

食品中氯丙醇酯的研究进展

黄明泉^{1,2*}, 刘廷竹^{1,2}, 范方辉³, 孙宝国^{1,2}, 田红玉^{1,2}, 张玉玉^{1,2}

(1. 北京市食品风味化学重点实验室, 北京工商大学, 北京 100048; 2. 食品质量与安全北京实验室, 北京工商大学, 北京 100048; 3. School of Food Science & Technology, University & College Cork, Cork, Ireland)

摘要: 氯丙醇酯是氯丙醇的脂肪酸酯, 包括氯丙醇单酯和氯丙醇双酯。氯丙醇酯主要存在于酸水解植物蛋白液(HVP)、婴幼儿奶粉、精炼食用油、咖啡、薯条等食品中, 特别是在精炼食用油中含量较高。作为氯丙醇的一类前体物, 氯丙醇单酯和氯丙醇双酯除了本身具有一定的毒性外, 还都可以再水解或酶解而进一步生成有毒物质——氯丙醇。氯丙醇对肝、肾、神经、血液系统、生殖系统等均有毒性作用, 而且还可以致癌。为了降低氯丙醇酯对人体的危害, 人们开始对氯丙醇酯的各个方面进行研究, 包括其结构、存在、毒性、分析检测、形成机制与控制措施等方面的研究。本文主要综述了氯丙醇酯以上各方面的研究进展, 尤其是对 3-氯丙二醇酯的毒性、分析检测、形成机制和控制措施做了详细的论述。

关键词: 氯丙醇酯; 存在; 毒性; 形成机制; 分析检测

Research progress of chloropropanols esters in foods

HUANG Ming-Quan^{1,2*}, LIU Ting-Zhu^{1,2}, FAN Fang-Hui³, SUN Bao-Guo^{1,2},
TIAN Hong-Yu, ZHANG Yu-Yu^{1,2}

(1. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. Beijing Laboratory of Food Quality and Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
3. School of Food Science & Technology, University & College Cork, Cork, Ireland)

ABSTRACT: Chloropropanol esters are the esters of chloropropanols with fat acids, including chloropropanol monoesters and chloropropanol diesters. Chloropropanol esters existed in many foods, such as hydrolyzed vegetable proteins (HVP), infant milk powder, refined edible oils, coffees, french fries, and especially refined edible oils had higher amount of chloropropanol esters than other foods. As precursors of chloropropanols, chloropropanol esters can produce chloropropanols by hydrolysis or enzymolysis in water, besides their own toxicities. Chloropropanols are poisonous to our livers, kidneys, nervous system, hematological systems and reproductive systems, and even they can cause cancer. For reducing the harmful effect of chloropropanol esters, many researches were carried out on their structures, existence, toxicities, analysis methods, formation mechanisms and control measures. This paper mainly introduced the research progress of chloropropanol esters in these aspects, and especially introduced the existences, toxicities, formation mechanisms and analytic methods of 3-chloropropanol esters in detail.

KEY WORDS: chloropropanols esters; existences; toxicities; formation mechanisms; analytic methods

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471665)、北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD201404034)、国家自然科学基金青年基金项目(31101350)

Fund: Supported by the National Natural Science foundation of China (31471665), the Importation and Development of High-Caliber Talents Project of Beijing Municipal Institutions (CIT&TCD201404034) and the Young National Natural Science foundation of China (31101350)

*通讯作者: 黄明泉, 博士, 副教授, 主要研究方向为香料香精、食品分析与检测。E-mail: hmqsir@163.com

*Corresponding author: HUANG Ming-Quan, Ph. Doctor, Associate Professor, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China. E-mail: hmqsir@163.com

1 引言

氯丙醇是公认的食品污染物, 是指化学组成相似的一类化学物质, 包括 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)、1,3-二氯-2-丙醇(1,3-DCP)、2,3-二氯-1-丙醇(2,3-DCP)和 2-氯-1,3-丙二醇(2-MCPD)。不同结构的氯丙醇, 其毒性不同, 3-MCPD 和 1,3-DCP 的毒性最大。氯丙醇对肝、肾、神经、血液系统、生殖系统等均有毒性作用, 而且还可以致癌^[1-4]。氯丙醇是在多种食品^[5-7]中都存在的有害物质之一, 其中含量较多的是酸水解植物蛋白液(HVP)、酱油, 以及部分热加工产品。

但是, 作为氯丙醇的前体物——氯丙醇酯, 却一直没有得到国内外人们的重视, 虽然早在 1980 年 Davideak 等在对 3-MCPD 的研究中, 就发现在酸水解植物蛋白液(HVP 液)中有一定量的 3-MCPD 脂肪酸单酯和二酯存在, 其中 3-MCPD 二酯的含量远高于 3-MCPD 单酯^[8]。接下来的 20 多年里, 3-MCPD 酯并没有被视作食品污染物, 因为在

HVP 液加工过程中, 通过过滤可将 3-MCPD 酯去除。

但是随着对 3-MCPD 的深入研究, 近年来国外陆续有报道在很多食品中都检测出较高含量的 3-MCPD 酯^[8], 特别是在婴幼儿奶粉中发现高浓度的 3-MCPD 酯后, 引起了政府和相关行业的重视, 从而人们纷纷对其进行了研究。本文将主要介绍脂肪酸酯的结构、存在、毒性、形成机制与分析方法等。

2 氯丙醇酯的结构

氯丙醇酯包括单酯和二酯, 由 3-MCPD、2-MCPD、1,2-DCP、1,3-DCP 与不同的脂肪酸(棕榈酸、油酸、硬脂酸等)结合而成, 在一定条件下部分氯丙醇酯能够呈现旋光性^[8]。氯丙醇酯的部分结构如图 1 所示^[8-9]。

一般来说, 食品加工过程形成的单氯丙二醇的生成量通常是双氯丙醇的 100~10000 倍, 而单氯丙二醇中 3-氯丙醇的含量通常又是 2-氯丙醇的数倍至 10 倍, 因此以 3-氯丙醇作为主要检测指标, 可反映食品加工中氯丙醇类物

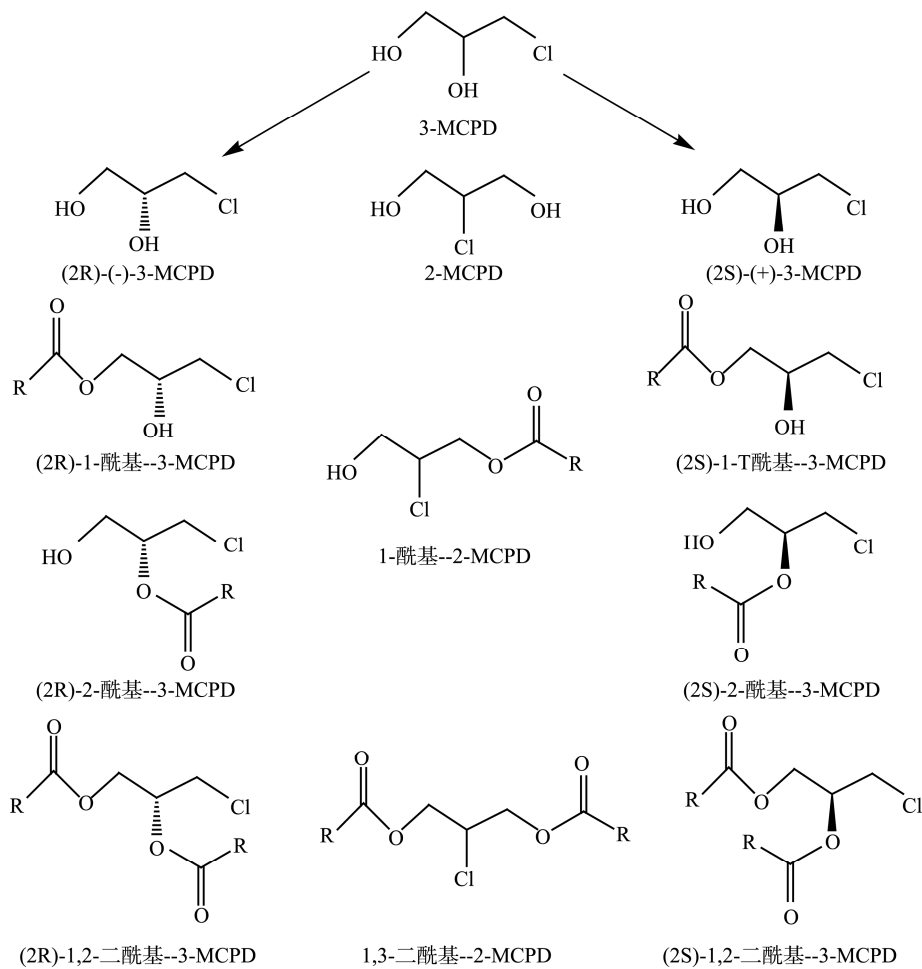


图 1 3-MCPD 与 2-MCPD 的单酯和二酯结构图

Fig. 1 Structures of MCPD monoesters and diesters

质的生成状况^[10]。同样,在对氯丙醇酯的研究中,人们也主要对3-MCPD酯的含量、形成机制、毒性等方面进行研究,所以下面的论述主要以3-MCPD酯相关内容为主。

3 食品中的氯丙醇酯

1980年Davideak等首次报道在酸水解植物蛋白(HVP液)的调味品中存在3-MCPD酯,随后Cerbulis等^[11]则首次报道了在天然未加工的食品——羊奶中存在3-MCPD二酯,其中包括癸酸、硬脂酸、油酸等形成的酯基。

近年来,随着3-MCPD分析技术的不断发展,国外陆续报道了在很多食品中都检测出较高含量的3-MCPD酯。2008年Zelinková等^[12]检测人乳中3-MCPD脂肪酸酯的平均含量为1.014 mg/kg,说明3-MCPD酯可被人体吸收并在组织器官中分布。2009年,他们又报道了婴幼儿配方奶粉中3-MCPD酯的含量高达2.06 mg/kg,主要为3-MCPD棕榈酸酯和3-MCPD油酸酯^[13]。其他一些食品中检测到的3-MCPD酯含量如见表1所示。

从表1可见,相对于其他食品来说,精炼食用油中3-MCPD酯的含量普遍较高(大于1.0 mg/kg),污染严重,而未精炼的食用油则相对较低。从而可推测精炼食用油中3-MCPD酯的高含量可能与精炼过程密切相关,并且食用油的类别也有影响。这一点在后续的研究报道中也被证实了^[18]。

同时,人们还发现一些食品中的3-MCPD酯的含量远高于游离的3-MCPD,尤其以精炼的食用油尤为突出。如2005年Doležal等对15份咖啡样本的检测发现咖啡中

3-MCPD酯的浓度超出了游离的3-MCPD浓度的8~33倍^[15]。其他一些食品中3-MCPD酯含量与3-MCPD含量对比见表2所示。

4 氯丙醇酯的毒性及代谢过程

鉴于3-MCPD酯在食品中的高含量,为了保证食品安全,人们开始研究3-MCPD酯的毒性^[21-26]。3-MCPD酯的毒性有两个方面。

一方面,体外实验显示3-MCPD酯可被哺乳动物肠道内的脂肪酶水解生成3-MCPD,并被肠道吸收,从而产生毒性作用^[21-23]。如Seefelder等^[21]通过同位素标记3-MCPD单酯和二酯,在一个含有胰脂肪酶和猪胆汁提取物的模拟肠道模型中证实了3-MCPD酯的水解作用,3-MCPD单酯在模拟的肠道模型内,于1 min内几乎全部水解成3-MCPD,而3-MCPD二酯的水解速度相对较慢,在1、5、90 min反应后的产率分别达到45%、65%和95%。同时作者推测,因为3-MCPD酯的结构与酰基甘油类似,所以3-MCPD酯在体内的代谢途径可能与酰基甘油类似。

另一个方面是3-MCPD酯本身具有一定的毒性^[24-26]。Liu M等^[24]研究了3-MCPD单酯和二酯的瑞士小鼠的急性经口毒性以及在NRK-52E大鼠肾脏细胞中的细胞毒性,结果显示3-MCPD单酯的半数致死剂量(LD₅₀)为2676.81 mg/kg BW。3-MCPD单酯干预的小鼠平均体重下降,死亡小鼠出现肾小管坏死,蛋白管型,生精小管的精子细胞减少等症状。3-MCPD二酯的LD₅₀值大于5000 mg/kg BW,

表1 不同种类食品中3-MCPD酯的含量
Table 1 Amounts of 3-MCPD esters in different foods

食品样本	检测数目	平均含量(mg/kg)	范围(mg/kg)	参考文献
奶油咖啡	15	0.39	0.13~0.73	[14]
奶酪	10	0.36	0.05~0.73	[14]
肉汤料	5	0.50	0.38~0.67	[14]
咖啡	15	0.14	0.01~0.39	[15]
咖啡代用品	5	0.72	0.15~1.18	[16]
啤酒	14	0.16	0.01~0.65	[16]
椰子油(精炼)	2	1.55	1.42~1.69	[17]
橄榄油(精炼)	5	1.46	< 0.30~2.46	[17]
棕仁油(精炼)	3	1.17	0.85~1.40	[14]
棕榈油(精炼)	4	2.82	1.39~4.17	[14]
大豆油(精炼)	1	1.23		[17]
胚芽油(未精炼)	2	0.10	< 0.10~< 0.30	[17]
橄榄油(未精炼)	4	0.07	< 0.10~< 0.30	[17]
大豆油(未精炼)	1	0.01	< 0.10	[17]

表 2 食品中 3-MCPD 和 3-MCPD 酯的含量对比
Table 2 Comparison between amounts of 3-MCPD esters and 3-MCPD in foods

样品	样品量	3-MCPD 酯含量(mg/kg)	3-MCPD 含量(mg/kg)	3-MCPD 酯与 3-MCPD 含量比值
菜籽油(精炼) ^[19]	5	0.520	0.005	104
橄榄油(精炼) ^[19]	5	1.500	0.005	300
法式炸薯条 ^[19]	1	6.100	0.015	407
面包 ^[19]	1	0.007	0.006	1.20
吐司面包 ^[19]	1	0.160	0.093	1.70
固体咖啡 ^[19]	11	0.140	0.011	12.7
黑麦芽 ^[20]	1	0.580	0.028	20.7
酥脆面包卷 ^[20]	1	0.420	0.011	38.2
咸味饼干 ^[20]	1	0.140	0.011	12.7
炸面包圈 ^[20]	1	1.210	0.017	71.2
腌鲱鱼 ^[20]	1	0.280	0.028	10.0

表 3 2008 年德国消费者通过精炼油而暴露 3-MCPD 酯释放 3-MCPD 的估量
Table 3 Estimated consumer exposure to ester-linked 3-MCPD by refined oils for Germany in 2008

精炼油	3-MCPD(均值) (mg/kg)	总消耗量* (t)	暴露估量(μg/person day)
棕榈油	2.7	900 000	40.7
大豆油	0.9	600 000	9.0
油菜籽油	0.4	3200 000	21.5
葵花油	1.0	300 000	5.1
棕榈仁油	1.7	300 000	8.5
玉米油	1.7	22 000	0.5
椰子油	0.6	200 000	2.1
合计			87.4

注:*暴露估量的前提是精炼油的总消耗量的 50%用于食品, 2008 年德国人口数为 8180 万。

死亡小鼠出现了同 3-MCPD 单酯干预组同样的病理变化。另外, MTT 比色法和乳酸脱氢酶(LDH)试剂盒结果显示 3-MCPD 单酯可引起大鼠肾脏细胞的细胞毒性, 而二酯则没有引起细胞毒性的迹象。可见 3-MCPD 单酯毒性强于其二酯。

同时为了充分说明 3-MCPD 酯对人的危害, WeiBhaar^[27]对 2008 年德国消费者通过含有 3-MCPD 酯的食用精炼油而摄入 3-MCPD 的暴露量进行了估计。他采用已报道的 200 份精炼油的 3-MCPD 酯含量的均值, 并假设 3-MCPD 酯在肠道内全部水解为 3-MCPD, 由此调查估量了 2008 年德国人由于食用精炼油所导致的 3-MCPD 的平均暴露量为 87.4 μg/person day (见表 3)。由此计算出一个体重为 60 kg 的人, 3-MCPD 的每日平均摄入量(ADI)为 1.5 μg/kg bw。而食品添加剂联合专家委员会(JECFA)规定 3-MCPD 的每日容许摄入量(TDI)为 2 μg/kg bw^[8], 由于 WeiBhaar 算得

的 ADI 为平均值, 而实际上不同的人暴露的水平会不同, 那么很有可能部分人的暴露水平已经接近甚至超过了 JECFA 所规定的 TDI 值。

5 氯丙醇酯的形成机制与控制措施

如上所述, 3-MCPD 酯在食品中广泛存在而且含量较高, 同时 3-MCPD 酯具有的较大毒性, 所以 3-MCPD 酯是对人体健康有危害的物质。为了控制 3-MCPD 酯在食品中的含量, 人们对 3-MCPD 酯的形成机制与影响因素^[8,28-31]都做了研究。

3-MCPD 酯的主要形成机制^[8]如图 2 所示。从 3-MCPD 酯的形成机制可以看出, 形成 3-MCPD 酯的前体物有甘油酯(包括三酰甘油酯、二酰甘油酯、单酰甘油酯)和氯化物。三酰甘油酯、二酰甘油酯、单酰甘油酯都是食用油(动物油脂和植物油脂)的主要成分。另外, 3-MCPD

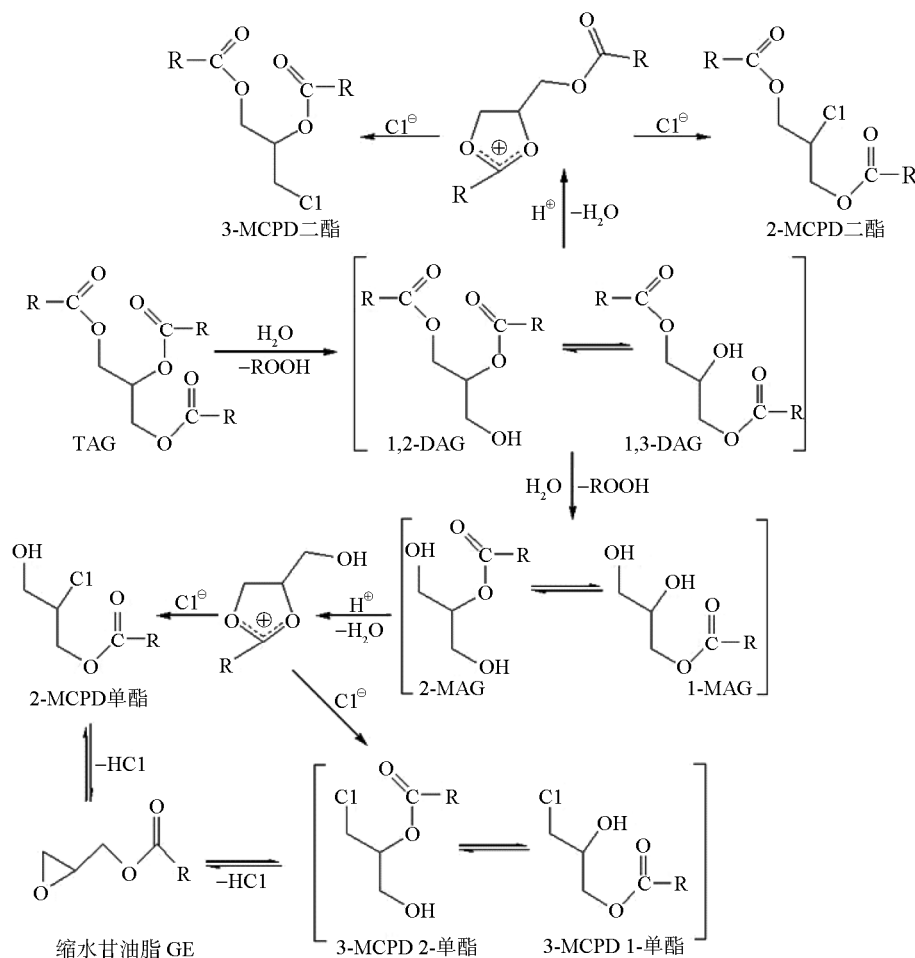


图 2 3-MCPD 酯的形成机制

Fig. 2 Formation mechanism of 3-MCPD

酯在生成的同时,也会有少量的其他氯丙醇酯生成,如 2-氯-1,3-丙二醇酯(2-MCPD 酯)、1,2-二氯丙醇酯(1,2-DCP 酯)、1,3-二氯丙醇酯(1,3-DCP 酯)。

鉴于食品中精炼食用油中 3-MCPD 酯的平均含量很大,且其 3-MCPD 酯高含量如上所述可能与精炼过程密切相关,所以人们对食用油精炼过程的各个影响因素做了研究。

Franke 等^[18]在两种棕榈油和一种菜籽油中研究油脂精炼过程和油脂类型对结合态 3-MCPD 形成的影响,研究结果发现,脱臭是影响 3-MCPD 酯形成的主要因素,其他工艺如水解、脱胶、脱色等对 3-MCPD 含量变化的影响很小,脱臭后棕榈油和菜籽油中分别产生了 4.4 mg/kg 和 1.0 mg/kg 的自由态 3-MCPD,脱臭温度是 3-MCPD 酯形成的主要因素。WeiBhaar^[32]也同样认为脱臭工序是 3-MCPD 酯形成的关键步骤。

Ramli 等^[33]则认为油脂精炼过程的脱胶和漂白步骤对 3-MCPD 酯的形成更为重要,Ramli 证明酸性条件下更容易产生 3-MCPD 酯,并提出采用天然的漂白粘土或较为中性的酸化粘土漂白可以降低油脂中 3-MCPD 酯的含量,认为

通过中和和作用降低脱胶过程酸的浓度或者改进酸脱胶的工序来降低 3-MCPD 酯的含量,较改善漂白和除臭步骤更为有效。此外,油籽初始的热处理温度和处理时间^[17]也影响 3-MCPD 酯的形成。

UlfStrijowski 等^[34]对采用吸附剂降低精炼棕榈油中的 3-MCPD 酯和缩水甘油酯进行了研究,发现两种吸附材料——煅烧沸石和合成的硅酸镁,能够比较有效地降低精炼棕榈油中的 3-MCPD 酯和缩水甘油酯含量,可最大减少 40%。另外,在较宽的处理温度范围内,煅烧沸石吸附的速度较快,而且经其吸附处理后,并不降低棕榈油的感官特性和氧化稳定性。Bertrand Matthaues 等^[35]则提出针对不同的植物油,可以采用不同的处理方法来降低植物油在精炼过程中产生的 3-MCPD 酯和相关化合物,比如棕榈油在精炼之前,用水或乙醇溶液(75%)洗涤原料,去除原油中的氯离子或其他前体物,从而可降低 20%~25% 3-MCPD 酯及缩水甘油酯。

Svejkovska 等^[36]对模拟加工食物的模型中 3-MCPD 酯的形成和分解进行了研究,考察了 4 种主要影响因素,

如大豆油的含量、氯化钠的浓度、水的含量和温度, 研究结果发现, 3-MCPD 主要来自于单酰甘油酸酯, 其次是双酰甘油酸酯; 结合态 3-MCPD 与大豆油和氯化钠的添加量成正比; 当食物中水分含量为 20% 时, 结合态的 3-MCPD 含量达到最高; 在 100~230 °C 之间, 随着处理温度的增加, 结合态的 3-MCPD 含量逐渐降低; 在 1,2-双酰-3-MCPD 的模型研究中发现, 温度在 100~230 °C 之间, 3-MCPD 酯的分解率逐渐增加。

综上所述, 在食品中 3-MCPD 酯的形成必要条件包括氯离子和三甘酯(或二酰基甘油、单甘酯), 影响因素主要包括加工过程、加工温度、处理时间、油的含量、氯化钠的浓度等, 其中加工温度是主要因素。

6 氯丙醇酯的检测

食品中 3-MCPD 酯测定方法分为间接测定法和直接测定法。

间接法^[37-46]不直接测定各种 3-MCPD 酯(sn1-3-MCPD 单酯、sn2-3-MCPD 单酯和 3-MCPD 双酯)的含量, 而是通过酯交换将食品中存在的各种 3-MCPD 酯(固态 3-MCPD)转化为游离态 3-MCPD, 测定 3-MCPD 的总含量, 其中包括食品中原有的游离 3-MCPD 和各种 3-MCPD 酯转化的 3-MCPD, 然后减去食品中游离 3-MCPD 的含量, 即为固态 3-MCPD 的含量。

间接法测定 3-MCPD 酯总量的一般分析步骤共 5 步^[8]: (1) 将食品中的油脂类(主要是三甘酯、二甘酯、单甘酯及其类似物)提取出来, 并溶解于溶剂中, 添加适量氘代同位素内标; (2) 在催化剂作用下, 油脂类中存在的各种 3-MCPD 酯与甲醇发生酯交换反应, 转化为 3-MCPD; (3) 中和反应物, 盐析, 提取纯化 3-MCPD; (4) 释放的 3-MCPD 在衍生剂作用下衍生化; (5) 用仪器检测 3-MCPD 的含量, 再减去游离 3-MCPD 的含量, 即为固态 3-MCPD 的含量。间接法各分析步骤中使用的试剂和主要仪器如表 4 所示。

在 3-MCPD 酯的检测中, 可选用自由态 3-MCPD-d₅, 或结合态 3-MCPD-d₅(如二棕榈酰-3-MCPD-d₅, 即 PP-3-MCPD-d₅)作为内标。自由态 3-MCPD-d₅ 一般是测定游离

3-MCPD 的常用内标。在测定油脂中的 3-MCPD 酯时, 选择结合态 3-MCPD-d₅ 更准确^[43,44], 因为内标 PP-3-MCPD-d₅ 与食用油中存在的主要 3-MCPD 酯(主要为 3-MCPD 双酯)结构更加相似。

按照酯交换所用的催化剂, 可将间接法分为碱催化间接法和酸催化间接法。Hrnčirik 等^[43]研究结果表明, 碱催化间接法易受酯交换时间和其他因素(如 pH、盐析试剂)的影响, 最终影响方法的回收率、特异性和耐用性, 而酸催化间接法避免了这个问题。因为在酸催化间接法中, 缩水甘油酯被不可逆地破坏, 而碱催化间接法中油脂中存在的缩水甘油酯在盐析步骤中会转化为额外的 3-MCPD, 从而干扰分析结果。同时他们研究还表明在酸催化间接法中, 盐析试剂(硫酸铵、氯化钠)的类型对测定结果没有显著影响。酸催化间接法表现出更好的耐用性, 缺点是酯交换反应的时间比较长, 时间稍短一些的需要 4 h^[44], 稍长一些可达 18 h^[45]。

在测定 3-MCPD 或 3-MCPD 酯的过程中, 衍生化试剂可以有多种选择, 如表 5 所示。相比较而言, 七氟丁酰基咪唑(HFBI)是相对比较好的衍生化试剂, 优点如下^[50]: (1) 与 3-MCPD 在相对温和的条件下(70 °C)反应完全; (2) 其衍生物具有挥发性, 可通过气质联机的谱库检索或标准品对照进行定性, 虽然衍生物不出现分子离子峰; (3) 在七氟丁酰基咪唑衍生化反应后, 随同衍生物一同萃取出现的杂质都具有挥发性, 这样保持色谱分析系统非常干净。七氟丁酰基咪唑的缺点是易于水反应, 衍生化过程中注意防水。

在测定 3-MCPD 或 3-MCPD 酯的过程中, 常用的分析仪器目前主要是气质联机(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)。虽然早期气相色谱(gas chromatography, GC)曾用于 3-MCPD 的检测, 但由于气相色谱定性能力差, 目前已被气质联机所取代。虽然二维气质联机(gas chromatography/gas chromatography-mass spectrometer, GC/GC-MS)和三重四级杆气质联机(gas chromatography-mass spectrometer/mass spectrometer, GC-MS/MS)等也已有用于 3-MCPD 酯的检测, 且检测过程中杂质干扰少, 定性更准确, 但由于仪器太昂贵, 普遍推广使用有困难。

表 4 3-MCPD 间接分析法中各步骤使用的试剂和主要仪器
Table 4 Main instruments and reagents used in indirect methods for analyzing 3-MCPD

序号	类别	试剂
1	内标	自由态 3-MCPD-d ₅ ^[47] 、结合态 3-MCPD-d ₅ ^[42-44,48] (如二棕榈酰-3-MCPD-d ₅)
2	催化剂	酸催化剂(如 H ₂ SO ₄)、碱催化剂(如 NaOH、NaOCH ₃)
3	盐析试剂	氯化钠、硫酸钠、溴化钠、硫酸铵、碳酸氢钠等
4	衍生化试剂	丙酮、苯硼酸(PBA)、七氟丁酰基咪唑(HFBI)或七氟丁酸酐(HFBA)
5	仪器	气相色谱(GC)、气质联机(GC-MS)、二维气质联机(GC/GC-MS) ^[49] 、三重四级杆气质联机(GC-MS/MS) ^[50]

表 5 测定 3-MCPD 酯含量的间接法和直接法优缺点比较
Table 5 Comparison between the direct methods and the indirect methods for analyzing 3-MCPD

项目	间接法		直接法	比较
	碱催化法	酸催化法		
标准品	3-MCPD-d5 或 PP-3-MCPD-d5 市场购买, 易得		3-MCPD 单酯 3- MCPD 双酯自行合成, 不易得	间接法好
前处理	提取、酯交换、盐析、衍生化, 其中酸催化法酯交换耗时长		不需要复杂的前处理, 效率高	直接法好
常用仪器	GC-MS (EI 源)易得, 便于推广; 离子化效率高, 检测限低, 仪器灵敏度高		LC-TOFMS (APCI 源或 ESI 源)价格昂贵; 离子化效率低, 仪器灵敏度低	间接法好
分析结果	只能分析 3-MCPD 总酯含量		可分析 3-MCPD 单酯和双酯各自含量	直接法好
	可靠性差因在酯交换、盐析等环节可能产生额外或消除一部分 3-MCPD	可靠性好	可靠性较差因自行合成的标准品纯度可能会影响分析结果	酸催化间接法好

直接测定法是指不将油样中的 3-MCPD 酯裂解为 3-MCPD, 而直接分析各种 3-MCPD 酯的含量^[13,52-53]。如 Haines 等^[51]采用 LC-TOFMS 直接测定 3-MCPD 的单酯和双酯, 并将结果与用 DGF 标准间接法检测的结果作了比较, 发现 DGF 标准方法检测出的 3-MCPD 总酯含量较高。

无论是间接测定 3-MCPD 酯总量还是直接测定各 3-MCPD 酯含量都存在一定优缺点^[8,54-56], 现将两者优缺点比较如表 5 所示。

由于酸催化间接法所用分析仪器价廉, 仪器灵敏度高, 标准品简单易得, 可操作性强, 分析结果可靠, 在一定时期内 3-MCPD 酯测定方法仍将主要采用酸间接法。直接法受有效商业参比物、仪器等限制, 离实验室日常应用还有一段距离。但直接测定 3-MCPD、3-MCPD 单酯和双酯的含量, 对于毒理学评价、形成机制研究有着重要意义, 因此直接法测定 3-MCPD 酯是未来发展趋势。

7 结论与展望

3-MCPD 酯的结构具有多样性, 在很多食品中存在, 尤其是精炼食用油中含量较高, 且对人体的危害较大。从上述 3-MCPD 酯的形成机制可以推测, 大部分中国的传统菜肴的烹饪过程完全满足了 3-MCPD 酯的生成条件, 可能存在大量 3-MCPD 酯, 而且中国传统菜肴的消费量很大。因此对其在我国传统食品中的存在、形成过程及影响因素进行研究具有重要意义。同时为了更好地分析检测我国食品中的 3-MCPD 酯, 我国科研人员应积极参与 3-MCPD 酯检测方法研究, 并在国外相对成熟 3-MCPD 酯检测方法基础上, 建立一套适合我国国情、可推广的 3-MCPD 酯标准检测方法, 这对于维护传统菜肴的安全和餐饮行业的健康发展都具有重要意义。

参考文献

[1] Fu WS, Wu YG, Li N, *et al.* β -chlorolactic acid as potential biomarker of

human dietary exposure to chloropropanols[A]. Proceedings of 2004 CIGR International Conference, 2004, 1-13.Beijing, China, October 11-14, 2004.

- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Kim K. Differential expression of neuronal and inducible nitric oxide synthase in rat brain after subchronic administration of 3-monochloro-1,2-propanediol [J]. Food Chem Toxicol, 2008, 46(3): 955-960.
- [5] Crews C, Hasnip S, Chapman S, *et al.* Survey of chloropropanols in soy sauces and related products purchased in the UK in 2000 and 2002 [J]. Food Addit Contam, 2003, 20(10): 916-922.
- [6] Weisshaar R. Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide [J]. Eu J Lipid Sci Technol, 2008, 110(2): 183-186.
- [7] Kuntzer J, Weisshaar R. The smoking process-a potent source of 3-chloropropane-1,2-diol(3-MCPD) in meat products [J]. Deutsche Lebensmittel Rundschau, 2006, 102(9): 397-400.
- [8] Hamlet CG, Asuncion L, Velišek J, *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]. Eu J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 279-303.
- [9] Seefelder W, Scholz G, Schilter B. Structural diversity of dietary fatty esters of chloropropanols and related substances [J]. Eu J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 319-322.
- [10] 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 Oil Fat, 2011, 36(9): 1-4.
- [11] Cerbulis J, Parks OW, Liu RH, *et al.* Occurrence of diesters of 3-chloro-1,2-propanediol in the neutral lipid fraction of goats' milk [J]. J Agric Food Chem, 1984, 32: 474-476.
- [12] Zelinková Z, Novotný O, Schürek J, *et al.* Occurrence of 3-MCPD fatty

- acid esters in human breast milk [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2008, 25(6): 669–676.
- [13] Zelinková Z, Doležal M, Velišek J. Occurrence of 3-chloropropane-1, 2-diol fatty acid esters in infant and baby foods [J]. *Eu Food Res Technol*, 2009, 228(4): 571–578.
- [14] Karšulinová L, Folprechtová B, Doležal M, *et al.* Analysis of the lipid fractions of coffee creamers, cream aerosols, and bouillon cubes for their health risk associated constituents [J]. *Czech J Food Sci*, 2007, 25(5): 257–264.
- [15] Doležal M, Chaloupská M, Divinová V, *et al.* Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol and its esters in coffee [J]. *Eu Food Res Technol*, 2005, 221(3): 221–225.
- [16] Divinová V, Doležal M, Velišek J. Free and bound 3-chloropropane-1, 2-diol in coffee surrogates and malts [J]. *Czech J Food Sci*, 2007, 25(1): 39–47.
- [17] 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.
- [18] 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: 1751–1754.
- [19] Mssey R, Hamlet C. Chloropropanol contaminants in food: the story continues [J]. *Food Sci Technol*, 2007, 21(4): 32–35.
- [20] Svejková B, Novotný O, Divinová V, *et al.* Ester of 3-chloropropane-1, 2-diol in foodstuffs [J]. *Czech J Food Sci*, 2004, 22(5): 190–196.
- [21] 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.
- [22] Chon SH, Zhou YX, Dixon JL, *et al.* Intestinal monoacylglycerol metabolism [J]. *J Biol Chem*, 2007, 282(46): 33346–33357.
- [23] Buhke T, Weißhaar R, Lampen A. Absorption and metabolism of the food contaminant 3-chloro-1,2-propandiol (3-MPCD) and its fatty acid esters by human intestinal Caco-2 cells [J]. *Arch Toxicol*, 2011, 85(10): 1201–1208.
- [24] Liu M, Gao BY, Qin F, *et al.* Acute oral toxicity of 3-MCPD mono- and di-palmitic esters in Swiss mice and their cytotoxicity in NRK-52E rat kidney cells [J]. *Food Chem Toxicol*, 2012, 50 (10): 3785–3791.
- [25] Schilter B, Scholz G, Seefelder W. Fatty acid esters of chloropropanols and related compounds in food: Toxicological aspects [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 309–313.
- [26] Habermeyer M, Guth S, Eisenbrand G. Identification of gaps in knowledge concerning toxicology of 3-MCPD and glycidol esters [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 314–318.
- [27] Weißhaar R. Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimates [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 304–308.
- [28] Hrnčíř K, Duijn G. An initial study on the formation of 3-MCPD esters during oil refining [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 374–379.
- [29] Pudell F, Benecke P, Fehling P, *et al.* On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidylesters [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 368–373.
- [30] Rahn AKK, Yaylayan VA. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 323–329.
- [31] Svejková B, Doležal M, Velišek J. 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.
- [32] Weißhaar R. 3-MCPD-esters in edible fats and oils: a new world wide problem [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2008, 110: 671–672.
- [33] 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): 1–6.
- [34] Strijowski U, Heinz V, Franke K. Removal of 3-MCPD esters and related substances after refining by adsorbent material [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113: 387–392.
- [35] Matthaus B, Pudell F, Fehling P, *et al.* Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113: 380–386.
- [36] Svejková B, Doležal M, Velišek J. 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.
- [37] Weißhaar R. Determination of total 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) in edible oils by cleavage of MCPD esters with sodium methoxide [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2008, 110(2): 183–186.
- [38] Liu Q, Han F, Xie K, *et al.* Simultaneous determination of total fatty acids esters of chloropropanols in edible oils by gas chromatography-mass spectrometer with solid-supported liquid-liquid extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1314: 208–215.
- [39] Weißhaar R, Perz R. Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2010, 112(2): 158–165.
- [40] Karasek L, Wenzl T, Ulberth F. Determination of 3-MCPD esters in edible oil-methods of analysis and comparability of results [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(12): 1433–1442.
- [41] Kaze N, Sato H, Yamamoto H, *et al.* Improvement of accuracy in quantification of 3-monochloropropane-1,2-diol esters by Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft standard methods C-III 18 [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(9): 1168–1171.
- [42] Kuhlmann J. Determination of bound 2,3-epoxy-1-propanol (glycidol) and bound monochloro-propanediol (MCPD) in refined oils [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 335–344.
- [43] Hrnčíř K, Zelinková Z, Ermacora A. Critical factors of indirect determination of 3-chloropropane-1,2-diol esters [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 361–367.
- [44] Ermacora A, Hrnčíř 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.
- [45] Razak RAA, 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.
- [46] Hamlet CG, Asuncion L. Single-laboratory validation of a method to quantify bound 2-chloropropane-1,3-diol and 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs using acid catalysed transesterification, HFBI derivatisation and GC/MS detection [J]. *Eu J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 345–355.
- [47] Divinová V, Svejková B, Doležal M, *et al.* Determination of free and bound 3-chloropropane-1,2-diol by gas chromatography with mass spectrometric detection using deuterated 3-chloropropane-1,2-diol as internal standard [J]. *Czech J Food Sci*, 2004, 22: 182–189.
- [48] C-VI18(10) Fatty-acid-bound 3-chloropropane-1,2-diol(3-MCPD) and 2,3-

- epoxypropane-1-ol(glycidol)determination in oils and fats by GC/MS (Differential measurement) [S].
- [49] Koning S, Zelinková Z, Hrcirik K, *et al.* Analysis of 3-MCPD esters in edible oils using large volume injection coupled to comprehensive gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry [EB/OL]. <http://www.Atasgl.com/ap-note/112-PEG4D-3-MCPD-ESTERS-IN-EDIBLE-OILS.pdf>
- [50] 王力清, 陈洪涛, 廖继承, 等. 同位素稀释 GC-MS/MS 方法测定油脂中 3-MCPD 脂肪酸酯和缩水甘油脂肪酸酯的总量[J]. 农业机械, 2011, (8): 61-63.
Wang LQ, Chen HT, Liao JC, *et al.* Total amounts of 3-MCPD esters and glycidol esters in edible oils analyzed by GC-MS/MS with 3-MCPD-d₃ as internal standard [J]. Farm Mach, 2011, (8): 61-63.
- [51] Crews C, Brereton P. Analysis of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) [J]. Lipid Technol, 2001, (5): 69-71.
- [52] 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.
- [53] Moravcova E, Vaclavik L, Lacina O, *et al.* Novel approaches to analysis of 3-chloropropane-1,2-diol esters in vegetable oils [J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 402(9): 2871-2883.
- [54] Crews C, Chiodini 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: Part A, 2013, 30(1): 11-45.
- [55] 张蕊, 谢刚, 张艳郝, 等. 食用油中 3-氯-1,2-丙二醇酯检测方法的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(12): 122-127.
Zhang R, Xie G, Zhang YH, *et al.* Research progress on the determination of 3-monochloropropane-1,2-diol esters in edible oil [J]. J Chin Cereal Oil Assoc, 2012, 27(12): 122-127.
- [56] 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: 1433-1442.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



黄明泉, 博士, 副教授, 主要研究方向为香料香精、食品分析与检测。
E-mail: hmqsir@163.com