

市售植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染水平研究

侯靖^{1,2}, 卢跃鹏^{1,2}, 周晓婷^{1,2}, 赵礼阳^{1,2}, 刘沁颖^{1,2}, 刘梦婷³

(1. 武汉食品化妆品检验所, 武汉 430012; 2. 国家市场监管重点实验室(食用油质量与安全), 武汉 430012;
3. 武汉药品医疗器械检验所, 武汉 430075)

摘要: 为了调查市售植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染情况并为市场监管和行业质量提升提供技术依据, 采用¹³C 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法, 对市售 13 种共 48 批次植物油样品中 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)酯、2-氯-1,3-丙二醇(2-MCPD)酯和缩水甘油酯含量进行检测, 采用气相色谱-质谱法对植物油中豆甾二烯含量进行检测, 分析氯丙醇酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量之间的相关性, 并考察精炼工序(脱色、脱臭)对植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的影响。结果表明: 所采用的氯丙醇酯和缩水甘油酯检测方法平均回收率为 102.0%~110.4%, 相对标准偏差小于或等于 11.10%, 且该方法测试结果均为满意; 39 批次样品中 3-MCPD 酯含量超过 100 μg/kg, 范围为 126~4 252 μg/kg, 超过欧盟限量的有 1 批次, 超标率为 2.1%; 32 批次样品中 2-MCPD 酯含量超过 100 μg/kg, 范围为 101~2 192 μg/kg; 34 批次样品中缩水甘油酯含量超过 100 μg/kg, 范围为 109~4 593 μg/kg, 超过欧盟限量的有 6 批次, 超标率为 12.5%; 未精炼油脂(豆甾二烯含量小于 0.1 mg/kg)中氯丙醇酯与缩水甘油酯含量均在定量限(100 μg/kg)以下; 3-MCPD 酯含量与 2-MCPD 酯含量之间具有明显的相关性, 而与缩水甘油酯、豆甾二烯含量之间不具有相关性, 缩水甘油酯含量与豆甾二烯含量之间同样不具有相关性; 精炼过程, 特别是脱臭过程会导致氯丙醇酯与缩水甘油酯的产生。综上, 市售植物油中缩水甘油酯污染情况相对较为严重, 其污染原因与植物油精炼过程有关, 需要引起重视。

关键词: 植物油; 氯丙醇酯; 缩水甘油酯; 油脂精炼; 豆甾二烯

中图分类号: TS225.1; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2024)09-0085-07

Pollution level of chloropropanol esters and glycidyl esters in vegetable oil on the market

HOU Jing^{1,2}, LU Yuepeng^{1,2}, ZHOU Xiaoting^{1,2}, ZHAO Liyang^{1,2},
LIU Qinying^{1,2}, LIU Mengting³

(1. Wuhan Institute for Food and Cosmetic Control, Wuhan 430012, China; 2. Key Laboratory of Edible Oil Quality and Safety for State Market Regulation, Wuhan 430012, China; 3. Wuhan Institute for Drug and Medical Device Control, Wuhan 430075, China)

Abstract: In order to investigate the pollution of chloropropanol esters and glycidyl esters in commercially

收稿日期: 2023-04-14; 修回日期: 2024-06-25

基金项目: 湖北省食品药品监督管理局 2018—2019 年度科研项目(201802009); 武汉食品化妆品检验所科研计划项目(SNLX-202302)

作者简介: 侯靖(1989), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为食品检测技术(E-mail)houjsep@163.com。

通信作者: 刘梦婷, 工程师, 硕士(E-mail)737825608@qq.com。

available vegetable oils and to provide technical basis for market regulation and quality improvement of the industry, ¹³C isotope dilution-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS/MS) method was used to analyse the contents of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) esters, 2-chloro-1,3-propanediol (2-MCPD) esters and glycidyl esters in a total

of 48 batches of 13 types of vegetable oils available in the market, stigmastadiene content was measured by gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS), the correlation between chloropropanol esters, glycidyl esters and stigmastadiene contents, and the effects of refining processes (bleaching and deodorization) on the contents of chloropropanol esters and glycidyl esters were investigated. The results showed that the average recoveries of chloropropanol esters and glycidyl esters were 102.0% – 110.4% with the relative standard deviations (RSD) less than or equal to 11.10%, and the results of this method were satisfactory. The content of 3 – MCPD esters in 39 batches exceeded 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ranging from 126 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 4 252 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and one batch exceeded the EU limit, with an exceeding rate of 2.1%. The content of 2 – MCPD esters in 32 batches exceeded 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ranging from 101 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 2 192 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The content of glycidyl esters in 34 batches exceeded 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ranging from 109 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 4 593 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and 6 batches exceeded the EU limit, with an exceeding rate of 12.5%. The contents of chloropropanol esters and glycidyl esters in unrefined oils (with a content of stigmastadiene less than 0.1 mg/kg) were both below the limit of quantification (100 $\mu\text{g}/\text{kg}$). There was a significant correlation between 3 – MCPD esters content and 2 – MCPD esters content while there was no correlation between 3 – MCPD esters content, glycidyl esters content and stigmastadiene content, and no correlation between glycidyl esters content and stigmastadiene content. The refining process, especially the deodorization process, led to the production of chloropropanol esters and glycidyl esters. In conclusion, the pollution of glycidyl esters in vegetable oils on the market is relatively serious, and the cause of pollution is related to the refining process of vegetable oils, which needs to be paid attention to.

Key words: vegetable oil; chloropropanol ester; glycidyl ester; oil refining; stigmastadiene

3 – 氯 – 1,2 – 丙二醇(3 – MCPD)酯、2 – 氯 – 1,3 – 丙二醇(2 – MCPD)酯和缩水甘油酯是近年来植物油中被广泛关注的污染物,其水解产物为氯丙醇类化合物和缩水甘油。1993年,世界卫生组织对氯丙醇类物质的毒性发出警告;国际癌症研究机构评估3 – MCPD与缩水甘油的毒性后,将3 – MCPD归为2B类、缩水甘油归为2A类致癌物。动物研究显示3 – MCPD毒性效应主要靶器官为肾脏和睾丸,小鼠短期高剂量暴露还可引起神经毒性作用^[1]。Ikeda等^[2]通过一系列遗传毒性实验发现,缩水甘油在细菌回复突变实验中呈现阳性,并可诱发表染色体结构畸变。Sevim等^[3]通过大鼠脑组织中miR – 21和PTEN – Akt等的表达情况发现,3 – MCPD和缩水甘油可诱导大鼠脑组织凋亡。Jin等^[4]用3 – MCPD灌胃大鼠28 d后,在大鼠肾脏组织中发现有975个蛋白出现失调。然而,近几年市售植物油中氯丙醇酯及缩水甘油酯检出率均较高^[5–6],引起了油脂行业的广泛关注。

对于植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯的检测,常见的方法有直接法和间接法。直接法是通过液相色谱仪^[7]或液相色谱 – 质谱联用仪^[8]对各种类型的氯丙醇酯和缩水甘油酯分别进行检测,其缺点是需要多种氯丙醇酯和缩水甘油酯的标准

物质。间接法一般是通过酸、碱或酶处理后将氯丙醇酯和缩水甘油酯转化为对应的醇,然后衍生化后进行检测。缩水甘油因为稳定性差,一般被转化为氯丙醇再通过差减法检测^[9],但该方法每个样品需要检验两次,耗时费力。此外,也可将缩水甘油转变为溴丙醇进行检测,但在碱性条件下,氯丙醇酯会部分转化为缩水甘油,导致其含量测定值偏高,因此往往采用酸性酯交换法^[10]将缩水甘油酯转变为溴丙醇,再采用苯硼酸或七氟丁酰基咪唑^[11]衍生化处理后进行检测。该方法虽然结果准确,但是前处理时间长,操作难度大,无法满足快速检测的需要。目前,国内尚未发布可同时检测氯丙醇酯和缩水甘油酯的国标方法。《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》(征求意见稿)第二篇第一法引入同位素内标,用于校正测定值偏高的缩水甘油酯,以获得准确的定量结果。豆甾二烯为植物油在高温精炼过程中由 β – 谷甾醇脱水产生的,在初榨橄榄油和植物原油中含量极低,通常不会被检出,是判断植物油是否经过精炼的有效指标^[12–13]。

本文采用¹³C同位素稀释 – 气相色谱 – 串联质谱(GC – MS)法对市售的48批次不同品种植物油和3批次不同精炼阶段植物油中氯丙醇酯和缩水甘

油脂含量进行检测,并结合豆甾二烯的含量进行分析,评价市售植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染水平,分析其污染成因,以期为市场监管和行业质量提升提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

不同品种食用植物油,购于湖北市场;大豆原油、大豆脱色油和大豆脱臭油,由油脂生产企业提供;3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯、2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸二酯、缩水甘油棕榈酸酯和D₅-2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸二酯(浓度以对应的醇计,50 μg/mL),德国 CNW 公司;D₅-缩水甘油棕榈酸酯(浓度以对应的醇计,50 μg/mL),曼哈格生物科技有限公司;¹³C₃-3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(浓度以对应的醇计,20 μg/mL),福建省疾病预防控制中心;豆甾-3,5-二烯(纯度>95%),加拿大 TRC 公司;胆甾-3,5-二烯(纯度>93%),美国 Sigma 公司;甲醇、异辛烷、甲苯、甲基叔丁基醚和正己烷,均为色谱纯,德国 Merck 公司;丙酮、硫酸、溴化钠、氢氧化钠、无水硫酸钠、苯基硼酸、乙二醇,均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪、7890B-7010 气相色谱-三重四极杆质谱联用仪、DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),美国 Agilent 公司;硅胶固相萃取柱(1 g/6 mL),美国沃特世公司;恒温水浴锅,英国 Prima 公司;Vortex-Genie 2 涡旋混匀器,美国 Scientific Industries 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 氯丙醇酯和缩水甘油酯的测定

参照《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》(征求意见稿),采用¹³C 同位素稀释-气相色谱-串联质谱(GC-MS)法对植物油中的氯丙醇酯和缩水甘油酯进行测定。

GC 条件:DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度≥99.999%),流速 1 mL/min;进样口温度 250℃;不分流进样,进样量 1 μL;升温程序为 70℃保持 2 min,以 20℃/min 速率升温至 200℃,再以 40℃/min 速率升温至 300℃,保持 4 min。MS 条件:电离方式为电子轰击源(EI);电离能量 70 eV;离子源温度 250℃;溶剂延迟时间 5 min;监测方式为多反应监测(MRM)。各化合物定量及定性离子对信息见表 1。

表 1 各化合物定量及定性离子对信息

| 化合物 | 定量离子对(m/z) | 碰撞电压/eV | 定性离子对(m/z) | 碰撞电压/eV |
|--|------------|---------|------------|---------|
| 3-MCPD 衍生物 | 196/147 | 8 | 198/147 | 8 |
| 2-MCPD 衍生物 | 196/104 | 14 | 198/104 | 14 |
| 3-MBPD 衍生物 | 240/147 | 8 | 242/147 | 8 |
| ¹³ C ₃ -3-MCPD 衍生物 | 199/149 | 8 | 201/149 | 8 |
| D ₅ -2-MCPD 衍生物 | 201/107 | 14 | 203/107 | 14 |
| D ₅ -3-MBPD 衍生物 | 245/150 | 8 | 247/150 | 8 |
| ¹³ C ₃ -3-MBPD 衍生物 | 243/149 | 8 | - | - |

注:3-MBPD 为 3-溴-1,2-丙二醇;-表示没有定性离子对和碰撞电压

1.2.2 豆甾二烯含量的测定

1.2.2.1 标准溶液配制

精确称取 2.50 mg 豆甾二烯于 10 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 250 μg/mL 的豆甾二烯标准储备液,再将其稀释至质量浓度为 5.0 μg/mL,得豆甾二烯标准溶液。精确称取 5.00 mg 胆甾二烯于 10 mL 容量瓶中,加入正己烷定容,得质量浓度为 500 μg/mL 的胆甾二烯内标储备液,将其稀释至质量浓度为 5.0 μg/mL,得到胆甾二烯内标溶液。

1.2.2.2 样品前处理

参照文献[14]的方法,精确称取 0.1 g 油样于

10 mL 离心管中,加入 20 μL 胆甾二烯内标溶液,再加入 0.9 mL 正己烷涡旋混合,使样品溶解。硅胶固相萃取柱上加入 1 cm 高无水硫酸钠,用 6 mL 正己烷淋洗活化;当正己烷液面与无水硫酸钠层顶端相切时,将样品加入固相萃取柱中;样品溶液液面与无水硫酸钠层顶端相切时再加入 10 mL 正己烷进行洗脱。收集流出液,氮气下缓慢吹干,加入 0.2 mL 正己烷复溶,待气相色谱-质谱联用仪检测。

1.2.2.3 分析条件

GC 条件:DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);载气为高纯氦气(纯度≥99.999%),流速 1 mL/min;进样口温度 250℃;不

分流进样,进样量 1 μL ;升温程序为 100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

MS 条件:电离方式为电子轰击源(EI);电离能量 70 eV;离子源温度 280 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟时间 8 min;监测方式为选择离子监测(SIM)。胆甾二烯定量离子为 368 m/z ,定性离子为 147、247、353 m/z ;豆甾二烯定量离子为 396 m/z ,定性离子为 147、255、381 m/z 。

表 2 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和缩水甘油酯的回收率与精密度 ($n=6$)

| 加标水平/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 3-MCPD 酯 | | 2-MCPD 酯 | | 缩水甘油酯 | |
|--------------------------------------|----------|-------|----------|-------|---------|-------|
| | 平均回收率/% | RSD/% | 平均回收率/% | RSD/% | 平均回收率/% | RSD/% |
| 100 | 103.7 | 6.57 | 110.4 | 11.10 | 109.0 | 7.77 |
| 200 | 108.9 | 4.82 | 109.0 | 3.29 | 106.0 | 6.42 |
| 1 000 | 108.7 | 3.62 | 103.4 | 9.59 | 102.0 | 6.13 |

注:3-MCPD 酯以 3-MCPD 计;2-MCPD 酯以 2-MCPD 计;缩水甘油酯以缩水甘油计。下同

为了评价该方法与其他方法的一致性,参与了英国分析实验室能力验证(FAPAS)组织开展的植物油中 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和缩水甘油酯能力验证(测试编号 2672),样品的定量离子色谱图见图 1,测定结果见表 3。

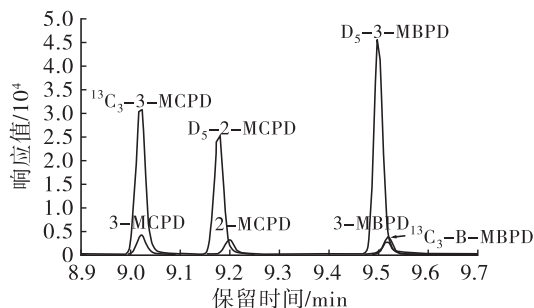


图 1 FAPAS 植物油样品中各化合物定量离子色谱图

表 3 FAPAS 植物油样品中 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯和缩水甘油酯测定结果

| 样品 | 3-MCPD 酯 | 2-MCPD 酯 | 缩水甘油酯 |
|--------------------------------|----------|----------|-------|
| 报出值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 158 | 53.8 | 91.2 |
| 特征值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 174 | 62.0 | 99.9 |
| Z 值 | -0.4 | -0.6 | -0.4 |

由表 3 可知,三个项目能力指数(Z 值)的绝对值均小于 2,测试结果均为满意。

2.2 市售植物油中氯丙醇酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量

对市售 13 种共 48 批次植物油中 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量进行检测,结果见表 4。

2 结果与讨论

2.1 植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯测定方法的评价

为了评价氯丙醇酯和缩水甘油酯检测方法的准确性和精密度,以定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限对空白特级初榨橄榄油进行加标实验,结果见表 2。

由表 2 可知,在定量限、2 倍定量限和 10 倍定量限加标水平下,3 种化合物的平均回收率为 102.0% ~ 110.4%,相对标准偏差(RSD)小于或等于 11.10%。

表 4 植物油中 3-MCPD 酯、2-MCPD 酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量

| 样品 | 等级 | 3-MCPD 酯/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 2-MCPD 酯/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 缩水甘油酯/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 豆甾二烯/ (mg/kg) |
|--------|----|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 菜籽油 1 | 四级 | 179 | <100 | 113 | null |
| 菜籽油 2 | 三级 | 207 | 127 | 146 | 19.9 |
| 菜籽油 3 | 一级 | 149 | <100 | 156 | null |
| 菜籽油 4 | 四级 | 448 | 199 | 166 | 18.3 |
| 菜籽油 5 | 三级 | 237 | <100 | 285 | null |
| 菜籽油 6 | 四级 | 259 | 122 | 336 | 54.5 |
| 菜籽油 7 | / | 426 | 190 | 613 | 84.7 |
| 菜籽油 8 | 一级 | 706 | 333 | 2 099 | 186.0 |
| 菜籽油 9 | 四级 | 229 | <100 | 3 734 | 48.3 |
| 油茶籽油 1 | 一级 | 1 954 | 1 066 | 731 | 8.1 |
| 油茶籽油 2 | 一级 | 430 | 184 | 749 | 8.9 |
| 油茶籽油 3 | 一级 | 4 252 | 2 192 | 2 481 | 14.7 |
| 大豆油 | 一级 | 445 | 279 | 680 | null |
| 稻米油 | / | 900 | 435 | 4 593 | 188.0 |
| 调和油 1 | / | 608 | 276 | 551 | 54.5 |
| 调和油 2 | / | 739 | 339 | 607 | 18.0 |
| 调和油 3 | / | 536 | 274 | 859 | null |
| 核桃油 1 | / | 332 | 125 | 125 | 10.0 |
| 核桃油 2 | / | 696 | 373 | 293 | 4.9 |
| 核桃油 3 | / | <100 | <100 | <100 | <0.1 |
| 核桃油 4 | / | <100 | <100 | <100 | <0.1 |
| 核桃油 5 | / | 265 | 164 | <100 | 15.6 |
| 核桃油 6 | / | 293 | 133 | <100 | 6.0 |
| 核桃油 7 | / | 248 | <100 | <100 | 21.6 |
| 花生油 1 | 一级 | 376 | 164 | 112 | 25.1 |
| 花生油 2 | 一级 | 355 | 180 | 179 | 5.7 |
| 花生油 3 | 一级 | <100 | <100 | <100 | <0.1 |

续表 4

| 样品 | 等级 | 3-MCPD 酯/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 2-MCPD 酯/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 缩水甘油 酯/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 豆甾二烯/ (mg/kg) |
|-----------|----|---|---|---------------------------------------|------------------------------------|
| 葵花籽油 1 | 一级 | 388 | 171 | 228 | 14.7 |
| 葵花籽油 2 | 一级 | 212 | <100 | 3 802 | 47.8 |
| 牛油果油 | / | 964 | 376 | 405 | 21.7 |
| 葡萄籽油 1 | / | 936 | 438 | 109 | 13.4 |
| 葡萄籽油 2 | / | 760 | 426 | 221 | 29.9 |
| 特级初榨橄榄油 1 | / | <100 | <100 | <100 | <0.1 |
| 特级初榨橄榄油 2 | / | <100 | <100 | <100 | <0.1 |
| 特级初榨橄榄油 3 | / | <100 | <100 | <100 | <0.1 |
| 特级初榨橄榄油 4 | / | <100 | <100 | <100 | <0.1 |
| 特级初榨橄榄油 5 | / | 126 | <100 | <100 | 3.7 |
| 特级初榨橄榄油 6 | / | <100 | <100 | <100 | <0.1 |
| 特级初榨橄榄油 7 | / | <100 | <100 | <100 | null |
| 玉米油 1 | 一级 | 596 | 284 | 771 | 276.0 |
| 玉米油 2 | 一级 | 395 | 195 | 996 | 299.0 |
| 玉米油 3 | 一级 | 517 | 222 | 1 802 | 162.0 |
| 芝麻油 1 | 一级 | 191 | 101 | 149 | null |
| 芝麻油 2 | 二级 | 648 | 153 | 167 | 2.5 |
| 芝麻油 3 | 一级 | 1 236 | 595 | 252 | 20.9 |
| 芝麻油 4 | 一级 | 1 762 | 791 | 456 | 21.7 |
| 芝麻油 5 | / | 1 170 | 572 | 751 | 18.2 |
| 芝麻油 6 | 一级 | 196 | 128 | <100 | 2.7 |

注:/表示产品未标示等级;null表示该项目未检验

由表 4 可知,有 39 批次样品中 3-MCPD 酯含量大于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$,占全部样品的 81.3%,其平均值为 $650 \mu\text{g}/\text{kg}$,中位值为 $430 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。根据欧盟(EU) 2023/915 的限量要求,椰子油、玉米油、菜籽油、葵花籽油、大豆油、棕榈仁油和橄榄油中 3-MCPD 及 3-MCPD 酯之和不得超过 $1 250 \mu\text{g}/\text{kg}$,其余品种油脂中 3-MCPD 及 3-MCPD 酯之和不得超过 $2 500 \mu\text{g}/\text{kg}$,上述 48 批次植物油中 3-MCPD 酯超过欧盟限量要求的有 1 批次,超标率 2.1%。有 32 批次样品中 2-MCPD 酯含量大于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$,占全部样品的 66.7%,平均值为 $363 \mu\text{g}/\text{kg}$,中位值为 $248.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。有 34 批次样品中缩水甘油酯含量大于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$,占全部样品的 70.8%,平均值为 $874 \mu\text{g}/\text{kg}$,中位值为 $430.5 \mu\text{g}/\text{kg}$,缩水甘油酯超过欧盟法规限量要求($\leq 1 000 \mu\text{g}/\text{kg}$)的样品有 6 批次,超标率 12.5%。3-MCPD 酯和 2-MCPD 酯的中位值与文献[5]较为接近,缩水甘油酯的平均值与超标率与文献[6]较为接近,说明近几年来,植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染情况并没有明显改观。对部分植物油中豆甾二烯含量进行检测,发现未检出豆甾二烯(含量小于 $0.1 \text{ mg}/\text{kg}$)的植物油,其 2-MCPD 酯、

3-MCPD 酯及缩水甘油酯含量均小于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$,说明未精炼植物油样品中氯丙醇酯和缩水甘油酯含量很低,而 2-MCPD 酯、3-MCPD 酯及缩水甘油酯含量大于 $100 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的植物油样品很可能经过了精炼。如特级初榨橄榄油 5,其 3-MCPD 酯含量为 $126 \mu\text{g}/\text{kg}$,豆甾二烯含量为 $3.7 \text{ mg}/\text{kg}$,可初步判定其经过精炼或掺入了精炼油。

2.3 市售植物油中氯丙醇酯、缩水甘油酯和豆甾二烯之间相关性

分析市售植物油中 3-MCPD 酯含量与 2-MCPD 酯含量之间的相关性,结果如图 2 所示。

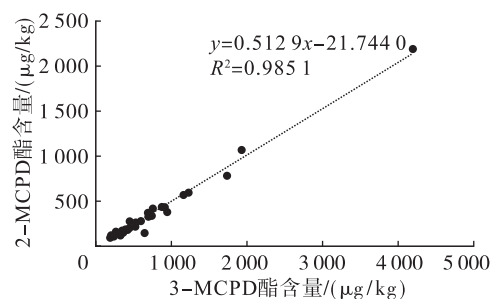


图 2 市售植物油中 3-MCPD 酯含量与 2-MCPD 酯含量的相关性

由图 2 可知,市售植物油中 3-MCPD 酯含量和 2-MCPD 酯含量具有明显的相关性,决定系数(R^2)为 0.985 1。经分析,3-MCPD 酯含量与缩水甘油酯含量之间不具有相关性, R^2 仅为 0.036 8。如:芝麻油 3 中的 3-MCPD 酯含量较高,为 $1 236 \mu\text{g}/\text{kg}$,缩水甘油酯含量仅为 $252 \mu\text{g}/\text{kg}$;葵花籽油 2 中的缩水甘油酯含量高达 $3 802 \mu\text{g}/\text{kg}$,而 3-MCPD 酯含量仅为 $212 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。其原因可能为氯丙醇酯和缩水甘油酯产生与消除的条件不同。市售植物油中 3-MCPD 酯含量与豆甾二烯含量之间,以及缩水甘油酯含量与豆甾二烯含量之间的 R^2 分别为 0.008 6 和 0.129 0,均无相关性。如:油茶籽油 3 中的豆甾二烯含量为 $14.7 \text{ mg}/\text{kg}$,远低于玉米油 1 的 $276.0 \text{ mg}/\text{kg}$,而其 3-MCPD 酯和缩水甘油酯含量分别为 $4 252 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $2 481 \mu\text{g}/\text{kg}$,远高于玉米油 1 的 $596 \mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $771 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。分析原因:一是豆甾二烯的产生主要受精炼温度和活性白土种类影响^[12, 15],而氯丙醇酯和缩水甘油酯的产生还与原油中氯含量^[16-17]、甘油一酯和甘油二酯含量^[18]等相关;二是短程蒸馏^[19]、分子蒸馏^[20]和吸附^[21-22]等手段可以一定程度去除氯丙醇酯或缩水甘油酯。

2.4 不同精炼阶段植物油中氯丙醇酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量

为了进一步考察精炼对植物油中氯丙醇酯和缩

水甘油酯含量的影响,对大豆原油、大豆脱色油和大豆脱臭油中这几种物质的含量进行测定,结果见表5。

表5 不同精炼阶段的大豆油中3-MCPD酯、2-MCPD酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量

| 样品 | 3-MCPD酯/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 2-MCPD酯/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 缩水甘油酯/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 豆甾二烯/ (mg/kg) |
|-------|---|---|---------------------------------------|------------------------------------|
| 大豆原油 | 108 | <100 | <100 | <0.1 |
| 大豆脱色油 | 125 | <100 | <100 | 8.3 |
| 大豆脱臭油 | 942 | 368 | 264 | 20.9 |

由表5可知:大豆原油中3-MCPD酯、2-MCPD酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量均较低;大豆脱色油中3-MCPD酯含量有小幅上升,豆甾二烯含量也出现上升;大豆脱臭油中3-MCPD酯、2-MCPD酯和缩水甘油酯含量均有较大幅度上升,豆甾二烯含量也进一步上升。上述结果表明氯丙醇酯和缩水甘油酯的产生与脱臭工序密切相关。

3 结论

本文采用 ^{13}C 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法对市售的48批次不同品种植物油中氯丙醇酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量进行了检测,分析了市售植物油中3-MCPD酯含量与2-MCPD酯含量、缩水甘油酯含量、豆甾二烯含量之间以及缩水甘油酯含量与豆甾二烯含量之间的相关性,并考察了不同精炼工序对3-MCPD酯、2-MCPD酯、缩水甘油酯和豆甾二烯含量的影响。结果表明:采用的氯丙醇酯和缩水甘油酯检测方法准确度与精密度良好,与国际主流检测方法结果较为一致;市售48批次植物油中有39批次样品中3-MCPD酯含量大于 $100\mu\text{g}/\text{kg}$,范围在 $126\sim 4252\mu\text{g}/\text{kg}$,有32批次样品中2-MCPD酯含量大于 $100\mu\text{g}/\text{kg}$,范围在 $101\sim 2192\mu\text{g}/\text{kg}$,有34批次样品中缩水甘油酯含量大于 $100\mu\text{g}/\text{kg}$,范围在 $109\sim 4593\mu\text{g}/\text{kg}$,其中有6批次样品中缩水甘油酯超过欧盟限量,超标率达12.5%。3-MCPD酯含量与2-MCPD酯含量之间具有明显的相关性,而与缩水甘油酯、豆甾二烯含量之间均不具有相关性,缩水甘油酯含量与豆甾二烯含量之间也无相关性。未精炼植物油中3-MCPD酯、2-MCPD酯和缩水甘油酯含量均较低。脱臭工序会导致植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯含量明显上升。综上,本研究所采用的氯丙醇酯和缩水甘油酯的检测方法前处理步骤简单快速,有利于植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染情况的监测,但市售植物油中缩水甘油酯的超标率略高,需引起重视。

参考文献:

- [1] 齐丽娟, 宋雁, 张晓鹏, 等. 基于系统文献检索的3-MCPD及其酯类经口暴露的危害评估[J]. 毒理学杂志, 2019, 33(6): 432-438.
- [2] IKEDA N, FUJII K, SARADA M, et al. Genotoxicity studies of glycidol fatty acid ester (glycidol linoleate) and glycidol[J]. Food Chem Toxicol, 2012, 50(11): 3927-3933.
- [3] SEVIM Ç, ÖZKARACA M, KARA M, et al. Apoptosis is induced by sub-acute exposure to 3-MCPD and glycidol on Wistar Albino rat brain cells[J/OL]. Environ Toxicol Pharmacol, 2021, 87: 103735 [2023-04-14]. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2021.103735>.
- [4] JIN C, MIN F, ZHONG Y, et al. Nephrotoxicity evaluation of 3-monochloropropane-1,2-diol exposure in Sprague-Dawley rats using data-independent acquisition-based quantitative proteomics analysis[J]. Toxicol Lett, 2022, 356: 110-120.
- [5] 卢跃鹏, 金绍明, 江小明, 等. 部分省份食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯含量水平调查分析[J]. 中国油脂, 2015, 40(11): 79-84.
- [6] 刘卿, 周萍萍, 杨大进. 2015—2017年中国市售食用植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯的污染状况[J]. 卫生研究, 2021, 50(1): 75-78.
- [7] WU P Y, CHEN H, SU N W, et al. First determination of glycidyl ester species in edible oils by reverse-phase ultra-performance liquid chromatography coupled with an evaporative light-scattering detector[J/OL]. Molecules, 2021, 26(9): 2702 [2023-04-14]. <https://doi.org/10.3390/molecules26092702>.
- [8] HIDALGO-RUIZ J L, ROMERO-GONZÁLEZ R, MARTÍNEZ VIDAL J L, et al. Determination of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in fatty matrices by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J/OL]. J Chromatogr A, 2021, 1639: 461940 [2023-04-14]. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461940>.
- [9] 刘国琴, 尹诗琴, 汪学德. 气相色谱-质谱联用法测定食用油脂中的缩水甘油酯[J]. 现代食品科技, 2016, 32(5): 289-294.
- [10] 王雪婷, 李静静, 姜珊, 等. 酸性酯交换-气相色谱-质谱法同时测定植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. 色谱, 2022, 40(2): 198-205.
- [11] ZHENG X, FU W, ZHENG K, et al. A novel method for the simultaneous determination of esterified 2-/3-MCPD and glycidol in foods by GC-MS/MS[J/OL]. Food Contr, 2021, 123: 107766 [2023-04-14]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107766>.
- [12] CERT A, LANZÓN A, CARELLI A A, et al. Formation

- of stigmasta-3,5-diene in vegetable oils[J]. Food Chem, 1994, 49(3): 287-293.
- [13] FERRARI R A, SCHULTE E, ESTEVES W, et al. Minor constituents of vegetable oils during industrial processing[J]. J Am Oil Chem Soc, 1996, 73(5): 587-592.
- [14] 侯靖, 王澍, 卢跃鹏, 等. 市售橄榄油豆甾二烯与脂肪酸烷基酯含量分析[J]. 中国油脂, 2020, 45(11): 104-108.
- [15] GORDON M H, FIRMAN C. Effects of heating and bleaching on formation of stigmastadienes in olive oil[J]. J Sci Food Agric, 2001, 81(15): 1530-1532.
- [16] 刘玉兰, 王璐阳, 马宇翔, 等. 不同油脂精炼过程中氯离子、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的变化[J]. 中国油脂, 2020, 45(10): 10-15.
- [17] RAMLI M R, TARMIZI A H A, HAMMID A N A, et al. Preliminary large scale mitigation of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) esters and glycidyl esters in palm oil[J]. J Oleo Sci, 2020, 69(8): 815-824.
- [18] 李利君, 李加辛, 马传国. 脱臭温度下油脂成分对3-氯丙醇酯和缩水甘油酯形成的影响及其形成机理的推测[J]. 中国油脂, 2021, 46(5): 97-102.
- [19] PUDEL F, BENECKE P, VOSMANN K, et al. 3-MCPD- and glycidyl esters can be mitigated in vegetable oils by use of short path distillation[J]. Eur J Lipid Sci Tech, 2016, 118(3): 396-405.
- [20] 刘玉兰, 黄会娜, 马宇翔, 等. 两级分子蒸馏深度脱除油脂中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯[J]. 中国油脂, 2021, 46(6): 89-93.
- [21] 刘玉兰, 任我行, 马宇翔, 等. 吸附法脱除大豆油中3-氯丙醇酯及缩水甘油酯的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(11): 57-62.
- [22] RESTIAWATY E, MAULANA A, UMI CULSUM N T, et al. The removal of 3-monochloropropane-1,2-diol ester and glycidyl ester from refined-bleached and deodorized palm oil using activated carbon[J]. RSC Adv, 2021, 11(27): 16500-16509.
-
- (上接第75页)
- [3] 李尤好, 刘潇, 沈飞, 等. 高温储藏条件对花生油脂和蛋白质品质劣变的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(13): 105-111.
- [4] 卢鹏, 渠琛玲, 杨乾奎, 等. 准低温储藏对延缓花生品质劣变的效果研究[J]. 粮食与油脂, 2022, 35(7): 53-56, 67.
- [5] KAVUNCUOGLU H, DURSUN CAPAR T, KARAMAN S, et al. Oxidative stability of extra virgin olive oil blended with sesame seed oil during storage: An optimization study based on combined design methodology[J]. J Food Meas Charact, 2017, 11: 173-183.
- [6] 高锦鸿, 卢奎, 孙强, 等. 高温加热下芝麻素酚对花生油的抗氧化作用[J]. 中国油脂, 2023, 48(8): 19-22.
- [7] 宋娜, 李竹生, 马宇翔. 香茅精油对花生油储藏氧化稳定性的影响[J]. 粮食与油脂, 2023, 36(6): 58-61.
- [8] 马钢, 马浩翔, 童俊杰, 等. 适合中老年人群食用的芝麻调和油的工艺研究[J]. 中国调味品, 2023, 48(7): 91-96.
- [9] 于泓鹏, 杨晨, 韦晓云, 等. 食源性物料混合压榨对花生油氧化稳定性的影响研究[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(1): 29-33.
- [10] 吴克刚, 尤腾琦, 柴向华. 花生与芝麻混合压榨油的氧化稳定性研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(6): 57-61.
- [11] 王楠楠. 美拉德反应对芝麻油氧化稳定性的影响[D]. 郑州: 河南工业大学, 2019.
- [12] TURAN S. Effects of some plant extracts on the oxidative stability of canola oil and its purified triacylglycerols[J]. J Food Qual, 2014, 37(4): 247-258.
- [13] SI W, XIE P F, MA K Y, et al. Antioxidant activity of sesamin in canola oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2013, 90(4): 511-516.
- [14] 李瑞芬, 黄丽, 夏宁, 等. 基于DSC法表征山茶油质量的研究[J]. 食品科技, 2015, 40(3): 278-282.