

气相色谱-质谱法同时检测植物油中2-氯丙醇酯、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯及其风险评估

郝宇^{1,2}, 马艺莹³, 于力涛³

(1. 哈尔滨商业大学 旅游烹饪学院, 哈尔滨 150028; 2. 四川旅游学院 烹饪科学四川省高等学校重点实验室, 成都 610100; 3. 黑龙江省绿色食品科学研究院, 哈尔滨 150028)

摘要: 旨在为监控植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯(GEs)水平提供技术参考, 通过对样品前处理条件进行优化, 建立一种同时测定植物油中2-氯丙醇酯(2-MCPDE)、3-氯丙醇酯(3-MCPDE)和GEs的气相色谱-质谱法(GC-MS), 采用该方法测定50份市售植物油中的2-MCPDE、3-MCPDE和GEs含量, 并进行暴露风险水平分析。结果表明: 建立的方法为样品(0.2 g)经叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液和甲醇钠-甲醇溶液水解, 正己烷脱脂, 大孔硅藻土柱净化, 20 mL乙酸乙酯洗脱, N-七氟丁酰基咪唑(HFBI)衍生后进行GC-MS检测, 内标法定量; 该方法2-MCPDE和3-MCPDE含量在5~800 ng/mL范围内线性良好, 3-MCPDE和GEs总量在10~1 600 ng/mL范围内线性良好, 检出限均为10.0 $\mu\text{g/kg}$, 定量限均为25.0 $\mu\text{g/kg}$, 决定系数均大于0.998, 灵敏度高; 在7次重复实验下, 该方法测定3种污染物含量的相对标准偏差(RSD)均小于8%, 重复性和精密度良好; 在25、125 $\mu\text{g/kg}$ 和250 $\mu\text{g/kg}$ 加标水平下, 3种污染物的回收率在81.40%~91.69%之间; 市售植物油中的2-MCPDE、3-MCPDE、GEs含量分别为ND~380 $\mu\text{g/kg}$ 、ND~59.4 $\mu\text{g/kg}$ 、ND~65.3 $\mu\text{g/kg}$, 检出率分别为48%、42%、38%, 18岁及以上人群氯丙醇酯的平均暴露水平远低于欧盟规定的每日耐受摄入量[2 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$], 对人体造成危害的可能性小。综上, 建立的同时测定植物油中2-MCPDE、3-MCPDE和GEs含量的方法灵敏度高、精确度良好, 植物油中氯丙醇酯和GEs暴露风险较小但其污染问题仍值得关注。

关键词: 气相色谱-质谱法; 植物油; 2-氯丙醇酯; 3-氯丙醇酯; 缩水甘油酯

中图分类号: TS227; TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2025)07-0060-08

Simultaneous determination of 2-chloropropanol ester, 3-chloropropanol ester and glycidyl esters in vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry and its risk assessment

HAO Yu^{1,2}, MA Yiyang³, YU Litao³

(1. College of Tourism and Cuisine, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China; 2. Cuisine Science Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China; 3. Heilongjiang Academy of Green Food Science, Harbin 150028, China)

Abstract: To provide technical reference for monitoring the levels of chloropropanol esters(MCPDE) and glycidyl esters(GEs) in vegetable oils, a gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) method for

simultaneous determination of 2-MCPDE, 3-MCPDE and GEs in vegetable oils was established through optimization of sample pretreatment conditions. The method was applied to analyze 50 commercially available vegetable oils, followed by exposure risk assessment. The results showed that the established method for samples (0.2 g)

收稿日期: 2024-03-05; 修回日期: 2025-03-03

基金项目: 2023年度哈尔滨商业大学“青年科研创新人才”培育计划(2023-KYYWF-0995); 烹饪科学四川省高等学校重点实验室2022年度资助项目(PRKX2022Z06); 2022年大学生创新创业计划项目(S202210240088)

作者简介: 郝宇(1994), 女, 讲师, 硕士, 研究方向为微生物与发酵工程、食品营养与检测(E-mail) haoxiaoyu1994@163.com。

hydrolyzed with *tert* - butyl methyl ether - ethyl acetate solution and sodium methoxide - methanol solution, defatted with *n* - hexane, purified using a macroporous diatomaceous earth column with 20 mL ethyl acetate elution, and derivatized with HFBI to GC - MS analysis with internal standard quantification. The method showed good linearity for 2 - MCPDE and 3 - MCPDE in 5 - 800 ng/mL range, and total 3 - MCPDE and GEs in 10 - 1 600 ng/mL range, with detection limits of 10.0 $\mu\text{g/kg}$, quantification limits of 25.0 $\mu\text{g/kg}$, determination coefficients more than 0.998, and high sensitivity. The method demonstrated good precision with RSD less than 8% across seven replicates. Average recoveries ranged 81.40% - 91.69% at three spiked levels (25, 125 $\mu\text{g/kg}$ and 250 $\mu\text{g/kg}$). In commercially available vegetable oils, 2 - MCPDE, 3 - MCPDE and GEs levels were ND (not detected) - 380 $\mu\text{g/kg}$, ND - 59.4 $\mu\text{g/kg}$ and ND - 65.3 $\mu\text{g/kg}$, respectively, with detection rates of 48%, 42% and 38%. The average MCPDE exposure level for adults (≥ 18 years) remained significantly below the tolerable daily intake regulated by European Union (2 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$), indicating low health risks. In conclusion, the established method for the simultaneous determination of 2 - MCPDE, 3 - MCPDE and GEs in vegetable oils exhibits high sensitivity and precision, and the exposure risk of MCPDE and GEs is low, while their contamination in vegetable oils still warrants attention.

Key words: gas chromatography - mass spectrometry; vegetable oil; 2 - chloropropanol ester; 3 - chloropropanol ester; glycidyl esters

植物油在精炼过程中的脱臭阶段会产生系列热诱导污染物,如 2 - 氯丙醇酯(2 - MCPDE)、3 - 氯丙醇酯(3 - MCPDE)和缩水甘油酯(GEs)。2 - MCPDE 和 3 - MCPDE 在体内可被水解为具有毒性的 2 - 氯丙醇(2 - MCPD)^[1]和 3 - 氯丙醇(3 - MCPD)。高剂量的 2 - MCPD 会对肾脏和肝脏等器官造成严重的毒性作用^[2],3 - MCPD 具有生殖毒性、遗传毒性和致癌性等。3 - MCPD 被国际癌症研究机构列为 2B 类致癌物^[3]。GEs 脂质代谢产生的缩水甘油被国际癌症研究机构列为 2A 类致癌物。刘卿等^[4]于 2015—2017 年在全国 15 个城市和地区采集了 1 309 份 7 种以上的植物油,并对其 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 污染情况进行了分析,结果发现,植物油中 3 - MCPDE、2 - MCPDE 的检出率分别为 81.83%、82.84%,GEs 的超标率为 19.90%,表明我国食用植物油普遍存在氯丙醇酯的污染,且不同种类的食用植物油污染程度不同。张家枫等^[5]测定了 15 种植物油(共计 53 个样品)的 3 - MCPDE 和 GEs 含量,结果发现:棕榈油中 3 - MCPDE 和 GEs 含量最高,其次是稻米油;来源不同的同种植物油中 3 - MCPDE 含量差异较大,菜籽油中 3 - MCPDE 最高含量约是最低含量的 10 倍;3 - MCPDE、GEs 检出率分别为 86.8%、100%,合格率分别为 64.15%和 20.75%,表明需持续关注植物油中的上述风险项。张涵等^[6]对湖北省 105 份市售食用植物油中 3 - MCPDE 含量进行检测,发现植物油

中 3 - MCPDE 检出率为 92.4%,含量范围为未检出 ~ 3.36 mg/kg,市售食用植物油中普遍存在 3 - MCPDE 污染。张荷香等^[7]在 2016—2020 年对浙江省 404 份植物油中 2 - MCPDE 含量进行检测,发现植物油中 2 - MCPDE 的检出率为 82.7%,且其污染严重程度受植物油的种类、品牌的影响。

植物油作为居民每日必需的食用消耗品,需保证其污染物残留量对人体的暴露风险最低,痕量检测数据的准确呈现由合适的检测方法决定,故采用合适的检测方法监测市售植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的污染水平具有重要意义。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》可以同时检测食品中 2 - MCPDE 和 3 - MCPDE 的含量。而 GEs 的检测则需采用间接法,将其转化为 3 - MCPDE 的衍生物后,和 3 - MCPDE 含量进行做差得到,这就要求若要同时检测 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs,既需要方法的酯键断裂反应、净化、衍生剂同时适合 3 种目标物,又需满足检测回收率、精密度、定量限等要求。因此,本文通过优化净化柱种类、洗脱剂种类及用量、衍生剂种类,建立一种同时检测植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的方法,并将其应用于市售植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的检测,同时对 18 岁及以上人群进行 3 种污染物的暴露风险评估,以期监控植物油中氯丙醇酯和 GEs 水平提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

植物油,市售一级油。3-MCPD 棕榈酸双酯标准品(纯度 $\geq 98\%$)、2-MCPD 硬脂酸双酯标准品(纯度 $\geq 95\%$)、棕榈酸缩水甘油酯标准品(纯度 $\geq 98\%$)、D₅-3-MCPD 棕榈酸单酯标准品(纯度 $\geq 98\%$)、D₅-2-MCPD 硬脂酸双酯标准品(纯度 $\geq 98\%$)、N-七氟丁酰基咪唑(HFBI,97%)、硫酸钠、氯化钠、二氯甲烷、甲醇、冰乙酸、叔丁基甲醚、乙酸乙酯、正己烷、CNWBOND 大孔硅藻土柱(5 g, 60 mL)、苯基硼酸(PBA,97%),上海安谱实验科技股份有限公司。

TSQ-8000EVO 三重四极杆气相色谱-质谱联用仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;HP-5MS 色谱柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m),安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制

标准储备液(1 000 mg/L):分别称取适量棕榈酸缩水甘油酯、2-MCPD 硬脂酸双酯、3-MCPD 棕榈酸双酯、D₅-2-MCPD 硬脂酸双酯、D₅-3-MCPD 棕榈酸单酯标准品,用乙酸乙酯溶解后移至 10 mL 容量瓶中并定容,混匀,0~4℃储存备用。

混合标准使用液(10 mg/L):分别移取 1 000 mg/L 2-MCPD 硬脂酸双酯、3-MCPD 棕榈酸双酯、棕榈酸缩水甘油酯标准储备液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中,用正己烷定容,混匀,0~4℃储存备用。

混合内标使用液(10 mg/L):分别移取 1 000 mg/L D₅-2-MCPD 硬脂酸双酯、D₅-3-MCPD 棕榈酸单酯标准储备液 0.1 mL 于 10 mL 容量瓶中,正己烷定容,混匀,0~4℃储存备用。

系列标准混合工作液:分别吸取 1、2、10、20、40、80、160 μ L 的 2-MCPD 硬脂酸双酯、3-MCPD 棕榈酸双酯、棕榈酸缩水甘油酯混合标准使用液,加入 20 μ L 10 mg/L 混合内标使用液,使用正己烷定容至 2 mL,配制成 2-MCPD 硬脂酸双酯、3-MCPD 棕榈酸双酯、棕榈酸缩水甘油酯质量浓度分别为 5、10、50、100、200、400、800 ng/mL 的系列标准混合工作液。

1.2.2 样品前处理

参考郝宇等^[8]的方法并稍作修改。①样品准备:准确称取 2 份 0.200 g(精确到 0.001 g)植物油,分为 A、B 组,各加入 10 mg/L 混合内标使用液,混匀。②水解反应:向 A、B 组植物油中加入 1 mL 叔丁基甲醚-乙酸乙酯溶液(体积比 8:2)和 0.5 mL 甲醇钠-甲醇溶液(0.5 mol/L),进行酯键断裂水解反应 8 min。A 组加入 4 mL 硫酸钠-冰乙酸溶液(10 g 硫酸钠溶于 100 mL 水,向其中加入 4 mL 冰

乙酸混匀)终止反应,B 组加入 4 mL 氯化钠-冰乙酸溶液(20 g 氯化钠溶于 100 mL 水,向其中加入 4 mL 冰乙酸混匀)终止反应。水解液中加入 5 mL 正己烷脱脂后,弃去上层正己烷层。③净化:将下层样品倒入大孔硅藻土柱中平衡 10 min 后,用 20 mL 乙酸乙酯进行洗脱,收集洗脱液,经过 5 g 无水硫酸钠去水后,氮吹至近干,用 2 mL 正己烷定容,待衍生。④衍生化:向净化液中加入 40 μ L HFBI,70℃衍生 20 min 后,于室温下加入 2 mL 20% 的氯化钠溶液,振荡后静置分层。取上层有机相过无水硫酸钠后,上机测定。每个样品重复测定 3 次,空白实验除不称取样品外,其他处理同样品,系列标准混合工作液与样品同步衍生化。

1.2.3 GC-MS 条件

参考郝宇等^[8]的方法和 GB 5009.191—2016 中第三法,并稍作修改。GC 条件:进样口温度 280℃;进样量 1 μ L;不分流进样,流量 1 mL/min;升温程序为初始温度 50℃,保持 1 min,然后以 2℃/min 速率升温至 90℃,以 40℃/min 的速率升温至 270℃,保持 5 min。MS 条件:EI 电离源,离子源温度 280℃,选择离子监测方式,溶剂延迟时间 6 min;4 种目标物衍生物的检测参数见表 1。

表 1 目标物衍生物的保留时间、定量离子、定性离子

Table 1 Retention time, quantitative ions and qualitative ions of target derivatives

目标物衍生物	保留时间/ min	质荷比(m/z)	
		定量离子	定性离子
2-MCPD 衍生物	13.71	253	75、289、291
D ₅ -2-MCPD 衍生物	13.54	257	79、294、296
3-MCPD 衍生物	13.34	253	275、289、291
D ₅ -3-MCPD 衍生物	13.14	257	278、294、296

1.2.4 定性与定量分析

将 1 μ L 上述系列标准混合工作液的衍生液依次上机,以目标物与内标的质量浓度比(X)为横坐标,目标物与内标的响应比(Y)为纵坐标,绘制标准曲线。根据保留时间和离子丰度比进行定性分析,根据标准曲线进行定量分析。

1.2.5 2-MCPDE、3-MCPDE 和 CE_s 含量的计算

n -MCPDE 含量(以 n -MCPD 计)按公式(1)计算。

$$X_1 = \frac{(A_1 - A_{01}) \times b}{m} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中: X_1 为样品中 n -MCPDE 的含量, μ g/kg; A_1 为由标准曲线求得的 A 组试样溶液中 n -MCPDE(以 n -MCPD 计)的质量,ng; A_{01} 为由标准曲线求得的空白组中 n -MCPDE(以 n -MCPD 计)质量,ng;

b 为样品稀释倍数; m 为样品称样质量,g。

GEs 含量(以 3 - MCPD 计)按公式(2)计算。

$$X_2 = \frac{(A_2 - A_{02}) \times b}{m} - X_1 \tag{2}$$

式中: X_2 为试样中 GEs 的含量,μg/kg; A_2 为由标准曲线求得的 B 组试样溶液中 3 - MCPDE 和 GEs(以 3 - MCPD 计)的总质量,ng; A_{02} 为由标准曲线求得的空白组中 3 - MCPDE 和 GEs(以 3 - MCPD 计)的总质量,ng; X_1 为样品中 3 - MCPDE(以 3 - MCPD 计)的含量,μg/kg。

1.2.6 3 - MCPDE、GEs、2 - MCPDE 的暴露水平计算
3 - MCPDE、GEs、2 - MCPDE 的暴露量按式(3)计算。

$$W = L \times \frac{30}{M \times 1\,000} \tag{3}$$

式中: W 为植物油中污染物的暴露量,μg/(kg·d); L 为植物油中污染物的平均含量,μg/kg;30 为植物油日推荐摄入量^[9]上限,g/d; M 为 18 岁及以上男性和女性居民平均体质量^[10](男性为 69.6 kg,女性为 59 kg),kg;1 000 为换算系数。

2 结果与分析

2.1 样品前处理条件优化

2.1.1 净化柱的选择

使用加标量为 0.050 mg/kg 的空白样品进行实验,以目标物的回收率为评价标准,对比大孔硅藻土柱、硅胶柱和 C₁₈柱的净化效果,结果见表 2。

表 2 不同净化柱的回收率

Table 2 Recovery rate of different purification columns

目标物	大孔硅藻土柱	硅胶柱	C ₁₈ 柱	%
2 - MCPDE	98.22	91.11	88.03	
3 - MCPDE	95.33	93.23	90.46	
GEs	96.94	91.60	87.02	

由表 2 可知,大孔硅藻土柱净化样品的 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 回收率均最高,其次是硅胶柱,C₁₈柱最低。3 种净化柱均可起到净化的效果,其中:C₁₈柱是常用的净化柱,可吸附植物油样品中的非极性成分和油脂类杂质^[11];硅胶柱层析是最常用的检测食用油脂中极性组分含量的方法之一^[12],硅胶柱可去除植物油中的甘三酯和甘二酯等杂质^[13],降低样品基线,消除杂质干扰;硅藻土因其天然“分子筛”的孔隙结构和粒度均匀的特点,具有较强的吸水能力^[14],从而降低 2 - MCPD 和 3 - MCPD 在水相中的溶解度,进而利用相似相溶原理洗脱出 2 - MCPD 和 3 - MCPD,将其转移至有机相中实现净化,同时还可去除样品中色素、蛋白质等杂质,

具有提高方法灵敏度、延长检测器使用寿命等优点。故采用大孔硅藻土柱作为净化柱进行后续实验。

2.1.2 洗脱剂的选择

使用加标量为 0.005 mg/kg 的空白样品进行实验,以目标物衍生物峰面积为评价标准,比较不同洗脱剂(二氯甲烷、乙酸乙酯、正己烷)的洗脱效果,结果见图 1。

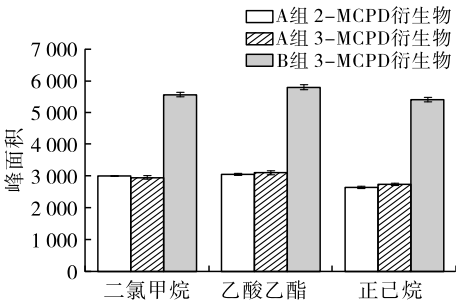


图 1 洗脱剂种类对目标物衍生物峰面积的影响
Fig.1 Influence of eluent type on peak area of target derivatives

由图 1 可知,二氯甲烷和乙酸乙酯洗脱后,2 - MCPD 衍生物和 3 - MCPD 衍生物的峰面积相差不大,但均高于正己烷洗脱。由于二氯甲烷的极性相对较弱,易洗脱不完全,乙酸乙酯洗脱后杂质较少,目标峰无干扰,衍生效果更好,故选择乙酸乙酯为洗脱剂进行后续实验。

2.1.3 洗脱剂用量的确定

洗脱效果的好坏受洗脱剂用量的影响,洗脱剂用量过少,导致目标物洗脱不完全,检测结果不准确;洗脱剂用量过多,造成洗脱时间过长,检测效率降低,同时浪费试剂。使用加标量为 0.005 mg/kg 的空白样品进行实验,以目标物衍生物峰面积为评价标准,比较不同用量(10、15、20、25、30、35 mL)乙酸乙酯的洗脱效果,结果见图 2。

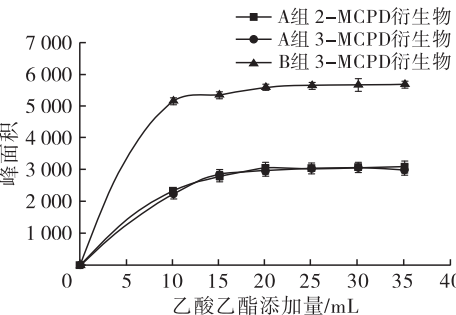


图 2 洗脱剂用量对目标物衍生物峰面积的影响
Fig.2 Influence of eluent dosage on peak area of target derivatives

由图 2 可知,3 组目标物衍生物峰面积均随着乙酸乙酯用量增加先增加后趋于稳定,在乙酸乙酯用量为 20 mL 时,3 组目标物衍生物峰面积均达到最大,故选择 20 mL 为乙酸乙酯的最佳用量进行后续实验。

2.1.4 衍生剂的选择

常见的衍生剂有 PBA 和 HFBI,按 1.2.2 方法加入 200 μL PBA 溶液[2.58 g PBA 溶于 20 mL 丙

酮-水(体积比 19:1)]或 40 μL HFBI 进行衍生化,比较两种衍生剂衍生效果,结果见图 3。

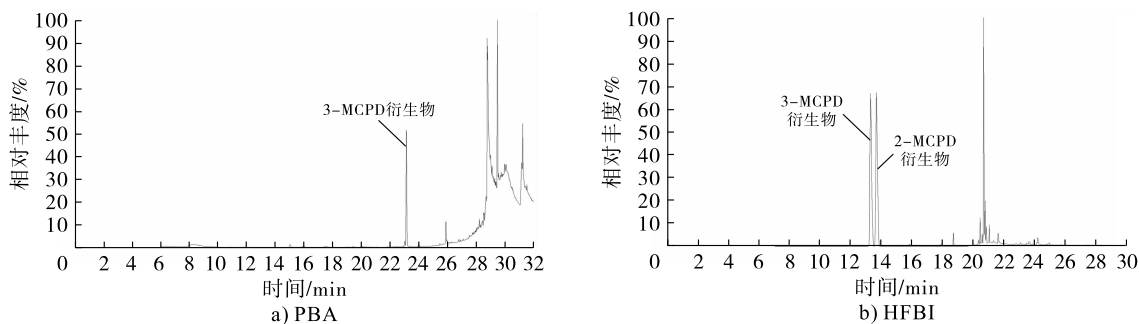


图 3 不同衍生剂下目标物衍生物的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of target derivatives under different derivatives

由图 3a 可知,PBA 衍生后,只生成对应的 3-MCPD 衍生物目标峰,2-MCPD 衍生物无响应值。这是由于 PBA 只可与 3-MCPD 此类邻二醇发生特异性反应,产生沸点较低和相对分子质量较大的衍生物,实现对 3-MCPDE 和 GEs 的检测,对 2-MCPD 检测灵敏度不足^[15],而且过量的 PBA 在衍生过程中会产生苯硼酸三聚体^[16],上机检测时易污染进样口和检测器^[17],导致方法灵敏度降低。由图 3b 可知,HFBI 衍生后,生成 3-MCPD 衍生物目标

峰和 2-MCPD 衍生物目标峰,HFBI 在温和条件下将 MCPD 中的活性基团羟基钝化,生成稳定性更好、更易挥发、电负性更强、相对分子质量同样显著增加的衍生物^[18],使其响应值更高,碎片离子更为特征。故选择 HFBI 为衍生剂进行后续实验。

2.2 方法学评价

2.2.1 标准图谱

目标物衍生物及其内标衍生物的标准色谱图见图 4。

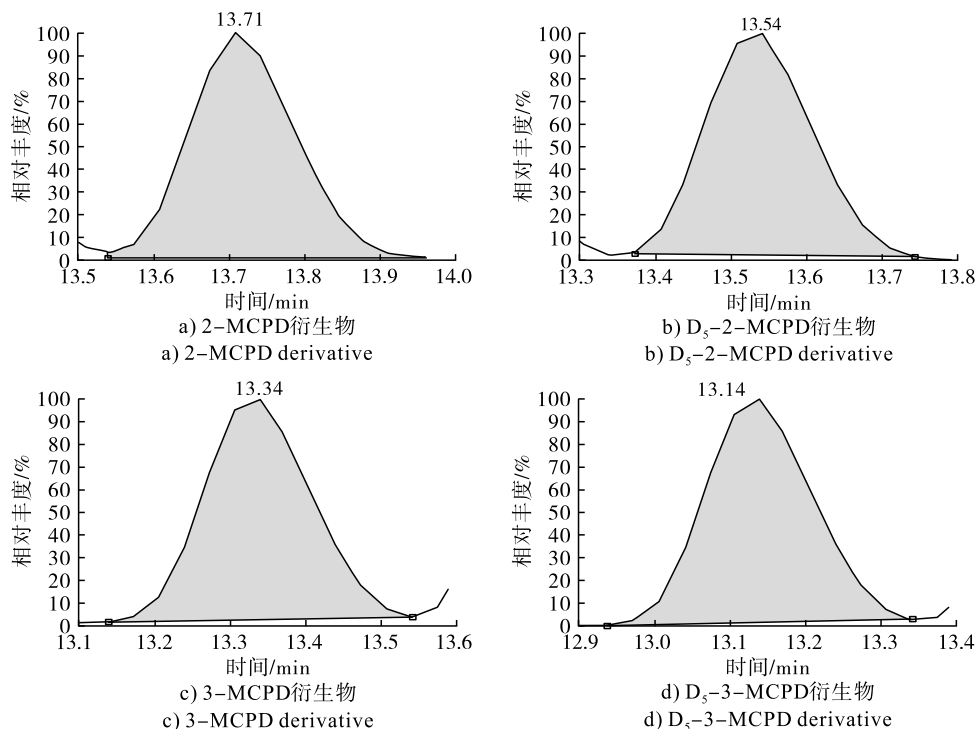


图 4 目标物衍生物及其内标衍生物的标准色谱图

Fig. 4 Standard chromatogram of target derivatives and their internal standard derivatives

由图 4 可知,经该方法分离后,目标物衍生物及其内标衍生物的峰形对称,分离效果良好。

2.2.2 线性关系、检出限、定量限

3 种目标物衍生物的线性回归方程、决定系数

(R^2)、线性范围、检出限和定量限见表 3。

由表 3 可知,A 组目标物衍生物在 5 ~ 800 ng/mL 范围内线性良好,B 组目标物衍生物在 10 ~ 1 600 ng/mL 范围内线性良好,决定系数大于 0.998,A 组

和 B 组目标物衍生物检出限均为 10.0 μg/kg,定量限均为 25.0 μg/kg。该方法灵敏度高,可以满足目标物痕量测定的要求。

表 3 3 种目标物衍生物的线性回归方程、决定系数、检出限、定量限和线性范围

Table 3 Linear regression equations, determination coefficients, detection limits, quantification limits, and linear ranges for three target derivatives					
目标物衍生物	回归方程	R^2	线性范围/(ng/mL)	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
A 组 2 - MCPDE 衍生物	$Y=0.008\ 881\ 86X-0.198\ 358$	0.998 5	5 ~ 800	10.0	25.0
A 组 3 - MCPDE 衍生物	$Y=0.009\ 099\ 59X-0.175\ 562$	0.999 0	5 ~ 800	10.0	25.0
B 组 3 - MCPDE 衍生物	$Y=0.074\ 464\ 3X-0.144\ 972$	0.999 0	10 ~ 1 600	10.0	25.0

2.2.3 精密度

向空白植物油样品中分别添加 25、50 μg/kg 和 200 μg/kg 的目标化合物,在最优条件下进行样品前处理并分析,方法的精密度实验结果见表 4。

表 4 方法的精密度实验结果($n=7$)

Table 4 Precision experimental results of the method($n=7$)			
目标物	添加量/(μg/kg)	含量平均值/(μg/kg)	相对标准偏差(RSD)/%
2 - MCPDE	25	21.53 ± 0.34	1.56
	50	44.32 ± 0.50	1.12
	200	182.35 ± 1.31	0.72
3 - MCPDE	25	20.76 ± 1.54	7.41
	50	43.92 ± 0.48	1.09
	200	181.53 ± 1.64	0.90
GEs	25	21.35 ± 0.50	2.36
	50	44.92 ± 0.50	1.11
	200	181.73 ± 1.44	0.79

由表 4 可知,RSD 小于 8%,表明该方法重复性和精密度良好,达到分析要求。

2.2.4 加标回收实验

选择空白植物油样品,以定量限的 1、5 倍和 10 倍向其中分别添加 25、125 μg/kg 和 250 μg/kg 的目标化合物,在最优条件下进行样品前处理并分析,方法的加标回收率见表 5。

表 5 方法的加标回收率($n=3$)

Table 5 Method's spiked recovery rate($n=3$)					
目标物	加标值/(μg/kg)	测定值/(μg/kg)	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
2 - MCPDE	25	20.35	81.40	82.68	1.36
		20.78	83.12		
		20.88	83.52		
	125	110.12	88.10	88.60	1.00
		112.03	89.62		
		110.11	88.09		
	250	221.23	88.49	89.51	2.11
		220.88	88.35		
		229.21	91.68		

续表 5

目标物	加标值/(μg/kg)	测定值/(μg/kg)	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
3 - MCPDE	25	20.39	81.56	81.95	0.66
		20.43	81.72		
		20.64	82.56		
	125	114.61	91.69	91.47	0.21
		114.19	91.35		
		114.21	91.37		
	250	220.01	88.00	88.38	0.95
		223.36	89.34		
		219.47	87.79		
GEs	25	20.60	82.40	85.69	3.85
		21.42	85.68		
		22.25	89.00		
	125	111.26	89.01	88.92	0.11
		111.02	88.82		
		111.18	88.94		
	250	219.03	87.61	87.26	0.63
		218.88	87.55		
		216.57	86.63		

由表 5 可知,各水平加标回收率在 81.40% ~ 91.69% 之间,RSD 在 0.11% ~ 3.85% 之间,符合检测方法确认的技术要求^[19]。

2.3 实际样品测定及其污染物风险评估

使用本研究建立的气相色谱 - 质谱法同时测定黑龙江省 50 份不同种类(各 10 份)、不同批次的市售植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE、GEs 的含量,并进行暴露水平评估,结果见表 6。

由表 6 可知:50 份植物油中 2 - MCPDE 检出率为 48%,含量范围为 ND ~ 380 μg/kg,平均值为 31.43 μg/kg;3 - MCPDE 检出率为 42%,含量范围为 ND ~ 59.4 μg/kg,平均值为 12.77 μg/kg;GEs 检出率为 38%,含量范围为 ND ~ 65.3 μg/kg,平均值为 13.31 μg/kg。其中:菜籽油的 2 - MCPDE 检出率、平均含量和中位值均为最高,分别为 60%、73.64 μg/kg 和 24.05 μg/kg;大豆油、花生油和葵花籽油的 2 - MCPDE 检出率次之,均为 50%,玉米

油 2 - MCPDE 检出率最低。大豆油的 3 - MCPDE 检出率最高,为 60%,平均含量为 19.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$,中位值为 16.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$;菜籽油、花生油和葵花籽油的 3 - MCPDE 检出率次之,均为 40%,玉米油的 3 - MCPDE 检出率最低。花生油的 GEs 检出率最高,为 50%,平均含量为 16.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$,低于菜籽油的平均含量(17.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$);大豆油和葵花籽油的 GEs 检出率最低,为 30%。根据欧盟规定的植物油脂中 GEs 限量为 1 mg/kg ,椰子油、玉米油、菜籽油、葵花籽油、大豆油、棕榈仁油和橄榄油等油脂中 3 - MCPD 和 3 - MCPDE 总和限量为 1.25 mg/kg ^[20],本方法测定的所有植物油的 3 - MCPDE 和 GEs 均未超出欧盟标准,其中,玉米油的污染水平较低,但个别样品的污染水平较高,尤其是 2 - MCPDE,这表明植物油氯丙醇酯类污染问题值得重视。

5 种植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的含量存在差异,这除与植物油种类有关外,也受生产过程中植物油的精炼工艺条件^[21]、甘油一酯含量^[4]、甘油二酯含量^[22]和脱臭系统中氯离子含量^[23]的影响。例如:植物油原料在运输储藏过程中受碰撞或温度变化影响,植物细胞内脂肪酶分解甘油三酯,生成的甘油一酯和甘油二酯^[24]是 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的前体物质,会导致油脂中 MCPDE 和 GEs 的含量上升;而精炼脱色过程中的长时间加热(80 $^{\circ}\text{C}$ 以上)、脱色剂引入氯离子和脱臭过程采用高温水蒸气蒸馏,均会使 3 - MCPDE 和 GEs 含量升高^[25-26],如脱臭后的大豆油中 MCPDE 含量是脱臭前的 6.55 倍^[27]。这表明在保证精炼效果的前提下,在精炼过程中控制植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的生成,以及消除其前体物质,是未来植物油生产中污染物防控的重大课题。

由表 6 还可知:5 种植物油中菜籽油的 2 - MCPDE 平均暴露水平最高,男性为 0.031 7 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,女性为 0.037 4 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$;大豆油的 3 - MCPDE 平均暴露水平最高,男性为 0.008 4 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,女性为 0.009 9 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$;菜籽油的 GEs 平均暴露水平最高,男性为 0.007 6 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,女性为 0.008 9 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 。目前,对 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的暴露水平没有统一的限定和评价标准。以欧盟食品安全局于 2018 年制定的 MCPDE 的每日耐受摄入量(Tolerable daily intake, TDI)2.0 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 为参照,5 种植物油的 MCPDE 平均暴露水平远低于 2.0 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,可以认为我国 18 岁及以上人群,按照膳食推荐摄入量,每日摄入 25 ~ 30 g 植物油,

其中含有的 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 对人体造成危害的可能性很小。但本研究从 5 种植物油的平均值出发,未考虑样品的独特性和特殊性,同时,烹饪过程中高温长时间加热同样会增加植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的含量,进而被摄入人体。故仍然不能放松对植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的暴露风险监控,并加大对植物油中风险项的监管,加强落实食品安全,保障人民群众身体健康。

表 6 市售植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE、GEs 的含量以及暴露风险水平

Table 6 Contents and exposure risk levels of 2 - MCPDE, 3 - MCPDE, GEs in commercially available vegetable oils

植物油	目标物	含量范围/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	中位值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出 率/%	平均暴露 水平(男/女)/ ($\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$)
大豆油	2 - MCPDE	ND ~ 91.2	30.33	17.55	50	0.013 1/0.015 4
	3 - MCPDE	ND ~ 53.0	19.42	16.80	60	0.008 4/0.009 9
	GEs	ND ~ 44.8	9.86	-	30	0.004 3/0.005 0
菜籽油	2 - MCPDE	ND ~ 380	73.64	24.05	60	0.031 7/0.037 4
	3 - MCPDE	ND ~ 38.9	12.28	-	40	0.005 3/0.006 2
	GEs	ND ~ 65.3	17.55	-	40	0.007 6/0.008 9
花生油	2 - MCPDE	ND ~ 48.2	18.70	13.60	50	0.008 1/0.009 5
	3 - MCPDE	ND ~ 39.0	11.85	-	40	0.005 1/0.006 0
	GEs	ND ~ 43.2	16.00	6.35	50	0.006 9/0.008 1
葵花籽油	2 - MCPDE	ND ~ 67.8	21.71	14.55	50	0.009 4/0.011 0
	3 - MCPDE	ND ~ 50.1	10.38	-	40	0.004 5/0.005 3
	GEs	ND ~ 33.5	9.25	-	30	0.004 0/0.004 7
玉米油	2 - MCPDE	ND ~ 51.1	12.78	-	30	0.005 5/0.006 5
	3 - MCPDE	ND ~ 59.4	9.92	-	30	0.004 3/0.005 0
	GEs	ND ~ 48.2	13.90	-	40	0.006 0/0.007 1
总计	2 - MCPDE	ND ~ 380	31.43	-	48	0.013 5/0.016 0
	3 - MCPDE	ND ~ 59.4	12.77	-	42	0.005 5/0.006 5
	GEs	ND ~ 65.3	13.31	-	38	0.005 7/0.006 8

注:ND 表示未检出;-表示无中位值
Note:ND. Not detected; -. Median not available

3 结 论

本研究通过对样品前处理方法进行优化,建立了同时测定植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的气相色谱 - 质谱法。本方法 2 - MCPDE 和 3 - MCPDE 含量在 5 ~ 800 ng/mL 范围内线性良好,3 - MCPDE 和 GEs 总量在 10 ~ 1 600 ng/mL 范围内线性良好,检出限均为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限均为 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$,7 次重复实验的 RSD 小于 8%,加标回收率在 81.40% ~ 91.69%,灵敏度高,准确度和精密度良好,回收率高。使用该方法测定 50 份市售植物油中 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 的含量,并且对 18 岁及以上人群的 2 - MCPDE、3 - MCPDE 和 GEs 暴露风险水

平进行分析。结果显示,市售植物油中的 3 种污染物均未超过欧盟限量值,人群暴露风险水平未超过欧盟推荐的 TDI。综上,本方法可以广泛应用于植物油中 2-MCPDE、3-MCPDE 和 GEs 的同时测定。

参考文献:

- [1] 李荷丽. 氯丙醇酯在小型猪体内的代谢转化规律及人体膳食暴露评估[D]. 北京: 中国农业大学, 2015.
- [2] FRENZEL F, OBEREMM A, BRAEUNING A, et al. Proteomic analysis of 2-monochloropropanediol (2-MCPD) and 2-MCPD dipalmitate toxicity in rat kidney and liver in a 28-days study[J]. *Food Chem Toxicol*, 2018, 121: 1-10.
- [3] WONG Y H, MUHAMAD H, ABAS F, et al. Effects of temperature and NaCl on the formation of 3-MCPD esters and glycidyl esters in refined, bleached and deodorized palm olein during deep-fat frying of potato chips[J]. *Food Chem*, 2017, 219: 126-130.
- [4] 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.
- [5] 张家枫, 刘玉兰, 孙国昊, 等. 不同食用油的甘油酯组成、3-MCPD 酯和 GEs 含量研究[J]. *中国油脂*, 2020, 45(12): 38-43.
- [6] 张涵, 卫杨帆, 程胜, 等. 市售食用植物油中 3-氯丙醇酯污染水平分析[J]. *湖北理工学院学报*, 2023, 39(6): 56-59.
- [7] 张荷香, 陈江, 陈莉莉, 等. 2016—2020 年浙江省市售食用植物油中 2-氯丙醇酯污染状况和暴露评估[J]. *卫生研究*, 2023, 52(4): 618-622.
- [8] 郝宇, 马艺荧, 于力涛, 等. 气相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中的 3-氯丙醇酯和缩水甘油酯及其风险评估[J]. *食品科学*, 2023, 44(8): 337-344.
- [9] 中国营养学会. 中国居民膳食指南(2022)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2022: 9-10.
- [10] 国家卫生计生委疾病预防控制局. 中国居民营养与慢性病状况报告(2015 年)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2015.
- [11] 赵淑娥, 肖庚鹏, 袁璐, 等. QuEChERS 提取快速液相色谱-串联质谱法同时测定食品中多种真菌毒素[J]. *江西化工*, 2023, 39(6): 37-40, 44.
- [12] 印瑜洁, 薛斌. 硅胶柱层析分离煎炸油中极性和非极性组分的研究[J]. *粮食与油脂*, 2016, 29(6): 72-74.
- [13] 李金慧. 母乳及婴幼儿奶粉中 2-/3-氯丙醇酯的检测研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2021.
- [14] 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.
- [15] 张忠飞. 2-氯丙醇酯的合成、检测和急性毒性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019.
- [16] 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(11): 6570-6577.
- [17] CHUNG S W C, CHAN B T P. Simultaneous determination of 2- and 3-monochloropropan-1, 3-diol esters in foods by enzymatic hydrolysis and GC-MS detection[J]. *Chromatographia*, 2012, 75(17): 1049-1056.
- [18] 黄琦, 季晓娟, 王丹丹. 气相色谱法测定鸡精中 2 种氯丙醇的方法研究[J]. *浙江科技学院学报*, 2013, 25(1): 33-37.
- [19] 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] SHIRO H, KONDO N, KIBUNE N, et al. Direct method for quantification of glycidol fatty acid esters in edible oils[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 356-360.
- [21] 尹诗琴. 油脂加工过程中缩水甘油酯形成的影响因素及其脱除研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [22] LI D, QIN X, SUN B, et al. A feasible industrialized process for producing high purity diacylglycerols with no contaminants[J/OL]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2019, 121(10): 1900039[2025-03-03]. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900039>.
- [23] DI CAMPI E, DI PASQUALE M, CONI E. Contamination of some foodstuffs marketed in Italy by fatty acid esters of monochloropropanediols and glycidol[J]. *Food Addit Contam Part A*, 2020, 37(5): 753-762.
- [24] CHENG W W, LIU G Q, WANG L Q, et al. Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: A review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods[J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2017, 16(2): 263-281.
- [25] ZULKURNAIN M, LAI O M, LATIP R A, et al. The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in relation to palm oil minor components[J]. *Food Chem*, 2012, 135(2): 799-805.
- [26] MATTHÄUS B, PUDEL F, FEHLING P, et al. Strategies for the reduction of 3-MCPD esters and related compounds in vegetable oils[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(3): 380-386.
- [27] YAO Y, CAO R, LIU W, et al. Molecular reaction mechanism for the formation of 3-chloropropanediol esters in oils and fats[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(9): 2700-2708.