

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

何华丽¹ 樊继彩¹ 汪大芳² 边天斌¹ 任韧¹

1 杭州市疾病预防控制中心(杭州市卫生监督所)卫检中心,杭州 310021;

2 温州医科大学检验医学院(生命科学学院),温州 325035

摘要:目的 了解婴幼儿配方奶粉中氯丙醇酯(chloropropanols esters, MCPDEs)和缩水甘油酯(glycidyl esters, GEs)的污染水平,评估杭州市婴幼儿经婴幼儿配方奶粉MCPDEs和GEs的暴露风险。方法 利用非衍生化气相色谱-串联质谱法对市售73份婴幼儿奶粉中MCPDEs[包括3-氯丙醇酯(3-chlorine-1,2-propylene glycol ester, 3-MCPDE)和2-氯丙醇酯(2-monochloropropane-1,3 diol esters, 2-MCPDE)]和GEs的污染状况进行调查;利用点评估法对婴幼儿摄入的MCPDEs和GEs进行膳食暴露评估。结果 婴幼儿奶粉中3-MCPDE、2-MCPDE和GEs的检出率分别为100.0%、82.2%和78.1%,检出浓度平均值分别为0.051、0.015和0.018 mg/kg。3-MCPDE的平均膳食暴露量为0.48~1.41 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$, P95暴露量为0.81~2.69 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$; GEs的平均暴露边界比为24 669~58 945, P95暴露边界比为10 881~21 540。结论 婴幼儿奶粉中3-MCPDE的平均暴露量占每日最大允许耐受量(tolerable daily intake, TDI)的24.0%~70.5%,健康风险较低,但0~6月龄奶粉的P95暴露值[2.69 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$]大于TDI,存在较高的健康风险。对于GEs, 0~36月龄P95暴露边界比均小于25 000,其中0~6月龄暴露边界比小于25 000, 6~36月龄暴露边界比均大于25 000, 0~6月龄奶粉中GEs暴露的健康风险最高。

关键词:婴幼儿奶粉 氯丙醇酯 缩水甘油酯 膳食暴露评估

中图分类号:R155.5 TS207.5

文献标志码:A

DOI:10.19813/j.cnki.weishengyanjiu.2025.01.024

Detection and exposure risk assessment of chloropropanol ester and glycidyl ester in infant formula milk powder

He Huali¹, Fan Jicai¹, Wang Dafang², Bian Tianbin¹, Ren Ren¹

1 Health Inspection Center, Hangzhou Center for Disease Control and Prevention(Hangzhou Health Supervision Institution), Hangzhou 310021, China; 2 College of Laboratory Medicine, School of Life Sciences, Wenzhou Medical University, Wenzhou 325035, China

ABSTRACT: OBJECTIVE To investigate the contamination level of chloropropanols esters (MCPDEs) and glycidyl esters (GEs) in infant milk powder, and to assess the risk of exposure to MCPDEs and GEs in infant formula milk powder in Hangzhou. **METHODS** Non-derivatization gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was used to detect MCPDEs in 73 samples of commercially available infant milk powder, including 3-chlorine-1,2-propylene glycol ester, 3-

基金项目:杭州市卫生科技计划项目(No. A20231037)

作者简介:何华丽,女,硕士,主管技师,研究方向:食品质谱分析

通信作者:任韧,女,本科,主任技师,研究方向:理化分析, E-mail: hzrren@sina.com

MCPDE), 2-monochloropropane-1,3 diol esters (2-MCPDE) and GEs. Dietary exposure assessment of chloropropanols esters and glycidyl esters were evaluated by evaluation method and margin of exposure (MOE) respectively. **RESULTS** The detection rates of 3-MCPDE, 2-MCPDE and GEs were 100.0%, 82.2% and 78.1%. The average detection concentrations were 0.051, 0.015 and 0.018 mg/kg, respectively. The average and P95 dietary exposure values for 3-MCPDE were 0.48–1.41 and 0.81–2.69 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$. For GEs, these were 24 669–58 945 and 10 881–21 540 respectively. **CONCLUSION** The median exposure value of 3-MCPDE in infant milk powder is less than the TDI, and the health risk is small. But the P95 value of 3-MCPDE for infant aged 0–6 months is 2.69 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$, greater than TDI value, so high health risk exists. The MOE for infants aged 0–6 months is lower than 25 000, and it may pose a potential risk. The MOE for children aged 6–36 months is higher than 25 000, and the health risk is very low.

KEY WORDS: infant formulas, chloropropanol ester, glycidyl esters, dietary exposure assessment

氯丙醇酯(chloropropanols esters, MCPDE)和缩水甘油酯(glycidyl esters, GEs)是近年来被广泛关注的油脂及其制品中的污染物,通常在植物油精炼热加工处理过程中形成^[1-3]。在婴幼儿配方奶粉加工过程中添加的棕榈油脂及菜籽油等精炼植物油,一定程度上导致了 MCPDEs 及 GEs 的污染。3-氯丙醇酯(3-chlorine-1,2-propylene glycol ester, 3-MCPDE)与 GEs 在人体代谢过程中产生相应的 3-氯丙醇(3-monochloropropanediol, 3-MCPD)与缩水甘油醇类物质,在动物实验中被证明具有遗传毒性、肾脏毒性和神经毒性^[4-6]。3-MCPD 已被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)列为 2B 类“可能的人类致癌物”,缩水甘油被列为 2A 类致癌物^[7-9]。2-氯丙醇酯(2-monochloropropane-1,3 diol esters, 2-MCPDE)与 3-MCPDE 的代谢途径相似,在生物体内经消化分解会产生有害的 2-氯丙醇(2-monochloropropanediol, 2-MCPD),吸收入血后能够迅速与心肝脾肺等器官进行物质交换^[10]。

2018 年 2 月 26 日,欧盟委员会(European Union, EU)首先对 GEs 设定限值,发布(EU) 2018/290 法规,规定了植物油脂、婴幼儿配方奶粉、婴幼儿特医食品中 GEs 的最大限量,其中婴幼儿奶粉中的限值为 0.050 mg/kg(以奶粉计)^[11]。2019 年 5 月下旬,德国油脂科学学会在柏林就 3-MCPD 和 3-MCPDE 召开研讨会,对其在油脂中的安全水平提出异议,提请欧盟讨论^[12]。2020 年 9 月,EU 发布条例 2020/1322,修订食品中 GEs、3-MCPD 和 3-MCPDE 的最大残留限量:婴幼儿配方奶粉中 GEs、3-MCPD 和 3-MCPDE 的

含量分别不超过 50、125 $\mu\text{g}/\text{mg}$ ^[13]。

婴幼儿奶粉是婴幼儿,特别是 1 岁以内的婴儿的主要食物来源。婴幼儿暴露在高浓度污染物中可能对其生命全周期健康产生影响。因此,本研究对杭州市售婴幼儿奶粉中 MCPDEs 和 GEs 的污染情况展开调查,初步研究婴幼儿奶粉中 MCPDEs 和 GEs 的污染水平与特征,并对婴幼儿 MCPDEs 和 GEs 的暴露水平进行评估。

1 材料与方法

1.1 样品

随机抽取杭州地区各大商店和线上网店销售的保质期内的婴幼儿奶粉,涵盖了一段奶粉到三段奶粉,其中一段 23 份,二段 25 份,三段 25 份,共计 73 份。

1.2 样品处理方法

婴幼儿配方乳粉中脂肪提取和测定按照 GB 5413.3—2010《婴幼儿食品和乳品中脂肪的测定》^[14]进行。氯丙醇酯和缩水甘油酯的测定,参考国家风险监测方案《食品中氯丙醇酯和缩水甘油酯总量测定的标准操作程序》。3-MCPDE、2-MCPDE 和缩水甘油酯的含量分别以游离的 3-MCPD、2-MCPD 和缩水甘油计。本方法婴幼儿奶粉中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GEs 的检出限和定量限均为 0.002 和 0.006 mg/kg(以奶粉计)。

1.3 膳食暴露评估方法

采用点评估法^[15],根据婴幼儿奶粉中氯丙醇酯的污染水平和平均消费量数据计算得到每人每公斤体重氯丙醇酯的暴露量。在暴露量计算过程中,按照国际惯例,假设氯丙醇酯体内 100%水解

为氯丙醇。计算公式如下^[16]：

$$EDI_{\text{average}} = C_{\text{average}} \times F_{\text{average}} / BW$$

式中, EDI_{average} : 平均暴露量 [$\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW} \cdot \text{d})$]; C_{average} : 氯丙醇酯的平均含量 (mg/kg); F_{average} : 婴幼儿奶粉的平均消费量 (g/d); BW : 目标人群个体体重 (kg)。

1.4 膳食暴露评估参数

在定量评估方面, 2016 年欧盟食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) 通过评估多达 7175 条数据, 推荐 3-MCPD 当量 (游离 3-MCPD 及 3-MCPDE 总和) 的每日最大允许耐受量 (tolerable daily intake, TDI) 为 $0.8 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW} \cdot \text{d})$ ^[17]。2018 年, EFSA 在科学评估的基础上, 将 3-MCPD 的 TDI 修订为 $2 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW} \cdot \text{d})$ ^[18]。2-MCPDE 由于毒理学数据不足, 尚未建立每日耐受摄入量值。因此, MCPDEs 的暴露风险评估多以 3-MCPDE 的最大耐受剂量进行评估。

由于未制定 GEs 的 TDI, 因此, 采用暴露边界比 (margin of exposure, MOE) 来评价 GEs 的膳食暴露健康风险。对于 GEs, MOE 的计算是通过估算大鼠腹膜间皮瘤的 T25 [$10.2 \text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{BW} \cdot \text{d})$] 与婴幼儿人群膳食暴露量比值进行的。T25 是特定肿瘤的发病率与背景水平相比增加 25% 的剂量^[17]。参考 EFSA 2016, MOE 值高于 25 000, GEs 对人体健康的危害可以忽略。根据各年龄段奶粉

产品说明中的平均每日推荐食用量, 并结合我国婴幼儿不同年龄段的平均体重^[19] (表 1) 计算每日暴露量。

表 1 各阶段婴幼儿奶粉日摄入量和平均体重

月龄	奶粉日摄入量/g	平均体重/kg
0~6	149	6.23
6~12	142	8.71
12~36	116	11.9

1.5 数据处理

参照世界卫生组织对低水平食品污染物可信数据评估的要求^[20], 对低于检出限 (limit of detection, LOD) 且未检出率小于 60% 的样品以 1/2 LOD 值进行统计分析^[21]。

2 结果

2.1 婴幼儿配方奶粉中 MCPDEs 和 GEs 污染状况

一段、二段和三段奶粉中脂肪的平均含量分别为 22.69, 22.80 和 22.76 g/100 g。由表 2 可见, 婴幼儿奶粉中 3-MCPDE、2-MCPDE 和 GEs 的检出率分别为 100.0%、82.2% 和 78.1%, 检出浓度平均值分别为 0.051、0.015 和 0.018 mg/kg, 含量范围分别为 0.014~0.132 mg/kg、ND~0.050 mg/kg 和 ND~0.049 mg/kg。

表 2 婴幼儿奶粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯监测情况

奶粉	化合物	检出率/%	含量/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	中位值/(mg/kg)	P95/(mg/kg)
一段	3-MCPDE	100.0	0.029~0.132	0.061	0.050	0.113
	2-MCPDE	82.6	ND~0.050	0.019	0.021	0.047
	GEs	69.6	ND~0.021	0.017	0.022	0.039
二段	3-MCPDE	100.0	0.014~0.082	0.043	0.040	0.080
	2-MCPDE	76.0	ND~0.032	0.012	0.017	0.031
	GEs	76.0	ND~0.049	0.019	0.023	0.048
三段	3-MCPDE	100.0	0.023~0.089	0.048	0.045	0.083
	2-MCPDE	88.0	ND~0.029	0.015	0.017	0.027
	GEs	88.0	ND~0.049	0.018	0.019	0.049
合计	3-MCPDE	100.0	0.014~0.132	0.051	0.043	0.098
	2-MCPDE	82.2	ND~0.050	0.015	0.018	0.031
	GEs	78.1	ND~0.049	0.018	0.021	0.048

注: ND; 未检出; 3-MCPDE; 3-氯丙醇酯; 2-MCPDE; 2-氯丙醇酯; GEs; 缩水甘油酯

参照 EU 2020/1322^[13] 法规修订的限量要求, 有 1 份一段婴幼儿配方奶粉样品中 3-MCPDE 的检出浓度 $0.132 \text{mg}/\text{kg}$ 超出限量值要求 ($0.125 \text{mg}/\text{kg}$, 以奶粉计), 所有样品中 GEs 的检出浓度均未超过欧盟的限量标准 ($0.050 \text{mg}/\text{kg}$, 以奶粉计)。一段婴幼儿奶粉中 3-MCPDE 和 2-MCPDE 的浓度检出范围、平均值、中位值以及第 95 百分

位数 (P95) 均高于二段和三段婴幼儿奶粉, 二段和三段差别不明显。

2.2 婴幼儿奶粉中 MCPDEs 的膳食暴露评估

由表 3 可见, 婴幼儿 3-MCPDE 的平均膳食暴露量为 $0.48 \sim 1.41 \mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{BW} \cdot \text{d})$, 占 TDI 的 24.0%~70.5%, 0~6 月龄婴儿暴露水平最高, 但未超过 3-MCPDE 的 TDI 值, 存在一定风险。6~

36月龄婴儿,由奶粉摄入的3-MCPDE的风险较低。3-MCPDE的P95膳食暴露量为0.81~2.69 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$,占TDI的40.5%~134.5%,其中0~6月龄婴儿P95膳食暴露量大于TDI值,存在

健康风险;6~12月龄婴儿膳食暴露量占TDI值的65.5%,存在一定的健康风险。本研究中2-MCPDE的平均膳食暴露量以及P95均低于3-MCPDE。

表3 婴幼儿奶粉中氯丙醇酯和缩水甘油酯暴露评估

奶粉	3-氯丙醇酯/[$\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$]		2-氯丙醇酯/[$\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{BW}\cdot\text{d})$]		缩水甘油酯	
	平均值	P95	平均值	P95	平均值	P95
一段	1.41	2.69	0.43	1.13	24669	10881
二段	0.71	1.31	0.21	0.50	33216	12994
三段	0.48	0.81	0.15	0.27	58945	21540

2.3 婴幼儿奶粉中GEs的膳食暴露评估

对于0~6月龄婴幼儿,平均暴露边界比为24 669,小于25 000,存在健康风险;6~36月龄婴幼儿平均暴露边界比为33 216~58 945,大于25 000,健康危害无需优先关注;0~36月龄婴幼儿P95暴露边界比为10 881~21 540,均小于25 000,健康危害需要优先关注(表3)。因此,0~6月龄婴幼儿由婴幼儿配方奶粉摄入的GEs的膳食暴露危害较6~36月龄幼儿高。

于本研究,但在袁蕊等^[26]对北京市售婴幼儿奶粉的研究中3-MCPDE、2-MCPDE、GEs的平均污染水平分别为44.54、15.65和12.65 $\mu\text{g}/\text{kg}$,且MCPDEs的水平随婴幼儿月龄增加而减少的趋势与本评估中的研究结果相似。0~6月龄营养摄入对婴幼儿奶粉依赖性较高,随月龄增加会添加一定量辅食替代奶粉,因此,有必要开展0~6月龄婴幼儿奶粉中MCPDEs和GEs污染状况监测,为婴幼儿食品安全和健康膳食提供数据支持。

3 讨论

本检测结果显示:婴幼儿奶粉中普遍存在3-MCPDE、2-MCPDE和GEs的污染现象,检出率分别为100.0%、82.2%和78.1%。刘印平等^[22]对石家庄市售婴幼儿奶粉中3-MCPDE和2-MCPDE进行定量检测,16份奶粉样品中3-MCPDE检出率87.5%,2-MCPDE检出率62.5%。3-MCPDE检出范围0.026~0.11 mg/kg,平均值为0.058 mg/kg;2-MCPDE检出范围0.025~0.034 mg/kg,平均值为0.022 mg/kg。覃玲等^[23]在江苏茂名市售奶粉中发现3-MCPDE的检出范围为0.18~1.24 mg/kg,平均值为0.61 mg/kg,检出率在50%左右;2-MCPDE的平均值为0.40 mg/kg,检出率在15%左右。本评估结果中3-MCPDE与2-MCPDE的检出范围与平均值与刘印平等的研究结果相似,但3-MCPDE与2-MCPDE检出率均高于上述文献报道。MCPDEs和GEs污染物主要形成于植物油精炼过程的脱臭工序^[24],相关企业应加强生产工艺研究,有效降低污染水平。

暴露评估结果显示:婴幼儿配方奶粉中3-MCPDE的一般暴露量未超过TDI值,健康风险无需优先关注;0~6月龄婴幼儿GEs的暴露边界比小于25 000,对该月龄婴幼儿健康风险需要优先关注。JESSICA等^[25]研究中,美国2017~2021年市售婴幼儿奶粉3-MCPDE和GEs的平均污染水平分别为0.035~0.63和0.019~0.22 $\mu\text{g}/\text{g}$,略高

参考文献

- [1] OEY S B, FELS-KLERX VAN DER H J, FOGLIANO V, et al. Mitigation strategies for the reduction of 2- and 3-MCPD esters and glycidyl esters in the vegetable oil processing industry [J]. *Compr Rev Food Sci F*, 2019, 18: 349-361.
- [2] 刘文菁. 油脂性食品中氯丙醇酯和缩水甘油酯的表征技术与污染研究 [D]. 福州:福建医科大学, 2017:8-12.
- [3] 黄明泉,李娟,邹青青,等. 单糖与氯化钠模型反应中3-氯-1,2-丙二醇的形成 [J]. *食品科学*, 2017,38(19):1-6.
- [4] 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.
- [5] KUSTERS M, BIMBER U, OSSENBURGGEN A, et al. Rapid and simple micro method for the simultaneous determination of 3-MCPD and 3-MCPD esters in different foodstuffs [J]. *J Agr Food Chem*, 2010, 58(2): 6570-6577.
- [6] ARISSETO A P, SILVA W C, TIVANELLO R G, 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.
- [7] RENATA J, AGNIESZKA G R, JUSTYNA G, et al. Indirect determination of mcpd fatty acid esters in lipid fractions of commercially available infant

- formulas for the assessment of infants' health risk [J]. *Food Anal Methods*, 2016, 9 (12): 3460-3469.
- [8] GROSSE Y, BAAN R, SECRETAN-LAUBY B, et al. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking water [J]. *IARC Monogr Eval Carcin Risks Humans*, 2013, 101: 9-549.
- [9] 胡帆,金绍强,朱炳祺,等. 氯丙醇酯类化合物的风险评估与应对措施研究进展[J]. *中国油脂*, 2017,42(11):108-112.
- [10] 李荷丽,程雅晴,贝君,等. 食品中氯丙醇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.
- [11] European Union. Amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children [EB/OL]. [2024-04-23]. <http://law.foodmate.net/show-193247.html>.
- [12] Oils & Fats International. EU considers maximum limits for 3-MCPD and 3-MCPDEs in oils and fats [EB/OL]. [2024-04-23]. <https://www.ofimagazine.com/news/eu-considers-maximum-limits-for-3-mcpd-and-3-mcpdes-in-oils-and-fats>, 2019.
- [13] European Union. Commission Regulation (EU) 2020/1322 of 23 September 2020 amending Regulation(EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD), 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods [S]. Brussels: Office Journal of Europe Union, 2021, 310: 2-5.
- [14] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准婴幼儿食品和乳品中脂肪的测定:GB 5413.3—2010 [S]. 北京:中国标准出版社,2010.
- [15] 罗祎,吴永宁. 食品安全风险分析化学危害评估 [M]. 北京:中国标准出版社,2012:48-141.
- [16] 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 A*, 2021, 38 (11): 1867-1874.
- [17] EFSA. 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):4426.
- [18] EFSA. Update of the risk assessment on 3-monochloropropane diol and its fatty acid esters [J]. *EFSA J*, 2017, 16(1): 5083.
- [19] 张妮,周静,胡守江,等. 婴幼儿配方奶粉中氯丙醇脂肪酸酯的检测方法优化与污染暴露[J]. *食品科学*,2019,40(10):311-317.
- [20] 王绪卿,吴永宁,陈君石. 食品污染监测低水平数据处理问题[J]. *中华预防医学杂志*,2002, 36(4):278-279.
- [21] 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]. *中国食品卫生杂志*, 2022, 32(4): 504-507.
- [22] 刘印平,云鹏,陈福尊,等. 几种市售婴幼儿配方奶粉中氯丙醇酯的定量检测及风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*,2020,11(19):6867-6872.
- [23] 覃玲,许桂锋,李波,等. 气相色谱-质谱法测定奶粉中3-氯丙醇酯和2-氯丙醇酯含量[J]. *江苏预防医学*,2018,29(3):279-282.
- [24] 尹峰,杨冰洁,李靖,等. 婴配食品中氯丙醇酯的污染来源及控制措施[J]. *食品安全质量检测学报*,2019,10(8):2414-2419.
- [25] BEEKMAN J K, GRASSI K, MACMAHON S. Updated occurrence of 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPD) and glycidyl esters in infant formulas purchased in the United States between 2017 and 2019[J]. *Food Addit Contam Part A*,2020, 37(3): 374-390.
- [26] 袁蕊,崔霞,刘平,等. 2021年北京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.

收稿日期:2023-12-25