

烟台市成品及散装食用油中塑化剂含量的调查

王 颖, 刘海韵, 张桂芳, 王志昱, 张晓瑜, 孙兆鹏*

(烟台市疾病预防控制中心, 烟台 264003)

摘 要: **目的** 了解烟台市售成品及散装食用油中塑化剂的迁移情况。**方法** 样品前处理依据 GB/T 21911-2008, 乙酸乙酯: 环己烷(1:1, V:V)提取, 凝胶渗透色谱装置净化, 三重串联四级杆气质联用仪进行定性及定量分析。**结果** 成品油中塑化剂有少量检出, 而散装油的检出率很高, 主要为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)70%、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)60%、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)45%和邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)20%, 超标率为 DEHP 35.7%, DBP 58.3%。**结论** 市民在购买食用油时应尽量购买成品油, 购买散装的食用油时尽量不要使用非食品级的塑料桶盛放。

关键词: 塑化剂; 气相色谱-串联质谱法; 成品及散装食用油; 塑料包装

Determination of plasticizers in finished and bulk oil in Yantai

WANG Ying, LIU Hai-Yun, ZHANG Gui-Fang, WANG Zhi-Yu, ZHANG Xiao-Yu, SUN Zhao-Peng*

(Yantai Center for Disease Control and Prevention, Yantai 264003, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the migration of plasticizers from plastic packaging into finished and bulk oil in Yantai. **Methods** According to GB/T 21911-2008, the samples were extracted with ethyl acetate: cyclohexane (1:1, V:V), and purified with gel permeation chromatography. Gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was used for qualitative and quantitative analysis. **Results** There were low detection rates of plasticizers in finished oils, but high rates in bulk oils. The detection rates of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), diisobutyl phthalate (DIBP) and diisononyl phthalate (DINP) were 70%, 60%, 45% and 20%, respectively, and the exceeding rates of DEHP and DBP were respectively 35.7% and 58.3%. **Conclusion** The finished oil should be chosen when shopping, and bulk oil should not be stored in the non-food-grade plastic bucket as far as possible.

KEY WORDS: plasticizers; gas chromatography-tandem mass spectrometry; finished and bulk oil; plastic packaging

1 引 言

邻苯二甲酸酯(phthalate acid esters, PAEs)是塑料工业中普遍使用的增塑剂和软化剂, 用来增强塑料的可塑性, 提高塑料强度^[1]。按照国际化学命名法则, 塑化剂即邻苯

二甲酸酯同系物, 包括邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)等^[2], 这类塑化剂并非食品或食品添加剂, 且具有一定的毒性。由于某些食品中被检测出含有邻苯二甲酸酯类成分, 已经引起了社会对于塑化剂导致食品安全危机的强烈关注

基金项目: 烟台市科技局立项项目(2013WS256)

Fund: Supported by Science and Technology bureau of Yantai (2013WS256)

*通讯作者: 孙兆鹏, 主管技师, 主要研究方向为食品检验。E-mail: 124731611@qq.com

*Corresponding author: SUN Zhao-Peng, Supervisor Technician, Yantai Center for Disease Control and Prevention, Yantai 264003, China. E-mail: 124731611@qq.com

[3.4]。PAEs的分子结构类似荷尔蒙,被称为“环境荷尔蒙”。微量的PAEs经食物链进入人体,形成假性荷尔蒙,影响人体荷尔蒙正常分泌,导致内分泌失调。若长期食用含有PAEs的食品可能引起生殖系统异常,甚至有造成畸胎、癌症的危险^[5]。由于塑化剂并非以化学键键合于化合物中,它在塑料制品中呈游离状态,又是脂溶性物质,因此在与油脂类食品接触时会发生迁移^[6]。

本研究采集烟台市售的成品包装食用油以及农贸市场中用非食品级塑料桶盛放的散装油,对其中的邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁氧基乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)等16种邻苯二甲酸酯类物质含量进行检测,掌握塑化剂的迁移情况,为生产控制管理以及消费者的健康饮食提供依据。

2 材料与方 法

2.1 仪器与试剂

Schambeck SFD9414 凝胶渗透色谱系统(德国珊贝克公司), Agilent7890-7000A 三重四级杆气质联用仪(美国安捷伦公司), N-EVAP112 氮吹仪(美国 Organomation 公司), QL-901 涡旋混合器(美国 SI 公司)。

乙酸乙酯、环己烷(农残级)均为默克公司生产。16种塑化剂的标准物质溶液由山东省疾病预防控制中心提供,浓度为1000 mg/L。

2.2 试验方法

2.2.1 溶液配制

将上述标准物质溶液用正己烷分别稀释至0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 mg/L的标准系列溶液待用。乙酸乙酯、环己烷按1:1(V:V)比例混合作为提取溶剂备用。

2.2.2 样品前处理

①采样和试样制备

选择烟台市消费覆盖率较大的商场、超市和农贸市场作为采样点,随机抽样选取有代表性的成品塑料包装食用油样品15份,无任何材料标识的普通塑料桶包装的散装食用油20份,并按照卫生部发布的《2013年国家食品污染和有害因素风险工作手册》中有机污染物检测标准操作程序进行采样。

②提取

依据 GB/T 21911-2008^[7],取混合均匀油脂样品0.5g,加入乙酸乙酯:环己烷(1:1, V:V)定容至10 mL,涡旋混匀2 min,0.45 μm 滤膜过滤。

③净化

滤液经凝胶渗透色谱系统净化,流动相乙酸乙酯:环己烷(1:1, V:V),流速4.7 mL/min,收集5.5~16.5 min的流

出液,氮吹浓缩至2.0 mL,进气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)分析。同时做空白实验。

2.2.3 气相色谱-串联质谱条件

(1) 气相色谱条件

HP-5MS 色谱柱,程序升温条件:初始柱温60 °C,保持1 min;以20 °C/min升温至220 °C,保持1 min;再以5 °C/min升至280 °C,保持4 min。进样口温度为250 °C。

(2) 质谱条件

电离方式EI源,离子源温度250 °C,色谱与质谱接口温度280 °C,监测方式为选择离子扫描模式(SIM),电离能量70 eV,溶剂延迟5 min。各个组分具体参数见表1。

3 结果与分析

16种标准物质的总离子流图见图1(各组分编号见表1)。外标法定量,由QQQ定量软件自动计算标准曲线及样品中各组分含量。结果见表2。

由表2可以看出,成品食用油的塑化剂检出率及含量相对较低,总检出率为26.7%;与生产成品油的正规厂家大都使用食品级的塑料有关;而从农贸市场购买的散装食用油,其塑化剂的检出率与超标率就很高。检出率分别为DEHP 70%, DBP 60%, DIBP 45%和 DINP 20%,总检出率为95%。根据卫办监督函〔2011〕551号的规定:“邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)和邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)最大残留量分别为1.5 mg/kg、9.0 mg/kg和0.3 mg/kg”,成品食用油中塑化剂残留量符合国家安全标准;散装食用油超标率为DEHP 35.7%, DBP 58.3%,总超标率为45%,提示使用没有任何材料标识的塑料桶存放食用油有塑化剂迁移的潜在风险,建议市民购买散装油时避免使用此种塑料桶贮存。DEHP和DBP相对于其他邻苯二甲酸酯类物质具有较高的检出率水平^[8],这与本实验结果一致。

4 结 论

由于塑料制品已经应用于我们生活的方方面面,实验中普遍使用的10 mL采样管、滤膜、进样瓶、微量移液器、胶头滴管等均为或部分为塑料制品,有机溶剂与其接触时可能会发生塑化剂的迁移,所以如何将环境空白降到最低是实验的关键。实验中要尽可能以玻璃器皿代替塑料制品,且要经过如下前处理:所用的玻璃器皿洗净后,用重蒸水淋洗3次,丙酮浸泡1 h,于马弗炉在200 °C下烘烤2 h,取出冷却至室温备用。即使经过上述处理后,空白实验中也会出现部分邻苯二甲酸酯类的微量检出,在计算时要扣除空白影响。

我国是食用油消费大国,从销售市场来看,食用油的包装以塑料制品为主,只有少部分高端食用油采用玻璃包装,可见其中塑化剂的溶出未引起人们的重视。从我们的

表 1 邻苯二甲酸酯类化合物质谱条件参数
Table 1 MS parameters of phthalate acid esters

编号	目标物	保留时间(min)	定量离子	定性离子	分辨率	碰撞能量(eV)
1	DMP	7.812	163	77, 135, 194	wind	20
2	DEP	10.123	149	177, 121, 222	wind	25
3	DIBP	10.895	149	223, 205, 167	wind	25
4	DBP	11.086	149	223, 205, 121	wind	20
5	DMEP	11.903	59	149, 193, 251	wind	30
6	BMPP	12.225	149	251, 167, 121	wind	30
7	DEEP	12.673	45	72, 149, 221	wind	25
8	DPP	14.784	149	237, 219, 167	wind	25
9	DHXP	14.925	104	149, 76, 251	wind	20
10	BBP	16.234	149	91, 206, 238	wind	25
11	DBEP	16.901	149	223, 205, 278	wind	30
12	DCHP	17.077	149	167, 83, 249	wind	15
13	DEHP	19.482	149	167, 279, 113	wind	25
14	DPHP	20.118	225	77, 153, 197	wind	25
15	DNOP	20.586	149	279, 167, 261	wind	20
16	DINP	20.865	57	149, 71, 167	wind	25

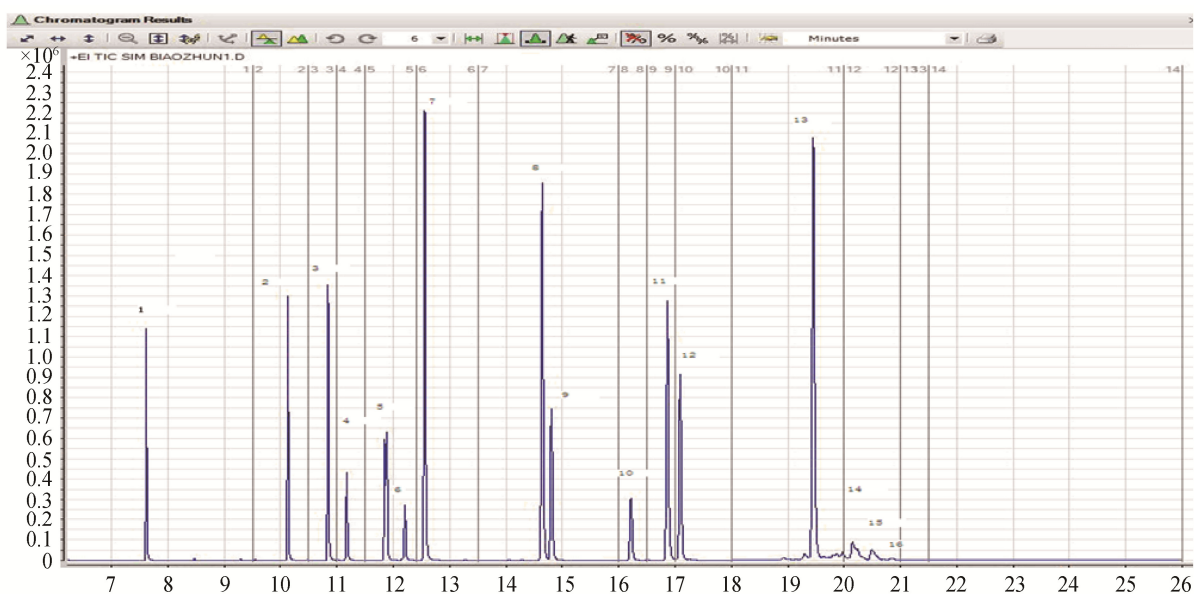


图 1 16 种塑化剂标准品的总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of 16 kinds of plasticizers standards

表2 成品及散装食用油中塑化剂的检测结果
Table 2 Detection results of plasticizers in finished and bulk oil

样品分类	编号	DIBP	DBP	DPP	DEHP	DMP、DEP、DMEP、BMPP、DEEP、DHXP、 BBP、DBEP、DCHP、DPHP、DNOP	DINP
成品油	1	<0.05	<0.05	<0.05	0.078	<0.05	<0.10
	2	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	3	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	4	<0.05	<0.05	<0.05	0.16	<0.05	<0.10
	5	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	6	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.22
	7	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	8	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	9	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	10	<0.05	0.42	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	11	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	12	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	13	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	14	0.13	0.15	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	检出率	15	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
		6.7%	13.3%	0%	13.3%	0	6.7%
16		<0.05	<0.05	<0.05	1.15	<0.05	2.52
17		0.087	0.089	<0.05	0.85	<0.05	<0.10
18		<0.05	0.15	<0.05	1.21	<0.05	<0.10
19		<0.05	0.39	<0.05	1.74	<0.05	<0.10
20		<0.05	0.64	<0.05	0.45	<0.05	<0.10
21		0.24	0.35	<0.05	<0.05	<0.05	3.24
22		<0.05	0.23	<0.05	1.01	<0.05	<0.10
23		0.14	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
散装油	24	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	25	0.96	0.36	<0.05	1.61	<0.05	<0.10
	26	<0.05	<0.05	<0.05	1.85	<0.05	<0.10
	27	<0.05	<0.05	<0.05	2.05	<0.05	4.02
	28	<0.05	<0.05	<0.05	1.14	<0.05	<0.10
	29	0.54	<0.05	<0.05	1.09	<0.05	<0.10
	30	<0.05	<0.05	<0.05	0.96	<0.05	1.27
	31	0.11	0.79	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	32	0.89	0.86	<0.05	1.75	<0.05	<0.10
	33	<0.05	0.43	<0.05	1.83	<0.05	<0.10
	34	0.36	0.28	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
	35	0.45	0.14	<0.05	<0.05	<0.05	<0.10
检出率		45%	60%	0%	70%	0%	20%

实验结果看,即使是采用食品级的塑料包装材料,其中的塑化剂也有一定的检出,而采用非食品级的塑料包装材料,其塑化剂的检出率高达 95%,超标率可达 45%,而且影响塑料包装中塑化剂溶出的因素有很多,例如包装材料中邻苯二甲酸酯浓度、存储时间、存储温度、油脂含量、pH 值和光照强度等^[9-12]。因此开展这方面的食品安全监测与评估就显得尤为重要。本文仅对采集的样品进行了一次性检测,下一步应进一步探讨该类物质迁移及饱和溶出含量与各类影响因素的相关程度,如存储时间、存储温度、油脂类别等,对提出具有针对性的风险管理控制措施建议提供科学依据,为消费者的健康提供更全面的安全预警。

参考文献

- [1] 褚玥, 梁德沛, 孙明远, 等. 食品中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的 GC-MS 检测方法研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 19(2): 94-99.
Chu Y, Liang DP, Sun MY, *et al.* Determination of 16 phthalate acid esters in foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Chin Cereals Oils Ass, 2014, 19(2): 94-99.
- [2] 杨大进, 李宁. 2013 年国家食品污染和有害因素风险工作手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
Yang DJ, Li N. National food contamination and hazardous factors risk of 2013 [M]. Beijing: China Standard Publishing House, 2012.
- [3] 李聪, 黄逸民. 食品安全监测与预警系统[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
Li C, Huang YM. Food safety monitoring and warning system [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [4] 刘凤. 塑化剂的应用及其危害[J]. 广东化工, 2011, 11(1): 32-34.
Liu F. Application of plasticizer and its harm [J]. Guangdong Chem Ind, 2011, 11(1): 32-34.
- [5] 吴惠勤, 朱志鑫, 黄晓兰, 等. 不同类别食品中 21 种邻苯二甲酸酯的气相色谱-质谱测定及其分布情况研究[J]. 分析测试学报, 2011, 30(10): 1079-1087.
Wu HQ, Zhu ZX, Huang XL, *et al.* Study on determination of 21 phthalate acid esters and their distribution in different types of foods by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Insrtum Anal, 2011, 30(10): 1079-1087.
- [6] 曹九超, 金青哲. 食用油中塑化剂的污染途径及分析方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2013, 38(5): 1-2.
Cao JC, Jin QZ. Progress in contamination pathways and analysis methods of plasticizer in edible oil [J]. China Oils Fats, 2013, 38(5): 1-2.
- [7] GB/T 21911-2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB/T 21911-2008 The determination of phthalates in food [S].
- [8] 郑仲, 何品晶, 邵立明. 塑料包装物中邻苯二甲酸酯的分布统计分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 637-640.
Zheng Z, He JJ, Shao LM. Statistic analysis on distribution of phthalic acid esters in plastic packages [J]. Chin Environ Sci, 2006, 26(5): 637-640.
- [9] 姚卫蓉. 食品中酞酸酯类污染物的研究概况[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(6):21-23.
Yao WR. The research situation of phthalate esters in food contaminants [J]. Food Res Dev, 2004, 25(6):21-23.
- [10] Le HH, Carlson EM, Chua JP, *et al.* Bisphenol A is released from polycarbonate drinking bottles and mimics the neurotoxic actions of estrogen in developing cerebellar neurons [J]. Toxicol Lett, 2008, 176(2): 149-156.
- [11] Silva AS, Freire JMC, Garcia RS, *et al.* Time-temperature study of the kinetics of migration of DPBD from plastics into chocolate, chocolate spread and margarine [J]. Food Res Int, 2007, 40(6): 679-686.
- [12] Silva AS, Freire JMC, Franz R, *et al.* Time-temperature study of the kinetics of migration of diphenylbutadiene from polyethylene films into aqueous foodstuffs [J]. Food Res Int, 2008, 41(2): 138-144.

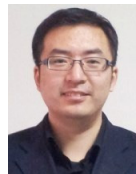
(责任编辑: 白洪健)

作者简介



王 颖, 主管技师, 主要研究方向为食品检验。

E-mail: wangying0535@163.com



孙兆鹏, 主管技师, 主要研究方向为食品检验。

E-mail: 124731611@qq.com