

# 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

朱振宝<sup>1</sup>, 段屹帆<sup>1</sup>, 张芳<sup>1</sup>, 薛红梅<sup>2</sup>

(1. 陕西科技大学食品科学与工程学院, 西安 710021; 2. 陕西省粮油科学研究院, 西安 710021)

**摘要:**为了调查市售核桃油中氯丙醇酯、缩水甘油酯(GEs)以及邻苯二甲酸酯类塑化剂(PAEs)等污染物的污染水平和来源,对30个市售核桃油样品中3-氯-1,2-丙二醇酯(3-MCPDE)、2-氯-1,3-丙二醇酯(2-MCPDE)、GEs以及18种PAEs含量进行测定,并进行膳食暴露评估,同时,通过测定核桃油精炼过程中这些污染物的含量变化分析其来源。结果表明:30个市售核桃油样品中有22个样品检出氯丙醇酯或GEs,28个样品检出PAEs;3-MCPDE含量范围为未检出~1259.86 μg/kg,检出率为70.00%,平均值为414.34 μg/kg,中位数为372.76 μg/kg;2-MCPDE含量范围为未检出~717.82 μg/kg,检出率为6.67%;GEs含量范围为未检出~803.64 μg/kg,检出率为3.33%;PAEs中邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)含量范围为未检出~3.39 mg/kg,平均值为0.56 mg/kg,中位数为0.47 mg/kg,超标率为56.7%,邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)含量范围为未检出~11.64 mg/kg,平均值为1.53 mg/kg,中位数为0.60 mg/kg;超标率为30.0%,邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)含量范围为未检出~6.10 mg/kg,无超标情况。膳食暴露评估结果表明,目前市售核桃油中3-MCPDE、DBP、DEHP的含量均处于安全水平,引起健康危害的风险较低。通过对核桃原油及精炼过程中核桃油的氯丙醇酯、GEs以及PAEs含量检测分析发现,PAEs主要来源于制油过程的外源迁移,氯丙醇酯以及GEs是精炼过程中的产物。随着脱臭温度的提高,PAEs含量降低,而氯丙醇酯以及GEs含量却急剧升高,说明精炼工艺与这些污染物的水平密切相关。综上,在核桃油生产中需要严格把控核桃原料的质量,同时改进和优化精炼工艺,以控制核桃油中氯丙醇酯、GEs以及PAEs等污染物水平,提高核桃油品质。

**关键词:**核桃油;氯丙醇酯;缩水甘油酯;塑化剂;油脂精炼

中图分类号:R155.5+8;TS225.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)11-0106-06

## Pollution levels and source of chloropropanol esters, glycidyl esters and phthalates in commercial walnut oil

ZHU Zhenbao<sup>1</sup>, DUAN Yifan<sup>1</sup>, ZHANG Fang<sup>1</sup>, XUE Hongmei<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Grain and Oil Science Research and Design Institute, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** In order to investigate the pollution level and source of chloropropanol esters, glycidyl esters (GEs) and phthalates (PAEs) in commercial walnut oil, the contents of 3-chloro-1,2-propanediol ester (3-MCPDE), 2-chloro-1,3-propanediol ester (2-MCPDE), GEs and 18 PAEs in 30 batches of commercial walnut oil were analyzed and detected, and dietary exposure assessment was performed.

收稿日期:2024-01-19;修回日期:2024-06-21

基金项目:陕西省重点研发计划一般项目(2022NY-007);  
国家自然科学基金项目(31671888)

作者简介:朱振宝(1971),男,教授,博士生导师,博士,研究方向为油脂与蛋白质化学(E-mail) zhuzhenbao@sust.edu.cn。

The sources of these pollutants were analyzed by measuring the changes in the contents of these pollutants during the refining process. The results showed that among 30 commercial walnut oils, chloropropanol esters or GEs were detected in 22 samples, and PAEs were detected in 28 samples.

The range of 3-MCPDE content in commercial walnut oil was from undetected to 1 259.86  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , with an detection rate of 70.00%, an average of 414.34  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and a median of 372.76  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The content of 2-MCPDE ranged from undetected to 717.82  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , with an detection rate of 6.67%. The content range of GEs was from undetected to 803.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , with an detection rate of 3.33%. The content of di-*n*-butyl phthalate (DBP) in PAEs ranged from undetected to 3.39 mg/kg, with an average of 0.56 mg/kg, a median of 0.47 mg/kg, and an exceeding rate of 56.7%. The content of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) ranged from undetected to 11.64 mg/kg, with an average of 1.53 mg/kg, a median of 0.60 mg/kg, and an exceeding rate of 30.0%. The content range of diisononyl phthalate (DINP) was from undetected to 6.10 mg/kg, and there was no exceeding standard. The results of dietary exposure assessment showed that the contents of 3-MCPDE, DBP and DEHP in commercial walnut oil were at a safe level, and the risk of health hazards was low. Through the detection and analysis of the content of chloropropanol esters, GEs and PAEs in crude walnut oil and refined oil in different refining stage, it was found that PAEs were mainly derived from the exogenous migration of the oil production process. In contrast, chloropropanol esters and GEs were products in the refining process. With the increase of deodorization temperature, the content of PAEs decreased, while the content of chloropropanol esters and GEs increased sharply. The refining process was closely related to the level of these pollutants. To sum up, it is necessary to strictly control the quality of walnut raw materials, improve and optimize the refining process, so as to control the levels of chloropropanol esters, GEs and PAEs, and improve the quality of walnut oil.

**Key words:** walnut oil; chloropropanol ester; glycidyl ester; plasticizers; oil refining

核桃是我国重要的木本油料树种之一,其适应性强,种植广泛,全国26个省(自治区、市)均有分布。《中国林业统计年鉴》显示,2022年全国核桃种植面积约为 $7.13 \times 10^6 \text{ hm}^2$ (1.07亿亩),总产量为590.06万t。随着栽培面积的扩大和产量的增加,核桃价格也不断走低,2015—2024年从30~40元/kg跌至8~15元/kg,其作为传统坚果的消费市场逐渐饱和,新增产能重点转向油用,核桃已经成为增加我国食用油供给的重要渠道<sup>[1]</sup>。核桃油富含多不饱和脂肪酸,同时含有丰富的脂质伴随物如生育酚、磷脂、角鲨烯、多酚类物质,具有降低胆固醇、健脑、抗炎、抗癌和抗氧化等多种生理活性<sup>[2]</sup>,是一种高端食用油。目前,与其他大宗食用油相比,国内核桃油加工企业数量较少,生产规模偏小,其生产技术和装备水平参差不齐,因此核桃油的质量和安全隐患也日益成为制约行业可持续发展的重要瓶颈。

近年来,氯丙醇酯和缩水甘油酯(GEs)已成为油脂行业广泛关注的新型污染物,氯丙醇酯主要包括3-氯-1,2-丙二醇酯(3-MCPDE)和2-氯-1,3-丙二醇酯(2-MCPDE)等,GEs是甘油中1,2位的羟基脱水缩合形成的缩水甘油与脂肪酸发生酯化反应的产物<sup>[3-5]</sup>。3-MCPDE和GEs在人体内代

谢过程中被水解产生3-氯丙醇(3-MCPD)和缩水甘油,这两种水解物被国际癌症研究机构分别归为2B、2A类致癌物<sup>[6]</sup>。研究表明,氯丙醇酯在精炼油和含有精炼油的产品中容易检出<sup>[7-8]</sup>。油脂精炼过程中,GEs通常会与3-MCPDE一起存在,并且二者含量也密切相关<sup>[6,9]</sup>。Fan等<sup>[10]</sup>调查了杭州市场上241个植物油样品,发现3-MCPDE含量的平均值为0.8 mg/kg,2-MCPDE含量的平均值为0.38 mg/kg,另外,发现污染物的含量与油脂种类有很大关系,油茶籽油中3-MCPDE和2-MCPDE含量平均值最高,且检出率达到100%,而橄榄油中平均值最低,且检出率只有41.2%。Cui等<sup>[11]</sup>调查了2015—2017年全国31个省(市、自治区)食用植物油中3-MCPDE的污染情况,结果发现,在1343个植物油样品中有1057个样品检出3-MCPDE,检出率高达78.7%,其中油茶籽油的检出率最高,达到了87.8%。

塑化剂是一种生活中常见的脂溶性化合物,具有较强的拟雌激素作用,会导致机体内分泌紊乱,严重危害人体健康<sup>[12]</sup>。由于塑料制品的普遍使用,在油脂的生产过程中塑化剂极易迁移至油中<sup>[13]</sup>。刘玉兰等<sup>[14]</sup>对12种成品油中7种邻苯二甲酸酯类塑化剂(PAEs)进行检测,发现邻苯二甲酸二正丁酯

(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)的检出率分别为94.1%和100%,说明食用油中塑化剂的污染比较普遍。目前食品安全领域中关于核桃油的研究较少,且对于核桃油实际生产过程中塑化剂含量的变化并无详细研究。为了调查和摸清目前市售核桃油中这些污染物的污染现状,分析其产生的原因和途径,本文对30个市售核桃油样品中3-MCPDE、2-MCPDE、GEs以及18种常见PAEs进行检测,同时分别测定核桃油精炼过程中这些污染物的含量,分析其来源,以期了解目前核桃油中上述污染物的污染水平,并为生产优质安全的核桃油提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

30个市售一级核桃油样品,购自本地商超和电商平台。核桃压榨原油、水化脱胶油、碱炼脱酸油以及成品油,某核桃油加工企业提供。

甲醇、正己烷、无水乙醚、乙酸乙酯、甲苯、甲基叔丁基醚、乙醇均为色谱纯,德国Merck公司;硫酸、苯基硼酸、溴化钠、氯化钠、氢氧化钠、无水硫酸钠、乙二醇均为分析纯,国药试剂有限公司;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、D5-2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸二酯(D5-2-MCPDE)、D5-3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯(D5-3-MCPDE),质量浓度50 μg/mL(以相应的醇计),18种邻苯二甲酸酯混标[包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、DBP、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、DEHP、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)],质量浓度1 000 mg/L,Anpel公司。

#### 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色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),美国Agilent公司;恒温水浴锅。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 MCPDE和GEs含量的测定

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》第三法气相色谱-质谱法,并结合李昌<sup>[15]</sup>对GEs和氯丙醇酯的检测方法,对GEs、3-MCPDE和2-MCPDE含量进行测定。

### 1.2.2 PAEs含量的测定

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》第二法气相色谱-质谱法,采用外标法对核桃油样品中18种PAEs的含量进行测定。

### 1.2.3 膳食暴露评估

采用点评估的膳食暴露评估方法<sup>[16]</sup>,结合食用植物油消费量数据和核桃油中3-MCPDE、PAEs的含量,计算核桃油中3-MCPDE、PAEs的膳食暴露量。计算公式如下。

$$I_{\text{average}} = CM/W \quad (1)$$

式中: $I_{\text{average}}$ 为每日居民食用植物油中污染物平均暴露量,μg/(kg·d); $C$ 为食用油中污染物含量,mg/kg; $M$ 为居民食用植物油摄入量,g/d; $W$ 为人群的平均体质量,kg。根据《中国居民营养与慢性病状况报告》,中国男性平均体质量为66.2 kg,女性为57.3 kg,人均体质量为61.75 kg。 $M$ 按42 g/d计算, $C$ 取3-MCPDE、PAEs的中位数。

膳食暴露风险按公式(2)计算。

$$I = I_{\text{average}}/I_{\text{PMTD}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $I$ 为食物中污染物的平均膳食暴露风险; $I_{\text{PMTD}}$ 为每日最大耐受量,μg/(kg·d)。以国际食品添加剂专家联合委员会(JECFA)制定的 $I_{\text{PMTD}}$ 为2.0 μg/(kg·d)<sup>[17]</sup>来评估人群3-MCPDE的暴露情况,以国家食品安全风险评估专家委员会确定的 $I_{\text{PMTD}}$ 分别为0.01、0.05 mg/(kg·d)来评估人群DBP、DEHP的暴露情况。 $I > 100\%$ ,提示有膳食暴露风险。

### 1.2.4 数据处理与统计分析

通过Excel 2010和SPSS 25.0进行数据分析,未检出数据按照世界卫生组织(WHO)关于食品污染物数据处理指南进行计算,即如果未检出率小于60%,对低于检出限(LOD)的结果以1/2 LOD进行统计分析,如果未检出率大于60%,对于低于LOD的结果以0进行统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 30个市售核桃油中MCPDE、GEs和PAEs含量

30个市售核桃油样品中,有22个样品检出氯

丙醇酯或 GEs, 28 个样品检出 PAEs, 30 个市售核桃油样品中 3 - MCPDE、2 - MCPDE、GEs 以及 PAEs 含量分别见表 1、表 2。

表 1 30 个市售核桃油样品中 3 - MCPDE、2 - MCPDE 和 GEs 含量

Table 1 Contents of 3 - MCPDE, 2 - MCPDE and GEs in 30 walnut oils

项目	检出数量(个)	检出率/%	含量范围/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	中位数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
3 - MCPDE	21	70.00	未检出 ~ 1 259.86	414.34	372.76
2 - MCPDE	2	6.67	未检出 ~ 717.82	未检出	未检出
GEs	1	3.33	未检出 ~ 803.64	未检出	未检出

表 2 30 个市售核桃油样品中 PAEs 含量

Table 2 PAEs content in 30 walnut oils

PAEs	检出数量(个)	检出率/%	超标数量(个)	超标率/%	含量范围/( $\text{mg}/\text{kg}$ )	平均值/( $\text{mg}/\text{kg}$ )	中位数/( $\text{mg}/\text{kg}$ )
DMP	0	0					
DEP	0	0					
DAP	6	20.00			未检出 ~ 7.14	1.89	0.85
DIBP	7	23.33			未检出 ~ 5.69	1.56	0.69
DBP	17	56.67	17	56.7	未检出 ~ 3.39	0.56	0.47
DMEP	14	46.67			未检出 ~ 2.62	0.58	0.75
BMPP	3	10.00			未检出 ~ 2.47	2.21	2.14
DEEP	5	16.67			未检出 ~ 7.42	4.42	5.10
DPP	3	10.00			未检出 ~ 1.90	1.37	1.80
DHXP	3	10.00			未检出 ~ 1.50	0.82	0.60
BBP	4	13.33			未检出 ~ 3.48	1.98	1.70
DBEP	0	0					
DCHP	21	70.00			未检出 ~ 9.43	1.39	0.66
DEHP	19	63.33	9	30.0	未检出 ~ 11.64	1.53	0.60
DPhP	0	0					
DNOP	10	33.33			未检出 ~ 9.66	1.32	未检出
DINP	1	3.33			未检出 ~ 6.10	未检出	未检出
DNP	0	0					

由表 1 可以看出, 30 个市售核桃油样品中有 21 个样品检出 3 - MCPDE, 检出率为 70.00%, 含量范围为未检出 ~ 1 259.86  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 平均值为 414.34  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 中位数为 372.76  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。30 个市售核桃油有 2 个样品检出 2 - MCPDE, 检出率为 6.67%, 含量范围为未检出 ~ 717.82  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。30 个市售核桃油中有 1 个样品检出 GEs, 检出率为 3.33%, 含量范围为未检出 ~ 803.64  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。侯靖等<sup>[18]</sup>对 13 类共 48 批次市售植物油中 3 - MCPDE、2 - MCPDE 和 GEs 含量分析发现, 市售植物油中 3 - MCPDE、2 - MCPDE 和 GEs 含量范围分别为 100 ~ 4 252  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、100 ~ 2 192  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 100 ~ 4 593  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

国家市场监督管理总局发布的《市场监管总局关于食品中“塑化剂”污染风险防控的指导意见》中明确指出, 油脂类食品中 DEHP、DINP、DBP 的最大残留量分别为 1.5、9.0、0.3  $\text{mg}/\text{kg}$ 。由表 2 可以看出, 30 个核桃油样品中, 有 17 个样品 DBP 含量超出

限量标准, 超标率为 56.7%, 平均值为 0.56  $\text{mg}/\text{kg}$ , 中位数为 0.47  $\text{mg}/\text{kg}$ , 9 个样品 DEHP 含量超出限量标准, 超标率为 30.0%, 平均值为 1.53  $\text{mg}/\text{kg}$ , 中位数为 0.60  $\text{mg}/\text{kg}$ , 而在 30 个核桃油样品中有 1 个样品检出 DINP, 没有超出限量标准。同时, DCHP 的污染情况较普遍, 有 21 个核桃油样品中检出 DCHP, 检出率为 70.0%。

## 2.2 核桃油中 DBP、DEHP 和 3 - MCPDE 的膳食暴露评估

3 - MCPD 已被证实具有肾脏和生殖毒性及潜在致癌、致突变作用, 3 - MCPD 的大鼠经口半数致死量 (Median lethal dose,  $\text{LD}_{50}$ ) 为 150  $\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ <sup>[19]</sup>。目前, 2 - MCPD 的毒理学数据不足以提出指导值, 而 GEs 也面临相同的问题, 且本次检测中核桃油中 DINP 含量低于限量标准, 因此仅对核桃油中 3 - MCPDE、DBP、DEHP 膳食暴露量进行评估, 结果见表 3。

表3 核桃油中3-MCPDE、DBP、DEHP的膳食暴露水平

Table 3 Dietary exposure levels of 3-MCPDE, DBP, DEHP in walnut oil

项目	含量中位数/ (mg/kg)	平均暴露量/ ( $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ )	暴露风险/%
3-MCPDE	0.37	0.25	12.5
DBP	0.47	0.32	3.2
DEHP	0.60	0.41	0.82

从表3可以看出,市售核桃油中3-MCPDE、DBP、DEHP膳食暴露风险均低于100%,可以认为通过核桃油摄入3-MCPDE、DBP、DEHP的量均处于安全水平,引起健康危害的风险较低。

### 2.3 核桃油精炼过程中氯丙醇酯、GEs以及PAEs含量的变化

为了进一步考察核桃油精炼过程中氯丙醇酯、GEs以及PAEs含量的变化,追溯这些污染物的产生途径,对核桃原油、脱胶油、脱酸油以及成品油中3-MCPDE、2-MCPDE、GEs和PAEs含量进行测定,结果见表4。

表4 核桃油精炼过程中PAEs、3-MCPDE、2-MCPDE和GEs含量变化

Table 4 Changes in PAEs, 3-MCPDE, 2-MCPDE and GEs during walnut oil refining process mg/kg

项目	原油	脱胶油	脱酸油	成品油 A	成品油 B
DMP	-	-	-	-	-
DEP	-	-	-	-	-
DAP	-	-	-	-	0.77
DIBP	0.16	0.33	3.54	0.68	0.14
DBP	0.50	0.45	1.23	1.01	0.32
DMEP	-	-	-	-	-
BMPP	-	-	-	-	-
DEEP	-	-	-	-	-
DPP	-	-	-	-	-
DHXP	0.29	-	-	-	-
BBP	-	-	-	-	-
DBEP	-	-	-	-	-
DCHP	0.43	1.39	3.80	1.87	0.42
DEHP	0.51	1.62	4.52	2.10	0.52
DPhP	-	-	-	-	-
DNOP	2.58	-	-	-	-
DINP	0.51	-	-	-	-
DNP	-	-	-	-	-
3-MCPD	-	-	-	0.37	0.81
2-MCPD	-	-	-	0.10	0.18
GEs	-	-	-	0.93	1.41

注:成品油A、B的脱臭温度分别为180、210℃;-代表未检出

Note: The deodorization temperatures of oil A and B were 180 °C and 210 °C, respectively; -. not detected

由表4可以看出,核桃油加工过程中氯丙醇酯、GEs以及PAEs的污染来源和产生过程存在很大不同。其中,核桃原油中PAEs的种类最多,其产生原因可能在于原料和加工过程中塑料制品的外源迁移,在精炼过程中核桃油中PAEs总量变化不同,但总体来看,脱臭可降低PAEs含量,且脱臭温度越高,PAEs含量下降越显著。另外,核桃油精炼过程中不同的PAEs含量变化各异,可能与这些物质的性质不同有关。

核桃原油中均未检出氯丙醇酯和GEs,而脱臭油中均检出这两类污染物,说明氯丙醇酯和GEs是油脂精炼过程的产物,并且脱臭温度越高,氯丙醇酯和GEs的含量越高,与文献[7]的报道一致。Rahn<sup>[20]</sup>、Hamlet<sup>[21]</sup>等提出了食用油脂中3-MCPDE的可能形成机制,即在路易斯酸存在条件下,甘油三酯首先形成中间产物环酰氧离子,再与氯离子反应生成3-MCPDE,环酰氧离子去质子后形成GEs,GEs加氯形成2-MCPD单酯或3-MCPD单酯。值得注意的是,GEs和3-MCPDE是相伴相生的一类油脂加工污染物,大量研究发现<sup>[22-24]</sup>,多种食用油中均检出较高水平的3-MCPDE和GEs。

### 3 结论

(1)通过对30个市售核桃油样品中PAEs、3-MCPDE、2-MCPDE和GEs含量进行检测发现,有22个核桃油样品检出氯丙醇酯或GEs,有28个核桃油样品检出PAEs。其中:3-MCPDE检出率较高,为70.00%,其含量范围为未检出~1259.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,平均值为414.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,中位数为372.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;2-MCPDE检出率为6.67%,含量范围为未检出~717.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ;GEs检出率为3.33%,含量范围为未检出~803.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。PAEs中DBP含量范围为未检出~3.39 $\text{mg}/\text{kg}$ ,平均值为0.56 $\text{mg}/\text{kg}$ ,中位数为0.47 $\text{mg}/\text{kg}$ ,样品超标率为56.7%;DEHP含量范围为未检出~11.64 $\text{mg}/\text{kg}$ ,平均值为1.53 $\text{mg}/\text{kg}$ ,中位数为0.60 $\text{mg}/\text{kg}$ ,样品超标率为30.0%;DINP含量范围为未检出~6.10 $\text{mg}/\text{kg}$ ,无超标样品。

(2)膳食暴露评估结果表明,目前市售核桃油中3-MCPDE、DBP、DEHP的含量均处于安全水平,引起健康危害的风险较低。

(3)经过分析发现,核桃油中PAEs、3-MCPDE、2-MCPDE和GEs产生于制油工艺的不同过程,其中PAEs主要是通过原料和加工过程中塑料制品外源迁移进入油中,但经脱臭后,其含量均大幅度降低,而3-MCPDE、2-MCPDE和GEs产生于

油脂精炼过程中,并且脱臭温度越高,3-MCPDE、2-MCPDE和GEs的含量越高。

#### 参考文献:

- [1] 中国乡村发展志愿服务促进会. 中国核桃产业发展蓝皮书(2022)[M]. 北京:中国出版集团有限公司研究出版社,2023:8-9.
- [2] 缪福俊,耿树香,肖良俊,等. 核桃油生物活性研究进展[J]. 中国油脂,2021,46(6):85-88.
- [3] GAO B Y, LI Y F, HUANG G R, et al. Fatty acid esters of 3-monochloropropanediol: A review[J]. *Annu Rev Food Sci Technol*, 2019, 10: 259-284.
- [4] EISENREICH A, MONIEN B H, GÖTZ M E, et al. 3-MCPD as contaminant in processed foods: State of knowledge and remaining challenges[J/OL]. *Food Chem*, 2023, 403: 134332[2024-01-19]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134332>.
- [5] HE Q K, LI Y P, XU Z R, et al. 3-MCPD exposure enhances ovarian fibrosis and reduces oocyte quality in mice[J/OL]. *Environ Pollut*, 2023, 316: 120662[2024-01-19]. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120662>.
- [6] 王风艳,程倩,陈焱,等. 食用油加工过程中3-氯丙醇酯和缩水甘油酯生成及脱除研究[J]. 中国油脂,2020,45(5):48-52.
- [7] ŠMIDRKAL J, TESAROVÁ M, HRÁDKOVÁ I, et al. Mechanism of formation of 3-chloropropan-1,2-diol (3-MCPD) esters under conditions of the vegetable oil refining[J]. *Food Chem*, 2016, 211: 124-129.
- [8] ZHAO Y, ZHANG Y, ZHANG Z, et al. Formation of 3-MCPD fatty acid esters from monostearoyl glycerol and the thermal stability of 3-MCPD monoesters[J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(46): 8918-8926.
- [9] 李荷丽,程雅晴,贝君,等. 食品中氯丙醇酯脂肪酸酯风险及应对措施概述[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(17):7043-7051.
- [10] FAN J C, HE H L, REN R, et al. Monochloropropanediol in edible vegetable oils from Hangzhou market in China: Occurrence and exposure risk assessment[J]. *Food Addit Contam Part A*, 2021, 38(11): 1867-1874.
- [11] CUI X, ZHANG L, ZHOU P 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 Addit Contam Part A*, 2021, 38(1): 60-69.
- [12] HU X L, GU Y Y, HUANG W P, et al. Phthalate monoesters as markers of phthalate contamination in wild marine organisms[J]. *Environ Pollut*, 2016, 218: 410-418.
- [13] HUANG L, ZHU X, ZHOU S, et al. Phthalic acid esters: Natural sources and biological activities[J/OL]. *Toxins*, 2021, 13(7): 495[2024-01-19]. <https://doi.org/10.3390/toxins13070495>.
- [14] 刘玉兰,张明明,朱远坤,等. 储存条件对塑料瓶装大豆油中塑化剂含量影响的研究[J]. 中国油脂,2015,40(6):43-48.
- [15] 李昌. 油脂中3-氯丙醇酯的暴露评估及其在热加工过程中的形成机理和控制[D]. 南昌:南昌大学,2015.
- [16] 王向未,仇厚援,张志恒,等. 食品中膳食暴露评估模型研究进展[J]. 浙江农业学报,2012,24(4):733-738.
- [17] European Food Safety Authority (EFSA). Statement of the scientific panel on contaminants in the food chain (CONTAM) on a request from the European Commission related to 3-MCPD esters[J/OL]. *EFSAJ*, 2006,6(3): 1048[2024-01-19]. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.1048>.
- [18] 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/OL]. 中国油脂,2023:1-10[2024-01-19]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.230183>.
- [19] 郭蓉,王玮,李敏,等. 陕西省市售食用植物油及油脂类食品中脂肪酸氯丙醇酯的污染水平调查与暴露风险评估[J]. 卫生研究,2019,48(3):493-498,503.
- [20] RAHN A K K, YAYLAYAN V A. What do we know about the molecular mechanism of 3-MCPD ester formation? [J]. *Eur J Lipid Sci Tech*, 2011, 113(3): 323-329.
- [21] HAMLET C G, SADD P A, GRAY D A. Generation of monochloropropanediols (MCPDs) in model dough systems. 1. Leavened doughs[J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(7): 2059-2066.
- [22] 孙婷,焦海峰,郭培玉,等. 济南市市售食用植物油中氯丙醇酯和缩水甘油酯污染状况分析[J/OL]. 中国油脂,2024:1-10[2024-06-21]. <https://doi.org/10.19902/j.cnki.zgyz.1003-7969.240150>.
- [23] 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.
- [24] 谷瑞丽,宁亚萍,刘璐,等. 河南省市售食用植物油中氯丙醇酯污染状况分析[J]. 中国油脂,2024,49(1):84-89.