4 种氯丙醇, 此时选用 HFBI 进行衍生化较为合适。此外, HFBI 对水分较敏感^[43], 因此在衍生化之前应采取适当措施如加入无水 Na₂SO₄ 脱水并采用气密针操作以减少空气中的水分与 HFBI 反应^[35,44]。

间接法测定氯丙醇酯含量时, 最终产物氯丙醇衍生物通常采用 GC-MS 法进行测定。对各种氯丙醇衍生物分离大部分是通过优化程序升温条件来实现, MS 中大都选用电子轰击源(EI)进行离子化^[19,33,37,40], 目前尚未有报道在氯丙醇酯的检测中应用化学源(CI)。

2.3 MCPD 单酯和双酯的分离测定

间接法研究食用油中 MCPD 酯总量的较多, 但对 MCPD 单酯及双酯含量进行分别测定的研究则较少。由于 MCPD 单酯和双酯在体内的代谢产物及代谢速率存在差异, 因此有必要对 MCPD 单酯及双酯进行分离和分别检测以更好地评估其安全性。傅武胜等^[45]建立了 MCPD 单酯与双酯分离的方法, 实验中采用氨基固相萃取柱, 正己烷作为 MCPD 双酯的洗脱溶剂, 正己烷-乙酸乙酯(7: 3, v:v)作为 MCPD 单酯的洗脱溶剂。对收集洗脱液分别浓缩, 残余物经 CH₃ONa 水解, PBA 衍生化, GC-MS 分析测定。MCPD 单酯、MCPD 双酯的检出限在 83~142 μg/kg(均以 MCPD 计)之间, 线性范围为 25~500 μg/L ($R^2 > 0.9990$)。该方法洗脱溶剂用量少, 操作简单而且适合于各类食用植物油中不同脂肪酸组成的 MCPD 单酯和双酯。

3 直接法

间接法中加入酸或碱作为水解液将氯丙醇酯转化为游离氯丙醇, 但与此同时, 酸或碱可能会改变体系中氯丙醇的浓度^[26]。在酸水解法中, 样品中的 Cl⁻ 会与前驱物反应生成额外的 3-MCPD 使得 3-MCPD 浓度偏高; 在碱水解法中 3-MCPD 不稳定易降解从而影响其检测的灵敏度。而直接法不需要对样品水解、衍生化处理, 避免了间接法前处理过程中可能引起的氯丙醇浓度的改变^[1]。此外, 直接法中缩水甘油酯不会转化为 3-MCPD 酯, 因此对氯丙醇酯的测定不产生干扰。

直接法多采用 LC-MS 测定食用油样品中氯丙醇酯及缩水甘油酯的含量, 色谱柱一般为非水反相 C₁₈ 柱, 极性溶剂作为流动相, 根据各氯丙醇酯、缩水甘油酯与甘油三酯极性的差异采用梯度洗脱实现分离^[27]。MS 中多采用电喷雾离子源(ESI), 高分辨的飞行时间质谱(TOF)作为质量分析器。直接法中有直接稀释后经色谱分离质谱检测, 但大部分是先净化后再经色谱分离质谱检测^[11]。

Haines 等^[26]直接用含有内标物的稀释液溶解油样后, 采用高效液相色谱-飞行时间质谱(LC-TOF/MS)测定食用油中 MCPD 酯和缩水甘油酯的含量。由于 MCPD 酯在常

规 ESI 或 APCI 离子源下难以离子化, 研究人员向流动相中加入乙酸钠以提高 MCPD 酯离子化效率。鉴于流动相中钠盐的加入, 质谱检测的目标物为 $[M+Na]^+$ 。将此法应用于棕榈油中 MCPD 酯及缩水甘油酯检测, 结果显示在棕榈油样品中 MCPD 单酯检测限为 0.16~1.69 mg/kg, MCPD 双酯检测限为 0.1~1.4 mg/kg, 缩水甘油酯检测限为 0.09~0.29 mg/kg。此法虽然前处理简单, 高分辨率的 TOF/MS 的采用可减少基质干扰并提高分析的灵敏度。但该方法也存在一些需要解决的问题, 如流动相中 Na^+ 会损坏质谱系统, 油样会在仪器系统中残留应及时清洗, 雾化器针易腐蚀应定期更换等问题。

虽然直接稀释后进样分析比较简单, 但大量共洗脱基质组分会降低分析的灵敏度及系统的稳定性。对样品进行适当的净化处理, 可减少基质的干扰, 提高方法的准确性及精密度^[27], 因此目前大部分直接法是先净化再经色谱分离质谱检测。Hori 等^[27]采用 LC-TOF/MS 对食用油样品中的 3 种 3-MCPD 单酯, 6 种 3-MCPD 双酯及 5 种缩水甘油酯进行测定, 样品中加入正己烷和乙腈经混合、离心后分为正己烷和乙腈两相, 对正己烷层和乙腈层分别进行固相萃取(SPE)净化, 合并洗脱液经氮吹浓缩, 再经过超高效液相色谱(UPLC) C_{18} 色谱柱系统以含甲酸钠的流动相洗脱后用 TOF/MS 检测, 选择离子监测(SRM)模式下分析各化合物的钠离子加合物。该方法的灵敏度及精确性高, 保留时间 RSD 低于 1.7%, 缩水甘油酯的检测限低于 0.16 ng/mL, 3-MCPD 单酯检测限低于 0.86 ng/mL, 3-MCPD 双酯检测限低于 0.22 ng/mL。相比于直接稀释进样, 检测的灵敏度大大提高。3-MCPD 酯和缩水甘油酯的回收率为 62.6%~108.8%, RSD 在 1.5%~11.3%。

4 直接法与间接法比较

Dubois 等^[33]对间接法和直接法测定食用植物油中的 MCPD 酯进行了比较, 其中间接法采用酸水解法(H_2SO_4/CH_3OH), 直接法中首先采用固相萃取法分离食用油中的 MCPD 单酯和双酯再通过 LC-ESI-TOF-MS 对各种 MCPD 酯进行定量分析。

间接法需要较少的标准品, 实验中仅采用 2 种标准品(2-MCPD 和 3-MCPD)和 1 种内标(3-MCPD- d_5), 即可实现对食用植物油中所有 2-MCPD 酯和 3-MCPD 酯的测定。由于氯丙醇酯种类众多且不同食用油中氯丙醇酯的分布存在差异, 相比间接法, 直接法需要较多的标准品和内标^[29], 在实验的直接法中选用了 15 种 MCPD 酯标准品及 5 种内标。

间接法测定对象为 2-MCPD 和 3-MCPD 衍生物, 直接法的目标分析物为 MCPD 单酯和 MCPD 双酯。直接法中 MCPD 酯总量表示为 MCPD 单酯和双酯含量之和, 间接法 MCPD 酯总量为 2-MCPD 酯和 3-MCPD 酯含量之和, 这两

种方法测定 MCPD 酯总量的比值为 0.972, 说明直接法与酸水解法测定结果相近。由于直接法测定中不涉及氯丙醇酯浓度的变化, 因此常认为直接法具有较高的准确性。

间接法适用于不同种类的食用油, 虽然食用油中氯丙醇酯种类众多, 但经水解后均生成相同的产物—游离氯丙醇, 只需对氯丙醇进行测定即可反应食用油中氯丙醇酯的含量, 因此间接法常被作为常规分析方法^[29]。直接法保证了目标分析物的完整性, 其测定结果更能反映食用油中各种氯丙醇酯的组成^[33]。

5 结论与展望

随着食用植物油中氯丙醇酯研究的开展, 有关食用油中氯丙醇酯的检测方法将日益完善。当前, 国内外主要建立了直接法和间接法两大类检测方法, 并对方法中的影响因素进行了探讨进而优化实验条件, 所建立的方法基本可满足日常检测的要求。但氯丙醇酯的检测方法还存在一定的缺陷, 不论是直接法还是间接法, 前处理都比较繁琐耗时, 如何简化前处理步骤、同时保证测定结果的准确性是一大挑战。除此之外, 间接法中测定的是各氯丙醇酯的总量, 很少涉及 MCPD 单酯及双酯的分离测定, 这在一定程度上影响其毒理学评估。如何更好地提高仪器检测灵敏度, 检测系统的稳定性及耐用性, 也是值得研究的问题。

对氯丙醇酯检测方法的研究有利于探究其形成机制, 调查各类食用油的污染现状, 评估暴露量及毒理学研究。另外, 鉴于氯丙醇酯是食用油精炼过程中形成的污染物, 在天然食用油中不存在或含量较低, 通过测定食用油样品中氯丙醇酯的污染水平可大致判断是否为含有精炼油, 可用于鉴定初榨橄榄油中是否混有精炼油。

参考文献

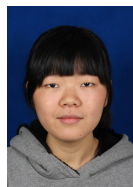
- [1] Macmahon S, Mazzola E, Begley TH, *et al.* Analysis of processing contaminants in edible oils. Part 1. liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the direct detection of 3-monochloropropanediol monoesters and glycidyl esters [J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(20): 4737-4747.
- [2] Pudél 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.
- [3] Hrnčirik K, van Duijn G. An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 374-379.
- [4] Matthäus B, Pudél 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.
- [5] 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.
- [6] Destallats F, Craft BD, Sandoz L, *et al.* Formation mechanisms of mo-

- nochloropropanediol (MCPD) fatty acid diesters in refined palm (*Elaeis guineensis*) oil and related fractions [J]. *Food Addit Contam A*, 2012, 29(1): 29–37.
- [7] Colin GH, Lisa A, Jan V, *et al.* Formation and occurrence of esters of 3-chloropropane-1,2-diol(3-CPD) in foods: What we know and what we assume [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 279–303.
- [8] Anja KKR, Varoujan AY. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 323–329.
- [9] 杨娇, 金青哲. 食用植物油中 3-氯丙醇酯的研究进展[J]. *中国油脂*, 2011, 36(9): 1–4.
Yang J, Jin QZ. Research progress on 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in edible oils [J]. *China Oils Fats*, 2011, 36(9): 1–4.
- [10] 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*, 2011, 26(11): 119–123.
Jin QZ, Wang XG. Chloropropanol esters in edible fats and oils—new potential risk factors [J]. *J Chin Cereals Oils Assoc*, 2011, 26(11): 119–123.
- [11] 刘京, 王瑛瑶, 段章群, 等. 食用植物油中氯丙醇酯的形成途径与检测方法[J]. *食品科学*, 2013, 34(21): 375–378.
Liu J, Wang YY, Duan ZQ, *et al.* Formation pathways and detection methods of chlorine propanol esters in edible vegetable oil [J]. *Food Sci*, 2013, 34(21): 375–378.
- [12] Zhou HR, Jin QZ, Wang XG, *et al.* Direct measurement of 3-chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in oils and fats by HPLC method [J]. *Food Cont*, 2014, 36(1): 111–118.
- [13] Zelinková Z, Svejková B, Velišek J, *et al.* Fatty acid esters of 3-chloropropane-1, 2-diol in edible oils [J]. *Food Addit Contam*, 2006, 23(12): 1290–1298.
- [14] Ilko V, Zelinková Z, Doležal M, *et al.* 3-Chloropropane-1, 2-Diol fatty acid esters in potato products [J]. *Czech J Food Sci*, 2011, 29(4): 411–419.
- [15] 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.* Occurrence of fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oils in the retailer in China [J]. *J Chin Cereal Oil Assoc*, 2013, 28(8): 28–32.
- [16] Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence in different types of foods [E]. <http://www.cvua-stuttgart.de>
- [17] Europe I. 3-MCPD esters in food products [C]. Summary Report of a Workshop held in February, 2009.
- [18] 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.
- [19] 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: 208–215.
- [20] 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.
- [21] 张焯, 丁晓雯. 食品中氯丙醇污染及其毒性[J]. *粮食与油脂*, 2005, (7): 44–46.
Zhang Y, Ding XW. Contaminant and toxicity of chloropropanol in food [J]. *Cereals Oils*, 2005, (7): 44–46.
- [22] 李书国, 李雪梅, 陈辉. 我国食用油质量安全现状, 存在问题及对策研究[J]. *粮食与油脂*, 2005, (12): 3–6.
Li SG, Li XM, Chen H. Study on the status, the problem and the countermeasures of edible oil quality and safety in China [J]. *Cereals Oils*, 2005, (12): 3–6.
- [23] Weißhaar R. 3-MCPD-esters in edible fats and oils—a new and worldwide problem [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2008, 110(8): 671–672.
- [24] Ermacor A, Hrnčirik K. Evaluation of an improved indirect method for the analysis of 3-MCPD esters based on acid transesterification [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2012, 89(2): 211–217.
- [25] Crews C, Chioldini A, Granvogl M, *et al.* Analytical approaches for MCPD esters and glycidyl esters in food and biological samples: a review and future perspectives [J]. *Food Addit Contam A*, 2013, 30(1): 11–45.
- [26] 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.
- [27] Hori K, Koriyama N, Omori H, *et al.* Simultaneous determination of 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in edible oils using liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2012, 48(2): 204–208.
- [28] Abd Razak RA, Kuntom A, Siew WL, *et al.* Detection and monitoring of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) esters in cooking oils [J]. *Food Cont*, 2012, 25(1): 355–360.
- [29] Ermacor A, Hrnčirik K. A novel method for simultaneous monitoring of 2-MCPD, 3-MCPD and glycidyl esters in oils and fats [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2013, 90(1): 1–8.
- [30] Weißhaar R. Determination of total 3-chloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2008, 110(2): 183–186.
- [31] 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 indirect method [J]. *China Oils Fats*, 2012, 37(12): 51–56.
- [32] Weißhaar R. Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimates [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 304–308.
- [33] 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.
- [34] Ma F, Li PW, Matthäus B, *et al.* Optimization of ultrasonic-assisted extraction of 3-monochloropropane-1, 2-diol (MCPD) and analysis of its esters from edible oils by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(17): 2241–2248.
- [35] 严小波, 吴少明, 里南, 等. 油脂性食品中脂肪酸氯丙醇酯检测方法的研究进展[J]. *色谱*, 2013, 31(2): 95–101.
Yang XB, Wu SM, Li N, *et al.* Development of the determination methods of fatty acid esters of chloropropanediols in fat-rich foods [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 31(2): 95–101.
- [36] Hamlet CG, Sadd PA. Chloropropanols and their esters in cereal products [J]. *Czech J Food Sci*, 2004, 22: 259–262.
- [37] Hrnčirik K, Zelinkova Z, Ermacor A. Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane-1, 2-diol esters [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 361–367.

- [38] Küsters 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.
- [39] Seefelder W, Varga N, Studer A, *et al.* Esters of 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD [J]. *Food Addit Contam*, 2008, 25(4): 391–400.
- [40] Chung SWC, Chan BTP. Simultaneous determination of 2-and 3-Monochloropropane-1, 3-diol esters in foods by enzymatic hydrolysis and GC-MS detection [J]. *Chromatogr*, 2012, 75(17-18): 1049–1056.
- [41] 石贞, 李昌模, 柴佳, 等. 食用油脂中缩水甘油酯检测方法的研究[J]. *中国食物与营养*, 2011, 17(11): 5–9.
Shi Z, Li CM, Chai J, *et al.* Study on determination methods of glycidyl esters in edible oils and fats [J]. *Food Nutr China*, 2011, 17(11): 5–9.
- [42] Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, DGF Standard Method C III 18 (2009): 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. *Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart (Germany) 2009.
- [43] Baer I, De la Calle B, Taylor P. 3-MCPD in food other than soy sauce or hydrolysed vegetable protein (HVP) [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 396(1): 443–456.
- [44] 崔霞, 丁颖, 邹建宏, 等. 液态乳中氯丙二醇脂肪酸酯的检测与污染水平初步调查[J]. *食品科学*, 2014, 35(12): 93–97.
Cui X, Ding H, Zou JH, *et al.* Determination and occurrence of fatty acid esters of chloropropanediols in milk [J]. *Food Sci*, 2014, 35(12): 93–97.
- [45] 傅武胜, 吴少明, 华娟, 等. 油脂类食品中脂肪酸单氯丙醇单酯和双酯的分离测定[J]. *分析化学*, 2014, 42(4): 469–474.
Fu WS, Wu SM, Hua J, *et al.* Separation and determination of fatty acid mono-and diesters of monochloropropane-1,2-diol in fat-rich foods [J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 42(4): 469–474.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



魏雪缘, 硕士研究生, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: wxyweixueyuan@163.com



沈伟健, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品中农残检测与食用油真伪鉴别研究。

E-mail: shenwj18@jsciq.gov.cn