

2018年吉林省部分地区市售食用植物油产品中塑化剂含量的检测结果分析

赵立群*, 石金娥, 张 宁, 宫国强

(吉林省食品检验所, 长春 130103)

摘要: 目的 了解2018年吉林省部分地区食用植物油产品中塑化剂的污染情况。**方法** 检测并分析食用植物油产品155批次, 依据GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》(第二法 气相色谱-质谱法 外标法), 对产品中的邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)2项塑化剂指标进行含量检测。**结果** 共有18批次食用植物油产品的塑化剂检测结果高于参考限值, 其中DBP超限率为11.61%, DEHP超限率为0.65%。**结论** 本次检测的食用植物油产品出现一定的塑化剂问题, DBP污染较为明显。污染来源可能来自塑料包装物、加工环节及环境污染, 塑化剂迁移途径和预防控制问题需要引起相关部门的重视。

关键词: 食用植物油; 塑化剂; 邻苯二甲酸酯; 检测分析

Analysis of plasticizer content in commercial vegetable oil products sold in some of areas of Jilin province in 2018

ZHAO Li-Qun*, SHI Jin-E, ZHANG Ning, GONG Guo-Qiang

(Jilin Institute for Food Control, Changchun 130103, China)

ABSTRACT: Objective To understand the pollution of plasticizers in edible vegetable oil products in some areas of Jilin province in 2018. **Methods** The content of dibutyl phthalate (DBP) and di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in 155 batches of edible vegetable oil products were determined according to GB 5009.271-2016 *Determination of phthalate esters in food safety national standards* (The second method gas chromatography-mass spectrometry external standard method). **Results** The plasticizer test results of 18 batches of edible vegetable oil products were higher than the reference limits, of which the DBP problem sample rate was 11.61%, and the DEHP problem sample rate was 0.65%. **Conclusion** The edible vegetable oil products tested have some plasticizer problems, DBP pollution is more obvious. The sources of pollution may come from plastic packaging, processing and environmental pollution. The ways of plasticizer migration and the problems of prevention and control need to be paid attention by relevant departments.

KEY WORDS: edible vegetable oil; plasticizer; phthalate ester; detection and analysis

*通讯作者: 赵立群, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与实验室质量管理。E-mail: julia-1110@163.com

*Corresponding author: ZHAO Li-Qun, Master, Senior Engineer, Center for JiLin Institute for Food Control, Changchun 130103, China. E-mail: julia-1110@163.com

1 引言

塑化剂(plasticizer), 又称增塑剂, 是工业上被广泛使用的高分子材料助剂, 可增强塑料的可塑性和柔韧性, 在塑料加工工业中可合法使用^[1], 但却因其对人体的危害性被列入食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单^[2]。邻苯二甲酸酯类化合物(phthalates, PAEs), 别名酞酸酯, 是目前塑料工业中使用最普遍的一种塑化剂^[3], 并非食品原料, 也不是食品添加剂, 常用的塑化剂有邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(diethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(butyl benzyl phthalate, BBP)等16种。虽然邻苯二甲酸酯类物质的急性毒性很低, 但其具有生物累积性, 如果长期食用含有塑化剂的食物会引起生殖系统的异常, 干扰人体内分泌, 严重者可以致畸或致癌^[4], 因此我国严禁在食品、食品添加剂中人为添加^[5]。食用植物油作为居民日常饮食消费的重要组成部分, 是人们日常生活的必需品。塑化剂常温下一般为无色无味透明的油状黏稠液体, 属于脂溶性物质, 在食用油中较好的溶解性使其更易于从塑料包装材料中迁移和溶出^[6,7]。

为了解吉林省市售的食用植物油中邻苯二甲酸酯的污染状况, 本文对部分地区155批次食用植物油中的典型塑化剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)进行了检测, 并对检测结果进行了分析和讨论, 为相关部门下一步监管和风险预警提供依据。

2 材料与方 法

2.1 样品来源

本次检测的155批次食用植物油样品均为2018年吉林省内销售的预包装成品食用油, 分别在长春、吉林、四平、辽源等10个市(州)购买。其中包括不同品牌、不同规格型号的成品食用油。样品种类包括大豆油、葵花籽油、芝麻香油、核桃油、紫苏籽油、调和油、玉米胚芽油、亚麻籽油、鲜麻油9个类别。

2.2 主要仪器与试剂

7890B/5977A 气相色谱-质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); HP-5MS 气相毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm, 美国安捷伦科技有限公司); N-EVAP 氮吹浓缩仪(美国ORGANOMATION公司); AUW120D EXP 电子天平(日本岛津公司)。

邻苯二甲酸类塑化剂(PAEs)17种组分混标(纯度≥99.0%, 德国Dr.chrenstorfer Gmbh公司); 实验用水为超纯水(Millipore 纯水系统制备)。

2.3 检测方法

采用GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》(第二法 气相色谱-质谱法 外标法)^[8], 对产品中的邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)2项塑化剂指标进行含量检测。邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的定量限为0.3 mg/kg, 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)的定量限为0.5 mg/kg。

2.4 结果判定

本次检测结果的参考《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》(卫办监督函〔2011〕551号)中限值依据。其中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)≤0.3 mg/kg、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)≤1.5 mg/kg, 超出此参考限值的样品为超限值样品。

3 结果与分析

3.1 总体情况

用于检测的155批次食用植物油样品中, 共有18批次塑化剂检测结果高于参考限值, 其中DBP检出超限值样品18批次, 超限样品率为11.61%, DEHP检出超限值样品1批次, 超限样品率为0.65%。有一批次食用油中DBP和DEHP同时超出参考限值, 其余137批次样品未检出塑化剂超限值问题。检测总体情况见表1。其中DBP最高检出值为79.1 mg/kg, 超出参考限值260多倍; DEHP问题相对较少, 1批次样品的检出值为参考值的2.25倍。具体检测结果见表2。

3.2 不同种类食用植物油检测结果分析

本次检测的样品种类包括大豆油88批次、葵花籽油9批次、芝麻香油19批次、核桃油7批次、紫苏籽油4批次、调和油4批次、玉米胚芽油21批次、亚麻籽油2批次、鲜麻油1批次。其中大豆油检出超限值样品6批次, 超限率6.82%; 葵花籽油检出超限值样品4批次, 超限率44.44%; 芝麻香油检出超限值样品3批次, 超限率15.79%; 核桃油检出超限值样品2批次, 超限率28.57%; 紫苏籽油检出超限值样品1批次, 超限率25.00%; 调和油检出超限值样品1批次, 超限率25.00%; 玉米胚芽油检出超限值样品1批次, 超限率4.76%; 亚麻籽油和鲜麻油未发现塑化剂超限值的样品。详细情况见表3。

由表3中数据可见, 葵花籽油的超限率很高, 达到44.44%。近年来, 随着现代工业的发展, 塑化剂的污染问题日渐凸显。焚烧塑料垃圾、农用薄膜中PAEs的挥发等是塑化剂进入空气和土壤的主要途径。柳春红等^[9]通过调查发现, 我国农田土壤的PAEs污染已经相当严重。空气中的塑化剂可通过降水等过程进入土壤和水源, 农作物

表1 食用植物油产品塑化剂含量检测总体情况
Table 1 Overall situation of testing plasticizer content of edible vegetable oil products

食品类别	检测项目	检测批次	超限值样品批次	超限率/%
食用植物油	DBP	155	18	11.61
	DEHP		1	0.65

表2 食用植物油超限值样品检测结果
Table 2 Test results of edible vegetable oil samples exceeding the limit

序号	样品类别	超出限值项目	参考限值/(mg/kg)	检测结果/(mg/kg)
1	大豆油	DBP	≤0.3	28.4
2	大豆油	DBP	≤0.3	7.43
3	芝麻香油	DBP	≤0.3	11.0
4	大豆油	DBP	≤0.3	3.04
5	大豆油	DBP	≤0.3	3.54
6	大豆油	DBP	≤0.3	2.03
7	葵花籽油	DBP	≤0.3	3.25
8	大豆油	DBP	≤0.3	1.92
9	芝麻香油	DBP	≤0.3	11.2
10	葵花籽油	DBP	≤0.3	12.6
11	调和油	DBP	≤0.3	8.88
12	玉米胚芽油	DBP	≤0.3	2.63
13	葵花油	DBP	≤0.3	11.4
14	葵花籽油	DBP	≤0.3	11.3
15	核桃油	DBP	≤0.3	78.1
		DEHP	≤1.5	3.38
16	紫苏籽油	DBP	≤0.3	29.4
17	核桃油	DBP	≤0.3	79.1
18	芝麻香油	DBP	≤0.3	2.45

表3 不同种类食用植物油样品检测结果
Table 3 Test results of different kinds of edible vegetable oil samples

样品类别	样品数量	超出限值项目	超出限值样品数量	超限率/%
大豆油	88	DBP	6	6.82
葵花籽油	9	DBP	4	44.44
芝麻香油	19	DBP	3	15.79
核桃油	7	DBP、DEHP	2	28.57
紫苏籽油	4	DBP	1	25.00
调和油	4	DBP	1	25.00
玉米胚芽油	21	DBP	1	4.76
亚麻籽油	2	DBP	0	0
鲜麻油	1	DBP	0	0

通过吸收空气、水和土壤中的塑化剂,会导致植物油料中含有塑化剂,进而通过食用油的加工过程使 PAEs 类物质溶解进入到油脂中。崔明明等^[10]试验发现,土壤受 PAEs 的污染程度与所产花生受污染程度显著相关。黄伟等^[11]研究发现,花生油的塑化剂含量与花生原料的塑化剂水平直接相关。另外,刘玉兰等^[12]通过试验发现,植物油料的塑料包装物也会使油料受到塑化剂的污染。由此可见,生产食用植物油的原料受到环境污染虽不易察觉,但已成为影响食品安全的隐形杀手,原料产地的塑化剂污染问题有待进一步确证和研究。

此外,食用植物油在生产加工的过程中,不可避免会接触一些塑料材质,如设备、工具、容器、储罐、储罐液位管、软管、隐蔽密封件等^[11]。邹翀等^[13]以油茶籽油的加工工艺为例,发现加工环节可能引起塑化剂污染的环节主要是压榨、脱色、冬化处理、过滤、灌装。这些环节用到的接触材料都存在塑料制品,有引入塑化剂的风险。另外,在食用油制取和精炼过程中用到的加工助剂也有可能带来塑化剂污染,如在油脂浸出过程中所用溶剂的正己烷,因生产正己烷会用到塑料材质的接触材料,之后再再用其提取油脂,就容易将塑化剂引入食用油中造成污染^[14]。本次检测的各类食用油产品中葵花籽油的超限值样品率最高,在此类产品的生产过程中,同样可能会因原料加工助剂不当的工艺条件等因素使葵花籽油含有邻苯二甲酸酯类塑化剂^[15]。

3.3 不同包装材料检测结果分析

目前食用植物油的样品包装材料一般有玻璃瓶装和塑料瓶(桶)装 2 种,由于塑化剂的检出一般认为与食品包装材料有关^[16],吉林省目前市售的食用油包装以塑料制品为主,只有部分产品类别或高端食用油采用玻璃包装。因此本次检测 2 种包装均有购买。其中塑料瓶(桶)装的样品数量为 124 批次,检出超限值样品 12 批次,超限率 9.68%;玻璃瓶装的样品数量为 31 批次,检出超限值样品 6 批次,超限率 19.35%。最终 PAEs 超限值样品中 2 种包装材料的情况见表 4。

表 4 不同包装材料食用植物油样品塑化剂检测情况

Table 4 Testing of plasticizers in edible vegetable oil samples with different packaging materials

包装材料	样品数量	超限值样品数量	超限率/%
塑料瓶(桶)	124	12	9.68
玻璃瓶	31	6	19.35

GB 9685-2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》^[17]规定了 DBP、DEHP、DAP、DINP 4 种 PAEs 增塑剂可以作为添加剂用于食品接触用塑料材料及制品中,其中规定 DBP 的特定迁移限量(specific

migration limit, SML)为 0.3 mg/kg, DEHP 的特定迁移限量为 1.5 mg/kg^[17],此标准规定与本次参考值一致。采用塑料制品作为包装物的食用油产品,因塑化剂是脂溶性物质,塑化剂与塑料本体结构间并不是通过共价键连接^[14],故极易通过包装中含有的塑化剂使食用油本身受到污染。且塑化剂的浓度、贮存条件、贮存时间、光照强度、油脂含量等条件都是影响 PAEs 类物质溶出的因素^[18],因此开展塑化剂的检测与评估就显得尤为重要。本次检测值得注意的问题是,31 批次玻璃瓶装的样品,超限值样品为 6 批次,超限率达 19.35%。由此可见,由塑料包装物带来的塑化剂污染并不是唯一的途径,采用玻璃瓶装的食用油产品同样可能会含有塑化剂。生产企业和相关部门不应忽视加工环节等方面带来的风险隐患,应从多方面考虑塑化剂的来源。

4 讨论与结论

食用植物油有其特殊性,比一般的食品更容易使 PAEs 迁移到样品中。本次检测分析的结果表明,2018 年吉林省部分地区市售的食用植物油产品存在一定塑化剂问题安全隐患且不同种类食用油中均有不同程度的污染。其污染来源和迁移量除上述讨论结果外,还有待进一步的研究。相关部门应对食用油生产企业的市场行为作出正确引导,加强企业对塑化剂相关知识的普及,引导企业重视产品本身质量的同时也要严格执行包装材料、原辅料等进货验收制度或程序;关注原料和成品在包装、运输、贮存过程中使用的设备和包装材料,尽量避免带入 PAEs 类物质;改良生产加工工艺,尽量避免原料和油脂与塑料制品接触。此外,应加大食用植物油产品中塑化剂含量的风险监测力度和频次,为下一步开展膳食暴露风险评估及制定相关标准和措施提供科学依据和数据支持。

参考文献

- [1] 汪龙,田明慧,林亲录,等.白酒中塑化剂的检测方法与控制策略[J].食品工业科技,2013,34(11):384-387.
Wang L, Tian MH, Lin QL, et al. Detection method and control strategy of plasticizer in Chinese liquor [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(11): 384-387.
- [2] 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批),卫生部公告 2011 年第 16 号[EB/OL]. [2011-06-01]. <http://law.foodmate.net/show-172399.html>.
List of non-edible substances and food additives that may be added illegally in food (The Sixth Batch), Announcement of the Ministry of Health No.16, 2011 [EB/OL]. [2011-06-01]. <http://law.foodmate.net/show-172399.html>.
- [3] 高文超,曹进,丁宏.食品包装材料中邻苯二甲酸酯类塑化剂迁移研究进展[J].食品安全质量检测学报,2017,8(7):2383-2388.
Gao WC, Cao J, Ding H. Research progress on the migration of phthalate esters plasticizers in food packaging materials [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(7): 2383-2388.
- [4] 田丽,胡佳薇,王玮,等.陕西省市售食用油植物性食用油中邻苯二甲

- 酸酯的污染状况及暴露评估[J]. 现代预防医学, 2018, 45(21): 3891-3894.
- Tian L, Hu JW, Wang W, *et al.* Pollution standard exposure assessment of Phthalates in vegetable oil sold, Shaanxi [J]. Mod Prev Med, 2018, 45(21): 3891-3894.
- [5] 卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函(卫办监督函〔2011〕551号)[EB/OL]. [2011-06-22]. <https://wenku.baidu.com/view/1829c76481c758f5f71f678e.html>. Letter from the General Office of the Ministry of Health on Notification of Maximum residues of phthalates in food and food additives. (Health Office Supervisory Letter [2011] 551) [EB/OL]. [2011-06-22]. <https://wenku.baidu.com/view/1829c76481c758f5f71f678e.html>.
- [6] 刘仁绿, 连宾. 白酒塑化剂及食品安全分析[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(5): 220-221.
- Liu RL, Lian B. Liquor plasticizer and food safety analysis [J]. Food Ferment Ind, 2015, 41(5): 220-221.
- [7] 刘海韵, 姜梅, 王颖, 等. 烟台市售塑料包装食用油中塑化剂监测及迁移分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(4): 85-88.
- Liu HY, Jiang M, Wang Y, *et al.* Monitoring of plasticizer and analysis of its migration in edible oils of plastic packaging in Yantai [J]. China Oils Fats, 2017, 42(4): 85-88.
- [8] GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S]. GB 5009.271-2016 National food safety standard-Determination of phthalate esters in foods [S].
- [9] 柳春红, 孙远明, 杨艺超, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染及暴露评估现状[J]. 现代食品科技, 2012, 28(3): 339-341.
- Liu CH, Sun YM, Yang YC, *et al.* The contamination situation and exposure assessment of phthalate esters [J]. Mod Food Sci Technol, 2012, 28(3): 339-341.
- [10] 崔明明, 王凯荣, 王琳琳, 等. 山东省花生主产区土壤和花生籽粒中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 应用生态学报, 2013, 24(12): 3523-3530.
- Cui MM, Wang KR, Wang LL, *et al.* Distribution characteristics of phthalate esters in soil and peanut seeds of peanut production areas in Shandong province [J]. J Appl Ecol, 2013, 24(12): 3523-3530.
- [11] 黄伟, 赵雪梅. 食用油中邻苯二甲酸酯类增塑剂污染的途径和风险控制研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3108-3113.
- Huang W, Zhao XM. Contamination pathways and risk management of phthalate plasticizers in edible oils [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(8): 3108-3113.
- [12] 刘玉兰, 胡爱鹏, 杨金强, 等. 植物油料中塑料杂质对油脂塑化剂含量的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 182-186.
- Liu YL, Hu AP, Yang JQ, *et al.* Phthalic acid esters (PAEs) contents in vegetable oil affected by plastic impurities in plant oilseeds [J]. Food Sci, 2017, 38(21): 182-186.
- [13] 邹翀, 尤梦圆, 刘金勇, 等. 食用油中邻苯二甲酸酯类物质的来源分析及预防措施[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(7): 102-107.
- Zou C, You MY, Liu JY, *et al.* Source analysis and preventive measures of phthalate esters in edible oil [J]. J Chin Cere Oils Ass, 2014, 29(7): 102-107.
- [14] 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): 1-5.
- Cao JC, Jin QZ. Progress in contamination pathways and analysis methods of plasticizers in edible oil [J]. China Oils Fats, 2013, 38(5): 1-5.
- [15] 刘玉兰, 陈丽, 胡爱鹏, 等. 脱臭工艺条件对葵花籽油综合品质影响的研究[J]. 中国油脂, 2018, 43(10): 1-7.
- Liu YL, Chen L, Hu AP, *et al.* Effect of deodorization conditions on comprehensive quality of sunflower seed oil [J]. China Oils Fats, 2018, 43(10): 1-7.
- [16] 周杰, 刘森, 曾晓龙, 等. 重庆市售塑料桶装食用油中塑化剂含量调查[J]. 现代生物医学进展, 2015, 15(28): 5558-5562.
- Zhou J, Liu M, Zeng XL, *et al.* Investigation of phthalates in plastic drums of edible oils in Chongqing [J]. Prog Mod Biomed, 2015, 15(28): 5558-5562.
- [17] GB 9685-2016 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S]. GB 9685-2016 National food safety standard-Standards for the use of additives for food contact materials and products [S].
- [18] 王颖, 刘海韵, 张桂芳, 等. 烟台市成品及散装食用油中塑化剂含量的调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 4267-4271.
- Wang Y, Liu HY, Zhang GF, *et al.* Determination of plasticizers in finished and bulk oil in Yantai [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(10): 4267-4271.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



赵立群, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与实验室质量管理。
E-mail: julia-1110@163.com