

3种保健功能性油脂中氯丙醇酯和缩水甘油酯的污染调查与健康风险评估

李益^{1,2}, 傅武胜^{1,2,3,4}, 倪蕾², 陈锦雄^{2,3}, 蔡家铭², 唐翠英^{1,2}

(1. 福建中医药大学药学院, 福州 350122; 2. 福建省人兽共患病研究重点实验室, 福建省疾病预防控制中心, 福州 350001; 3. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002; 4. 福建医科大学公共卫生学院, 福州 350108)

摘要:为对我国保健功能性油脂的市场监管和质量提升提供参考, 随机采集3种市售保健功能性油脂(鱼油及其制品、葡萄籽油、红花籽油), 按照GB 5009.191—2024测定其氯丙醇酯(MCPDE)和缩水甘油酯(GE)的污染水平, 并以点评估法进行慢性暴露评估和致癌性风险评估。结果表明: 鱼油及其制品中3-MCPDE、2-MCPDE和GE的检出率分别为98.1%、83.3%和100%, 平均含量分别为1.53、0.383、0.472 mg/kg, 3-MCPDE和GE总体超标率(欧盟标准)为14.8%; 葡萄籽油和红花籽油中3-MCPDE、2-MCPDE和GE的检出率均为100%, 平均含量分别为0.998、0.470、0.883 mg/kg, 3-MCPDE和GE总体超标率为26.7%; 鱼油及其制品、葡萄籽油和红花籽油的3-MCPDE暴露量(成年人)分别为EFSA制定的每日耐受摄入量(TDI)的3.53%~4.46%、23.0%~29.1%, 健康风险较低; 采用EFSA(T₂₅)和JECFA(BMDL₁₀)估计GE的致癌风险, 鱼油及其制品暴露边界值(MOE)最小值分别为 3.71×10^5 、 0.873×10^5 , 大于安全阈值, 致癌风险低, 而葡萄籽油及红花籽油GE的MOE最大值分别为 2.50×10^4 、 5.89×10^3 , 均小于安全阈值, 存在致癌风险, 需要优先关注。综上, 3种油脂中普遍存在MCPDE、GE污染, 但成年人群3-MCPDE暴露的健康风险低, 而长期消费葡萄籽油或红花籽油的人群存在致癌风险, 对GE的污染需要优先关注。

关键词: 鱼油及其制品; 葡萄籽油; 红花籽油; 氯丙醇酯; 缩水甘油酯

中图分类号: TS225.6; TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2025)04-0052-08

Contamination investigation and health risk assessment of chloropropanol esters and glycidyl esters in three health functional oils

LI Yi^{1,2}, FU Wusheng^{1,2,3,4}, NI Lei², CHEN Jinxiang^{2,3},
CAI Jiaming², TANG Cuiying^{1,2}

(1. College of Pharmacy, Fujian University of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350122, China; 2. Fujian Key Laboratory of Zoonoses, Fujian Provincial Center for Disease Control and Prevention, Fuzhou 350001, China; 3. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 4. School of Public Health, Fujian Medical University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: To provide a reference for the market supervision and quality improvement of health functional oils in our country, three types of commercially available health functional oils (fish oil and its products, grape seed oil, and safflower seed oil) were randomly collected, and determined for the contamination

收稿日期: 2024-04-11; 修回日期: 2024-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(81172671); 福建省卫生健康科技计划项目(2023CXA030)

作者简介: 李益(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为药理学(E-mail)ly62410@163.com。

通信作者: 傅武胜, 主任技师(E-mail)fwsfqm@126.com。

levels of chloropropanol esters (MCPDE) and glycidyl esters (GE) according to the GB 5009.191-2024, and chronic exposure assessment and carcinogenic risk evaluation were conducted with the point estimation method. The results showed that the detection rates of 3-MCPDE, 2-MCPDE,

and GE in fish oil and its products were 98.1%, 83.3%, and 100%, respectively, with average contents of 1.53, 0.383 mg/kg and 0.472 mg/kg, and the total exceedance rate (EU standard) of 3-MCPDE and GE was 14.8%. The detection rates of 3-MCPDE, 2-MCPDE, and GE in grape seed oil and safflower seed oil were both 100%, with average contents of 0.998, 0.470 mg/kg and 0.883 mg/kg, respectively, and the total exceedance rate of 3-MCPDE and GE was 26.7%. The exposure levels of 3-MCPDE in fish oil and its products, grape seed oil and safflower seed oil accounted for 3.53% - 4.46%, 23.0% - 29.1% of the EFSA's tolerable daily intake (TDI) respectively, indicating low health risks. Carcinogenic risk of GE was estimated using EFSA (T_{25}) and JECFA ($BMDL_{10}$) methods. The minimum margin of exposure (MOE) for fish oil and its products were 3.71×10^5 and 0.873×10^5 , respectively, which were above the safety threshold, indicating low carcinogenic risk. The maximum MOE for grape seed oil and safflower seed oil were 2.50×10^4 and 5.89×10^3 , respectively, both below the safety threshold, indicating carcinogenic risk, warranting attention. In conclusion, MCPDE and GE contamination are common in the three oils. The health risk of 3-MCPDE exposure in the adult population is low. However, individuals consuming grape seed oil or safflower seed oil in the long term may face carcinogenic risks due to GE contamination, necessitating prioritized attention to GE contamination.

Key words: fish oil and its products; grape seed oil; safflower seed oil; chloropropanol esters; glycidyl esters

3-氯-1,2-丙二醇酯(3-MCPDE)、2-氯-1,3-丙二醇酯(2-MCPDE)和缩水甘油酯(GE)是存在于油脂类食品中的污染物^[1-3],通常在油脂精炼或油脂类食品加热过程中形成^[4-7]。3-MCPDE在人体消化道中经脂肪酶水解后会形成3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)^[8-9],而3-MCPD具有肾脏毒性、生殖毒性和致癌性等^[10-11],被国际癌症研究机构(IARC)归为2B类致癌物^[12]。GE在肠道内水解后形成缩水甘油(Gly), Gly具有遗传毒性和致癌性^[13],被IARC归为2A类致癌物^[14]。2021年欧盟发布法规(EU)2020/1322,规定食用植物油(玉米油、椰子油、菜籽油、葵花籽油、大豆油等)、其他植物油、鱼油和其他海洋生物油中3-MCPDE限量值分别为1.25、2.50 mg/kg(以3-MCPD计),GE的限量值为1.00 mg/kg(以Gly计)^[15]。粮农组织/世卫组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)和欧洲食品安全局(EFSA)分别于2016年和2018年制定了3-MCPD及其酯的暂定每日最大耐受摄入量(PMTDI)和每日耐受摄入量(TDI),分别为4.0、2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[16-17]。与3-MCPD结构相似的2-氯-1,3-丙二醇(2-MCPD)毒理学数据尚不完善,还没有发布其健康指导值^[18]。

鱼油富含二十二碳六烯酸(DHA)和二十碳五烯酸(EPA)^[19],葡萄籽油^[20]和红花籽油^[21]富含亚

油酸等营养功能成分,因此这3种油脂常作为保健食品或其他食品生产的原料,但其在制取和精炼过程中可能会形成氯丙醇酯(MCPDE)和GE。例如:Sadowska-Rociek^[22]研究表明,鱼油及其膳食补充剂中MCPDE、GE含量分别为0.0015~3.0 mg/kg、0.0031~1.0 mg/kg;侯靖等^[3]研究显示,葡萄籽油中存在MCPDE和GE。但是,目前关于此类产品中MCPDE和GE的污染调查研究较少,尚未见暴露评估的报告。

目前,我国尚未制定关于油脂及其制品中MCPDE、GE限量的国家标准。为了解保健功能性油脂中MCPDE和GE的污染情况,本研究调查了市售鱼油及其制品、葡萄籽油和红花籽油中MCPDE、GE的污染情况,评估了其对消费者健康的潜在影响,以期为市场监管和行业质量提升提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

保健功能性油脂86份,于2022年和2023年从福建省9个设区市和平潭县采集(通过网络销售和超市及农贸市场采购获得),产地为福建、广东、辽宁、河北等省,其中:鱼油及其制品56份,葡萄籽油16份,红花籽油14份。FAPAS 2667质控植物油(50 mL/瓶,2021年),英国食品与环境研究院(FERA)。

甲醇(色谱纯),美国 Merck 公司;丙酮(色谱纯),J. T. Baker 公司;甲苯(色谱纯),Dauksan 公司;异辛烷、甲基叔丁基醚、乙酸乙酯、正己烷(均为色谱纯),氢氧化钠、硫酸(纯度 $\geq 98\%$)、溴化钠(纯度 $\geq 99.5\%$)、氨水(质量分数 25%)、无水乙醇、乙醚、石油醚、无水硫酸钠(均为分析纯),国药集团化学试剂有限公司;苯基硼酸(PBA,纯度 97%,分析纯),上海迈瑞尔公司;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(纯度均 $\geq 98\%$), $^{13}\text{C}_3$ -3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸二酯($^{13}\text{C}_3$ -3-MCPDE,纯度 $\geq 95\%$)、 D_5 -2-氯-1,3-丙二醇硬脂酸二酯(D_5 -2-MCPDE,纯度 $\geq 98\%$)和 D_5 -棕榈酸缩水甘油酯(D_5 -GE,纯度 $\geq 98\%$),加拿大 TRC 公司。

8890/7000D 气相色谱-串联质谱仪[配柱后反吹装置和多模式(MMI)进样口],美国 Agilent 公司;CPA225D 电子天平(感量 0.01 mg),德国 Sartorius 公司;YP202 电子天平(感量 0.01 g),上海精密科学仪器公司;G-560E 旋涡混合器,美国 Scientific Industries 公司;冷却水循环装置(温度精度为 $\pm 1.0\text{ }^\circ\text{C}$);SHA-B 恒温水浴振荡器,上海精达公司;超声波振荡器,昆山超声仪器公司;氮吹仪,上海安谱公司;AllegraX-15R 高速离心机,美国 Beckman 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 鱼油粉末中脂肪的提取

参考 GB 5009.6—2016 中碱水解法并略加修改提取鱼油粉末样品中的脂肪。称取 1.60 g(精确至 1 mg)鱼油粉末于 50 mL 离心管中,加入 5 mL 65 $^\circ\text{C}$ 的纯水,涡旋混匀,再加入 3 mL 氨水,涡旋,在 65 $^\circ\text{C}$ 水浴下振荡 30 min 后,冷却至室温。加入 8 mL 乙醇,涡旋后加入 15 mL 乙醚,振摇 5 min,然后加入 15 mL 石油醚,继续振摇 5 min。静置,待溶液分层后,转移上层溶液至另一离心管中,于下层水相离心管中再加入乙醚和石油醚各 15 mL,重复萃取 1 次,合并有机相,于 40 $^\circ\text{C}$ 下氮吹至干后,在 102 $^\circ\text{C}$ 下干燥 1 h,即得脂肪,备用。

1.2.2 脂肪样品中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的测定

按照 GB 5009.191—2024 第二篇第一法测定样品中 3-MCPDE、2-MCPDE(以 MCPD 计)和 GE(以 Gly 计)的含量。

1.2.3 3-MCPDE 和 GE 膳食暴露评估

2-MCPD 及其脂肪酸酯由于毒理学数据不足,

尚未建立健康指导值,本研究不对其进行风险评估。本研究采用点评估法^[23-24]计算 3-MCPDE、GE 的暴露水平,其中 3-MCPDE 的健康风险通过与 EFSA 制定的 3-MCPDE TDI(2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)对比评估,当 3-MCPD 的暴露水平大于 TDI 时,健康风险优先关注;GE 的健康风险通过计算暴露边界值(MOE)^[25-26]来评估,分别基于 EFSA 的大鼠和小鼠长期暴露于 Gly 引起的 25% 肿瘤发生率时得出的 Gly 基准剂量[T₂₅, 10.2 mg/(kg·d)]和 JECFA 的导致原发性肝细胞癌发生率为 10% 的 Gly 基准剂量 95% 置信区间下限值[BMDL₁₀, 2.4 mg/(kg·d)]计算 MOE,前者当 MOE 小于 2.5×10^4 时,后者当 MOE 小于 1.0×10^4 时,表示对人体存在致癌风险,应优先关注^[23-25]。在计算污染物暴露水平时,鱼油及其制品消费数据来自产品使用说明书,平均摄入量为 1.5 g/d,最大摄入量为 3.0 g/d,而葡萄籽油和红花籽油消费量数据来自《中国居民膳食指南(2022)》^[27]推荐的成年人食用油最大摄入量为 30 g/d。不同年龄人群体质量数据来自《中国居民膳食营养素参考摄入量(2023 版)》^[28]。

1.2.4 数据处理

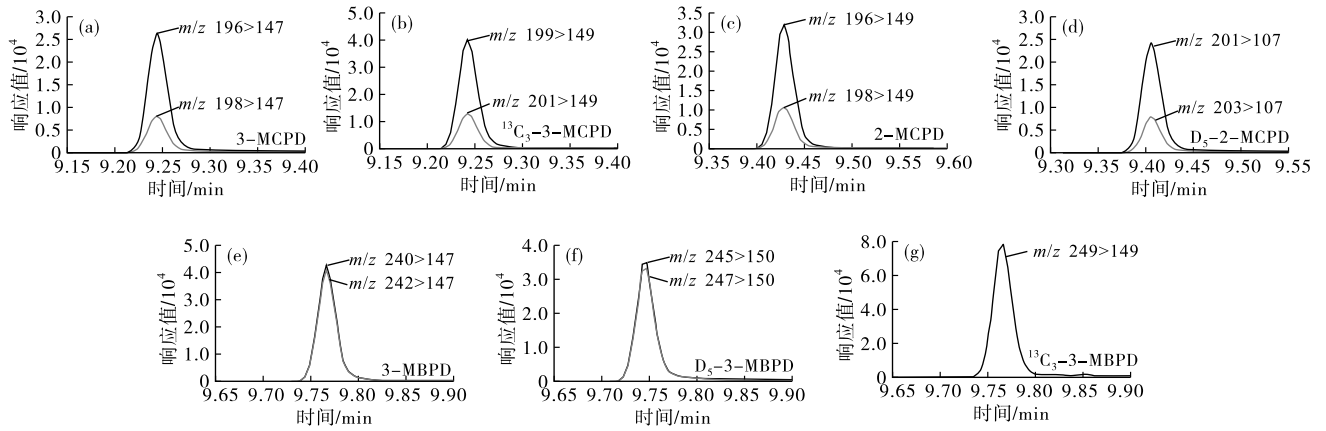
用 Excel 2016 统计数据,未检出值按照 WHO 的规定赋值^[29],即当未检出样品量占总样品量的比例不大于 60% 时,未检出数据用检出限(LOD)的 1/2 计算,当未检出样品量占总样品量的比例大于 60% 时,未检出数据用 LOD 计算。除特殊说明外,所测污染物含量均以脂肪计。

2 结果与分析

2.1 保健功能性油脂中 MCPDE 和 GE 测定方法的验证和质量控制

2.1.1 方法验证

GB 5009.191—2024 第二篇第一法的适用范围包括动物油脂、植物油脂以及婴幼儿配方食品等,为确保数据质量,在将该国标方法应用于鱼油及其制品、葡萄籽油、红花籽油检测前进行方法验证。研究表明,3 种污染物(3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE)的检出限(LOD)、定量限(LOQ)均分别为 0.03、0.10 mg/kg。鉴于葡萄籽油和红花籽油样品中目标污染物含量较高,选择鱼油软胶囊(FZ23204)和初榨橄榄油(FZ22170)样品进行加标实验,其中鱼油软胶囊中 3-MCPDE、GE 含量分别为 0.075 4、0.066 mg/kg,2-MCPDE 未检出,而橄榄油中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 均未检出。图 1 为鱼油软胶囊在定量限(0.10 mg/kg)下加标的色谱图。由图 1 可知,各目标峰分离情况良好。



注:3-MBPDE 为 3-溴-1,2-丙二醇

Note: 3-MBPDE. 3-Bromo-1,2-propanediol

图 1 加标 0.10 mg/kg 鱼油软胶囊中 3-MCPDE、2-MCPDE、GE 及其内标的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 3-MCPDE, 2-MCPDE, GE and their internal standards in fish oil soft capsule spiked with 0.10 mg/kg

表 1 为在 0.10 ~ 1.00 mg/kg 范围内 (均以 MCPDE、Gly 计) 加标实验结果。

由表 1 可知,鱼油中 MCPDE 和 GE 的加标回收率为 95.7% ~ 105%, RSD 为 1.26% ~ 10.20%, 橄

榄油中该目标物的加标回收率为 91.4% ~ 103%, RSD 为 0.98% ~ 5.83%, 符合 GB/T 27417—2017 《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》要求,说明该方法具有较好的准确性和良好的精密度。

表 1 鱼油软胶囊和橄榄油中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的加标回收率和相对标准偏差 (RSD) (n=6)

Table 1 Recovery and RSD of 3-MCPDE, 2-MCPDE, and GE spiked in fish oil soft capsule and olive oil (n=6)

化合物	加标量/ (mg/kg)	鱼油软胶囊			橄榄油		
		实测值/ (mg/kg)	回收率/%	RSD/%	实测值/ (mg/kg)	回收率/%	RSD/%
3-MCPDE	0.10	0.178	102	6.92	0.102	102	2.72
	0.50	0.599	105	7.47	0.505	101	5.83
	1.00	1.09	101	1.65	1.01	101	0.98
2-MCPDE	0.10	0.096	95.7	7.25	0.095	95.2	5.21
	0.50	0.487	97.5	4.13	0.468	93.6	3.72
	1.00	1.01	101	2.72	1.03	103	1.75
GE	0.10	0.166	100	7.54	0.091	91.4	5.12
	0.50	0.593	105	10.20	0.477	95.3	3.79
	1.00	1.06	99.0	1.26	1.00	100	1.99

2.1.2 质量控制

在测定样品中 MCPDE 和 GE 过程中,为确保数据质量,同时进行空白对照实验和 FAPAS 2667 质控植物油的测定。结果表明:空白对照实验中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的含量均低于方法的 LOD(0.03 mg/kg),表明操作过程没有交叉污染;质控植物油中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的测定值分别为 0.479、0.213、0.671 mg/kg,测定值与 FAPAS 指定值的相对偏差均在 ±20% 以内,这反映了测定结果的准确性。

综上,该检测方法表现出良好的灵敏度、准确性和精密度,可以用于鱼油及其制品、葡萄籽油和红花籽油中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的检测。

2.2 鱼油及其制品中 MCPDE 和 GE 的污染分析

2.2.1 MCPDE 和 GE 的总体污染情况

在 56 份鱼油及其制品中,有 1 份鱼肝油乳 (XM22050) 和 1 份鱼油软胶囊 (XM23034) 因乳化和基质干扰严重而无法测定其中的污染物,故对其他 54 份鱼油及其制品中的污染物进行了测定,结果如表 2 所示。

表2 54份鱼油及其制品中3-MCPDE、2-MCPDE与GE的总体污染水平

Table 2 Overall contamination levels of 3-MCPDE, 2-MCPDE, and GE in 54 fish oil and its products

污染物	含量/(mg/kg)							检出数量	检出率/%
	均值	P50	P90	P95	P97.5	最小值	最大值		
3-MCPDE	1.53	0.321	3.72	10.6	11.3	0.032 0	14.10	53	98.1
2-MCPDE	0.383	0.065 2	0.426	3.04	3.51	0.032 2	3.80	45	83.3
GE	0.472	0.204	1.14	1.64	2.63	0.040 5	4.29	54	100

由表2可知:3-MCPDE、2-MCPDE的检出率分别为98.1%、83.3%,检出值分别在0.032 0~14.10 mg/kg和0.032 2~3.80 mg/kg之间;GE的检出率为100%,含量范围在0.040 5~4.29 mg/kg之间。Sadowska-Rociek^[22]调查了3种共30份鱼油膳食补充剂中3种目标物的污染情况,发现鲨鱼肝油中3-MCPDE、2-MCPDE和GE的含量最高,平均含量分别为1.46、0.357、0.149 mg/kg,与本调查的平均含量结果较为接近。根据欧盟标准的限量要求,3-MCPDE含量超标样品有7份,超标率13.0%,GE含量超标样品有6份,超标率11.1%,

3-MCPDE或GE超标的样品共有8份,超标率14.8%。对污染物含量进行相关性分析^[30],结果表明,鱼油及其制品中3-MCPDE含量(x_1)与2-MCPDE含量(y_1)之间呈强线性相关($0.8 \leq R^2 < 1, p < 0.05$),回归方程为 $y_1 = 0.285 5x_1 - 0.053 7$ ($R^2 = 0.972 6$),而3-MCPDE与GE之间不具有相关性($p > 0.05$)。

2.2.2 不同年份鱼油样品中3-MCPDE、2-MCPDE与GE的污染水平

按照样品的采集年份对鱼油及其制品中污染物的变化趋势进行统计分析,结果见表3。

表3 2022—2023年鱼油及其制品中3-MCPDE、2-MCPDE与GE污染水平对比

Table 3 Comparison of 3-MCPDE, 2-MCPDE and GE contamination levels in fish oil and its products from 2022 to 2023

年份	样品数	3-MCPDE			2-MCPDE			GE		
		均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出率/%	均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出率/%	均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出率/%
2022	29	0.631	3.95	100	0.105	0.435	79.3	0.566	4.29	100
2023	25	2.58	14.10	96.0	0.696	3.80	88.0	0.378	1.32	100

由表3可见:2022年和2023年样品中3-MCPDE的含量均值分别为0.631、2.58 mg/kg,2-MCPDE的含量均值分别为0.105、0.696 mg/kg,3-MCPDE含量变化较大;2022年和2023年样品中GE的含量均值分别为0.566、0.378 mg/kg,GE含量变化较小。2022年和2023年污染物水平的变化

可能与样品的来源不同有关,尚无法表明污染物水平与采样年份存在关联。

2.2.3 鱼油和鱼油粉末中MCPDE与GE污染水平对比分析

将样品分为液体鱼油和固体鱼油粉末两类,分别对其污染物进行统计分析,结果见表4。

表4 鱼油及鱼油粉末中3-MCPDE、2-MCPDE与GE污染水平

Table 4 3-MCPDE, 2-MCPDE and GE contamination levels in fish oil and fish oil powder

样品	样品数	3-MCPDE			2-MCPDE			GE		
		均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出率/%	均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出率/%	均值/(mg/kg)	最大值/(mg/kg)	检出率/%
鱼油	49	0.529	3.95	98.0	0.087 3	0.435	81.6	0.409	4.29	100
鱼油粉末	5	11.3	14.10	100	3.28	3.80	100	1.09	2.04	100
鱼油粉末**	5	2.06	3.07	100	0.598	0.828	100	0.221	0.394	100

注:**表示以食品计

Note:** In terms of food

由表4可知:鱼油中3-MCPDE、2-MCPDE和GE的平均含量分别为0.529、0.087 3 mg/kg和0.409 mg/kg;以脂肪计时,鱼油粉末中3-MCPDE、

2-MCPDE和GE的平均含量分别为11.3、3.28 mg/kg和1.09 mg/kg;鱼油粉末中平均脂肪含量为13.7%~21.8%,以食品计时,3-MCPDE、2-MCPDE和GE

的平均含量分别为 2.06、0.598 mg/kg 和 0.221 mg/kg。综上,相较于鱼油,鱼油粉末的整体污染水平更高,本研究中鱼油粉末的样品量过少,有必要扩大调查鱼油粉末样品的量,以进一步确认其 MCPDE 和 GE 的污染水平。

表 5 30 份葡萄籽油及红花籽油中 3-MCPDE、2-MCPDE 与 GE 总体污染水平

Table 5 Overall contamination levels of 3-MCPDE, 2-MCPDE and GE in 30 samples of grape seed oil and safflower seed oil

污染物	含量(mg/kg)							检出率/%
	均值	P50	P90	P95	P97.5	最小值	最大值	
3-MCPDE	0.998	0.678	1.47	2.34	3.63	0.150	6.38	100
2-MCPDE	0.470	0.285	0.708	1.23	1.96	0.062 0	3.30	100
GE	0.883	0.749	1.72	2.33	2.98	0.146	3.54	100

由表 5 可知,30 份葡萄籽油及红花籽油样品中均检出 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE,其含量分别为 0.150~6.38、0.062 0~3.30 mg/kg 和 0.146~3.54 mg/kg,平均值分别为 0.998、0.470 mg/kg 和 0.883 mg/kg。侯靖等^[3]调查了 48 份市售植物油中上述 3 种目标物的污染情况,结果表明,39 份样品中检出 3-MCPDE,平均含量为 0.650 mg/kg,32 份样品中检出 2-MCPDE,平均含量为 0.363 mg/kg,34 份样品中检出 GE,平均含量为 0.874 mg/kg,与本文的总体污染情况基本一致。参考欧盟标准,按照植物油中 3-MCPDE 限量值 1.25 mg/kg 的要求,本研究中 7 份样品 3-MCPDE 超标,超标率为 23.3%,6 份样品 GE 超标,超标率为 20.0%,3-MCPDE 或 GE 超标样品共有 8 份,占总数的 26.7%。对 3 种污染物进行相关性分析^[30],结果表明,葡萄籽油与红花籽油中 3-MCPDE 含量(x_2)与 2-MCPDE 含量(y_2)之间呈强线性相关($0.8 \leq R^2 < 1, p < 0.05$),回归方程为 $y_2 = 0.523 6x_2 - 0.052 3 (R^2 = 0.990 8)$,而 3-MCPDE 与 GE 之间呈弱线性相关($0.3 \leq R^2 < 0.5$), R^2 为 0.449。综上,部分产品存在较为突出的污染,需要加强监管,并采取控制措施,以确保消费者的健康和安

2.3.2 葡萄籽油和红花籽油中 MCPDE 与 GE 污染水平的对比分析

对比了葡萄籽油和红花籽油样品中 3 种目标物的污染水平,发现葡萄籽油、红花籽油中 MCPDE 和 GE 的检出率均为 100%,其中 3-MCPDE 的平均含量分别为 1.17、0.801 mg/kg,2-MCPDE 的平均含量分别为 0.549、0.380 mg/kg,GE 的平均含量分别为 1.10、0.632 mg/kg,葡萄籽油的 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的平均含量分别是红花籽油的 1.5、1.4、1.7 倍,初步表明葡萄籽油中 3 种污染物的总

2.3 葡萄籽油和红花籽油中 MCPDE 与 GE 污染分析

2.3.1 MCPDE、GE 的总体污染情况

对 30 份葡萄籽油、红花籽油样品中污染物进行调查,结果见表 5。

体污染水平更高。文献[3,25,31-32]表明,不同品种植物油之间污染水平差异较大,而本研究中葡萄籽油污染水平较高,这可能与精炼过程或样品本身特性有关,具体原因尚需进一步研究。

2.4 3-MCPDE 和 GE 的膳食暴露风险评估

2.4.1 3-MCPDE 的暴露风险评估

不同年龄段人群保健功能性油脂 3-MCPDE 的每日膳食暴露量(EDI)见图 2。

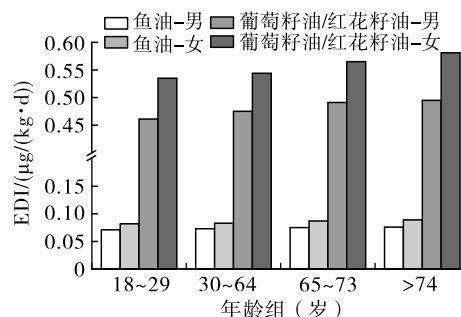


图 2 不同年龄和性别最高消费量人群中保健功能性油脂 3-MCPDE 的 EDI

Fig. 2 Daily intake (EDI) of 3-MCPDE in health functional oils for the highest consuming groups by age and gender

由于鱼油及其制品产品说明书中适宜人群为成年人,因此仅对 18 岁年龄段以上人群进行评估。根据鱼油及其制品中 3-MCPDE 的平均含量(1.53 mg/kg)以及最高消费量计算其 EDI。由图 2 可知,不同年龄组人群鱼油及其制品中 3-MCPDE 的 EDI 在 0.071~0.089 $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$,为 EFSA 制定的 3-MCPDE TDI 的 3.53%~4.46%。说明即使根据鱼油及其制品的每日最大摄入量评估,3-MCPDE 暴露量也显著低于 TDI,因此可认为鱼油及其制品中 3-MCPDE 的潜在健康风险较低。

根据葡萄籽油和红花籽油中 3-MCPDE 的平均含量(0.998 mg/kg)以及最大摄入量计算其 EDI。

由图 2 可知,不同年龄组人群葡萄籽油和红花籽油 3-MCPDE 的 EDI 在 0.461~0.581 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$,为 EFSA 制定的 3-MCPDE TDI 的 23.0%~29.1%,表明 3-MCPDE 的每日摄入量均未超过 TDI,其暴露的潜在健康风险相对较低,但考虑到存在其他暴

露来源,因此其污染水平也应尽可能降低。

2.4.2 GE 的致癌风险评估

不同评估方式下最高消费量人群中保健功能性油脂 GE 的 MOE 见图 3。

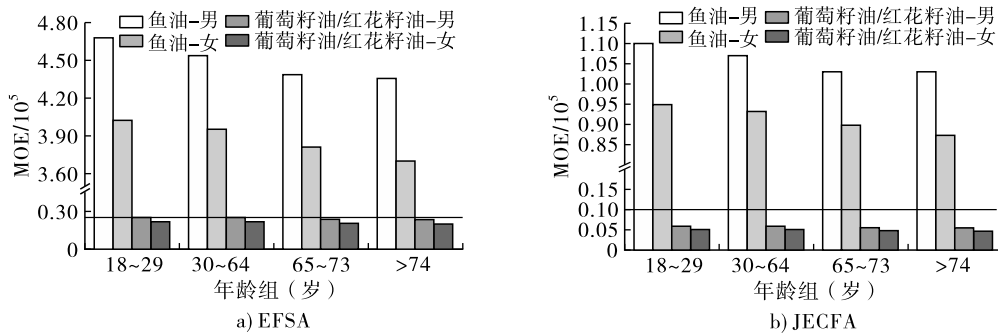


图 3 不同评估方式下最高消费量人群中保健功能性油脂 GE 的 MOE

Fig. 3 MOE of GE in health functional oils for the highest consuming groups under some selected assessment methods

鱼油及其制品中 GE 的平均含量 0.472 mg/kg,以平均消费量估计,不同年龄组人群 GE 的膳食暴露量在 0.011~0.014 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$;以推荐的最高消费量估计,GE 的膳食暴露量在 0.022~0.027 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。由图 3a 可知,采用 EFSA 的 T_{25} 进行评估^[15]时,推荐的最高消费量人群摄入 GE 的 MOE 在 $3.71 \times 10^5 \sim 4.68 \times 10^5$,均显著高于致癌风险的阈值,表明鱼油及其制品中 GE 的致癌风险较低。由图 3b 可知,采用 JECFA 的 $BMDL_{10}$ 进行评估^[17]时,推荐的最高消费量人群摄入 GE 的 MOE 在 $0.873 \times 10^5 \sim 1.10 \times 10^5$,高于 JECFA 设定的 MOE 阈值,进一步证实了通过鱼油及其制品消费所导致的 GE 致癌风险较低。

不同年龄组人群葡萄籽油和红花籽油的 GE 的膳食暴露量在 0.408~0.514 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。由图 3a 可知,采用 T_{25} 评估时,不同年龄组人群摄入 GE 的 MOE 在 $1.98 \times 10^4 \sim 2.50 \times 10^4$,未超过设定阈值 (2.5×10^4)。由图 3b 可知,采用 $BMDL_{10}$ 评估时,不同年龄组人群摄入 GE 的 MOE 在 $4.67 \times 10^3 \sim 5.89 \times 10^3$,同样低于 JECFA 设定的安全阈值 (1.0×10^4)。以上结果表明葡萄籽油和红花籽油中 GE 存在致癌风险,值得优先关注。

3 结论

对市售 3 种保健功能性油脂(鱼油及其制品、葡萄籽油和红花籽油)中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的污染调查显示,鱼油及其制品中其平均含量分别为 1.53、0.383、0.472 mg/kg;参考欧盟标准,3-MCPDE 和 GE 的超标率分别为 13.0% 和 11.1%,2 种污染物的总超标率为 14.8%,3-MCPDE 与 2-

MCPDE 含量呈强线性相关;葡萄籽油和红花籽油中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GE 的平均含量分别为 0.998、0.470、0.883 mg/kg;参考欧盟标准,3-MCPDE 和 GE 的超标率分别为 23.3% 和 20.0%,2 种污染物的总超标率为 26.7%,3-MCPDE 与 2-MCPDE 含量呈强线性相关。成年人群,经 3 种油脂摄入的 3-MCPDE 健康风险较低,而鱼油及其制品中 GE 的 MOE 大于设定的安全阈值,致癌风险较低,不必优先关注,但葡萄籽油和红花籽油中 GE 的 MOE 均低于安全阈值,存在致癌风险,需要优先关注。另外,由于本研究的样品仅采集于福建省各市区,并非在全国进行采集,鱼油粉末样品及葡萄籽油、红花籽油样品数量较少,样品代表性可能存在不足,且评估所参考的鱼油消费量数据源于产品使用说明,鱼油的实际摄入量可能更高或更低,而葡萄籽油和红花籽油消费量来自《中国居民膳食指南(2022)》中食用油摄入量,但这 2 种油作为烹调油使用的占比较低,因而实际消费量可能更低,因此建议后续加强对保健功能性动植物油中 MCPDE 和 GE 的监测,以积累更多的数据,为改进生产工艺和降低污染物含量提供科学依据,确保消费者的健康。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] KAMIKATA K, VICENTE E, ARISSETO – BRAGOTTO A P, et al. Occurrence of 3 – MCPD, 2 – MCPD and glycidyl esters in extra virgin olive oils, olive oils and oil blends and correlation with identity and quality parameters[J]. *Food Control*, 2019,95:135 – 141.
- [5] MERKLE S, OSTERMEYER U, ROHN S, et al. Mitigation strategies for ester bound 2 –/3 – MCPD and esterified glycidol in pre – fried breaded and frozen fish products[J]. *Food Chem*, 2018, 245:196 – 204.
- [6] CHENG W, LIU G, LIU X. Formation of glycidyl fatty acid esters both in real edible oils during laboratory – scale refining and in chemical model during high temperature exposure[J]. *J Agric Food Chem*, 2016, 64(29):5919 – 5927.
- [7] CHENG W W, GUO Q L, 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 F*, 2017,16(2):263 – 281.
- [8] ABRAHAM K, APPEL K E, BERGER – PREISS E, et al. Relative oral bioavailability of 3 – MCPD from 3 – MCPD fatty acid esters in rats[J]. *Arch Toxicol*, 2013, 87(4): 649 – 659.
- [9] BUHRKE T, WEIBHAAR 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.
- [10] SAWADA S, OBEREMM A, BUHRKE T, et al. Proteomic analysis of 3 – MCPD and 3 – MCPD dipalmitate – induced toxicity in rat kidney [J]. *Arch Toxicol*, 2016,90(6):1437 – 1448.
- [11] HWANG M, YOON E, KIM J, et al. Toxicity value for 3 – monochloropropane – 1,2 – diol using a benchmark dose methodology [J]. *Regul Toxicol Pharm*, 2009, 53(2):102 – 106.
- [12] Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking – water [J]. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*, 2013,101:349 – 374.
- [13] ARISSETO A P, SILVA W C, TIVANELLO R G O, et al. Recent advances in toxicity and analytical methods of monochloropropanediols and glycidyl fatty acid esters in foods[J]. *Curr Opin Food Sci*, 2018, 24:36 – 42.
- [14] Glycidol[J]. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum*, 2000,77:469 – 486.
- [15] Amending Regulation of (EC) No1881/2006 as regards maximum levels of 3 – monochloropropanediol (3 – MCPD), 3 – MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods: (EU) 2020/1322 [S]. Brussels, Belgium; The European Union, 2021.
- [16] Evaluation of certain contaminants in food: Eighty – third report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives[R]. Geneva; WHO, 2017:1 – 166.
- [17] KNUTSEN H K, ALEXANDER J, BARREGARD L, et al. Update of the risk assessment on 3 – monochloropropane diol and its fatty acid esters[J/OL]. *EFSA J*, 2018, 16(1):e5083[2024 – 04 – 11]. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2018.5083>.
- [18] Risks for human health related to the presence of 3 – and 2 – monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food[J]. *EFSA J*, 2016, 14(5):1 – 159.
- [19] 李启艳, 谢强胜, 刁飞燕, 等. 鱼油的化学成分及其药理活性研究进展[J]. *药物分析杂志*, 2016, 36(7): 1157 – 1161.
- [20] 王仁才, 熊兴耀, 黄复深, 等. 刺葡萄籽油功效成分及其动物学药理作用研究[J]. *现代生物医学进展*, 2008, 8(7):1321 – 1324.
- [21] 吕培霖, 李成义, 王俊丽. 红花籽油的研究进展[J]. *中国现代中药*, 2016, 18(3):387 – 389.
- [22] SADOWSKA – ROCIEK A. Monochloropropanediol esters and glycidyl esters in dietary supplements based on fish oils[J]. *Food Addit Contam B*, 2020, 13(4):305 – 312.
- [23] 袁蕊, 崔霞, 刘平, 等. 2021年北京市市售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初步评估[J]. *卫生研究*, 2022, 51(4):645 – 649, 679.
- [24] 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分析[J]. *中国油脂*, 2024, 49(11): 106 – 111.
- [25] 樊继彩, 胡琰, 何华丽, 等. 市售食用植物油和婴幼儿配方奶粉中缩水甘油酯污染水平及其暴露风险评估[J]. *中国卫生检验杂志*, 2022, 32(4):504 – 507.
- [26] 杨靓, 牟霄, 张崇. 食用植物油中苯并[a]芘的污染特征及城乡居民膳食暴露评估:以汉中市为例[J]. *中国油脂*, 2024, 49(6): 106 – 111.
- [27] 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.
- [28] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量(2023版)[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2023.
- [29] 罗祎. 食品安全风险分析化学危害评估[M]. 北京: 中国质检出版社, 中国标准出版社, 2012.
- [30] 张吴平, 杨坚. 食品试验设计与统计分析[M]. 3版. 北京: 中国农业大学出版社, 2017.
- [31] 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.
- [32] 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.