

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

刘印平*, 云 鹏, 王丽英, 路 杨, 董 彬, 常凤启

(河北省疾病预防控制中心, 石家庄 050021)

摘 要: **目的** 调查河北省部分地区市售食用植物油中 3-氯丙醇酯的污染情况。**方法** 称取 0.1 g 植物油样品, 用 0.5 mol/L 甲醇钠溶液将脂肪中的 3-氯丙醇酯水解成游离的 3-氯丙醇, 用硅藻土小柱净化后, 七氟丁酰基咪唑进行衍生化处理, 气相色谱-质谱联用法检测 3-氯丙醇酯含量, 同位素内标法定量。**结果** 测得市售的 32 份植物油样品中, 全部检出含有 3-氯丙醇酯, 检出范围 0.15~1.32 mg/kg, 3-氯丙醇酯平均值为 0.47 mg/kg。**结论** 食用植物油中 3-氯丙醇酯污染问题必须引起持续关注, 其中菜籽油和花生油污染问题较为突出, 因此有必要加大监测力度, 以获取更多数据, 制定限量标准, 保障食品安全。

关键词: 3-氯丙醇酯; 食用植物油; 污染; 气相色谱-质谱联用法

Pollution of 3-chloro-1, 2-propanediol ester in edible vegetable oils in some areas of Hebei province

LIU Yin-Ping*, YUN Peng, WANG Li-Ying, LU Yang, DONG Bin, CHANG Feng-Qi

(Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the contamination of 3-monochloro-1, 2-propanediol ester (3-MCPD ester) in edible vegetable oil on sale in some areas of Hebei province. **Methods** 0.1 g vegetable oil sample was obtained, then 0.25 mol/L sodium methanol solution was used to hydrolyze 3-MCPD ester into free 3-MCPD. After purification with diatomite column and derivatization by fluorobutyl imidazole (HFBI), the content of 3-chloropropanol ester was determined by gas chromatography-mass spectrometry and quantified by isotope internal standard method. **Results** Among the 32 samples of vegetable oil, 3-MCPD ester was found in all of the samples with a detection range of 0.15–1.32 mg/kg. The average value of 3-MCPD ester was 0.47 mg/kg. **Conclusion** The pollution of 3-chloropropanol ester in edible vegetable oil must be concerned continuously, especially the pollution of rapeseed oil and peanut oil. Therefore, it is necessary to increase monitoring efforts to obtain more data and set limit standards to ensure food safety.

KEY WORDS: 3-monochloro-1, 2-propanediol ester; edible vegetable oil; pollution; gas chromatography-mass spectrometry

*通讯作者: 刘印平, 副主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: liuyinping0930@163.com

*Corresponding author: LIU Yin-Ping, Associate Chief Technician, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: liuyinping0930@163.com

1 引言

氯丙醇酯是存在于含油脂食品中的一类非营养物质, 是脂肪酸与氯丙醇的结合产物。自 2004 年国际上开始关注氯丙醇的危害, 尤其是脂肪酸 3-氯-1, 2-丙二醇(3-monochloro-1, 2-propandiol ester, 3-MCPD)。因为 3-MCPD 不仅以游离形式存在, 还主要以与脂肪酸结合的酯类形式存在, 即 3-氯丙醇酯^[1]。当 3-氯丙醇酯被人体所摄入以后, 能够经过体内所存在的脂肪酶来对其进行分解, 进而产生游离的 3-MCPD 影响消费者身体健康。

目前, 业内对 3-氯丙醇毒性还处于评估和监测阶段, 欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)推荐 3-MCPD 对应的每日最高可容忍摄入量((provisional maximum tolerable daily intake, PMTDI)为 2 $\mu\text{g}/\text{kg bw}$ ^[2], 而 JACFA 推荐的是 4 $\mu\text{g}/\text{kg bw}$ ^[3]。也有文献报道, 3-MCPD 在啮齿类动物模型中显示出致癌潜力^[4]。

近年来的研究发现, 在谷物、咖啡、鱼、肉制品、马铃薯、坚果和以植物油为原料的热加工油脂食品中都有 3-氯丙醇酯检出。尤其精炼植物油等食品中检出 3-氯丙醇酯的报道逐渐增加^[5-7]。因此, 有必要开展食用油中的 3-氯丙醇酯的含量检测, 对于 3-氯丙醇酯的精确测定具有重要意义。

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》也是采用气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass chromatography, GC-MS)^[8], 该方法具有较高的灵敏度和选择性, 且 GC-MS 维护成本相对较低, 应用具有普遍性。

本研究基本参照 GB 5009.191-2016, 采用甲醇钠溶液(0.5 mol/L)作为水解剂将脂肪中的 3-氯丙醇酯水解成 3-氯丙醇(3-MCPD), 用硅藻土小柱净化后, 七氟丁酰基咪唑衍生化处理, GC-MS 分析检测 3-氯丙醇酯含量, 同位素内标法定量。对河北部分地区市售的 32 份植物油中的 3-氯丙醇酯污染状况进行研究, 以期为我国开展 3-氯丙醇酯在人体中的健康风险评估与限量制定等研究提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 样品

2017 年在河北省廊坊、沧州、承德、唐山各大超市随机抽取多种食用植物油, 基本涵盖了市面上销售的各类常见品牌食用油, 包括鲁花、金龙鱼、福临门、多力、胡姬花、长寿花、西王。食用油种类包括橄榄油、花生油、菜籽油、大豆油和调和油, 等级均为一级。样品采集后编号并记录, 常温保存, 采样后尽快完成检测, 共采集 32 份植物油样品。

2.1.2 仪器

DSQII 型气相色谱质谱仪(美国 Thermo 公司); JJ600 电子天平(常熟市双杰测试仪器厂); Elmasonic P 超声波清洗仪(德国 Elma 公司); SW22 恒温水浴(德国 Julabo 公司); Eyela 真空旋转蒸发仪(日本东京理化器械株式会社); 101-2AB 型电热恒温鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

2.1.3 试剂及标准溶液

正己烷、甲醇、乙醇(色谱纯, 德国默克公司); 3-MCPD(1 mg/mL)、3-MCPD-d5 标准品(1 mg/mL), (纯度 98%, 美国 Cambridge Isotope Laboratories 公司); 水解剂甲醇钠溶液(0.5 mol/L)、基质固相分散萃取柱(1500 mg/50 mL, 福州勤鹏生物科技有限公司); 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

载气: 高纯氮(纯度 ≥ 99.999), 安捷伦公司 DB-5 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm), 流量: 1.0 mL/min; 进样口温度: 260 $^{\circ}\text{C}$, 进样量: 1 μL , 不分流; 升温程序: 初始柱温: 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 90 $^{\circ}\text{C}$, 再以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 后运行温度 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 10 min。

2.2.2 质谱条件

接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 电离方式: 电子轰击源(electron impact, EI); 监测方式: 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM), 3-MCPD 以及 3-MCPD-d5 的定量离子分别确定为 m/z 253、 m/z 257。

2.2.3 样品前处理

样品水解、净化: 称取 0.1 g(准确到 0.01 g)的食用植物油于 50 mL 塑料离心管, 加入 500 μL 甲基叔丁基醚与乙酸乙酯的混合溶液, 再准确加入 100 μL 1.0 mg/L 内标应用液混匀, 超声 15 min。然后加入 1.0 mL 0.5 mol/L 甲醇钠-甲醇溶液, 反应 1 min 后, 立即加入酸溶液以中和过量的碱。

此后, 随基质分散固相萃取柱配备的专用硅藻土填料(3000 mg/袋)倒入上述中和后的水解液中, 轻轻振摇。将此混合物全部倒入基质固相分散萃取柱(1500 mg/50 mL)中, 加入 30 mL 正己烷淋洗, 弃淋洗液。待正己烷流尽后, 在萃取柱底部放上装有 15 g 脱水剂的 250 mL 三角瓶, 将 60 mL 二氯甲烷分 3 次洗脱。洗脱结束后, 反复多次振摇三角瓶。然后将洗脱液过滤至 250 mL 鸡心瓶中, 待浓缩。

衍生: 用气密针向上述处理好的样品添加 100 μL 的七氟丁酰基咪唑。充分混合后, 将其放置于 75 $^{\circ}\text{C}$ 的电热恒温箱中, 衍生 30 min。随后, 冷却到室温, 并向其中加入 2 mL 20%氯化钠溶液, 充分混合后静置分层, 取上层有机相进行 GC-MS 分析。

2.2.4 标准曲线

将 3-MCPD 标准溶液,用正己烷稀释,配制成一定浓度的标准储备液。

将以上各标准储备液进一步稀释,配成混合标准溶液(20、100、200、400、600 ng/mL),其中内标 3-MCPD-d5 的浓度为 100 ng/mL。

3 结果与分析

3.1 样品制备条件的优化

样品制备主体参照 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》中第三法,但在以下 3 个方面进行调整: (1) 在加入 1.0 mL 0.5 mol/甲醇钠-甲醇溶液反应之前,先超声 15 min 使提取液、内标应用液与样品充分混合,利于反应充分,并缩短反应时间至 1 min; (2) 洗脱时,采用 60 mL 二氯甲烷分 3 次洗脱,取代国标方法中的乙酸乙酯体系,实验发现二氯甲烷体系可以更好地匹配 3-MCPD 的极性,以减少非目标物质的干扰; (3) 衍生时,七氟丁酰基咪唑的使用量减少为 100 μL,衍生温度升至 75 ℃,衍生时间延长至 30 min,衍生化反应更彻底。

3.2 方法的线性范围和检出限

在优化的条件下,对所配制的 20、100、200、400、600 ng/mL 的 3-MCPD 系列浓度的混合标准溶液进行测定,内标 3-MCPD-d5 的浓度为 100 ng/mL。结果显示,3-MCPD 在以上浓范围内与峰面积呈现良好的线性关系,回归方程为 $Y=0.00305881X+0.0283196$, $r^2=0.9992$ 。以空白大豆油中作为空白基质,以 3 倍信噪比计算方法的检出限,以 10 倍信噪比计算方法的测定下限。测得方法检出限为 0.03 mg/kg,定量下限为 0.10 mg/kg。

3.3 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,进行加标实验。在确定的实验条件下,向空白样品中添加不同水平的标准溶液,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 79.5%~

105.1%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)在 4.5%~10.2%之间,说明方法准确可靠,重现性良好。

每批检测均加测 FAPAS 质控物,所采用 FAPAS 质控物标号为 T2649QC,基质为植物油。如表 1 所示,测定值均在合格范围内,说明检测结果准确可靠。

表 1 FAPAS 质控物中 3-氯丙醇酯质控结果
Table 1 Results of 3-MCPD ester in FAPAS quality control

T2649QC	定值	合格范围	单位
3-氯丙醇酯	1610	1130~2090	μg/kg

3.4 样品中 3-氯丙醇酯含量的测定

本研究采用上述方法测定了市售的 32 份植物油样品中的 3-氯丙醇酯。实验过程中,随机以 15%比例抽取样品进行平行测定。

从表 2 检测结果显示,32 份植物油样品中全部检出含有 3-氯丙醇酯,检出率 100%,检出范围 0.15~1.32 mg/kg,平均值为 0.47 mg/kg,中位数为 0.33 mg/kg。本研究中 32 份油样全部为一级精炼植物油,这与深圳地区人群食用油中 3-氯丙醇酯的污染状况是一致的,深圳地区测得各种油样 3-氯丙醇酯检出率高的也主要为精炼油^[9]。

对于不同种类的食用油而言,其对应的污染程度不同。其中,污染最为严重的当属菜籽油和花生油。借鉴深圳地区人群食用油中 3-氯丙醇酯膳食暴露评估方法^[9,10],以中位数评估各个年龄组不同食用油中 3-氯丙醇酯的单位体重每日膳食摄入量。深圳地区采集的 279 份食用油样中 3-氯丙醇酯的中位数水平为 0.536 mg/kg,3-氯丙醇酯的单位体重每日膳食摄入量在 0.001~1.226 μg/(kg·bw·d)之间,低于 3-氯丙醇的 PMTDI。因此可以推断本研究中 3-氯丙醇酯暴露水平也低于 3-氯丙醇的 PMTDI。

近年来,随着人们对食品安全的重视,如 3-氯丙醇酯这样全球关注的植物油新型污染物的调查也逐渐多起来^[11-15]。如表 3 所示,与其他地方相比,本研究中 3-氯丙醇酯在植物油中的污染水平较低。但考虑到每日膳食均会摄入食用油,因此氯丙醇酯的健康风险仍不容忽视。

表 2 河北省不同种类食用植物油 3-氯丙醇酯的检测情况
Table 2 Detection of 3-MCPD ester in different kinds of edible vegetable oils

植物油种类	平均值/(mg/kg)	中位数/(mg/kg)	含量范围/(mg/kg)	植物油数量
菜籽油	1.03	1.03	1.00~1.06	2
花生油	0.49	0.24	0.15~1.32	10
大豆油	0.37	0.33	0.25~0.52	10
橄榄油	0.30	0.30	0.20~0.45	4
调和油	0.33	0.44	0.33~0.76	6
总结	0.47	0.33	0.15~1.32	32

表 3 不同地区食物中 3-氯丙醇酯的污染水平比较
Table 3 Comparison of contamination levels of 3-MCPD ester in different regions

食品种类	平均值/(mg/kg)	含量范围/(mg/kg)	样本数量	检出率/%	文献来源
食用植物油	0.47	0.15~1.32	32	100	本研究
食用植物油	2.21	ND~5.32	93	92.5	杭州 ^[11]
食用植物油	/	0~73.7	93	28	深圳 ^[12]
食用植物油	0.88	0.3~2.34	28	100	衢州 ^[13]
食用植物油	0.703	0.10~6.21	118	76.3	江西 ^[14]
食用植物油	0.71	0.06~5.96	143	74.8	福州、北京等 ^[15]

4 结 论

本文对植物油中 3-氯丙醇酯的污染状况进行研究, 了解了市场上植物油中 3-氯丙醇酯污染状况。结果表明 3-氯丙醇酯在植物油中的污染普遍存在。但是, 我国目前尚缺乏 3-氯丙醇酯的限量标准, 因此, 开展全国范围内食用油中 3-氯丙醇酯污染状况的调查, 同时加强对 3-氯丙醇酯风险系数较大的食品的监管和控制, 对保障我国的食品安全及人民群众的身心健康具有重要意义。

参考文献

[1] Svejkovska B, Novotny O, Divinova V. Esters of 3-chloro-propane-1, 2-diol in foodstuffs [J]. Czech J Food Sci, 2004, 22(5): 190–196.

[2] WHO. Safety evaluation of certain food additives and contaminants 3-chloro-1, 2-propanediol [Z].

[3] JECFA. Safety evaluation of certain food additives and contaminants prepared by the sixty-seventh meeting of the joint FAO/WHO expert committee on food additives (JECFA): 3-Chloro-1, 2-pro-pane-diol (addendum) [Z]. Geneva: WHO Food Additives Series, 2007: 239–266.

[4] Buhrke T, Weißhaar R, Lampen A. Absorption and metabolism of the food contaminant 3-chloro-1, 2-propanediol (3-MCPD) and its fatty acid esters by human intestinal Caco-2 cells [J]. Arch Toxicol, 2011, 85(10): 1201–1208.

[5] 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, Lv 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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].

[9] 刘兆平. 食品中化学物风险评估原则和方法[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2012.

Liu ZP. Principles and methods of risk assessment of chemicals in food [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2012.

[10] 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.

[11] 边天斌, 任初, 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.

[12] 陈慧玲, 刘红河, 许欣欣, 等. 深圳市区食用植物油中 3-氯丙醇酯的污染情况分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(7): 1718–1722.

Chen HL, Liu HH, Xu XX, *et al.* Analysis of the pollution situation of 3-chloro-1, 2-propanediol ester in edible vegetable oils in Shenzhen [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(7): 1718–1722.

[13] 周华, 张蕴, 张喆骅, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法测定食用植物油中两种氯丙醇酯[J]. 卫生研究, 2018, 47(1): 148–152.

Zhou H, Zhang Y, Zhang ZY, *et al.* Determination of two chloropropanol esters in edible vegetable oil by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Hyg Res, 2018, 47(1): 148–152.

[14] 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.

- [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.* Survey of pollution of fatty acid esters of chloropropanols in edible vegetable oils in the retailer in China [J]. J China Cere Oils Assoc, 2013, 28(8): 28–32.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



刘印平, 副主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: liuyinping0930@163.com