

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250121003

引用格式: 陈玮玲, 廖涵, 刘贤标, 等. 江西省市售油茶籽油中 3-氯丙醇酯、缩水甘油酯和邻苯二甲酸酯含量分析及其风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 89-96.

CHEN WL, LIAO H, LIU XB, *et al.* Analysis and risk assessment of 3-chloropropanol ester, glycidyl ester and phthalate ester content in *Camellia oleifera* seed oil of Jiangxi Province [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(10): 89-96. (in Chinese with English abstract).

江西省市售油茶籽油中 3-氯丙醇酯、缩水甘油酯和邻苯二甲酸酯含量分析及其风险评估

陈玮玲*, 廖涵, 刘贤标, 曾秀英, 李枝明, 钟明珠

(赣州市综合检验检测院, 赣州 341000)

摘要: **目的** 了解江西省市售油茶籽油中 3-氯丙醇酯(3-chloropropanol ester, 3-MCPDE)、缩水甘油酯(glycidyl ester, GE)、邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)及邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]新型风险因子污染情况, 并对其进行风险评估。**方法** 采用气相色谱-质谱联用仪测定 29 批次油茶籽油中 3-MCPDE、GE、DBP 及 DEHP 含量, 并采用膳食暴露评估方法对其暴露风险进行分析。**结果** 油茶籽油中 3-MCPDE 含量范围为 0.11~4.52 mg/kg, 检出率为 75.86%, 问题率为 10.34%; GE 含量范围为 0.13~11.76 mg/kg, 检出率为 72.41%, 问题率为 44.83%; DBP 含量范围为 0.43~12.90 mg/kg, 问题率为 34.48%; DEHP 含量范围为 0.57~9.69 mg/kg, 检出率为 55.17%, 问题率为 20.69%。居民通过食用油茶籽油摄入 DBP、DEHP、3-MCPDE 和 GE 的平均暴露量范围为 0.56~0.75 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$, DBP、DEHP 及 3-MCPDE 暴露风险范围为 1.12%~37.37%, GE 暴露风险的暴露边界(margin of exposure, MOE)值男性为 3948.94, 女性为 3347.52, MOE 值均小于 10000。**结论** 油茶籽油存在一定程度的 3-MCPDE、GE、DBP 及 DEHP 污染风险, 居民通过油茶籽油摄入 DBP、DEHP 及 3-MCPDE 对人体造成危害的可能性很小, 但对于 GE 暴露的健康风险需要更多的关注。

关键词: 油茶籽油; 3-氯丙醇酯; 缩水甘油酯; 邻苯二甲酸二正丁酯; 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; 膳食暴露评估

Analysis and risk assessment of 3-chloropropanol ester, glycidyl ester and phthalate ester content in *Camellia oleifera* seed oil of Jiangxi Province

CHEN Wei-Ling*, LIAO Han, LIU Xian-Biao, ZENG Xiu-Ying, LI Zhi-Ming,
ZHONG Ming-Zhu

(Ganzhou General Inspection and Testing Institute, Ganzhou 341000, China)

收稿日期: 2025-01-21

基金项目: 江西省市场监督管理局科技项目(GSJK202309); 江西省重点研发计划项目(20233BBF64002); 国家市场监督管理总局科技计划项目(2023MK073)

第一作者/*通信作者: 陈玮玲(1992—), 女, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 373059941@qq.com

ABSTRACT: Objective To understand the pollution situation of new risk factors such as 3-chloropropanol ester (3-MCPDE), glycidyl ester (GE), dibutyl phthalate (DBP) and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in *Camellia oleifera* seed oil of Jiangxi Province, and make risk assessment. **Methods** The content of 3-MCPDE, GE, DBP and DEHP in 29 batches of *Camellia oleifera* seed oil were determined by gas chromatography-mass spectrometry, and the exposure risk was analyzed by dietary exposure assessment method. **Results** The content of 3-MCPDE in *Camellia oleifera* seed oil ranged from 0.11 mg/kg to 4.52 mg/kg, the detection rate was 75.86%, and the problem rate was 10.34%. GE content ranged from 0.13 mg/kg to 11.76 mg/kg, the detection rate was 72.41%, and the problem rate was 44.83%. The content of DBP ranged from 0.43 mg/kg to 12.90 mg/kg, and the problem rate was 34.48%. The range of DEHP content was 0.57–9.69 mg/kg, the detection rate was 55.17%, and the problem rate was 20.69%. The average exposure of residents to DBP, DEHP, 3-MCPDE and GE through edible oil tea seed oil ranged from 0.56 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ to 0.75 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$, and the exposure risk of DBP, DEHP and 3-MCPDE ranged from 1.12% to 37.37%. The exposure risk of margin of exposure (MOE) of GE was 3948.94 for men and 3347.52 for women, with both MOE values being below 10000. **Conclusion** *Camellia oleifera* seed oil poses a certain risk of contamination with 3-MCPDE, GE, DBP and DEHP. The likelihood of human health hazards from DBP, DEHP, and 3-MCPDE intake through *Camellia* seed oil is very low for residents. However, greater attention shall be paid to the health risks associated with GE exposure.

KEY WORDS: *Camellia oleifera* seed oil; 3-chloropropanol ester; glycidyl ester; dibutyl phthalate; bis(2-ethylhexyl) phthalate; dietary exposure assessment

0 引言

油茶籽油是从油茶树的果实中提取而来的天然保健木本植物油^[1], 富含维生素 E, 谷甾醇、角鲨烯、多酚等活性成分, 具有降血脂、护肝、抗炎、调节免疫力、治疗皮肤病等保健作用^[2-3]。油茶籽油被誉为“东方橄榄油”, 被列入《本草纲目》中的药用油^[4], 越来越受到国内外研究学者的广泛关注, 也越来越受到消费者的青睐, 是我国高端植物油的重要来源之一。

随着油茶产业的发展, 市场规模的扩大和消费量的增加, 油茶籽油的质量安全问题逐渐成为人们关注的焦点, 为行业的发展带来了新的机遇和挑战。此外, 油茶籽油在种植、加工和储存过程中可能会伴随产生危害人体健康的有害物质如 3-氯丙醇酯(3-chloropropanol ester, 3-MCPDE)、缩水甘油酯(glycidyl ester, GE)、邻苯二甲酸酯(phthalate acid esters, PAEs)、多环芳烃、反式脂肪酸等^[5-6], 其中, 3-MCPDE、GE 和 PAEs 是近年来油茶籽油行业广泛关注的新型污染物。研究表明, 3-MCPDE、GE 主要是在高温精炼脱臭阶段产生的副产物^[7-8], 在人体内被水解为 3-氯丙醇和缩水甘油, 具有生殖毒性、肾脏毒性、神经毒性、遗传毒性及潜在的致癌性^[9-10], 同时 3-氯丙醇被国际癌症研究机构列为 2B 级致癌物, 缩水甘油被列为 2A 级致癌物^[11-12]。FAN 等^[13]研究发现杭州市市售 241 种植物油中 3-MCPDE 的平均含量为 0.8 mg/kg, 其中茶油的平均含量最高, 检出率达 100%, 橄榄油的平均含量最低, 检出率为

41.2%。CUI 等^[14]研究发现来自不同省份的 1343 批次植物油样品中 3-MCPDE 的检出率高达 78.7%, 其中茶油的检出率最高为 87.8%。由此发现, 不同种类的植物油在污染物含量上存在显著差异, 油茶籽油可能更容易受到 3-MCPDE 的污染。目前, 人们从日常饮食中引入 3-MCPDE 和 GE 的基本来源主要来自精制植物油, 而精制植物油广泛应用于食品工业中, 因此, 3-MCPDE 和 GE 作为精制植物油加工过程中产生的污染物, 已广泛存在于日常饮食中^[15]。

PAEs 是一种脂溶性物质, 主要来源于生产加工过程中塑料制品的污染^[16-17], 很容易通过与塑料制品的接触迁移到油茶籽油中, 具有一定的生殖毒性、发育毒性及致癌性^[18-19]。据报道, 市场流通的油茶籽油 PAEs 不符合要求主要体现在邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]两项指标上^[20], 尤其是无精炼工艺的小作坊企业生产的油茶籽油产品。在油脂精炼过程中, 3-MCPDE 和 GE 通常会一起存在, 且市面上大多数成品油茶籽油中检出率均较高, 说明 3-MCPDE、GE 和 PAEs 在油茶籽油中污染比较普遍。目前, 油茶籽油生产企业主要在精炼过程中通过高温、高压去除 PAEs, 但同时容易产生 3-MCPDE 和 GE。若降低温度, 可一定程度避免 3-MCPDE 和 GE 产生但无法去除 PAEs, 两者很难达到平衡。经调研, 一方面油茶籽油经营主体关于 3-MCPDE、GE 和 PAEs 的风险防控意识较弱, 很少关注 3-MCPDE、GE 和 PAEs 的含量; 另一

方面常态化监测这 3 项指标对经营主体而言成本太高, 国家尚无健全的限量标准, 如果不加强监管, 将对人体健康产生巨大的潜在危害^[21]。目前, 油茶籽油在活性成分、掺伪鉴别和常规品质分析如酸值、过氧化值、碘值、皂化值、脂肪酸组成等方面相对报道较多, 而活性成分的形态组成、结构鉴定、指纹图谱及污染物方面缺乏系统性的研究。

本研究通过测定市售油茶籽油中潜在风险因子 DBP、DEHP、3-MCPDE 和 GE 指标, 对油茶籽油进行风险评估, 是对现行油茶籽油标准中有害成分指标的进一步补充, 为将来标准的制定提供依据, 为油茶籽油的质量安全监测和控制提供参考, 助力油茶产业高质量发展。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

29 批次油茶籽油样品均为江西省内市售, 于 2023—2024 年随机采集于江西省内流通市场。样品为采用压榨、浸出、水酶法、超临界 CO₂ 萃取等工艺的精炼成品油。

3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(CAS: 51930-97-3, 纯度 ≥ 98%)、¹³C₃-3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(¹³C₃-3-chloro-1,2-propylene glycol palmitate diester, ¹³C₃-3-MCPDE, 纯度 ≥ 96%)、缩水甘油棕榈酸酯(CAS: 7501-44-2, 纯度 ≥ 98%)、D₅-缩水甘油棕榈酸酯(CAS: 1794941-80-2, D₅-glycidyl palmitate, D₅-GE, 纯度 ≥ 98%)、16 种邻苯二甲酸酯类混合液体标准品(质量浓度 1000 μg/mL)(天津阿尔塔科技有限公司); 乙腈、甲醇、正己烷、甲苯、丙酮(色谱纯, 美国赛默飞世尔科技有限公司); 叔丁基甲醚(色谱纯)、苯基硼酸(纯度 ≥ 97%)、溴化钠(纯度 ≥ 99.5%)(上海麦克林生化科技有限公司); 氢氧化钠、无水硫酸钠、硫酸、乙二醇(分析纯, 西陇科学股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

TRACE 1300-ISQ 7000 气相色谱质谱联用仪(美国赛默飞世尔科技有限公司); 8890-7000 D 全自动顶空-气相色谱质谱联用仪、DB-5 MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦科技有限公司); PSA/Silica 复合填料玻璃柱(1000 mg, 6 mL, 天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

1.3 3-MCPDE 和 GE 的检测

参照 GB 5009.191—2024《食品安全国家标准 食品中氯丙醇及其脂肪酸酯、缩水甘油酯的测定》方法, 结合文献^[22]所述, 称取 0.1 g 试样于 4 mL 玻璃溶剂瓶中, 准确加入 100 μL 混合内标工作液, 混匀后加入 100 μL 甲苯和 200 μL 甲基叔丁基醚, 混匀后于 10 °C±1 °C 下冷却 6 min, 之后加入 200 μL 在 10 °C 下预先冷却 2 h 的 0.35 mol/L 氢氧化钠-甲醇溶液, 立即涡旋后于 10 °C±1 °C 下放置 7 min, 然后加入 600 μL 酸化溴化钠溶液(600 g/L), 涡旋。在上述水解

液中加入 600 μL 异辛烷, 涡旋进行液-液萃取, 静置分层后弃去异辛烷层, 重复两次。下层水溶液中加入 100 μL 苯基硼酸溶液, 涡旋后加入 1.0 mL 异辛烷, 弃去下层, 然后加入 100 μL 1% 乙二醇溶液, 涡旋, 静置分层, 取上层溶液经无水硫酸钠脱水后过膜待上机。

测得 3-MCPDE、GE 及内标衍生物的峰面积, 由峰面积比值通过相应标准曲线计算得到 3-MCPDE 和 GE 的质量, 试样中 3-MCPDE 和 GE 总量的含量按公式(1)计算:

$$X = \frac{M_1}{m} \times \frac{1000}{1000} \quad (1)$$

式中: X 为样品中 3-MCPDE 和 GE 总量的含量(以氯丙醇和缩水甘油计), μg/kg; M₁ 为标准曲线计算的中 3-MCPDE 和 GE 的质量, ng; m 为试样的质量, g; 1000 为换算系数。

在 3-MCPDE 标准系列中, 以 3-MCPDE 与 ¹³C₃-3-MCPDE 的峰面积比为横坐标, 3-溴-1,2-丙二醇(3-bromo-1,2-propanediol, 3-MBPD)与 ¹³C₃-3-MBPD 的峰面积比为纵坐标, 得到线性方程。3-MCPDE 转化而成 3-MBPD 峰面积的按公式(2)计算:

$$A_1 = \left(\frac{A_2}{A_{IS2}} \times a + b \right) \times A_{IS1} \quad (2)$$

式中: A₁ 为试样中由 3-MCPDE 转化而成 3-MBPD 的峰面积; A₂ 为试样中 3-MCPDE 的峰面积; A_{IS2} 为试样中内标 ¹³C₃-3-MCPDE 的峰面积; a 为回归方程的斜率; b 为回归方程的截距; A_{IS1} 为试样中由内标 ¹³C₃-3-MCPDE 转化而成 ¹³C₃-3-MBPD 的峰面积。

根据 GE 的标准曲线, 由试样峰面积比值计算得到 GE 的总量, 并由公式(2)中计算 3-MCPDE 转化得到 3-MBPD(以缩水甘油计)的质量, 即 M_转, 扣除 3-MCPDE 转化得到 3-MBPD 的量, 得到试样中 GE 的含量按公式(3)计算:

$$G_1 = G_{总} - \frac{M_{转}}{m} \times \frac{1000}{1000} \quad (3)$$

式中: G₁ 为试样中 GE 的含量, μg/kg; G_总 为 GE 的总量, μg/kg; M_转 为通过 GE 的标准曲线计算 3-MCPDE 转化得到 3-MBPD 的质量, ng; m 为试样的质量, g; 1000 为换算系数。

1.4 DBP 和 DEHP 的检测

参照 GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》方法, 准确称取油茶籽油 0.5 g 于 20 mL 玻璃顶空瓶中, 加入 2 mL 正己烷饱和的乙腈溶液, 涡旋充分混匀后超声提取 20 min, 然后 4000 r/min 离心 5 min, 上清液转移至另一个 20 mL 玻璃顶空瓶中, 残渣再次用 2 mL 正己烷饱和的乙腈提取 2 次, 合并 3 次上清液经 SPE 净化后于 40 °C 氮吹至近干, 用 2 mL 正己烷定容待上机。

1.5 暴露评估方法

采用膳食暴露评估方法对油茶籽油中 3-MCPDE、GE、DBP 和 DEHP 的污染水平进行评价^[23-25]。按照 3-MCPDE、GE、DBP 和 DEHP 监测结果的中位数评估相应的暴露情况。按公式(4)计算:

$$EDI_{\text{average}} = C_{\text{average}} \times F_{\text{average}} / BW \quad (4)$$

式中: EDI_{average} 为每日平均暴露量(estimated daily intake), $[\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})]$; C_{average} 为油茶籽油中污染物含量, mg/kg ; F_{average} 为每日食用植物油摄入量, 以 g/d ; BW 为人群平均体质量, kg 。

3-MCPDE、DBP 和 DEHP 暴露风险按公式(5)计算:

$$\text{暴露风险}/\% = (EDI/TDI) \times 100\% \quad (5)$$

式中: TDI 为每日最大耐受摄入量(tolerable daily intake, TDI), $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$; 以植物油中污染物的每日平均暴露量与每日最大耐受摄入量的比值评估暴露情况, 暴露风险与该值呈正相关以揭示是否有暴露风险, 其中 3-MCPDE、DBP 和 DEHP 的 TDI 分别为 $2.0 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ 、 $0.01 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ 、 $0.05 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ ^[26-27], 我国居民人均每日食用油的摄入量根据中国居民膳食指南推荐摄入量上限 30 g 计算, 根据《中国居民营养与慢性病状况报告(2020 年)》数据, 中国居民成年男性和女性的平均体重分别为 69.6 kg 和 59.0 kg 。

由于未制定针对 GE 的 TDI 指导值, 本研究采用暴露边界(margin of exposure, MOE)值来评估 GE 的膳食暴露风险, 采用联合国粮农组织/世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会制定的产生 10% 肿瘤发生率的基准剂量(benchmark dose, BMD)值的 95% 置信区间下限值($BMDL_{10}$)为 $2.4 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{BW})$ 来计算 GE 的 MOE 值, 当 $MOE < 10000$ 时, 表示存在一定的健康风险, 当 $MOE > 10000$ 时, 表示暴露风险处于可接受水平^[28-29]。按公式(6)计算:

$$MOE = BMDL_{10} \times 10^3 / EDI \quad (6)$$

1.6 数据处理

采用 Excel 2019 进行数据处理, 并以平均值 \pm 标准偏差($n=3$)的形式表示, Origin Pro 2022 作为绘图工具。

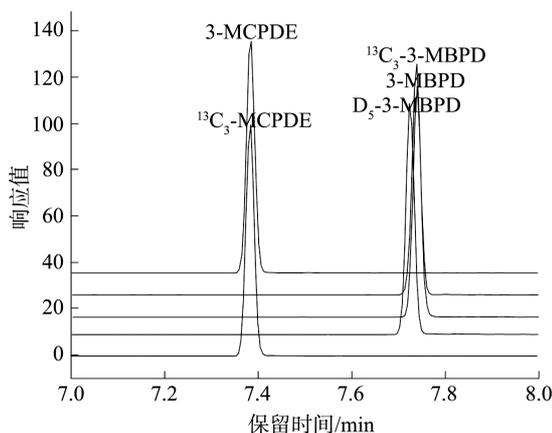
2 结果与分析

2.1 油茶籽油中 3-MCPDE 和 GE 的方法评价

本研究采用同位素稀释-碱水解同时测定两种化合物, 在水解过程中, 少部分 3-MCPDE 的水解产物可转化为缩水甘油, 溴化后生成与 GE 处理后的同一产物 3-溴-1,2-丙二醇(3-bromopropane-1,2-diol, 3-MBPD)。因此, 在计算试样中 GE 含量时, 需要扣除由 3-MCPDE 水解转化的含量, 从而获得准确的结果。在空白基质中添加标准溶液, 定量离子色谱图见图 1, 以 3 倍信噪比时的浓度为检出限, 3 倍检出限为定量限, 在本研究条件下, 以样品质量为 0.1 g

计, 油茶籽油中 3-MCPDE 和 GE 的检出限和定量限分别为 $4 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $12 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。

为了保证分析结果的准确性, 在低含量油茶籽油样品中添加低、中、高 3 个加标水平进行加标, 结果见表 1, 两种化合物的平均回收率为 $83.81\% \sim 98.93\%$, 相对标准偏差为 $2.19\% \sim 7.63\%$, 表明该方法重现性良好, 精密度高, 符合分析要求。此外, 本研究采用 FAPAS 质控样品(T2679QC)进行数据准确性验证, 测定结果见表 2, 两个项目的检测结果均在特性值范围内, 说明该方法准确可靠, 可应用于样品的检测分析。



注: 3-MCPDE 的保留时间=7.385 min; $^{13}\text{C}_3$ -3-MCPDE 的保留时间=7.384 min; 3-MBPD 的保留时间=7.740 min; $^{13}\text{C}_3$ -3-MBPD 的保留时间=7.739 min; D_5 -3-MBPD 的保留时间=7.723 min。

图 1 油茶籽油中 3-MCPDE 和 GE 及其内标衍生物的提取离子色谱图

Fig.1 Extraction ion chromatograms of 3-MCPDE and GE and their internal standard derivatives in *Camellia oleifera* seed oil

表 1 3-MCPDE 和 GE 的回收率与精密度($n=6$)

加标水平/ ng	3-MCPDE (以 3-氯丙醇计)		GE (以缩水甘油计)	
	平均回收率/%	相对标准偏差/%	平均回收率/%	相对标准偏差/%
10	83.81	3.02	95.49	4.03
20	92.39	7.63	89.42	5.44
100	98.93	2.19	94.75	3.89

表 2 FAPAS 植物油质控样品中 3-MCPDE 和 GE 测定结果(mg/kg)

质控样	3-MCPDE (以 3-氯丙醇计)	GE (以缩水甘油计)
特性值	0.22	0.30
实测值	0.20	0.22
特性值区间	0.13~0.30	0.19~0.41

2.2 油茶籽油中 3-MCPDE 和 GE 检测结果

3-MCPDE 和 GE 主要是在油茶籽油精炼加工过程中产生的污染物, 研究表明, 食用油毛油经脱色、脱臭工艺后, 其含量随着温度的升高而显著增加, 同时如果脱色过程使用的脱色剂引入了氯离子也会导致 3-MCPDE 含量大幅升高。此外, 精炼食用油被广泛作为食品生产加工原材料应用于食品加工工业, 因此, 3-MCPDE 和 GE 在食品中的污染情况亦非常的普遍。

目前, 国内尚无针对 3-MCPDE 和 GE 的限量标准, 仅在国家食品安全风险监测中规定油茶籽油中 3-MCPDE 和 GE 限量分别为 2.50 mg/kg 和 1.0 mg/kg。本研究对 29 批次油茶籽油中的 3-MCPDE 和 GE 含量进行检测, 结果见表 3, 其中有 22 批次样品检出 3-MCPDE, 3 批次样品超限量, 含量范围为 0.11~4.52 mg/kg, 检出率为 75.86%, 问题率为

10.34%。此外, 有 21 批次样品检出 GE, 13 批次样品超限量, 含量范围为 0.13~11.76 mg/kg, 检出率达 72.41%, 问题率为 44.83%。从生产工艺角度来看, 水酶法特级、超临界 CO₂ 萃取一级、鲜籽初榨特级油茶籽油 3-MCPDE 和 GE 的检出率较低, 压榨一级和浸出一级油茶籽油检出率普遍偏高, 个别样品 GE 含量甚至超过限量值十几倍, 说明该类型生产工艺加工的油茶籽油污染问题亟需重视。研究表明, 油茶籽油的污染风险可能直接关联其质量等级和精炼度, 等级越低精炼度越高, 3-MCPDE 和 GE 的污染风险也越高。本研究与国内具备中国计量认证(China metrology accreditation, CMA)资质的检验检测实验室针对 GB 5009.191—2024(第一篇 第二法)进行了实验室间方法比对, 结果见表 4, 从比对结果可以看出, 本实验室测定值与 GB 5009.191—2024 差异不显著, 在标准误差范围内, 说明该方法准确可靠。

表 3 不同油茶籽油样品中 DBP、DEHP、3-MCPDE 和 GE 的含量
Table 3 Content of DBP, DEHP, 3-MCPDE and GE in different *Camellia oleifera* seed oil samples

样品	等级	含量/(mg/kg)			
		DBP	DEHP	3-MCPDE(以 3-MCPD 计)	GE(以缩水甘油计)
样品 1	水酶法特级	12.90±0.34	4.71±0.09	ND	0.13±0.03
样品 2	水酶法特级	9.04±0.42	9.69±0.24	ND	ND
样品 3	水酶法特级	0.66±0.16	4.81±0.30	ND	ND
样品 4	超临界 CO ₂ 萃取一级	ND	1.97±0.12	ND	ND
样品 5	鲜籽初榨特级	0.46±0.04	0.75±0.06	ND	ND
样品 6	压榨一级	0.43±0.02	ND	1.35±0.27	2.67±0.40
样品 7	压榨一级	12.17±0.14	ND	1.85±0.07	11.76±0.35
样品 8	压榨一级	1.06±0.04	ND	0.29±0.05	0.17±0.06
样品 9	压榨一级	3.77±0.07	ND	0.34±0.05	0.17±0.03
样品 10	压榨一级	ND	0.91±0.04	4.52±0.14	1.69±0.34
样品 11	压榨一级	ND	0.58±0.03	2.41±0.30	3.60±0.41
样品 12	压榨一级	1.39±0.39	ND	0.89±0.12	1.17±0.11
样品 13	压榨一级	ND	1.30±0.03	2.40±0.16	1.39±0.07
样品 14	压榨一级	1.49±0.04	1.02±0.06	0.16±0.05	0.20±0.01
样品 15	压榨一级	ND	0.59±0.02	3.37±0.15	0.75±0.14
样品 16	压榨一级	ND	0.57±0.05	2.66±0.20	0.50±0.20
样品 17	压榨一级	ND	9.29±0.10	1.58±0.06	3.11±0.08
样品 18	压榨一级	ND	1.37±0.04	ND	ND
样品 19	压榨一级	ND	1.30±0.08	ND	ND
样品 20	压榨一级	ND	ND	1.28±0.12	1.41±0.28
样品 21	压榨一级	ND	ND	2.07±0.19	1.69±0.12
样品 22	压榨一级	ND	ND	0.30±0.03	ND
样品 23	压榨一级	ND	ND	0.51±0.02	0.74±0.03
样品 24	压榨一级	ND	ND	0.11±0.01	ND
样品 25	浸出一级	ND	0.82±0.05	2.17±0.20	2.44±0.27
样品 26	浸出一级	ND	9.44±0.12	1.66±0.19	2.92±0.40
样品 27	压榨一级	ND	ND	1.34±0.16	0.77±0.13
样品 28	压榨二级	ND	ND	1.23±0.16	2.45±0.41
样品 29	浸出一级	ND	ND	2.32±0.16	2.09±0.60

注: ND 指低于定量限。

表 4 不同方法测定油茶籽油样品中 3-MCPDE 和 GE 的含量(mg/kg)
Table 4 Determination of 3-MCPDE and GE in *Camellia oleifera* seed oil samples by different methods (mg/kg)

样品	3-MCPDE(以 3-MCPD 计)		GE(以缩水甘油计)	
	本方法	GB 5009.191—2024 ^b	本方法	GB 5009.191—2024 ^b
样品 7	1.85±0.07	1.59	11.76±0.35	12.42
样品 15	3.37±0.15	3.01	0.75±0.14	0.76
样品 17	1.58±0.06	1.45	3.11±0.08	3.22
样品 23	0.51±0.02	0.48	0.74±0.03	0.72
样品 26	1.66±0.19	1.46	2.92±0.40	3.29

注: ^b 国内具备 CMA 资质的检验检测实验室测定结果。

2.3 油茶籽油中 DBP 和 DEHP 检测结果

油茶籽油中 PAEs 污染主要源于原料和生产过程塑料制品的接触, 原料的污染包括土壤污染、塑料制品的长时间接触或在塑料制品上晾晒油茶籽; 加工环节的污染包括使用或接触了塑料制品的管道、滤纸、垫片、包饼布、生料带、传送带等; 包装设备的污染, 如使用了不达标的塑料制品储存油茶籽油。此外, 研究表明, 在油脂精炼脱臭过程中, PAEs 的含量随温度的升高而显著下降, 原因可能是高温会导致 PAEs 的分解^[30]。

按照国家市场监督管理总局《关于食品中“塑化剂”污染风险防控的指导意见》规定油脂类食品 DBP 和 DEHP 最大残留量分别为 0.3 mg/kg 和 1.5 mg/kg。本研究采用中国检科院质控样(QC-CO-705)进行数据准确性分析, DBP 和 DEHP 实测值分别为 2.65 mg/kg 和 1.64 mg/kg, 其中 DBP 的特性值为 2.73 mg/kg, 特性值区间为 2.64~3.00 mg/kg, DEHP 特性值为 1.65 mg/kg, 特性值区间为 1.33~1.98 mg/kg, 质控回收率分别为 97.07% 和 99.39%, 表明该方法准确可靠, 可应用于样品的检测分析。

本研究油茶籽油样品中的 DBP 和 DEHP 结果同见表 3, 其中有 10 批次样品 DBP 超限量, 问题率为 34.48%, 含量范围为 0.43~12.90 mg/kg, 16 批次样品 DEHP 含量大于 0.5 mg/kg, 检出率为 55.17%, 含量范围为 0.57~9.69 mg/kg, 其中有 6 批次超限量, 问题率为 20.69%。从生产工艺的角度来看, 水酶法特级、超临界 CO₂ 萃取一级、鲜籽初榨特级油茶籽油 DBP 和 DEHP 检出率偏高, 个别样品 DBP 超

限量几十倍, 而压榨一级的检出率较低, 由此看出, 油茶籽油塑化剂的污染风险与原料、塑料制品的接触、加工工艺等综合因素相关, 近几年来油茶籽油中 DBP 和 DEHP 污染情况一直没有得到显著改观, 这与目前我国主要使用 DBP 和 DEHP 作为食品塑料包装材料中增塑剂的现状相符合^[31], 也说明目前油茶籽油加工企业控制塑化剂的污染风险有待进一步加强。

2.4 风险评估

油茶籽油中污染物的膳食暴露评估结果见表 5, 由表 5 中可知, 成年女性居民每日通过食用油茶籽油摄入 DBP、DEHP、3-MCPDE 和 GE 的平均暴露量范围为 0.66~0.75 μg/(kg·BW), 男性为 0.56~0.63 μg/(kg·BW), 平均暴露水平远低于 TDI 值, 女性 DBP、DEHP 和 3-MCPDE 暴露风险范围为 1.32%~37.37%, 男性为 1.12%~31.68%, 其中 3-MCPDE 暴露风险为最高, 但均小于 100%, 按照膳食推荐摄入量, 居民通过油茶籽油摄入上述污染物对人体造成危害的可能性很小。采用 MOE 来评估 GE 的膳食暴露风险发现, 男性居民 MOE 值高于女性, 但两者 MOE 值均小于 10000, 表示健康风险需要引起关注。同时, 植物油经过高温烹调会增加 3-MCPDE 和 GE 的污染风险, 居民因不同饮食习惯通过加工食品也可能引入 3-MCPDE 和 GE 的污染。因此, 对油茶籽油中 DBP、DEHP、3-MCPDE 和 GE 的暴露风险仍然不能放松警惕, 除了要加强风险监管监测其真实含量, 还应控制生产加工过程中的污染物含量。

表 5 油茶籽油中 DBP、DEHP、3-MCPDE 和 GE 的膳食暴露情况
Table 5 Dietary exposure situation of DBP, DEHP, 3-MCPDE and GE in *Camellia oleifera* seed oil

目标物	中位值/(mg/kg)	男性		女性	
		EDI/[μg/(kg·BW)]	暴露风险/%	EDI/[μg/(kg·BW)]	暴露风险/%
DBP	1.44	0.62	6.21	0.73	7.32
DEHP	1.30	0.56	1.12	0.66	1.32
3-MCPDE	1.47	0.63	31.68	0.75	37.37
GE	1.41	0.61	3948.94*	0.72	3347.52*

注: *为 MOE 值。

3 结 论

本研究通过对 29 批次江西省市售油茶籽油的污染物检测发现, 有 23 批次样品存在不同程度的 3-MCPDE 和 GE 检出, 有 21 批次样品存在不同程度的 DBP 和 DEHP 检出, 其中 3-MCPDE 检出率最高达 75.86%, 含量范围为 0.11~4.52 mg/kg, GE 的问题率最高达 44.83%, 含量范围为 0.13~11.76 mg/kg, DBP 问题率为 34.48%, 含量范围为 0.43~12.90 mg/kg, DEHP 检出率为 55.17%, 含量范围为 0.57~9.69 mg/kg。由此可见, 市场上的油茶籽油存在一定程度的 3-MCPDE、GE 及 PAEs 污染风险, 但本研究未收集样品的具体工艺参数如脱臭温度、脱色剂类型等, 结论可能存在偏差, 后续研究将增加企业生产工艺调研, 以更精准定位污染源。

此外, 健康风险评估表明, 消费者通过油茶籽油摄入上述污染物存在一定的潜在风险, 若考虑其他食品的叠加暴露风险, 实际健康风险可能更高。本研究系统性揭示了江西省油茶籽油中 DBP、DEHP、3-MCPDE 和 GE 的污染情况, 提出差异化控制策略, 初步构建了健康风险评估模型, 为后续进一步扩大样本量以建立全国性污染数据及膳食暴露研究提供数据支持, 为油茶籽油质量安全标准的修订提供依据, 为企业工艺优化提供指导, 为质量监管提供思路。

参考文献

- [1] 彭丝兰, 刘思思, 易有金, 等. 基于气相-离子迁移谱技术分析不同预处理技术压榨山茶油风味的影响[J/OL]. 中国油脂, 1-13. [2025-03-14]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230619>
PENG SL, LIU SS, YI YJ, *et al.* Analysis of effect of different pretreatment technology on the flavor of pressed oil-tea *Camellia* seed oil based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy [J/OL]. *China Oils and Fats*, 1-13. [2024-09-23]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230619>
- [2] LUAN F, ZENG J, YANG Y, *et al.* Recent advances in *Camellia oleifera* Abel: A review of nutritional constituents, biofunctional properties, and potential industrial applications [J]. *Journal of Functional Foods*, 2020, 75(9): 104242.
- [3] 杨海余, 龚文芳, 崔坤鹏, 等. 油茶籽油品质性状研究进展[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(8): 210-223.
YANG HY, GONG WF, CUI KP, *et al.* Progress of research on quality characteristics of *Camellia oleifera* seed oil [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2024, 39(8): 210-223.
- [4] GAO L, JIN LH, LIU QN, *et al.* Recent advances in the extraction, composition analysis and bioactivity of *Camellia* (*Camellia oleifera* Abel.) oil [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 143: 104211.
- [5] 李万平, 董华, 闫宝剑, 等. 油脂精炼加工中反式脂肪酸和氯丙醇酯及缩水甘油酯风险因子防控技术的研究[J]. 现代食品, 2023, 29(1): 183-187.
LI WP, DONG H, YAN JJ, *et al.* Study on prevention and control of risk factors of trans fatty acid, chloropropyl alcohol ester and glycidyl ester in oil refining [J]. *Modern Food*, 2023, 29(1): 183-187.
- [6] 纪俊敏, 葛正法, 刘玉兰, 等. 食用植物油中的主要风险因子及法规限量[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(8): 4-8.
JI JM, GE ZF, LIU YL, *et al.* The main risk factor and regulations in edible oil [J]. *Cereals & Oils*, 2019, 32(8): 4-8.
- [7] 郝宇, 马艺茨, 于力涛. 气相色谱-质谱法同时检测植物油中的 2-氯丙醇酯、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯[J/OL]. 中国油脂, 1-11. [2025-03-14]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240143>
HAO Y, MA YY, YU LT. Determination of 2-chloropropanol ester, 3-chloropropanol ester and glycidyl esters in vegetable oil by gas chromatography-mass spectrometry [J/OL]. *China Oils and Fats*, 1-11 [2024-09-24]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240143>
- [8] MAYAYO C, OEY SB, FELS-KLERX HJVD, *et al.* Mitigation methods during physical refining for the reduction of 2- and 3-MCPD esters and glycidyl esters in (organic) high oleic sunflower and rapeseed oils [J]. *Food Control*, 2024, 162: 110480.
- [9] 冯兆寒, 周燕霞, 孙尚德. 酶催化酯化法降低模型油中甘油一酯和甘油二酯以防控 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯的研究[J/OL]. 中国油脂, 1-18. [2025-03-14]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240061>
FENG ZH, ZHOU YX, SUN SD. Study on reducing monoglyceride and diglyceride of model oil by enzyme esterification to control 3-monochloropropane-1,2-diol esters and glycidyl esters [J/OL]. *China Oils and Fats*, 1-18. [2024-09-24]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240061>
- [10] LANNO A, STEFANO S, GHIRONI S, *et al.* Health risk assessment for dietary exposure to 3-monochloropropane -1,2-diol, 2-monochloropropane-1,2-diol, and glycidol for Italian consumers [J]. *Chemosphere*, 2024, 365: 143339.
- [11] YUNG YL, LAKSHMANAN S, KUMARESAN S, *et al.* Mitigation of 3-monochloropropane 1,2 diol ester and glycidyl ester in refined oil-A review [J]. *Food Chemistry*, 2023, 429: 136913.
- [12] 何华丽, 樊继彩, 汪大芳, 等. 婴幼儿配方奶粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染状况及暴露风险评估[J]. 卫生研究, 2025, 54(1): 136-140.
HE HL, FAN JC, WANG DF, *et al.* Contamination status and exposure risk assessment of chloropropanol ester and glycidyl ester in infant formula milk powder [J]. *Journal of Health Research*, 2025, 54(1): 136-140.
- [13] FAN J, HE H, REN R, *et al.* Monochloropropanediol in edible vegetable oils from Hangzhou market in China: Occurrence and exposure risk assessment [J]. *Food Additives & Contaminants, Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2021, 11(38): 1867-1874.
- [14] CUI X, ZHANG L, ZHOU P, *et al.* Dietary exposure of general Chinese population to fatty acid esters of 3-monochloropropane-1, 2-diol (3-MCPD) from edible oils and oil-containing foods [J]. *Food Additives & Contaminants, Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2021, 1(38): 60-69.
- [15] OEY SB, FELS-KLERX HJ, FOGLIANO V, *et al.* Chemical refining methods effectively mitigate 2-MCPD esters, 3-MCPD esters, and glycidyl esters formation in refined vegetable oils [J]. *Food Research International*, 2022, 156: 111137.
- [16] 贺诗意, 张蕊, 周明慧, 等. 植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测技术研究现状[J/OL]. 中国油脂, 1-12. [2025-03-14]. <https://doi.org/10.19902/>

- j.cnki.zgyz.1003-7969.230534
HE SY, ZHANG R, ZHOU MH, *et al.* Current status of research on detection techniques for phthalate esters (PAEs) plasticizer in vegetable oil [J/OL]. *China Oils and Fats*, 1-12. [2024-09-26]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230534>
- [17] 辛若竹, 沙敬环, 郭昭君, 等. QuEChERS 结合气相色谱-质谱法快速测定植物油中 DBP、DEHP、DINP 塑化剂残留[J]. *粮食与油脂*, 2024, 37(7): 159-162.
XIN RZ, SHA JH, GUO ZJ, *et al.* Rapid determination of DBP, DEHP and DINP plasticizer residues in vegetable oils by QuEChERS combined with GC-MS method [J]. *Cereals & Oils*, 2024, 37(7): 159-162.
- [18] 向成艳, 刘品品, 唐晓倩, 等. 食用油中邻苯二甲酸二丁酯高灵敏检测技术建立与应用[J]. *中国油料作物学报*, 2024, 46(5): 1140-1147.
XIANG CY, LIU PP, TANG XQ, *et al.* Establishment and application of a highly sensitive detection technique for di-butyl phthalate in edible oils [J]. *Chinese Journal of Oil Crop Sciences*, 2024, 46(5): 1140-1147.
- [19] 张家余, 张逸飞, 薛楚玲, 等. 花椒油中邻苯二甲酸酯类塑化剂污染现状及分析 [J/OL]. *中国油脂*, 1-9. [2025-03-14]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230319>
ZHANG JY, ZHANG YF, XUE CL, *et al.* Contamination status and analysis of phthalate plasticizers in zanthoxylum bungeanum oil [J/OL]. *China Oils and Fats*, 1-9. [2024-09-30]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230319>
- [20] 李康雄, 罗凡, 费学谦, 等. 精炼对油茶籽油中邻苯二甲酸酯含量的影响[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(3): 48-53.
LI KX, LUO F, FEI XQ, *et al.* Effect of refining on content of phthalic acid esters in oil-tea camellia seed oil [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2017, 32(3): 48-53.
- [21] 刘壮, 刘萱, 罗日明, 等. 植物油精炼过程中缩水甘油酯和 3-氯丙醇酯的形成及脱除研究进展[J]. *中国油脂*, 2023, 48(3): 64-70.
LIU Z, LIU X, LUO RM, *et al.* Research progress on formation and removal of glycidyl esters and 3-monochloropropane fatty acid esters in vegetable oil refining [J]. *China Oils and Fats*, 2023, 48(3): 64-70.
- [22] 侯靖, 卢跃鹏, 周晓婷, 等. 市售植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染水平研究[J]. *中国油脂*, 2024, 49(9): 85-91.
HOU J, LU YP, ZHOU XT, *et al.* Study on the pollution level of chloropropanediol esters and glycidyl ester in vegetable oil on the market [J]. *China Oils and Fats*, 2024, 49(9): 85-91.
- [23] 宇盛好, 李亦奇, 彭少杰. 上海市市售食用植物油中氯丙醇酯的污染状况和暴露评估 [J/OL]. *中国油脂*, 1-10. [2025-03-17]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240342>
YU SH, LI YQ, PENG SJ. Contamination status and exposure assessment of chloropropanol esters in edible vegetable oils marketed in Shanghai [J/OL]. *China Oils and Fats*, 1-10. [2025-03-17]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240342>
- [24] 宇盛好, 李亦奇, 张露菁, 等. 上海市市售婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯的监测及膳食暴露评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2023, 35(11): 1605-1611.
YU SH, LI YQ, ZHANG LJ, *et al.* Monitoring and dietary exposure assessment of chloropropanol esters and glycidyl esters in infant formula sold in Shanghai City [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2023, 35(11): 1605-1611.
- [25] HE HL, FAN JC, WANG DF, *et al.* Detection and exposure risk assessment of chloropropanol ester and glycidyl ester in infant formula milk powder [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2025, 54(1): 136-140.
- [26] LIAO ZY, GAO ZB, YANG QW, *et al.* Occurrence and exposure evaluation of 2- and 3-monochloropropanediol (MCPD) esters and glycidyl esters in refined vegetable oils marketed in Tianjin of China [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 130: 106150.
- [27] WEI HL, YANG XL, CHENG L, *et al.* Simultaneous analysis of PAEs in edible oil and dietary exposure assessment in Hubei [J]. *Food Chemistry*, 2025, 468: 142389.
- [28] 宇盛好, 彭少杰. 上海市市售食用植物油中缩水甘油酯的污染水平和膳食暴露评估[J/OL]. *食品安全质量检测学报*, 2025, 16(6): 52-58.
YU SH, PENG SJ. Dietary exposure assessment of dibutyl phthalate in edible vegetable oil in Shanghai [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2025, 16(6): 52-58.
- [29] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain contaminants in food: Eighty-third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (WHO Technical Report Series 1002) [M]. Rome: WHO, 2017.
- [30] 朱振宝, 段屹帆, 张芳, 等. 市售核桃油氯丙醇酯、缩水甘油酯和邻苯二甲酸酯污染水平及来源分析[J]. *中国油脂*, 2024, 49(11): 106-111.
ZHU ZB, DUAN YF, ZHANG F, *et al.* Analysis of pollution levels of chloropropanol esters glycidyl esters and phthalates in commercial walnut oil [J]. *China Oils and Fats*, 2024, 49(11): 106-111.
- [31] 张磊, 吴青, 梁健华, 等. 高效液相色谱法同时测定食品塑料包装材料中 8 种邻苯二甲酸酯的含量[J]. *食品科学*, 2012, 33(20): 184-188.
ZHANG L, WU Q, LIANG JH, *et al.* Simultaneous determination of 8 kinds of phthalic acid esters in plastic food packaging materials by high performance liquid chromatography [J]. *Food Science*, 2012, 33(20): 184-188.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)