

我国市售水解蛋白氯丙醇污染状况研究

傅武胜^{1,2}, 赵云峰², 李敬光², 张磊², 吕华东¹, 吴永宁^{2,*}

(1. 福建省疾病预防控制中心 福建 福州 350001; 2. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所 北京 100050)

摘要:采用基质固相分散萃取法(MSPD)进行样品的净化,以稳定性同位素稀释技术结合气相-质谱法(GC-MS)的内标法定量测定氯丙醇,初步调查了我国市售水解蛋白(HVP)氯丙醇的污染水平。发现酸水解 HVP 产品氯丙醇污染严重,氯丙醇的典型代表 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)的几何均数达到 6.04mg/kg(以液体计),70% 的样品 3-MCPD 含量超过 10mg/kg。

关键词:水解蛋白; 3-氯-1,2-丙二醇; 污染状况

A Survey of Chloropropanols in Hydrolyzed Vegetable Protein (HVP) in the Retailer Outlets

FU Wu-sheng^{1,2}, ZHAO Yu-feng², LI Jing-guang², ZHANG Lei², LÜ Hua-dong¹, WU Yong-ning^{2,*}

(1. Fujian Provincial Center for Disease Prevention and Control, Fuzhou 350001, China;

2. National Institute of Nutrition and Food Safety, Chinese Center for Disease Prevention and Control, Beijing 100050, China)

Abstract: A survey was carried out to investigate chloropropanols contamination of the selected hydrolyzed vegetable protein (HVP) products in the retailer outlets in China with the stable isotope dilution technique coupled with gas chromatography-mass spectrometer. Results showed that levels of 3-monochloropropane-1,2-diol (3-MCPD) of HVP products are relatively high with a geometrical mean of 6.04mg/kg in liquid. Seventy percent of the products surveyed contained levels of 3-MCPD above 10mg/kg.

Key words: hydrolyzed vegetable proteins (HVP); 3-monochloropropane-1,2-diol; contamination

中图分类号: TQ937

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)01-0282-04

氯丙醇具有肾脏毒性、生殖毒性,某些氯丙醇具有遗传毒性,因此氯丙醇污染已成为国际性的食品安全问题,食品添加剂和污染物专家法典委员会(CCFAC)已连续五年讨论了该问题,氯丙醇被列为 JECFA 优先评价的项目^[1-5]。国外发现各类食品都可能存在氯丙醇污染,但主要是酸水解植物蛋白(HVP)及含 HVP 的配制酱油氯丙醇污染严重^[6]。JECFA 期望各国提交食品氯丙醇污染、产生机理、危险性评估的资料,以早日制定国际通行的限量标准,从而减少 HVP、酱油乃至所有食品氯丙醇的污染,方便国际食品贸易^[7]。国外很早就发现 HVP 产品 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)污染水平较高,上世纪 90 年代初期英国调查发现, HVP 中 3-MCPD 污染水平普遍较高^[8]。我国 1923 年就开始引进蛋白质酸水解技术,期间经历了盛行、禁止、放开的管理过程^[9],目前 HVP 已被广泛用于食品工业中,但缺乏氯丙醇污染数据。国内外已经发现我国某些品牌酱油氯丙醇污染水平较高^[10],但这是否由添加酸解 HVP 所致,尚不完全

清楚。金庆中等采用气相-质谱(GC-MS)的外标法测定了 3-MCPD^[11],发现北京市售酱油、蚝油、调味液污染水平也较高。本文采用国际公认的基质固相分散萃取法(MSPD),并结合稳定性同位素稀释技术以 GC-MS 的内标法,调查市售 HVP 中氯丙醇的污染状况,并初步探讨其污染原因,为我国有关部门制定 HVP 类产品的氯丙醇限量标准和改进工艺提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂

标准品:3-氯-1,2-丙二醇(25ml, Aldrich Chemicals Inc.)、稳定性氘代同位素 d₅-3-氯-1,2-丙二醇(98%, Isotec Inc.); 正己烷 Fisher 公司(农残级)、乙醚 天津福晨化学试剂公司; 正己烷、氯化钠 北京化学试剂公司; 无水硫酸钠 天津塘沽邓中化工厂(105 烘烤 3h 后使用); Extrelut™ 20 硅藻土柱填料 德国 Merck 公司; 七氟丁酰基咪唑(简称为 HFBI) 美国 Pierce 公司; 超纯

收稿日期: 2005-11-30

*通讯作者

基金项目: 科技部重大专项(2001BA804A32); 福建省科技厅青年科技人才创新基金项目(2006F3027);

福建省卫生厅青年科研基金项目(2003-1-7)

作者简介: 傅武胜(1971-), 男, 副主任技师, 博士, 研究方向为污染物化学与食品分析。

水；高纯氦气(纯度 > 99.9995%，GC-MS 分析用载气)。

1.2 样品来源

HVP 产品由相关生产企业提供，部分产品由企业或者疾控中心(CDC)委托检测。

1.3 仪器设备

气质联用仪(Saturn2000 质谱仪，GC3800 型气相色谱仪) Varian 公司；DB-5ms 毛细管色谱柱(30m × 0.25mm × 0.25μm) J & W scientific 公司；玻璃层析柱(40cm × 2cm, i.d.)；旋转蒸发仪；111 型 N2- 浓缩器等。

1.4 氯丙醇测定方法

以 Extrelut 硅藻土进行基质固相分散萃取，以稳定性同位素稀释技术的 GC-MS 测定，采用内标法计算样品中 3-MCPD 含量^[12]。由于国际上没有 2-MCPD 的标准品出售，因此以 3-MCPD 的标准曲线计算 2- 氯-1,3- 丙二醇(2-MCPD)的含量。

1.5 质量控制

每次分析随同检测样品一起进行空白对照和酱油加标回收试验，空白对照 3-MCPD 含量 > LOQ 时或者回收率不在 70%~130% 的范围，则对该检测批重新取样分析。

1.6 数据统计方法

鉴于食品中氯丙醇分布呈现严重的偏态分布，正态性较差，因此采用几何均值计算，同时部分数据也统计其算术均值，以便对比。由于 CCFAC^[5] 限量标准讨论稿以液体来表示 3-MCPD 的含量，为此，本文在统计时将所有固体样品 3-MCPD 含量折算为液体的浓度水平(除以 2.5 的系数)；为表达的方便，文中个别地方仍

用固体浓度表示，已特别注明。

2 结果与分析

调查了 2002~2004 年 11 个生产企业或送检单位的 20 份水解蛋白(HVP、HAP)样品，除了 1 份样品标明采用了酶解工艺外，其余样品均标明采用酸水解工艺，1 份为水解动物蛋白粉(HAP)。所调查样品的 3-MCPD 在 0.01~251mg/kg 之间，2-MCPD 在 ND~10.3mg/kg 之间(见表 1)，动物水解蛋白(HAP)3-MCPD 水平最高，高达 251mg/kg(固体计)。进一步统计发现(见表 2)，3 份样品低于 20μg/kg，仅 20% 的样品(4/20)3-MCPD 符合我国酸水解调味液行业标准 SB10338-2000 的限量值(1.0mg/kg)^[13]，80% 的样品超过 CCFAC(2005 年)建议的限量值(0.4mg/kg)，70% 的样品 3-MCPD 均超过 10mg/kg。全部样品 3-MCPD 的几何均数和中位数分别为 6.04 和 19.4mg/kg。这说明我国市售 HVP 产品氯丙醇污染严重，

表 2 市售 HVP 产品 3-MCPD 的分布情况(以液体计)
Table 2 Distribution of levels of 3-MCPD in HVPs products

含量范围(μg/kg)	<5.0~	5~	20~	400~	1000~	10000~
频数	1	2	1	0	2	14
百分比(%)	5	10	5	0	10	70
累积百分比(%)	5	15	20	20	30	100
算术均值(mg/kg)	31.7					
几何均值(mg/kg)	6.04					
中位数(mg/kg)	19.4					

注：3-MCPD 水平均以液体计算，固体样品除以 2.5 的系数，折算为液体浓度。

表 1 市售 HVP 产品的氯丙醇含量(mg/kg)
Table 1 Levels of 3-MCPD in HVPs products in the retail outlets (mg/kg)

样品编号	名称	委托方	工艺类型	测定日期	3-MCPD	2-MCPD
HVP-1	水解蛋白液	北京 HTK 公司送检	酸水解	2002	19.4	NA
HVP-2	水解蛋白液	山东 LH 公司委托	酸水解	2002	118	NA
HVP-3	KY 牌酸水解蛋白液	河南 CDC 委托	酸水解	2002	75.2	NA
HVP-4	LC 牌酸水解蛋白液	河南 CDC 委托	酸水解	2002	10.2	NA
HVP-5	酸水解植物蛋白调味液 1	沈阳 CDC	酸水解	2002	56.8	NA
HVP-6	酸水解植物蛋白调味液 2	沈阳 CDC	酸水解	2002	53.6	NA
HVP-7	酸水解植物蛋白调味液 3	沈阳 CDC	酸水解	2002	52.4	NA
HVP-8	氨基酸液-HT	河北石家庄 HT 公司委托	酸水解	2004.8.18~19	30.6	2.89
HVP-9	水解蛋白粉	北京 FMM 食品公司	酸水解	2004.8.18~19	62.9	7.37
HVP-10	HVPF-0 液体	河北保定 WK 公司	酸水解	2004.8.18~19	72.4	10.3
HVP-11	HVPF-1 液体	河北保定 WK 公司	酸水解	2004.8.18~19	43.5	8.59
HVP-12	HVPF-2 液体	河北保定 WK 公司	酸水解	2004.8.18~19	51.3	8.70
HVP-13	HVPy-1 液体	河北保定 WK 公司	酸水解	2004.8.18~19	29.4	5.79
HVP-14	HVPy-2 液体	河北保定 WK 公司	酸水解	2004.8.18~19	18.6	3.87
HVP-15	HVP - AZ 粉末	河北保定 WQ 公司	酸水解	2004.7.28	0.026	0.01
HVP-16	HVP - AB 粉末	河北保定 WQ 公司	酸水解	2004.7.28	0.017	0.003
HVP-17	HVP - B 粉末	河北保定 WQ 公司	酸水解	2004.7.28	0.324	0.74
HVP-18	水解动物蛋白粉	北京 HL 公司提供	酸水解	2004	251	NA
HVP-19	水解植物蛋白粉	北京 HL 公司提供	酸水解	2004	15.1	NA
HVP-20	广西酶解 HVP 粉	广西博白生物工程公司	酶解	2004	0.010	ND

注：NA- 表示未测定该指标；ND 表示低于检出限(0.003mg/kg)。

仅相当于英国上世纪 90 年代初期的水平^[8]。

3 讨论

尽管国际组织已确认食品氯丙醇问题主要在 HVP 和配制酱油中较为突出,但目前我国无论是食品监管部门还是行业协会,对氯丙醇的关注还仅集中在酱油上,对污染的真正源头 - 酸解 HVP 的关注还不够。如对酱油企业生产许可证的发放已纳入了 3-MCPD 这一指标,全国食品污染物监测网从 2003 年开始了 12 个省、市酱油氯丙醇污染的监测,2004 年卫生部在全国范围内开展的健康相关产品抽查也包含酱油氯丙醇项目。目前还缺少 HVP 产品氯丙醇污染的充分资料,因此有必要加强 HVP 产品安全性的监测,规范生产 HVP 原料,完善产品卫生标准,敦促企业改进工艺。

3.1 HVP 产品的原料

我国酸水解植物蛋白调味液行业标准(SB10338-2000)^[13]规定,仅允许使用脱脂大豆、花生粕、玉米蛋白和小麦蛋白用于 HVP 的生产。但据了解,目前生产食用氨基酸或者 HVP 的原料来源十分复杂。有些企业为扩大原料来源、降低成本,违法使用只能作为饲料加工的棉子饼、菜籽饼,更有甚者使用蚕丝、蚕蛹、骨骼、毛皮下脚料、毛发等动物性蛋白进行水解^[14],生产食品加工用 HVP。这些动物性蛋白脂肪含量较高,酸水解后极易形成高水平的氯丙醇。调查中就发现仅有的一份水解动物蛋白粉样品 3-MCPD 高达 251mg/kg(以固体计),样品有明显的盐酸刺激性味道,说明该产品为酸水解工艺生产。除了氯丙醇问题,这些非食品原料还可能含有其它危害物,如植物饼粕的棉酚、硫苷、芥酸等。

3.2 氯丙醇污染状况

尽管本次调查的 HVP 样品数量和较为有限,被调查样品多来自市场占有率高且有一定规模的企业,其生产工艺、条件居国内较好水平,但仍能粗略反映我国 HVP 产品 3-MCPD 污染的总体情况,结果表明 HVP 产品氯丙醇污染问题突出,HVP 质量控制水平仅相当于英国上世纪 90 年初的水平。目前国外已基本解决了酸解 HVP 产品的氯丙醇污染问题,1990 年英国调查 HVP 时,3-MCPD 含量超过 1.0mg/kg 的样品达 84.6%,其中超过 10mg/kg 的样品达 59.0%,个别样品超过 100mg/kg;1999 年第三次调查时,3-MCPD 超过 0.1mg/kg 的样品仅 18%,最高水平为 2mg/kg,75% 的 HVP 产品低于 10 μ g/kg^[8]。本调查发现来自河北保定某企业的 3 份 HVP 粉末,其 3-MCPD 含量为 36、336 和 283 μ g/kg(以固体计),均处于较低的水平。据了解,该企业采用了氯丙醇剔除工艺,可根据客户要求将氯丙醇降低至需要的水平。英国检测来自香港、马来西亚、荷兰含 HVP 的酱油时,3-MCPD 也基本低于 10 μ g/kg^[15]。因此只要采取确实可行的措

施,3-MCPD 可控制在较低的水平。本次调查,仅有的 1 份酶解 HVP 样品 3-MCPD 低于 10 μ g/kg,国外调查 3 份类似产品,也仅在 1 份样品中检出,其 3-MCPD 为 78 μ g/kg^[8],蛋白水解酶作用的温度一般在 30~40 $^{\circ}$ C, pH 为 5.0 左右,因此反应温和,氯丙醇水平也相应较低。

3.3 HVP 在食品生产中的使用

HVP 鲜度高,使用成本低,效果好,因此被许多食品企业使用,广泛用于酱油、膨化食品、方便面调料、酱菜、香肠和罐头食品中,还被用于乳品与肉制品中^[16]。调查发现我国某些方便面调味料、牛肉膏、蚝油等产品以及 12.1% 的市售酱油 3-MCPD 水平在 1.0mg/kg 以上,某些品牌酱油 3-MCPD 高达 100mg/kg^[17],有人调查膨化虾条 3-MCPD 水平在 0.02~0.32mg/kg 之间,1,3-DCP 也达到 0.14mg/kg^[18],这均超过了食品 3-MCPD 的正常水平,可能与添加劣质 HVP 产品有关。

3.4 降低氯丙醇污染水平的措施

3.4.1 加强监督,控制污染源头。有关食品监管部门应联合行业协会,加强对酸解 HVP 生产企业的日常监督,以把住 3-MCPD 污染的源头,尤其要从原料上加以规范,杜绝非法使用未经许可使用的原料,尤其要严厉查处使用动物下脚料的违法行为。应尽早开展全国性较大样本量 HVP 产品的质量抽查,并将抽查结果加以公布,以供有关企业选择使用质量好安全性高的 HVP 产品,同时对 HVP 生产企业也具有促进作用。

3.4.2 加强标准的制修订

为了应付欧盟对我国酱油出口的封杀,中国调味品协会牵头起草了酸水解调味液的推荐性标准 SB/T10338-2000。该标准的颁发对净化市场起到了一定的作用,由于不是强制性标准,标准的执行力度和效果比较有限。因此有必要根据国际通行的危险性评估原则,制定适合我国现状的氯丙醇强制性国家标准,真正做到有标准可循。

3.4.3 改进工艺技术,提高 HVP 产品的安全性

国家对 HVP 产品的管理从允许、禁止又回到目前许可的轨道上来,这既是考虑到了国外的管理现状,也考虑到我国食品企业对 HVP 产品的现实需求。因此有关生产企业要珍惜这一行业生存发展的难得机会,严格自律,进行技术攻关,改进酸水解、精制工艺条件,确实将 HVP 产品的氯丙醇降至相对安全的水平。从酶水解工艺的机理以及产品的调查结果来看,酶解 HVP 产品的氯丙醇含量较低,因此可在全行业推广使用。

参考文献:

- [1] CCFAC, CX/FAC 01/31. Position paper on chloropropanols[R]. Thirty-third Session for Codex Committee on Food Additives and Contaminants,

白丁香鲜花挥发性化学成分研究

吕金顺¹, 朱惠琴¹, 周建峰¹, 朱巧军²

(1. 江苏省低维材料化学重点建设实验室, 淮阴师范学院, 江苏 淮安 223001;

2. 甘肃中医学院基础部, 甘肃 兰州 731000)

摘要: 用水蒸汽蒸馏法提取和 GC-MS 联用仪检测了白丁香鲜花的挥发性成分, 并用已有的文献作了比较。发现采用不同方法对白丁香鲜花提取测试的挥发性成分有所不同。直接吸附法得到的化合物有 27 种, 主要是为萜烯、金合欢烯类、桉树脑、丁香醛及其醇的系列化合物, 是香料的头香和昆虫信息素的特征化合物, 水蒸汽蒸馏法得到的化合物有 46 种, 包括上述部分化合物和主要的香料和药物特征组分: 苯乙醇、丁香醛系列化合物、(Z)-3-己烯-1-醇、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、金合欢醇、9-十九烯等烯类、烷烃类等化合物。两种方法结合是准确确定鲜花低挥发性成分作为香料的头香及其他香、昆虫信息素和抗菌抗炎药物的研究方法。

关键词: 白丁香鲜花; 挥发性成分; GC-MS; 昆虫信息素; 香料; 药物

Study on Flower Volatile Chemical Compositions from *Syringa oblata* var. *affinis* Lingelsh.

LÜ Jin-shun¹, ZHU Hui-qin¹, ZHOU Jian-feng¹, ZHU Qiao-jun²

(1. Jiangsu Key Laboratory for Chemistry of Low-Dimensional Materials, Huaiyin Teachers College, Huai'an 223001, China;

2. Gansu College of TCM, Lanzhou 731000, China)

Abstract: The chromatography-mass spectrometer (GC-MS) techniques, compared with published literatures were employed to study the volatile constituents of *Syringa oblata* var. *affinis* Lingelsh. flower by steam distillation and direct adsorption. The

收稿日期: 2006-09-07

作者简介: 吕金顺(1958-), 男, 教授, 学士, 主要从事天然有机化学研究与分析。

- The Hague The Netherlands, 2001.
- [2] CCFAC, CX/FAC 02/28. Position paper on chloropropanols[R]. Thirty-fourth Session for Codex Committee on Food Additives and Contaminants, Rotterdam, The Netherlands, 11-15 March 2002.
- [3] CCFAC, CX/FAC03/34. Position paper on chloropropanols[R]. Thirty-fifth Session for Codex Committee on Food Additives and Contaminants, Arusha, Tanzania, 17-21. March, 2003.
- [4] CCFAC, CX/FAC 04/36/33. Position paper on chloropropanols[R]. The 36th Session of the Codex Committee on Food Additives and Contaminants, Rotterdam, the Netherlands, March 22-26, 2004.
- [5] CCFAC. 3-MCPD on Acid-HVPs and Acid HVP-containing products: (i) CX/FAC 05/37/31: Proposals for maximum levels (submitted in response to CL 2004/9-FAC). December, 2004, (ii) CX/FAC 05/37/32: discussion paper on chloropropanols[R]. 25-29 April, 2005 the Hague, the Netherlands.
- [6] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 271-278.
- [7] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Safety evaluation of certain food additives and contaminants prepared by the fifty-seventh meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) [R]. WHO Food Additives Series 48, WHO, Geneva, 2002: 401-432.
- [8] Contamination of foods by 3-MCPD and 1,3-DCP[M/OL]. Food Safety Express, Volume 3, Issue 1, 2002, available from www.researchinformation.co.uk/fse/fse0301/0301/0301issue.php#3-mcpd.
- [9] 广州致美斋食品公司. 对生产酸水解酱油的一点体会[J]. 中国酿造, 1994(2): 17.
- [10] 傅武胜, 吴永宁, 赵云峰. 调味品氯丙醇污染状况以及各国危险管理措施(综述)[J]. 中国调味品, 2002(8): 14-18, 28.
- [11] 金庆中, 张正, 罗仁才, 等. 北京市场液体调味品中3-氯-1,3-丙二醇污染状况研究[J]. 卫生研究, 2001, 30(1): 60-61.
- [12] 傅武胜, 吴永宁, 赵云峰, 等. 稳定性同位素稀释技术结合GC-MS测定酱油中多组分氯丙醇的研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(4): 289-294.
- [13] SB/T10338-2000 酸水解植物蛋白调味液标准[S].
- [14] 陈洁. 高级调味品加工工艺与配方[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2002: 135.
- [15] MACARTHUR P, CREWS C, DAVIES A, et al. 3-Monochloropropane-1,3-diol (3-MCPD) in soy sauce and similar products available from retail outlets in the UK[J]. Food Additives and Contaminants, 2000, 17(1): 903-906.
- [16] 刘钟栋. 食品添加剂在粮油食品中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 217-239.
- [17] 傅武胜. 食品中氯丙醇的检测技术和膳食暴露评估研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2005.
- [18] 张明霞, 周建科, 梁俊红. 气相色谱法测定膨化食品虾条中氯丙醇类化合物[J]. 食品与发酵工业, 2004, 29(7): 52-54.