

风险评估

杭州市0~3岁婴幼儿配方乳粉中3-氯丙醇酯暴露风险评估

朱冰,王玲莉,何华丽

(杭州市疾病预防控制中心,浙江 杭州 310021)

摘要:目的 结合2017—2019年杭州市市售婴幼儿配方乳粉(以下简称乳粉)脂肪酸氯丙醇酯(以下简称氯丙醇酯)污染水平及0~3岁婴幼儿每日乳粉消费量,评估0~3岁婴幼儿人群通过乳粉摄入3-氯丙醇酯的暴露风险。方法 采用气相色谱-串联质谱法测定乳粉中3-氯丙醇酯及2-氯丙醇酯(分别以3-氯丙醇和2-氯丙醇计)含量;结合我国婴幼儿喂养指南推荐的各年龄段每日乳粉消费量,采用点评估法对目标人群3-氯丙醇酯暴露风险进行评价。结果 杭州市市售乳粉样品中氯丙醇酯污染普遍存在;不同月龄婴幼儿每日通过乳粉摄入3-氯丙醇酯的中位数暴露水平在0.46~2.50 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ 之间,占每日可耐受摄入量(TDI, 2 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$)的23.0%~125.0%;3-氯丙醇酯的第97.5百分位数(P97.5)膳食暴露量在0.87~4.30 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ 之间,占TDI的43.5%~215.0%,其中0~6月龄婴儿的P97.5暴露水平高于TDI,存在较高健康风险。结论 杭州市0~3岁婴幼儿通过乳粉摄入3-氯丙醇酯的暴露存在健康风险,对于P97.5目标人群,3-氯丙醇酯的暴露水平明显偏高,存在较高风险。

关键词:3-氯丙醇酯;婴幼儿配方乳粉;暴露评估

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2020)05-0544-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2020.05.014

Exposure risk assessment of 3-chloropropanol esters in 0-3 aged infants

ZHU Bing, WANG Lingli, HE Huali

(Hangzhou Center for Disease Prevention and Control, Zhejiang Hangzhou 310021, China)

Abstract: Objective To analyze the chloropropanol monoesters (MCPD esters) levels in the infant formulas available in Hangzhou market from 2017 to 2019, and to assess the exposure risk of MCPD esters for 0-3 years infants. **Methods** Concentrations of 3-MCPD esters and 2-MCPD esters in the infant formulas were determined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). 3-MCPD esters exposure risk in target population was assessed by the level of 3-MCPD esters in infant formulas and the consumption recommendation from dietary guideline. **Results** The 3-MCPD esters and 2-MCPD esters contamination existed in all infant formulas samples; the median and P97.5 daily dietary exposure of 3-MCPD esters were 0.46-2.50 and 0.87-4.30 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$, account for 23.0%-125.0% and 43.5%-215.0% of the tolerable daily intake (TDI, 2 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ per day) respectively. For infants aged 0-6 months, the high intake levels (P97.5) of 3-MCPD esters were above TDI. **Conclusion** The levels of 3-MCPD esters in infant formulas sold in Hangzhou may pose a potential risk. Infants aged 0-6 months had higher exposure level than other age groups.

Key words: Chloropropanol monoesters; infant formulas; exposure assessment

脂肪酸氯丙醇酯(fatty acid esters of chloropropanol,以下简称氯丙醇酯)是近年来国际上关注度较高的新型食品污染物,是氯丙醇与脂肪酸的结合产物,包括单氯取代的3-氯丙醇酯和2-氯丙醇酯以及双氯取代的1,3-二氯丙醇酯和2,3-二氯丙醇酯,其中毒性最大、污染水平最高的是3-氯丙醇酯,其次是2-氯丙醇酯^[1]。2004年,SVEJKOVSKA等^[2]研究发现食物中的氯丙醇大多以氯丙醇酯的形式存在。近年来国内外陆续有报

道^[3-7]在很多食物中均检测到较高含量的3-氯丙醇酯,特别是在婴幼儿配方乳粉中发现高浓度的3-氯丙醇酯后,引起了政府和相关行业的重视。

氯丙醇酯除了本身具有一定毒性外,其在胃肠道的消化过程中能在体内释放出氯丙醇,并被肠道吸收,而氯丙醇是公认的食品污染物,具有生殖、肾脏和神经毒性以及潜在的致癌作用,会对人体健康造成极大威胁^[8-9]。目前国际上尚缺乏氯丙醇酯的毒理学数据,德国联邦风险评估机构和欧洲食品安全局(EFSA)一致认为,应根据3-氯丙醇的毒理学数据对3-氯丙醇酯进行风险评估^[10]。2009年,食品添加剂联合专家委员会(Joint Expert Committee on Food Additives, JECFA)把氯丙醇酯

收稿日期:2020-09-01

作者简介:朱冰 男 副主任医师 研究方向为公共卫生 E-mail: 19570380@qq.com

列为优先风险评估的新型污染物,并向世界各国征集膳食暴露数据及有关氯丙醇酯的代谢动力学数据^[11]。由氯丙醇酯引发的健康风险问题越来越受到社会的关注。

鉴于婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯污染水平的报道,以及婴幼儿人群的特殊敏感性,本研究对杭州市市售婴幼儿配方乳粉中 3-氯丙醇酯和 2-氯丙醇酯的污染水平进行检测,并对 0~3 岁婴幼儿通过婴幼儿配方乳粉摄入 3-氯丙醇酯的健康风险进行评估。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2017—2019 年在杭州市监测点(包括实体店和线上)进行随机抽样,共抽取 0~3 岁婴幼儿配方乳粉 49 份,包括 0~6 月龄婴儿配方乳粉(1 段)15 份、7~12 月龄较大婴儿配方乳粉(2 段)18 份、>12~36 月龄幼儿配方乳粉(3 段)16 份。样品以本地产乳粉为主。

1.2 方法

1.2.1 检测方法

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》^[12]进行。3-氯丙醇酯和 2-氯丙醇酯的测定,根据国家风险监测方案食品中氯丙醇酯含量的标准操作程序,将提取的脂肪经氢氧化钠-甲醇混合溶液皂化,氯丙醇酯被水解为氯丙醇,再以气相色谱-串联质谱(GC-MS)法,检测其中 3-氯丙醇及 2-氯丙醇的含量。婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯的含量以氯丙醇表示,该方法检出限为 0.015 mg/kg。

1.2.2 健康指导值的确定

氯丙醇酯目前尚无安全参考值,德国联邦风险评估机构和欧盟食品安全局一致认为应根据 3-氯丙醇毒理学数据对 3-氯丙醇酯进行风险评估,即 3-氯丙醇酯在人体内完全转化为 3-氯丙醇且 3-氯丙醇 100%来源于 3-氯丙醇酯^[10]。JECFA 根据大鼠肾脏膜小管增生基准剂量下限值(BMDL₁₀)0.2 mg/kg BW 为参考点,安全系数 100,制定 3-氯

丙醇的每日可耐受摄入量(TDI)为 2 μg/kg BW^[13]。2-氯丙醇酯及其脂肪酸由于毒理学数据不足,尚未建立健康指导值,本研究不对其进行评估。

1.2.3 暴露评估方法

由于婴幼儿人群饮食的特殊性及年龄体重波动范围较大等特点,本研究将目标人群分为 0~6 月龄婴儿组、7~12 月龄较大婴儿组、>12~36 月龄幼儿组。根据 WS 423—2013《5 岁以下儿童生长状况判定》^[14]计算各年龄平均体重,得到各月龄组人群的单位体重 3-氯丙醇酯每日膳食暴露量。

以各组人群每日婴幼儿配方乳粉消费量及对应婴幼儿配方乳粉中 3-氯丙醇酯浓度为基础,结合各组人群标准体重,计算各组人群每日每公斤体重的 3-氯丙醇酯摄入量,公式为:

$$Exp = \sum_{i=1}^n \frac{(F_i \times C_i)}{W}$$

其中,Exp 为各组人群每日每公斤体重膳食中 3-氯丙醇酯暴露量,μg/kg BW;F_i 为第 i 段婴幼儿配方乳粉的消费量,g/d;C_i 为第 i 段婴幼儿配方乳粉中 3-氯丙醇酯的含量,mg/kg;W 为该组人群的标准体重,kg。

由于婴幼儿配方乳粉不涉及各种加工过程,冲泡过程中 3-氯丙醇酯含量不会发生变化,因此膳食加工因子取 1。

1.2.4 低水平数据处理及统计分析

参照世界卫生组织(WHO)对低水平食品污染物可信数据评估的要求,对低于检出限(LOD)且未检出率小于 60%的样品以 1/2LOD 值进行统计分析^[15]。原始数据采用 Excel 2016 进行处理和分析。

2 结果

2.1 婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯含量监测结果

本研究对 49 份杭州市市售婴幼儿配方乳粉(1~3 段)样品进行了 3-氯丙醇酯和 2-氯丙醇酯含量检测,分别以 3-氯丙醇和 2-氯丙醇表示。结果发现,婴幼儿配方乳粉样品中氯丙醇酯污染普遍存在,其中 3-氯丙醇酯的污染水平及检出率均高于 2-氯丙醇酯,具体见表 1。

表 1 婴幼儿配方乳粉中脂肪含量及脂肪中氯丙醇酯原始含量

Table 1 Amounts of MCPD esters in the fat of infant formulas

不同阶段 婴幼儿配方乳粉	脂肪含量 /(g/100 g)	3-氯丙醇酯		2-氯丙醇酯	
		检出率/%	浓度/(mg/kg)	检出率/%	浓度/(mg/kg)
0~6 月龄(1 段)	24.59	100.00(15/15)	0.307 7	93.33(14/15)	0.109 3
7~12 月龄(2 段)	20.58	100.00(18/18)	0.273 4	83.33(15/18)	0.101 8
>12~36 月龄(3 段)	20.66	93.75(15/16)	0.246 7	87.50(14/16)	0.086 4
合计	21.83	97.96(48/49)	0.275 2	87.76(43/49)	0.099 1

注:未检出值以 1/2LOD 值(0.007 5 mg/kg)计

根据各样品的脂肪含量及脂肪中氯丙醇酯含量换算得到每千克婴幼儿配方乳粉中的氯丙醇酯含量。各阶段婴幼儿配方乳粉样品中3-氯丙醇酯的总检出率为97.96%,平均含量为0.060 1 mg/kg,

含量范围在未检出(ND)~0.132 2 mg/kg之间;2-氯丙醇酯的检出率为87.76%,平均含量为0.020 1 mg/kg,含量范围在ND~0.054 2 mg/kg之间。具体结果见表2。

表2 婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯污染水平(mg/kg)

Table 2 Contamination levels of MCPD esters in infant formulas

不同阶段 婴幼儿配方乳粉	3-氯丙醇酯					2-氯丙醇酯				
	均值	最小值	最大值	P50	P97.5	均值	最小值	最大值	P50	P97.5
0~6月龄(1段)	0.075 0	0.020 1	0.132 2	0.077 7	0.125 3	0.026 9	ND	0.050 2	0.025 4	0.049 2
7~12月龄(2段)	0.055 9	0.009 7	0.107 6	0.065 7	0.100 9	0.021 7	ND	0.054 2	0.021 8	0.052 3
>12~36月龄(3段)	0.051 0	ND	0.081 7	0.052 9	0.081 2	0.018 4	ND	0.031 5	0.018 5	0.031 2
合计	0.060 1	ND	0.132 2	0.053 8	0.011 6	0.020 1	ND	0.054 2	0.020 2	0.049 9

注:未检出值以1/2LOD值(0.007 5 mg/kg)计

2.2 0~3岁婴幼儿人群婴幼儿配方乳粉消费量

根据《中国居民膳食指南(2016)》^[16]中婴幼儿喂养指南,计算各年龄段乳粉平均摄入量;每100 mL婴幼儿配方乳粉中所含乳粉量以15 g计,各年龄段每日推荐乳量见表3。

2.3 暴露评估结果

当污染物浓度数据量较少或呈偏态分布时,以浓度的中位数水平评估暴露的一般水平为宜,因此,本研究以3-氯丙醇酯含量的中位数评估反映0~3岁婴

幼儿的一般暴露水平,以3-氯丙醇酯含量的P97.5反映婴幼儿高端膳食暴露的情况。评估结果显示,0~3岁婴幼儿3-氯丙醇酯的中位膳食暴露量在0.46~2.50 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ 之间,占TDI值的23.0%~125.0%,其中0~6月龄婴儿暴露水平接近或超过TDI值,有一定风险。3-氯丙醇酯的P97.5膳食暴露量在0.87~4.30 $\mu\text{g}/\text{kg BW}$ 之间,占TDI值的43.5%~215.0%,其中0~6月龄婴儿的暴露水平平均高于TDI值,存在较高健康风险。具体结果见表3。

表3 0~3岁婴幼儿人群婴幼儿配方乳粉中3-氯丙醇酯的每日暴露量

Table 3 Dietary 3-MCPD esters exposure assessment for populations aged 0-3 years

年龄段	每日推荐乳量 /mL	体重范围 /kg	3-氯丙醇酯含量/(mg/kg)		3-氯丙醇酯暴露量/($\mu\text{g}/\text{kg BW}$)	
			中位数	P97.5	中位数	P97.5
0~3月龄	500~750	3.5~6.4	0.075 0	0.125 3	1.37~2.50	2.20~4.30
4~6月龄	800~1 000	6.4~7.9	0.075 0	0.125 3	1.28~1.82	2.06~2.94
7~12月龄	800~1 000	7.3~9.6	0.055 9	0.100 9	0.89~1.25	1.09~1.54
>1~2岁	500	8.9~12.2	0.051 0	0.081 2	0.55~0.83	1.05~1.58
>2~3岁	400	11.5~14.3	0.051 0	0.081 2	0.46~0.65	0.87~1.24

3 讨论

3.1 婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯污染水平

本研究结果显示,杭州市市售1~3段婴幼儿配方乳粉样品中脂肪含量在20.58~24.59 g/100 g之间,与国内外研究结果^[6-7]一致;样品中3-氯丙醇酯检出率为97.96%,2-氯丙醇酯检出率为87.76%,说明市售婴幼儿配方乳粉中3-氯丙醇酯和2-氯丙醇酯污染普遍存在;3-氯丙醇酯和2-氯丙醇酯的平均含量分别为0.060 1和0.020 1 mg/kg,均低于2016年EFSA报道的0.108和0.044 mg/kg^[17]。氯丙醇酯类污染物主要形成于植物油精炼过程的脱臭工序^[18],文献报道^[5,19]精炼植物油中存在不同程度氯丙醇酯污染,其中棕榈油的氯丙醇酯污染水平最为严重。婴幼儿配方乳粉为了提供与母乳相同或类似的脂肪酸,通常在配方中加入不同种类或比例的精炼植物油,因此,婴幼儿配方乳粉中氯丙醇酯的

污染水平与精炼植物油的添加种类和添加量相关。

3.2 各月龄组3-氯丙醇酯暴露水平

本研究以我国各月龄段婴幼儿配方乳粉推荐摄入量 and 对应婴幼儿配方乳粉中3-氯丙醇酯含量为基础,采用点评估法,评估了各月龄段人工喂养婴幼儿每日每公斤体重的3-氯丙醇酯暴露水平。研究显示,杭州市0~3岁婴幼儿通过食用杭州市市售婴幼儿配方乳粉摄入3-氯丙醇酯的中位暴露水平存在一定风险,其中0~6月龄婴儿的暴露水平健康风险较高。随着婴幼儿月龄的增加,3-氯丙醇酯暴露水平呈现下降的趋势,月龄越小,3-氯丙醇酯的暴露水平越高。

3.3 评估结果的局限性

本研究只选取了49份本地产婴幼儿配方乳粉样品,样本量相对偏低,且未覆盖占据市场主导地位的国外品牌,本次3-氯丙醇酯和2-氯丙醇酯的含量检测结果较国内外报道的研究水平^[6-7,17]偏低,可

能会导致评估结果偏低。此外,随着婴儿年龄增长开始添加各种辅食,其他含油脂的辅食也会增加3-氯丙醇酯的摄入量。对于1~3岁幼儿,其饮食结构开始慢慢向成人模式转变,幼儿配方奶粉已经不是摄入3-氯丙醇酯的主要来源,应考虑其他3-氯丙醇酯含量较高的食物对其暴露量的贡献,因此,鉴于婴幼儿对污染物的特殊敏感性,其膳食摄入3-氯丙醇酯的风险亟需引起关注。有必要加大监测力度和监测食物种类,以获取更多数据,进一步做更为精确的评估。

3.4 评估结果的不确定性

本次评估采用的消费量数据是婴幼儿喂养指南的每日推荐乳量,而非经过调查得到的真实消费数据,因此评估结果可能会有偏差。本研究假设氯丙醇酯会在消化系统完全水解释放出氯丙醇,并把人体从膳食摄入氯丙醇酯释出的氯丙醇分量与氯丙醇的暂定每日最大耐受摄入量作比较,该种假设可能会导致评估结果过高或过低,仍未可知。本次评估结果仅是针对3-氯丙醇酯,而婴幼儿配方乳粉中除了3-氯丙醇酯外,还检出了2-氯丙醇酯,2-氯丙醇作为3-氯丙醇的同分异构体,虽然尚无其毒性和健康指导值数据,但由于其与3-氯丙醇化学结构相似,其引起的健康风险也不能忽视。

参考文献

- [1] 吴少明,傅武胜,杨贵芝. 食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯形成机制的研究进展[J]. 食品科学,2014,35(10): 266-270.
- [2] SVEJKOVSKA B, NOVOTNY O, DIVINOVA V, et al. Esters of 3-chloropropane-1,2-diol in foodstuffs[J]. Czech Journal of Food Sciences,2004,22(5): 190-196.
- [3] ZELINKOVA Z, DOLEZAL M, VELISEK J. 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in potato products[J]. Czech Journal of Food Sciences,2009,27(4): 421-424.
- [4] HAMLET C G, SADD P A. Chloropropanols and their esters in cereal products[J]. Czech Journal of Food Sciences,2004,22: 259-262.
- [5] 里南,方勤美,严小波,等. 我国市售食用植物油中脂肪酸氯丙醇酯的污染调查[J]. 中国粮油学报,2013,28(8): 28-32.
- [6] ZELINKOVA Z, DOLEZAL M, VELISEK J. Occurrence of 3-chloropropane-1,2-diol fatty acid esters in infant and baby foods[J]. European Food Research and Technology, 2009, 228(4): 571-578.
- [7] WOEHLIN F, FRY H, LAHRSEN-WIEDERHOLT M, et al. Occurrence of fatty acid esters of 3-MCPD,2-MCPD and glycidol in infant formula[J]. Food Additives and Contaminants Part A-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment,2015,32(11): 1810-1822.
- [8] LIU M, LIU J, WU Y Z, et al. Preparation of five 3-MCPD fatty acid esters, and the effects of their chemical structures on acute oral toxicity in Swiss mice[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture,2017, 97(3): 841-848.
- [9] ONAMI S, CHO Y M, TOYODA T, et al. A 13-week repeated dose study of three 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in F344 rats[J]. Archives of Toxicology,2014,88(4): 871-880.
- [10] 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 [EB/OL]. (2008-03-28) [2020-09-01]. <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/1048.pdf>.
- [11] ILSI Europe. Summary report of a workshop on “3-MCPD esters in food products”[R]. Brussels: ILSI Europe, 2009.
- [12] 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.
- [13] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain,HELLE K K, JAN A, et al. Scientific opinion on the update of the risk assessment on 3-monochloropropane diol and its fatty acid esters[J]. EFSA Journal,2018,16(1):5083.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 5岁以下儿童生长状况判定:WS 423—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [15] 王绪卿,吴永宁,陈君石. 食物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.
- [16] 中国营养学会. 中国居民膳食指南(2016)[M]. 北京:中国居民卫生出版社,2016:190-210.
- [17] WEIBHAAR R. Fatty acid esters of 3-MCPD: overview of occurrence and exposure estimates [J]. Eu J Lipid Sci Technol, 2011, 113(3): 304-308.
- [18] 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.
- [19] 梁峥. 食用油中3-氯-1,2-丙二醇酯的控制研究进展[J]. 食品工程,2016,6(2): 7-9.