

婴配食品中氯丙醇酯的污染状况及检测方法 研究进展

尹 峰*, 李 靖, 杨冰洁, 李克静, 贾 迪, 成 雪, 李淑娟

(中国检验检疫科学研究院综合检测中心, 北京 100123)

摘 要: 氯丙醇酯类污染物对人体具有潜在的危害, 目前已被发现普遍存在于精炼植物油、含油脂性食品及动物乳汁及母乳中, 其中精炼植物油尤其是精炼棕榈油中的污染水平较高。婴配食品中脂肪的主要来源是精炼植物油及动物脂肪, 对于以婴配食品为主要食物来源的婴儿来说, 此类污染物的暴露水平较高可能造成潜在的健康危害。目前婴配食品中氯丙醇酯类污染物的研究数据有限, 且国内外相关法律法规不足, 造成监管及生产环节关注有限。本文以婴配食品为关注点, 综合介绍了国内外婴配食品中的氯丙醇酯污染状况及暴露危害、相关法律法规, 并简要介绍了婴配食品中常用的氯丙醇酯检测方法, 以帮助监管机构、生产企业及检测机构全面了解行业氯丙醇酯污染现状并及时做出改善。

关键词: 婴配食品; 氯丙醇酯; 污染状况; 检测方法

Advances in contamination status and detection methods of chloropropanol esters in infant foods

YIN Feng*, LI Jing, YANG Bing-Jie, LI Ke-Jing, JIA Di, CHENG Xue, LI Shu-Juan

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine Comprehensive Test Center, Beijing 100123, China)

ABSTRACT: Chloropropanol esters contaminants are potentially harmful to the human body and have been found to be ubiquitous in refined vegetable oils, oily foods, animal milk and breast milk, with higher levels of contamination in refined vegetable oils, especially refined palm oil. The main sources of fat in infant formula foods are refined vegetable oils and animal fats. For babies with infant formula foods as the main food source, the exposure level of such contaminants may cause potential health hazards. At present, the research data of chloropropanol esters contaminants in infant formula foods is limited, and the relevant laws and regulations at home and abroad are insufficient, resulting in limited attention in supervision and production. This article took infant formula foods as the focus, comprehensively introduced the contamination status and exposure hazard of chloropropanol esters in infant formula foods at home and abroad, relevant laws and regulations, and briefly introduced the commonly used methods for detecting chloropropanol esters in infant formula foods, so as to help regulators, manufacturing companies and testing organizations to fully understand the current situation of chloropropanol esters in the industry and make timely improvements.

基金项目: 中国检验检疫科学研究院基本科研业务费项目(2017JK027)

Fund: Supported by Chinese Academy of Inspection and Quarantine Basic Research Business Fee Project (2017JK027)

*通讯作者: 尹峰, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: yinfeng@caiqtest.com

*Corresponding author: YIN Feng, Master, Engineer, Chinese Academy of Inspection and Quarantine Comprehensive Test Center, No. 3, Gaobeidian North-Road, Beijing 100123, China. E-mail: yinfeng@caiqtest.com

KEY WORDS: infant formula foods; chloropropanol esters; contamination situation; detection method

1 引言

氯丙醇酯(chloropropanolesters)是近年来食品中发现的一类有机污染物,因其水解产物对人体健康产生危害,近年来成为食品安全领域关注的热点,其中 3-氯-1,2-丙二醇脂肪酸(3-chloro-1,2-propanediol fatty acid, 3-MCPD)酯更受关注。缩水甘油酯(glycidol esters, GE)在一定条件下可转化为 3-MCPD,是形成 3-MCPD 酯的前体物质之一,因此在本文中也一并分析。目前有关 2-MCPD 的研究较少,而 1,3-二氯-2-丙醇(1,3-dichloro-2-propanol fatty acid, 1,3-DCP)酯、2,3-DCP 酯的研究更少。

氯丙醇酯(包括棕榈酸酯、硬脂酸酯及油酸酯等)污染物最初发现于水解蛋白产物中^[1],随后在山羊原奶中发现有显著含量(<1%总中性脂)的 3-MCPD 二酯^[2],并对其结构进行了分析^[3,4]。2004 年后逐渐开展有关形成机制、毒性及代谢动力学、检测方法等的研究。近年来,在谷物产品^[5]、植物油^[6-10]、及含油脂食品如面包^[11]、咖啡及替代物^[12,13]、煎炸食品^[10,14]、鱼油^[15]及鱼类制品^[16-18]、牛肉香精^[19]、婴配乳粉^[20,21]等多类食品中都发现有不同水平的氯丙醇酯和/或缩水甘油酯的污染。

脂肪是婴配食品的重要组成部分之一,也是氯丙醇酯及缩水甘油酯的主要污染来源。目前有关研究主要集中在植物油基质方面,而在婴配食品方面关注有限,缺少对其污染状况全面评估数据。我国是世界婴配乳粉最大进口国,进口贸易量由 2014 年的 11.6 万吨快速增长到 2017 年的 29.1 万吨,同比增长 31.7%^[22];同时也是世界婴配乳粉第二大生产国、最大消费国,并预测需求还将继续增长^[23]。为保证婴配乳粉的质量安全,我国于 2016 年起施行《婴幼儿配方乳粉产品配方注册管理办法》,截至 2019 年 1 月 26 日,共批准了 1195 个婴配乳粉产品配方^[24]。本文以婴配食品为研究对象,汇总分析了氯丙醇酯类污染物在婴配食品中的污染状况及暴露危害、国内外法律法规,并对相关检测方法进行综述,以期帮助监管机构、生产企业及检测机构对婴配食品中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染有全面的认识。

2 氯丙醇酯暴露危害及油脂暴露水平

目前尚无直接证据证明氯丙醇酯和缩水甘油酯本身的毒性,对其危害评估也都是基于对其水解产物的研究,即假设氯丙醇酯在体内 100%水解为氯丙醇,且摄入的氯丙醇 100%来源于氯丙醇酯。但 Li 等^[25]研究显示肠道脂肪酶作用下 3-MCPD 主要从 3-MCPD 单酯释放,其含量不超过结合 3-MCPD 的 15%。3-MCPD 的毒理学性质很明确

^[26-28],国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)在 2013 年将其列为 2B 类致癌物,即是一种非遗传毒性致癌物,可能对人体有致癌作用。缩水甘油是一种具有遗传毒性的化合物,其于 2000 年被 IARC 列为 2A 类致癌物(即动物实验证据充分,人体可能致癌但证据有限)。2-MCPD 的短期毒性数据有限。2-MCPD 和 2-MCPD 酯体外遗传毒性数据有限,也尚未鉴定出其在哺乳动物体内的遗传毒性。在定量评估方面,2016 年欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)通过评估多达 7175 条数据,推荐 3-MCPD 当量(游离 3-MCPD 及 3-MCPD 酯总和)的每日耐受摄入量(tolerable daily intake,TDI)为 0.8 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$ ^[29]。2017 年粮农组织/世卫组织食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants (FAO/WHO), JECFA)推荐 3-MCPD 当量的 TDI 为 4 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$ ^[30]。鉴于数据的差异,EFSA 在科学评估的基础上,于 2018 年将 3-MCPD 当量的 TDI 修订为 2 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$ ^[31]。

EFSA 报告^[29]显示动植物油脂中普遍含有氯丙醇酯及缩水甘油酯,而棕榈油脂中含量最高。在棕榈油脂样本中,来源于脂肪酸酯的 3-MCPD 平均中位值(mean middle bound,MB)高达 2912 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (共 501 个样本),2-MCPD 的 MD 达 1565 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (共 55 个样本),缩水甘油的 MD 达 3955 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (共 498 个样本);远高于其他植物油(玉米油、橄榄油、棕榈仁油、花生油、菜籽油、大豆油、葵花籽油、核桃油、椰子油等)的污染水平,其中 9 个橄榄油样本污染水平是最低的。在人造奶油及类似产品中也都发现该类污染物的存在。

3 婴配食品中氯丙醇酯的污染状况

EFSA 报告^[29]中分析了 70 个婴配食品样本,3-MCPD 酯的 MB(算术平均值)为 108 $\mu\text{g}/\text{kg}$,2-MCPD 的 MB 为 44 $\mu\text{g}/\text{kg}$,缩水甘油的 MB 为 87 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。根据乳粉的平均食用量与平均含量,可导致婴儿每日摄入 2.4 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$ 的 3-MCPD,1.0 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$ 的 2-MCPD,1.9 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$ 的缩水甘油,显然 3-MCPD 的摄入量超出了规定的 TDI。相较于其他年龄组,最幼年龄组(婴儿、幼儿及其他儿童)具有最高的膳食暴露量。

表 1 汇总了国内外婴配食品中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染情况,可见该污染在世界范围内都是比较普遍的现象,其中 3-MCPD 酯的检出率和污染水平都比较高,2-MCPD 酯污染程度相对低一些,而 1,3-DCP 酯和 2,3-DCP 酯未有检出,缩水甘油酯检出率也较高。显然婴配食品中此类污染物的含量水平与其在植物油中的污染水平存在一定的相关性。

表 1 国内外婴儿食品中氯丙醇酯及缩水甘油酯的污染状况
Table 1 Contaminatesituation of chloropropanol esters and glycidyl esters in infant formula foods at home and abroad

研究地区/年份	样品数/份	3-MCPD 酯				2-MCPD 酯				1,3-DCP 酯、2,3-DCP 酯				缩水甘油酯	
		检出率/ %	含量范围/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	检出率/ %	含量范围/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	检出率/ %	检出率/ %	含量范围/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	检出率/ %	含量范围/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)	平均值/ (mg/kg)
茂名/2018 ^[32]	20	50	0.18~1.24	0.61	15	0.19~0.52	0.40	-	-	-	-	-	-	-	-
陕西/2018 ^[33]	78	48.72	ND~1.94	0.121	28.21	ND~0.046	0.00867	-	-	-	-	-	-	-	-
北京/2015 ^{[34]①}	111	77.5	ND~0.230	0.113 ^②	11.7	ND~0.039	0.025 ^③	0	0	ND	ND	-	-	-	-
深圳/2016 ^[35]	20	65	0.26~0.97 0.042~0.22 ^④	0.53 0.10 ^⑤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
市售/2017 ^{[36]①}	30	23.33	0.07~0.19	-	0	ND	-	0	0	ND	ND	-	-	-	-
上海/2018 ^[37]	50	100	0.037~0.208	-	42.0	ND~0.060	-	0	0	ND	ND	-	-	-	-
上海/2018 ^[38]	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75.0%	0.051~0.334	0.159	-
中国/2016 ^[39]	88	82.9	ND~0.316	0.185	3.4	ND~0.052	0.041	-	-	-	-	-	-	-	-
加拿大/2012-2013 ^{[40]①}	33	90.91	ND~0.089	0.036	93.94	ND~0.047	0.016	-	-	-	-	67.74	ND~0.07	0.013	-
布拉格/2009 ^[41]	14	85.71	ND~2.06	1.13	-	-	-	0	0	ND	ND	-	-	-	-
美国/2017 ^{[20]①}	98	-	0.021~0.92 ^② 0.072~0.16 ^③	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ND~0.40 ^④ 0.005~0.15 ^⑤	-	-
波兰/2016 ^[21]	24	-	ND~3.8	-	-	ND~1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-

注：①表示结果以样品计，其他均以脂肪计；②ND-未检出；③“-”表示未检测/未报导；④表示高端膳食暴露情况，表述为 $P_{97.5}$ ；⑤表示含样品中添加有棕榈油；⑥表示样品中未添加棕榈油。

其他研究显示动物乳汁、母乳中也有氯丙醇酯污染。早期对氯丙醇酯的研究正是基于山羊原奶而进行的^[2-4]。2014 年崔霞等^[42]发现 30 份牛乳中 3-MCPD 酯的检出率达 95%, 含量在 ND~13.8 $\mu\text{g/kg}$, 平均值 4.3 $\mu\text{g/kg}$; 2-MCPD 酯的检出率 83.3%, 含量在 ND~10.3 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平均值 3.6 $\mu\text{g/kg}$ 。2008 年 Zelinková 等^[43]发现 12 份母乳中含有高含量的 3-MCPD 酯, 水解后 3-MCPD 的含量从未检出(LOD: 300 $\mu\text{g/kg}$, 以脂肪计)到 2195 $\mu\text{g/kg}$ 之间, 平均值为 1014 $\mu\text{g/kg}$ (相当于 35.5 $\mu\text{g/kg}$ 母乳)。并分析了分娩后 14~76 d 内的 6 份母乳样品, 水解后 3-MCPD 含量范围为 328~2078 $\mu\text{g/kg}$ (脂肪), 平均值 930 $\mu\text{g/kg}$ (相当于 12 $\mu\text{g/kg}$ 母乳), 假设 3-MCPD 酯在体内全部水解为 3-MCPD, 根据饮食摄入量、体重、月龄等, 初生儿 3-MCPD 摄入量超过 TDI 的 4.1 倍, 4 月龄的婴儿 3-MCPD 摄入量仍能达 TDI 的 2.1 倍。

显然, 不仅婴配食品中氯丙醇酯的污染较普遍, 即使以母乳喂养的婴儿也难以幸免(虽然目前数据有限)。如何控制此类污染物的暴露危害, 将是世界范围内共同面临的挑战。

4 国内外法律法规要求

目前国际上绝大多数国家尚未制定氯丙醇酯及缩水甘油酯的限量, 对该污染物缺乏强力有效的监管。根据此前 EFSA 风险评估的结果, 2018 年 2 月 26 日, 欧盟委员会发布(EU)2018/290 号法规^[44], 修订了(EC)No1881/2006 号法规附件, 新增植物油脂、婴幼儿配方食品、婴幼儿特殊医学用途食品等的缩水甘油酯的最大限量标准, 见表 2。该法规的发布与实施将促进各国加强氯丙醇酯和缩水甘油酯的暴露控制。

表 2 (EU)2018/290 法规规定的缩水甘油酯的限量
Table 2 Maximum level of glycidyl fatty acid esters regulated by regulation (EU) 2018/290

食品基质	限量/($\mu\text{g/kg}$) (以缩水甘油计)
供最终消费者或食品配料用的植物油脂	1000
专用于生产婴儿食品及婴幼儿加工谷物食品的植物油脂	500
婴儿配方食品、较大婴儿配方食品、婴幼儿特殊医学用途食品(粉状)	75 (2019.6.30 日前) 50 (2019.7.1 日起)
婴儿配方食品、较大婴儿配方食品、婴幼儿特殊医学用途食品(液态)	10 (2019.6.30 日前) 6 (2019.7.1 日起)

近几年国内已有部分婴配食品生产企业开始关注产品中氯丙醇酯的污染情况, 但因缺少法律法规支撑, 企业关注度有限, 而能承检的检测机构也较少。我国发布的 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》^[45]第三法包含乳粉的检测方法, 为科学监测产品状况提供了标准化依据。

5 婴配食品中氯丙醇酯的检测方法

婴配食品中氯丙醇酯的检测方法包括间接法和直接法, 见表 3。间接法主要技术流程包括样品处理(脂肪提取)、酯水解、净化、衍生、气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定, 缩水甘油酯可转化为 3-MCPD 后间接测定^[46]。本方法所需标准品少, 可用于同时分析氯丙醇酯单体含量、总量及缩水甘油酯含量, 基本不需考虑结合脂肪酸的种类、结合位置等。但检测过程需严格控制关键环节, 否则会过高或过低评价氯丙醇酯的含量。目前德国油脂科学学会标准(DGF C-VI18 (10))、美国石油化学家协会标准(AOCS Cd 29a-13, Cd 29b-13 和 Cd 29c-13)、国际标准化组织标准(ISO18363-1-2015)及中国食品安全国家标准 GB 5009.191-2016(第三法)等均采用 GC-MS 方法检测。其中 AOCS3 个标准被认为是获得氯丙醇酯及缩水甘油酯真实结果最可靠的方法^[29]。ISO 18363 标准的适用范围不包括乳及乳制品。

直接法在分析婴配食品中氯丙醇酯类污染物的结构类型、代谢动力学等方面具有优势, 不会破坏被测物的结构, 且前处理较简单。缺点是难以获得商品化且纯度高的各标准品及相应的同位素内标物, 只能选取最广泛存在的少数几种进行分析, 见表 3, 结果具有一定的片面性。直接法主要技术流程是样品处理(直接提取法提取脂肪)、SPE 净化、液质法检测。为达到良好的分离效果, 流动相常使用到洗脱能力更强的异丙醇^[20,47,48]; 氯丙醇酯在液质上难以得到 $m/z[M+H]^+$, 可在流动相中加入低浓度的醋酸钠以形成稳定的 $m/z[M+Na]^+$, 但这可能会严重污染仪器, 大大增加仪器的运行成本^[49]; 也可在流动相中加入甲酸铵等以促使形成 $m/z[M+NH_4]^+$, 有利于获得稳定、灵敏的检测, 减少仪器污染^[50]。由于化合物呈非极性, 也有研究使用 APCI 法检测精炼植物油中的缩水甘油酯^[51], 但 sn-1 3-MCPD 单酯可能会在 APCI 源内反应形成相应的 GE, 导致结果不可靠^[52]。氯丙醇酯及缩水甘油酯主要存在于脂肪, 选择合适的方法将脂肪完全、快速从样品中提取出来, 是保证后续处理有效的前提条件。婴配食品中脂肪的提取方式目前主要有: 碱水解法、直接提取法, 见表 3。碱水解法是将结合态脂肪在碱性条件下游离出来, 再用有机溶剂萃取, 取脂肪进行分析, 结果以脂肪计, 这是目前婴配食品最常采用的方法; 本方法操作较复杂, 但能保证游离态和结合态脂肪被完全提取。直接提取法是将婴配食品用水溶解后, 使用有机溶剂直接从样液中提取脂肪, 结果以样品计; 本方法操作简便, 便于快速分析, 但可能存在脂肪提取不够完

表3 婴儿食品中氯丙醇酯及缩水甘油酯的检测方法汇总
Table 3 Summary of methods for detecting chloropropanol esters and glycidyl esters in infant formula foods

样品处理方式/提取溶剂	标准品	同位素内标	酯水解方式	净化方式/衍生试剂	测定方法	LOQ/(mg/kg)	参考文献
碱水提取法、乙醚+石油醚	3-MCPD 酯、2-MCPD 酯	d5-3-MCPD 酯、d5-2-MCPD 酯	甲醇钠碱水解	硅藻土 SPE/HFBI	GC-MS	0.10	32
直接提取法、正己烷 ^②	3-MCPD、2-MCPD、1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD-DP、2-MCPD-DS	d5-3-MCPD、d5-2-MCPD、d5-1,3-DCP、d5-2,3-DCP、d5-3-MCPD-DP、d5-2-MCPD-DS	甲醇钠碱水解	硅藻土 SPE/HFBI	GC-MS	0.005(MCPD) 0.015(DCP)	34
碱水提取法、乙醚+石油醚	3-MCPD-P、3-MCPD	d5-3-MCPD-P	甲醇钠碱水解	硅藻土 SPE/HFBI	GC-MS	0.10	35
碱水提取法、乙醚+石油醚	GE-O	d5-3-MCPD-DP	甲醇钠碱水解	硅藻土 SPE/HFBI	GC-MS	0.050	38
直接提取法、正己烷 ^②	3-MCPD、2-MCPD、1,3-DCP、2,3-DCP	d5-3-MCPD	甲醇钠碱水解	弗罗里硅土 SPE/HFBI	GC-MS	0.05	36
碱水提取法、乙醚+石油醚	3-MCPD-DP、2-MCPD-DS、1,3-DCP、2,3-DCP	d5-2-MCPD-DS、d5-2,3-DCP、d5-3-MCPD-DP、d5-1,3-DCP	甲醇钠碱水解	硅藻土 SPE/HFBI	GC-MS	0.015	37
直接提取法、正己烷 ^②	3-MCPD、2-MCPD、1,3-DCP、2,3-DCP、3-MCPD-DP、2-MCPD-DS	d5-3-MCPD、d5-2-MCPD、d5-1,3-DCP、d5-2,3-DCP、d5-3-MCPD-P、d5-2-MCPD-DS、d5-3-MCPD-DP	甲醇钠碱水解	硅藻土 SPE/HFBI	GC-MS	0.005(MCPD) 0.01(DCP)	45
碱水提取法、乙醚+石油醚	3-MCPD-DP、2-MCPD-DS	d5-3-MCPD-DP、d5-2-MCPD-DS	甲醇钠碱水解	碱性硅藻土 SPE/HFBI	GC-MS	0.03	39
直接提取法、甲基叔丁基醚+异辛烷+溴化钠溶液+乙醇 ^②	3-MCPD-DO、2-MCPD-DS、3-MCPD、3-MCPD、2-MCPD、GE-O	d5-3-MCPD-DO、d5-3-MCPD、d5-2-MCPD、d5-3-MCPD-DP、d5-2-MCPD-DS、d5-3-MCPD、d5-2-MCPD-DS	脂肪酶酶解	正己烷液液萃取/PBA	GC-MS	-	46
直接提取法、二氯甲烷+甲醇 ^②	3-MCPD、2-MCPD	d5-3-MCPD、d5-2-MCPD、d5-3-MCPD-DP、d5-2-MCPD-DS	酸水解	硅藻土/环己酮	GC-MS	-	40
直接提取法、二氯甲烷+甲醇 ^②	GE-P、GE-S、GE-O、GE-L、GE-Ln	d5-GE-P、d5-GE-S、d5-GE-O、d5-GE-L、d5-GE-Ln	直接法	C18+silica SPE	LC-MS/MS	0.01(总量)	40
碱水提取法、乙醚+己烷	3-MCPD、1,3-DCP、1,3-DCP-PO、3-MCPD 与月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸的对称或不称酯	d5-3-MCPD、d5-1,3-DCP、3-MCPD-DP、d5-3-MCPD-P、d5-1,3-DCP-P	硫酸水解法、直接法	PBA 衍生(间接法) 硅胶 SPE、液液萃取(直接法)	GC-MS	0.006(3-MCPD)、0.002(2-MCPD)	41
直接提取法、乙酸乙酯 ^②	GE-P、2-MCPD-DP、 <i>rac</i> -3-MCPD-DP	d5-GE-P、d5-(±)双十六碳酰-3-MCPD 酯	甲醇钠碱水解	液液萃取/PBA 衍生	GC-MS	0.0025 mg/L	14
直接提取法、乙酸乙酯 ^②	14 种 3-MCPD 二酯、10 种 3-MCPD 单酯、7 种缩水甘油酯	11 种 d5-3-MCPD 二酯、5 种 d5-3-MCPD 单酯、7 种 d5-缩水甘油酯	直接法	液液萃取、硅胶 SPE、C18 SPE	LC-MS/MS	-	47
直接提取法、乙酸乙酯 ^②	14 种 3-MCPD 二酯、10 种 3-MCPD 单酯、7 种缩水甘油酯	11 种 d5-3-MCPD 二酯、5 种 d5-3-MCPD 单酯、7 种 d5-缩水甘油酯	直接法	液液萃取、C18 SPE	LC-MS/MS	-	20
加速溶剂萃取法、二氯甲烷+甲醇	3-MCPD-DP、2-MCPD-DS	d5-3-MCPD-DP、d5-2-MCPD-DS	甲醇钠碱水解	液液萃取/PBA	GC-MS	0.01	21
加速溶剂萃取法、异己烷+丙酮	3-MCPD-DP、2-MCPD-DS、GE-O	d5-3-MCPD-DP、d5-2-MCPD-DS、d5-GE-O	硫酸酶水解法	液液萃取/PBA	GC-MS	0.05(缩水甘油)、0.15(缩水甘油)、0.06(3-MCPD)、0.19(3-MCPD)、0.04(2-MCPD)	48

注: ②表示结果以样品计, 其他均以脂肪计; ③标准品名称中, P-棕榈酸酯、O-油酸酯、S-硬脂酸酯、Ln-亚麻酸酯、DP-棕榈酸酯、DS-硬脂酸二酯、DO-油酸二酯; ④“-”表示未报导

全或提取效率不一致,导致结果偏低或精密度大等问题^[40]。加速溶剂萃取法(accelerated solvent extraction, ASE)是在一定温度和压力下用有机溶剂直接提取的方法,热提取法的准确度和精度优于冷提取法,在实验室内和实验室间具有非常好的可重复性,在婴配食品的检测中也具有一定的优势^[21,48]。

6 结论与展望

综上,国内外婴配食品中氯丙醇酯类污染物的检出率较高,但相关法律法规尚不健全,且检测方法也还存在着结果一致性欠缺的情况,这应引起生产企业、监管机构及检测机构的重视。我国已出台了相关检测方法标准,应尽快对国内市售婴配食品进行风险评估研究,在科学分析及数据统计的基础上,出台相关的标准要求,以规范婴配食品生产企业科学生产,保障产品质量安全。

参考文献

- [1] Davidek J, Velisek J, Kubelka V, *et al.* Glycerol chlorohydrins and their esters as products of the hydrolysis of tripalmitin, tristearin and triolein with hydrochloric acid [J]. *Z Lebensm Unters Forsch*, 1980, (171): 14–17.
- [2] 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.
- [3] Kuksis A, Maral L, Myher JJ, *et al.* Comparative study of the molecular species of chloropropanedioldiesters and triacylglycerols in milk fat [J]. *Lipids*, 1986, 21(3):183–190.
- [4] Myher JJ, Kusis A, Marai L, *et al.* Stereo specific analysis of fatty acid esters of chloropropanediol isolated from fresh goat milk [J]. *Lipids*, 1986, 21(5): 309–314.
- [5] Hamlet CG, Sadd PA. Chloropropanols and their esters in cereal products [J]. *Czech J Food Sci*, 2004, (22): 259–262.
- [6] Sim BI, Muhamad H, Lai OM, *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.
- [7] Yan J, Oey SB, Leeuwen SPJV, *et al.* Discrimination of processing grades of olive oil and other vegetable oils by monochloropropanediol esters and glycidylesters [J]. *Food Chem*, 2018, (248): 93–100.
- [8] Özdikicierler O, Yemişcioğlu F, Gümüşkesen AS. Effects of process parameters on 3-MCPD and glycidyl ester formation during steam distillation of olive oil and olive pomaceoil [J]. *Eur Food Res Technol*, 2016, (242): 805–813.
- [9] Chew SC, Tan CP, Lai OM, *et al.* Changes in 3-MCPD esters, glycidyl esters, bioactive compounds and oxidation indexes during kenaf seed oil refining [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2018, 27(3): 905–914.
- [10] Custodio-Mendoza JA, Carro AM, Lage-Yusty MA, *et al.* Occurrence and exposure of 3-monochloropropanediol diesters in edible oils and oil-based foodstuffs from the Spanish market [J]. *Food Chem*, 2019, (270): 214–222.
- [11] Küsters M, Bimber U, Ossenbrüggen A, *et al.* Rapid and simple micromethod for the simultaneous determination of 3-MCPD and 3-MCPD esters in different foodstuffs [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, (58): 6570–6577.
- [12] Doležal M, Chaloupská M, Divinová V, *et al.* Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol and its esters in coffee [J]. *Eur Food Res Technol*, 2005, (221): 221–225.
- [13] Sadowska-Rociek A, Cieřlik E. Assessment of 3-MCPD levels in coffee and coffee substitutes by simplified QuEChERS method [J]. *J Verbr Lebensm*, 2015, (10): 117–122.
- [14] Marc C, Drouard-Pascarel V, Rétho C, *et al.* Determination of 3-monochloropropane-1,2-diol and 2-monochloropropane-1,3-diol (MCPD) esters and glycidyl esters by microwave extraction in different foodstuffs [J]. *J Agric Food Chem*, 2016, (64): 4353–4361.
- [15] Jędrkiewicz R, Glowacz A, Gromadzka J, *et al.* Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market [J]. *Food Contr*, 2016, (59): 487–492.
- [16] Merkle S, Ostermeyer U, Rohn S, *et al.* Formation of ester bound 2- and 3-MCPD and esterified glycidol in deep-fried and pickled herring products [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2018, 120(1700464): 1–9.
- [17] Merkle S, Ostermeyer U, Rohn S, *et al.* Mitigation strategies for ester bound 2-3-MCPD and esterified glycidol in pre-fried breaded and frozen fish products [J]. *Food Chem*, 2018, (245): 196–204.
- [18] Karl H, Merkle S, Kuhlmann J, *et al.* Development of analytical methods for the determination of free and ester bound 2, 3-MCPD, and esterified glycidol in fishery products [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2016, (118): 406–417.
- [19] Chai QQ, Hayat K, Karangwa E, *et al.* Investigating the optimum conditions for minimized 3-chloropropane-1,2-diol esters content and improved sensory attributes during savory beef flavor preparation [J]. *Food Chem*, 2018, (243): 96–102.
- [20] Leigh J, Mac M. Occurrence of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in commercial infant formulas in the United States [J]. *Food Add Contamin*, 2017, 34(3): 356–370.
- [21] Jędrkiewicz R, Glowacz A, Gromadzka J, *et al.* Indirect determination of MCPD fatty acid esters in lipid fractions of commercially available infant formulas for the assessment of infants' health risk [J]. *Food Anal Method*, 2016, (9): 3460–3469.
- [22] 中华人民共和国海关总署. 海关总署通报2017年中国进口食品质量安全状况 [DB/OL]. [2018-7-20]. <http://www.customs.gov.cn/customs/302249/302425/1939553/index.html>.
General Administration of Customs, P. R. China. The General Administration of Customs notified the quality and safety of imported food in China in 2017 [DB/OL]. [2018-7-20]. <http://www.customs.gov.cn/customs/302249/302425/1939553/index.html>.
- [23] 陈戈. 全球婴幼儿配方奶粉产量、消费量及贸易格局分析[J]. *中国乳业*, 2018, (199): 8–10.
Chen G. Analysis of global infant formula milk powder production, consumption and trade pattern [J]. *China Dair*, 2018, (199): 8–10.
- [24] 国家食品药品监督管理总局 [DB/OL]. [2019-1-26]. <http://qy1.sfda.gov.cn/datasearch/face3/dir.html>.
China Food and Drug Administration [DB/OL]. [2019-1-26]. <http://qy1.sfda.gov.cn/datasearch/face3/dir.html>.
- [25] Li HL, Chen DW, Miao H, *et al.* Direct determination of fatty acid esters of 3-chloro-1, 2-propanediol in edible vegetable oils by isotope dilution-ultra high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2015, (1410): 99–109.
- [26] Frenzel F, Buhrke T, Wenzel I, *et al.* Use of in silico models for prioritization of heat-induced food contaminants in mutagenicity and carcinogenicity testing [J]. *Arch Toxicol*, 2017, (91): 3157–3174.
- [27] Onami S, Cho YM, Toyoda T, *et al.* Absence of in vivo genotoxicity of 3-monochloropropane-1,2-diol and associated fatty acid esters in a 4-week comprehensive toxicity study using F344 gpt delta rats [J]. *Mutagenesis*,

- 2014, 29(4):295–302.
- [28] 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): 3172–3177.
- [29] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Risks for human health related to the presence of 3-and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food [R]. EFSA J, 2016, 14(5): 4426.
- [30] Buhrke T, Voss L, Briese A, *et al.* Oxidative inactivation of the endogenous antioxidant protein DJ-1 by the food contaminants 3-MCPD and 2-MCPD [J]. Arch Toxicol, 2018, (92): 289–299.
- [31] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Update of the risk assessment on 3-monochloropropane diol and its fatty acid esters [R]. EFSA J, 2018, 16(1): 5083.
- [32] 覃玲, 许桂峰, 李波, 等. 气相色谱-质谱法测定奶粉中 3-氯丙醇酯和 2-氯丙醇酯含量[J]. 江苏预防医学, 2018, 29(3): 279–282.
- Qin L, Xu GF, Li B, *et al.* Determination of 3-MCPD esters and 2-MCPD esters residues in milk powder samples by gas chromatography-mass spectrometry and the pollution level [J]. Jiangsu J Prev Med, 2018, 29(3): 279–282.
- [33] 郭蓉, 刘存卫, 严倩, 等. 陕西省市售乳粉中氯丙醇酯的污染水平调查[J]. 现代预防医学, 2018, 45(16): 2929–2932.
- Guo R, Liu CW, Yan Q, *et al.* Investigation and analysis on the pollution level of chloropropanol esters in milk powder sold in Shaanxi province [J]. Mode Prev Med, 2018, 45(16): 2929–2932.
- [34] 李珊, 苗虹, 崔霞, 等. 乳粉中氯丙醇脂肪酸酯的气相色谱-质谱检测方法的建立及其污染水平分析[J]. 中华预防医学杂志, 2015, 49(6): 554–559.
- Li S, Miao H, Cui X, *et al.* Development of gas chromatography-mass spectrometry for determination of fatty acid esters of chloropropanols in milk powder and the pollution level of infant formula [J]. Chin J Prev Med, 2015, 49(6): 554–559.
- [35] 许欣欣, 陈慧玲, 刘红河, 等. 婴幼儿配方奶粉中 3-氯丙醇酯的 GC-MS 法测定及暴露风险分析[J]. 中国食物与营养, 2016, 22(4): 15–19.
- Xu XX, Chen HL, Liu HH, *et al.* Determination of 3-chloropropanol in infant formula by GC-MS and exposure risk analysis [J]. Food Nutr Chin, 2016, 22(4): 15–19.
- [36] 刘园, 卢剑. 同位素内标-气相色谱-质谱法测定婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯类化合物[J]. 乳业科学与技术, 2017, 40(3): 11–15.
- Liu Y, Lu J. Simultaneous determination of chloropropanol esters in infant formula milk powder by isotope internal standard coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Dair Sci Technol, 2017, 40(3): 11–15.
- [37] 张妮, 周静, 胡守江, 等. 婴幼儿配方奶粉中氯丙醇脂肪酸酯的检测方法优化与污染暴露研究[J]. 食品科学, 2018. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20180713.1700.014.html>.
- Zhang N, Zhou J, Hu SJ, *et al.* Research on method optimization and pollution exposure of chloropropanols fatty acid esters in infant formula [J]. Food Sci, 2018. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20180713.1700.014.html>.
- [38] 胡守江, 周静, 张妮, 等. 同位素内标-气相色谱-质谱法测定婴幼儿配方乳粉中缩水甘油脂肪酸酯的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2018, 54(7): 745–751.
- Hu SJ, Zhou J, Zhang N, *et al.* Determination of glycidic fatty esters in infant formula milk powder by isotopic internal standard-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Phys Test Chem Anal B, 2018, 54(7): 745–751.
- [39] Wang LY, Ying Y, Hu ZY, *et al.* Simultaneous determination of 2-and 3-MCPD esters in infant formula milk powder by solid-phase extraction and GC-MS analysis [J]. J AOAC Int, 2016, 99(3): 786–791.
- [40] Becalski A, Zhao T, Feng S, *et al.* A pilot survey of 2- and 3-monochloropropanediol and glycidol fatty acid esters in baby formula on the Canadian market 2012–2013 [J]. J Food Compos Anal, 2015, (44): 111–114.
- [41] Zelinková Z, Doležal M, Velišek 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.
- [42] 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.
- [43] Zelinková Z, Novotný O, Schůrek J, *et al.* Occurrence of 3-MCPD fatty acid esters in human breast milk [J]. Food Add Contamin, 2008, 25(6): 669–676.
- [44] Commission Regulation (EU) 2018/290. Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children [S].
- [45] 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 standards-Determination of chloropropanol and its fatty acid esters in food [S].
- [46] Miyazaki K, Koyama K. Application of indirect enzymatic method for determinations of 2-3-MCPD-Es and Gly-Es in foods containing fats and oils [J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, (93): 885–893.
- [47] Leigh JK, Mac Mahon S. Extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in infant formula [J]. J Agric Food Chem, 2016, (64): 9442–9451.
- [48] Wöhrlin F, Fry H, Lahrssen-Wiederholt M, *et al.* Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD, 2-MCPD and glycidol in infant formula [J]. Food Add Contamin, 2015, 32(11): 1810–1822.
- [49] 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): 1–14.
- [50] Chai QQ, Zhang XM, Karangwa E, *et al.* Direct determination of 3-chloro-1,2-propanediol esters in beef flavoring products by ultra-performance liquid chromatography tandem quadrupole mass spectrometry [J]. RSC Adv, 2016, (6): 113576–113582.
- [51] Aniolowska M, Kita Agnieszka. Monitoring of glycidyl fatty acid esters in refined vegetable oils from retail outlets by LC–MS [J]. J Sci Food Agric, 2016, (96): 4056–4061.
- [52] 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 glycidylesters [J]. J Agric Food Chem, 2013, (61): 4737–4747.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介



尹峰, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: yinfeng@caiqtest.com