

三峡库区调味油脂产品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的含量测定和分析

何旭峰, 熊有明, 周祥德, 黄小兰*

(重庆市万州食品药品检验所, 重庆 404100)

摘要: **目的** 采用气相色谱-三重四极杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定三峡库区调味油脂产品中的邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP] 2种塑化剂的含量, 并对污染情况进行分析。**方法** 样品采用乙腈提取, 固相萃取(solid-phase extraction, SPE)玻璃小柱净化, 氮吹近干后正己烷复溶, 经气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定。**结果** DBP、DEHP在一定浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.998, 检出限分别为0.05、0.10 mg/kg, 定量限分别为0.17、0.33 mg/kg, 平均加标回收率为82.79%~96.70%, 相对标准偏差为0.59%~1.76%。在采集的32组调味油脂样品中, DBP的检出率高达68.75%, 含量范围在0.15~517.00 mg/kg; DEHP检出率为28.12%, 含量范围在0.57~125.00 mg/kg, 超标率分别为62.50%和18.75%。**结论** 三峡库区调味油脂产品中存在一定程度的邻苯二甲酸酯类物质污染, 可能与生产、环境等方面的迁移污染相关, 需引起重视并进行连续监测。

关键词: 气相色谱-三重四极杆串联质谱法; 三峡库区; 调味油脂; 邻苯二甲酸二正丁酯; 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯

Determination and analysis of phthalate plasticizer content in flavoring oil products in three gorges reservoir area

HE Xu-Feng, XIONG You-Ming, ZHOU Xiang-De, HUANG Xiao-Lan*

(Chongqing Wanzhou Food and Drug Inspection Institute, Chongqing 404100, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of dibutyl phthalate (DBP) and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) plasticizers in flavoring oils and oils from the three gorges reservoir area by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC-MS/MS), and analyze the pollution situation. **Methods** The samples were extracted by acetonitrile, purified by solid phase extraction (SPE) with glass column, redissolved by n-hexane after nitrogen blowing-drying, and determined by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. **Results** DBP and DEHP had a good linear relationship in a certain concentration range, the correlation coefficients were both greater than 0.998, the limits of detection were 0.05 and 0.10 mg/kg, and the limits of quantification were 0.17 and 0.33 mg/kg, respectively. The average recovery rates were 82.79%~96.70%, and the relative standard deviations were 0.59%~1.76%. In 32 groups of flavoring oil samples, the detection rate of DBP was as high as 68.75%, and the content ranged from 0.15 mg/kg to 517.00 mg/kg. The detection rate of DEHP was 28.12%, the

*通信作者: 黄小兰, 工程师, 主要研究方向为食品加工与安全分析。E-mail: 534832723@qq.com

*Corresponding author: HUANG Xiao-Lan, Engineer, Chongqing Wanzhou Food and Drug Inspection Institute, No.16 Longxi Avenue, Wanzhou District, Chongqing 404100, China. E-mail: 534832723@qq.com

content ranged from 0.57 to 125.00 mg/kg. The over-standard rates were 62.50% and -18.75%, respectively.

Conclusion There is a certain degree of phthalate ester pollution in the flavoring oil products in the three gorges reservoir area, which may be related to the migration in production and environment, so we should pay attention to and continuously monitored.

KEY WORDS: gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; three gorges reservoir area; flavoring oil; dibutyl phthalate; bis (2-ethylhexyl) phthalate

0 引言

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是邻苯二甲酸与 4~15 个碳的醇发生酯化反应形成的酯类物质的统称,常作为增塑剂应用于加工塑料、涂层和橡胶等材料中^[1]。PAEs 可通过直接接触和呼吸吸入等方式进入人体,累积过多容易引起生殖系统病变、性早熟、肝肾功能紊乱等,2017 年被世界卫生组织归类为 2B 类致癌物质^[2-3]。现代生活中,塑料制品在给人们带来便利的同时也产生了大量的塑料废弃物。有研究表明,塑料可形成塑料微粒通过水和空气向环境中转移,而塑料通常具有稳定的化学性质,且在环境中不易降解,这导致其成为了世界上最常见的污染物之一^[4-5]。

PAEs 可增强塑料的柔韧性和可塑性,由于增塑剂与塑料分子的结合力较弱,易迁移到环境当中^[6],故当塑料作为食品包装材料时,在加热或者有机溶剂存在的条件下,PAEs 很容易迁移至食品中,造成食品的污染^[7-8],对一般人群而言,饮食暴露是主要的 PAEs 化合物暴露途径^[9]。特别是采用塑料包装的食用油脂受污染的风险更大^[10],邹柯婷等^[11]在对市售菜籽油中 16 种塑化剂的检测中发现,在采集的 33 个菜籽油样本中,均不同程度的检出了塑化剂,包括邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octylphthalate, DNOP)、邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP),其中检出率最高的为 DBP 和 DEHP,均为 93.9%,超标率最高的亦为这 2 种,其他均未超标;张明明等^[12]在对 27 组食用油中 7 种塑化剂的检测中发现,DEHP 检出率为 100%,含量范围为 0.007~4.752 mg/kg;DBP 的检出率同样高达 90%以上,且最高含量为 21.290 mg/kg,是允许最大残留量的 70 倍左右。根据国家对部分塑化剂最大残留量的相关规定^[13]:DBP ≤0.3 mg/kg,DEHP ≤1.5 mg/kg,以此计算发现,大部分食用油脂中塑化剂特别是 DBP、DEHP 的检出率较高且超标现象也较严重,风险较大。

目前对于油脂中塑化剂的测定主要集中在大宗食用

油上^[11-12],而对于调味油脂中塑化剂的测定报道较少。调味油脂是通过食用植物油萃取食用植物或植物籽中的香味物质而得的一类调味品,一般包括香辛料油(花椒油、辣椒油、葱蒜调味油、木姜子油又名山胡椒油等)、芝麻油和其他调味油^[14]。在川渝地区,受饮食文化的影响,调味油的消费量较大,市场潜力足;三峡库区受调味品产业的影响,生产、分装调味油的企业、小作坊众多,但是生产条件和状况良莠不齐;同时由于调味油的生产工艺比一般食用油更复杂,在原料存储、半成品转移分装过程中更易被塑化剂污染,故针对性的开展三峡库区(重庆市所辖的巫山县、巫溪县、奉节县、云阳县、开州区、万州区、忠县)调味油脂产品中塑化剂的分析检测显得尤为必要。

本研究在三峡库区内采集自产调味油脂产品,利用气相色谱-三重四极杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定风险较高的邻苯二甲酸酯类塑化剂 DBP、DEHP 的含量,了解其污染情况及水平并对污染原因进行分析,不仅有利于生产企业有针对性的排查原因,提高产品安全性;同时也为调味油市场的安全风险监测提供基础数据,有利于持续开展监督工作。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

山胡椒油、芝麻香油、花椒油、藤椒油、芝麻调和油共 32 批次调味油,采自三峡库区的万州区、开州区、云阳县、奉节县、忠县、巫溪、巫山等地,样品采集容器为丙酮浸泡处理后的玻璃广口瓶,采样量为 500 mL。

丙酮、乙腈、正己烷(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(纯度 ≥99.8%,北京曼哈格生物科技有限公司)。

Thermo 气相色谱-质谱联用仪(AI 1310 自动进样器、TRACE 1300 气相色谱仪、TSQ 8000 Evo 质谱仪、配 TraceFinder 定性定量软件,美国赛默飞世尔科技有限公司);Sigma3-30KS 型高速离心机(德国 Sigma 公司);IKA MS3 型涡旋混合器(德国 IKA 公司);Quintix125D-1CN 型电子分析天平(精度为 0.01 mg,德国 Sartorius 公司);KH-2000DB 型超声波清洗机(超声功率:2000 W,频率:

40 kHz, 昆山禾创超声仪器有限公司); TurboVap LV 氮吹仪(瑞典 Biotage 公司); 固相萃取(solid phase extraction, SPE)小柱[N-丙基乙二胺固相吸附剂(primary secondary amine, PSA)/二氧化硅(silica)复合填料玻璃柱, 美国安捷伦科技有限公司]。

1.2 实验方法

1.2.1 样品溶液的制备

参照国家标准方法^[15]对油样进行前处理。样品提取: 准确称取混匀的油脂样品 0.5 g (精确至 0.0001 g)于 10 mL 具塞比色管中, 加入正己烷饱和的乙腈溶液 3 mL, 涡旋 1 min, 超声提取 10 min, 5000 r/min 冷冻离心 5 min, 取上清液于氮吹管中。残渣中加入 3 mL 上述乙腈溶液, 重复提取 2 次, 合并上清液, 待 SPE 小柱净化。

净化: 依次用 5 mL 二氯甲烷、5 mL 乙腈活化 SPE 小柱, 弃去流出液; 将待净化液加入 SPE 小柱, 收集流出液; 复加 5 mL 乙腈淋洗, 收集流出液, 加入 1 mL 丙酮, 40 °C 氮吹至近干, 准确加入 1.00 mL(根据样品含量的高低可做适当调整)正己烷复溶, 涡旋混匀, 即得。为了避免实验器皿引入邻苯二甲酸酯类物质, 整个实验过程中切勿让样品接触塑料制品, 实验用玻璃器皿均提前用超纯水洗净, 并用丙酮浸泡 24 h 后, 在 200 °C 下烘烤 2 h, 冷却后使用。

空白实验: 除不添加样品外, 其他步骤同上。

1.2.2 标准加入法制备基质标准溶液

分别精密称取邻苯二甲酸二正丁酯 0.01292 g、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 0.01051 g 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷溶解并定容至刻度得浓度为 1.289 mg/mL 和 1.049 mg/mL 混合标准储备液。移取混合标准储备液 0.10 mL 于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容至刻度得混合标准使用液, 再分别移取混合标准使用液 0、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 mL 分置于 10 mL 容量瓶中, 用正己烷定容至刻度, 得到苯二甲酸二正丁酯浓度为 0、25.78、64.45、128.90、257.80、644.50、1289.00 ng/mL, 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯浓度为 0、20.98、52.45、104.90、209.80、524.50、1049.00 ng/mL 的混合标准系列溶液。

按照 1.2.1 项下的称量要求称取 7 个空白基质油样, 取标准系列溶液中的每个浓度点 1.00 mL 分别加入到空白基质管中, 按照 2.2.1 项下提取、净化, 最后用 1.00 mL 正己烷复溶, 得到基质标准溶液。

1.2.3 仪器条件

气相色谱条件: 色谱柱: Thermo TG-5MS (5%苯基-甲基聚硅氧烷石英毛细管柱, 30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 250 °C; 程序升温: 初始柱温 70 °C, 保持 1 min; 以 20 °C/min 升温至 280 °C, 再以 6 °C/min 升温至 300 °C, 保持 5 min; 载气: 高纯氮(纯度>99.999%); 碰撞气: 高纯氩(纯度>99.999%); 流速: 1.2 mL/min; 进样方式: 脉冲不分流进样; 脉冲压力: 135 psi; 进样量: 1 μL。

质谱条件: 电离方式: 电子轰击电离源(electron impact ion source, EI); 电离能量: 70 eV; 发射电流: 25 μA; 传输线温度: 300 °C; 离子源温度: 300 °C; 监测方式: 选择反应监测模式(selected reaction monitoring, SRM)。监测离子对见表 1。

表 1 邻苯二甲酸酯类化合物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of phthalate compounds

邻苯二甲酸酯类化合物	保留时间/min	离子对	碰撞能量/eV
DBP	10.23	149→65(定量)	38
DBP	10.23	149→93(定性)	24
DEHP	12.97	279→149(定量)	22
DEHP	12.97	279→167(定性)	6

2 结果与分析

2.1 基质效应

基质效应(matrix effects, ME)=(基质标准曲线斜率/溶剂标准曲线斜率-1)×100%, ME>0 表现为基质增强, ME<0 表现为基质抑制, ME 越接近 0 表明基质效应越小, 各个基质的 ME 值见表 2。在预实验中, 用正己烷作为溶剂配制标准溶液时, 通过回收率检测发现邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯在高、中、低 3 个水平上的回收率均偏低, 只有 60%~70% 左右, 考虑为油脂样品在气相色谱-质谱上对 DEHP 有基质抑制作用, 为了减轻基质效应的影响, 采取标准加入法制备标准曲线。由表 2 可知, 除溶剂外, 各个基质的 ME 差异较小, 故本研究采用自制空白芝麻油配制基质标准曲线, 结果发现 DEHP 的回收率有了显著提高, 而 DBP 的回收率未受到影响, 均可达到 90% 左右。

表 2 DBP 和 DEHP 的线性关系、决定系数和基质效应
Table 2 Linear relationships, coefficients (r^2) and matrix effects of DBP and DEHP

基质	化合物	线性方程	r^2	ME/%
溶剂	DBP	$Y=1856100X+21710$	0.996 8	0
	DEHP	$Y=497650X+14550$	0.998 8	0
芝麻油	DBP	$Y=1778000X+11710$	0.999 1	-4.2
	DEHP	$Y=387200X+13950$	0.998 7	-22.2
花椒油	DBP	$Y=1717000X+8710$	0.998 5	-7.5
	DEHP	$Y=369700X+10977$	0.999 6	-25.7
山胡椒油	DBP	$Y=1848000X+23560$	0.996 9	-0.4
	DEHP	$Y=359980X+15951$	0.998 3	-27.7

2.2 总离子流图

取基质标准溶液、样品溶液以及空白实验溶液按照1.2.3项下的仪器条件进行测定,得到不同的总离子流图,详见图1。

2.3 线性关系、检出限的考察

取1.2.2项下的混合基质标准工作液,以1.2.3项下的仪器条件依次进样分析,记录色谱峰面积,以2种邻苯二甲酸酯类物质的峰面积(Y)与其相应的质量浓度(X)进行线性回归,绘制标准曲线,根据3倍信噪比计算检出限,10倍信噪比计算定量限,详见表3。结果表明:DBP、DEHP的相关系数均大于0.998,满足气相色谱-质谱仪对线性的要求($r > 0.995$),表明线性关系良好;DBP、DEHP的检出限分别为0.05、0.10 mg/kg,定量限分别为0.17、0.33 mg/kg,低于国家标准的定量限0.3 mg/kg和0.5 mg/kg^[15],表明仪器的灵敏度高。

2.4 仪器精密度考察

取1.2.2项下的同一混合标准工作液按照1.2.3项下的仪器条件连续进样6次,记录各目标色谱峰峰面积,并计

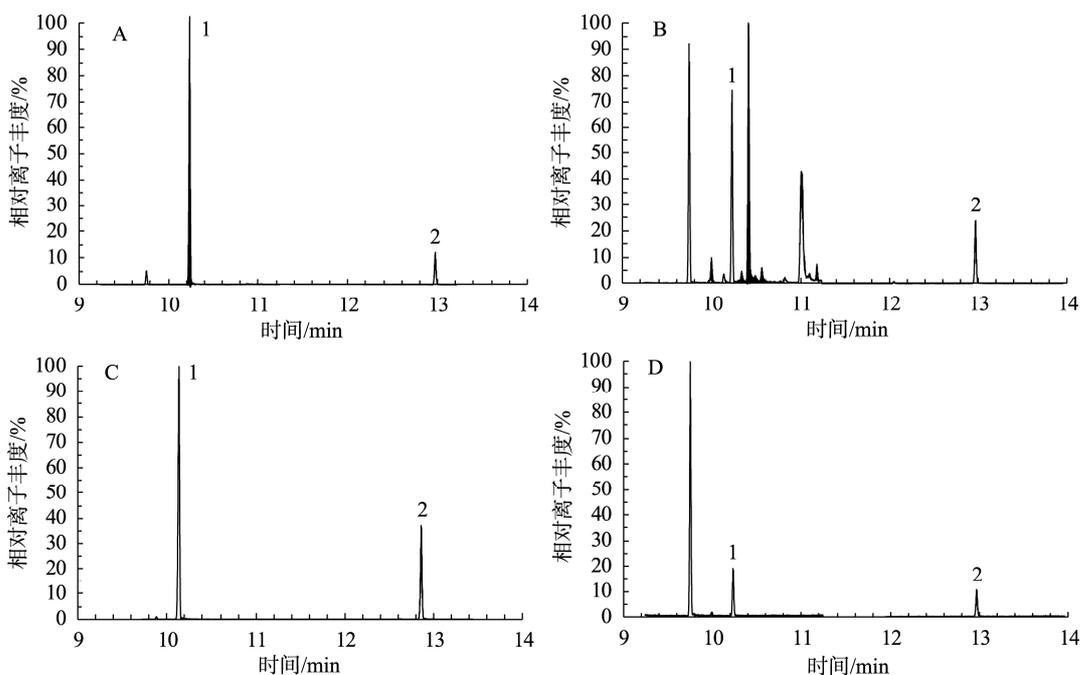
算相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)值。结果表明:DBP、DEHP的RSD值分别为0.38%、0.60%。表明仪器精密度良好,可进行样品分析。

2.5 方法重复性考察

精密称取样品(S15) 0.5 g (精确至0.0001 g),平行6份,按照1.2.1项下制备样品溶液,并按1.2.3项下的仪器条件进样测定,计算2种邻苯二甲酸酯类物质的含量,求得RSD值。结果表明:DBP、DEHP的RSD值分别为1.17%、2.10%,表明该方法的重复性良好。

2.6 加标回收实验考察

精密称取样品(S15) 0.5 g (精确至0.0001 g),分别加入高、中、低3个水平的混合标准储备液,按照1.2.1项下制备样品溶液,并按1.2.3项下的仪器条件进样测定,各加标水平平行6份,计算回收率及RSD值,见表4。结果表明高、中、低3个水平的平均回收率为82.79%~96.70%,RSD值为0.59%~1.76%,表明该方法的准确性好,精密度高。



注: 1. 邻苯二甲酸二正丁酯; 2. 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; A. 混合标准溶液; B. 山胡椒油样品; C. 大豆油样品; D. 空白实验。

图1 样品的总离子流图

Fig.1 Total ion flow diagram of the sample

表3 DBP、DEHP的标准曲线、线性范围、相关系数、检出限及定量限

Table 3 Standard curves, linear ranges, correlation coefficients, detection limits and quantification limits of DBP and DEHP

邻苯二甲酸酯类化合物	标准曲线方程	线性范围/(ng/mL)	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
DBP	$Y=1778000X+11710$	25.78~1289.00	0.999	0.05	0.17
DEHP	$Y=387200X+13950$	20.98~1049.00	0.998	0.10	0.33

表4 DBP、DEHP的回收率测定结果(n=6)

Table 4 Recovery rates measurement results of DBP and DEHP (n=6)

邻苯二甲酸酯类	样品含量/ng	加标量/ng	测定值/ng						平均回收率/%	RSD/%
DBP	585.0	64.4	637.6	637.4	639.4	639.1	638.1	638.3	82.79	1.50
	578.3	257.8	810.0	812.1	809.4	814.0	817.4	813.4	90.93	1.25
	570.9	515.6	1 048.8	1 059.5	1 049.3	1 058.3	1 050.2	1 049.3	93.42	1.03
	561.2	52.4	604.7	605.6	605.2	605.5	606.8	604.7	84.38	1.76
DEHP	557.6	209.8	759.2	758.1	755.7	764.6	763.4	761.8	96.70	1.67
	550.5	419.6	950.4	951.1	954.3	954.7	952.9	956.8	96.01	0.59

2.7 样品测定

取32组调味油按照1.2.1项下制备样品溶液,平行3份,注入气相色谱-质谱联用仪测定,将峰面积带入标准曲线方程计算含量结果,低于检出限的视为未检出,高于检出限的以真实数值表示,结果见表5。结果表明,32组调味油样品中检出DBP 22组,占比68.75%以上,含量为0.15~517.00 mg/kg,其中20组超出国家风险限量值(0.3 mg/kg),不合格率高达62.50%,最高的超出1700余倍;检出DEHP 9组,占比28.12%以上,含量为0.57~125.00 mg/kg,其中6组超出国家风险限量值(1.5 mg/kg),不合格率为18.75%,最高超限近百倍。DBP的检出率高于DEHP 2~3倍,并且含量也明显高于DEHP。

从产品类别上看,山胡椒油9组,DBP检出6组,检出率66.67%,含量为0.35~517.00 mg/kg,DEHP检出2组,检出率22.22%,含量为89.00~125.00 mg/kg,芝麻油及其芝麻调和油共计9组,均检出DBP,含量为0.15~113.00 mg/kg,DEHP检出6组,检出率66.67%,含量为1.12~84.5 mg/kg;花椒油和藤椒油14组,DBP检出7组,检出率50%,含量范围为0.29~11.50 mg/kg,DEHP检出1组,含量为0.57 mg/kg。产品类别上不难看出,山胡椒油、芝麻油的检出率和含量均处于较高水平,存在较大风险。

从产地来看,万州样品5组,DBP检出3组,检出率60.00%,含量为31.80~517.00 mg/kg,DEHP检出4组,检出率80.00%,含量为0.57~125.00 mg/kg,塑化剂的总检出率为80.00%;云阳样品6组,DBP检出4组,检出率66.67%,含量为0.29~113.00 mg/kg,DEHP检出2组,检出

率33.33%,含量为1.12~84.50 mg/kg,塑化剂的总检出率为66.67%;奉节样品5组,DBP检出4组,检出率80.00%,含量为0.15~5.59 mg/kg,DEHP检出1组,检出率20.00%,含量为1.28 mg/kg,塑化剂的总检出率为80.00%;忠县样品4组,DBP检出2组,检出率50.00%,含量为0.42~55.80 mg/kg,DEHP检出1组,检出率25.00%,含量为17.90 mg/kg,塑化剂的总检出率为50.00%;开州样品4组,DBP检出3组,检出率75.00%,含量为0.63~12.50 mg/kg,DEHP未检出,塑化剂的总检出率为75.00%;巫山样品4组,DBP检出3组,检出率75.00%,含量为0.79~21.10 mg/kg,DEHP检出1组,检出率25.00%,含量为19.00 mg/kg,塑化剂的总检出率为75.00%;巫溪样品4组,DBP检出3组,检出率75.00%,含量为0.35~5.33 mg/kg,DEHP未检出,塑化剂的总检出率为75.00%。塑化剂的总检出率上各地均保持在较高的水平,说明调味油的塑化剂污染问题在三峡库区已是一个普遍问题。从生产工艺上看,压榨工艺和浸出工艺均有不同程度的检出,没有明显的规律。从检出的2种邻苯二甲酸酯类塑化剂样品中发现,DBP和DEHP的含量高低呈正相关关系,表明DBP和DEHP对样品的污染是同步的,但普遍现象是更易被DBP污染。

3 结论与讨论

本研究利用标准加入法制备标准曲线,克服了样品基质对邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯的抑制效应,能够更加准确地计算和反映油脂样品中DEHP的真实含量,此法也适用于食用油中其他邻苯二甲酸酯类物质的测定。

三峡库区调味油脂产品中均不同程度的含有 DBP、DEHP 这 2 种塑化剂, 由于本研究样品采集时的玻璃器皿均经过丙酮除塑化剂处理, 故分析引起这些产品塑化剂含量高的原因可能有: (1)加工过程中接触到一些塑料设备, 或者是一些管道的连接处采用了例如生胶带的缠绕方式, 容易引起塑化剂的迁移作用导致了污染; (2)辅料污染, 绝大部分调味油采用浸出工艺, 而此类油脂在提取过程中用到的提取媒介大豆油或者加工助剂也是污染源之一; (3)环境污染导致的原料污染, 焚烧的塑料垃圾、废弃的农用薄膜等造成空气和土壤被污染, 作物通过代谢从土壤、大气及水中吸收塑化剂并随着加工而溶解在油脂中。同时也

要尽量使用玻璃瓶或合格的不含塑化剂的塑料材质对产品进行包装, 防止污染。

随着人民生活水平的提高, 对食物不再局限于满足温饱需求, 而是更加注重食物的味道、营养和安全性方面。调味油在美食的制作过程中起着举足轻重的作用, 其应用越来越广泛, 品种也越来越丰富, 在享受它们带给我们味觉体验的同时, 也要关注其安全性。从本研究的检测结果来看, 调味油普遍存在被邻苯二甲酸酯类塑化剂污染的情况, 因此, 需要加强对此类食品中塑化剂的检测, 建立更加科学、高效的食品质量控制模式, 出台更新更全面的塑化剂限量标准, 保障人民的饮食安全。

表 5 32 组调味油样品中 DBP、DEHP 的含量结果($\bar{x} \pm s$, mg/kg, $n=3$)
Table 5 Content of DBP and DEHP in 32 flavoring oil samples ($\bar{x} \pm s$, mg/kg, $n=3$)

NO.	样品名称	采样地点	生产工艺	DBP	DEHP	NO.	样品名称	采样地点	生产工艺	DBP	DEHP
S1	山胡椒油	万州	浸出	232.00±5.00	125.00±1.82	S17	藤椒油	云阳	浸出	0.29±0.02	-
S2	山胡椒油	万州	浸出	517.00±11.45	89.00±2.06	S18	山胡椒油	奉节	浸出	0.78±0.03	-
S3	芝麻油	万州	压榨	31.80±0.77	28.40±0.94	S19	芝麻油	云阳	压榨	113.00±2.42	84.50±1.38
S4	芝麻油	巫山	压榨	21.10±0.44	19.00±0.65	S20	芝麻油	忠县	压榨	55.80±1.81	17.90±0.55
S5	花椒油	巫溪	浸出	5.33±0.18	-	S21	藤椒油	开州	浸出	1.51±0.05	-
S6	花椒油	开州	浸出	0.63±0.04	-	S22	芝麻调和油	奉节	调和	1.19±0.04	-
S7	花椒油	云阳	浸出	0.98±0.02	-	S23	芝麻调和油	巫溪	调和	0.90±0.02	-
S8	花椒油	忠县	浸出	0.42±0.01	-	S24	芝麻调和油	巫山	调和	0.79±0.02	-
S9	芝麻油	奉节	压榨	0.15±0.02	1.28±0.02	S25	藤椒油	万州	浸出	-	0.57±0.01
S10	山胡椒油	奉节	浸出	5.59±0.21	-	S26	花椒油	巫溪	浸出	-	-
S11	山胡椒油	巫溪	浸出	0.35±0.01	-	S27	花椒油	云阳	浸出	-	-
S12	山胡椒油	巫山	浸出	-	-	S28	花椒油	忠县	浸出	-	-
S13	花椒油	开州	浸出	-	-	S29	山胡椒油	开州	浸出	12.50±0.40	-
S14	山胡椒油	万州	浸出	-	-	S30	花椒油	巫山	浸出	11.50±0.28	-
S15	小磨香油	云阳	水代	1.17±0.03	1.12±0.03	S31	鲜藤椒油	奉节	浸出	-	-
S16	山胡椒油	忠县	浸出	-	-	S32	鲜藤椒油	云阳	浸出	-	-

注:“-”表示未检出。

参考文献

- 潘静静, 钟怀宁, 李丹, 等. 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的风险管控[J]. 中国油脂, 2019, 44(4): 85-89.
PAN JJ, ZHONG HN, LI D, *et al.* Risk management of phthalate plasticizers in food contact materials and products [J]. China Oils Fats, 2019, 44(4): 85-89.
- 王珥梅, 常兵. 邻苯二甲酸二乙基己酯对雄性生殖系统的毒性作用[J]. 现代预防医学, 2008, (3): 401-403.
WANG EM, CHANG B. Toxic effects of diethylhexyl phthalate on the male reproductive system [J]. Mod Prev Med, 2008, (3): 401-403.
- 白晨, 张茨, 杜贤进, 等. 增塑剂邻苯二甲酸二丁酯致小鼠睾丸组织的病理学改变[J]. 中国组织工程研究与临床康复, 2011, 15(42): 7809-7812.
BAI C, ZHANG C, DU XJ, *et al.* Dibutyl phthalate-induced testicular histopathological changes in mice [J]. J Clin Rehabil Tissue Eng Res, 2011, 15(42): 7809-7812.
- 胡雄星, 韩中豪. 邻苯二甲酸酯的毒性及其在环境中的分布[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(1): 37-40.
HU XX, HAN ZH. Distribution of phthalic acid esters in environment and its toxicity [J]. Environ Sci Manag, 2007, 32(1): 37-40.

- [5] 王小逸, 林兴桃, 客慧明, 等. 邻苯二甲酸酯类环境污染物健康危害研究新进展[J]. 环境与健康杂志, 2007, 24(9): 736-738.
WANG XY, LIN XT, KE HM, *et al.* Researches of effects of phthalate esters on rodents and human [J]. J Environ Health, 2007, 24(9): 736-738.
- [6] 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): 339-342.
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): 339-342.
- [7] 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.
- [8] 郭莉, 郝帅, 刘善晶. 白酒塑料包装中增塑剂的迁移行为[J]. 塑料工业, 2017, 45(12): 93-95.
GUO L, HAO S, LIU SJ. Migratory behavior of plasticizer from plastic packaging to liquor [J]. China Plast Ind, 2017, 45(12): 93-95.
- [9] FROMME H, GRUBER L, SCHLUMMER M, *et al.* Intake of phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate: Results of the integrated exposure assessment survey based on duplicate diet samples and biomonitoring data [J]. Environ Int, 2007, 33(8): 1012-1020.
- [10] 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): 1-4.
CAO JC, JIN QZ. Progress in contamination pathways and analysis methods of plasticizers in edible oil [J]. China Oils Fats, 2013, 38(5): 1-4.
- [11] 邹柯婷, 秦国富, 李永波. 市售菜籽油中 16 种邻苯二甲酸酯类塑化剂的含量监测分析[J]. 中国油脂, 2016, 41(8): 62-65.
ZOU KT, QIN GF, LI YB. Analysis of sixteen types of phthalate acid esters plasticizers in rapeseed oil on sale [J]. China Oils Fats, 2016, 41(8): 62-65.
- [12] 张明明, 刘玉兰, 马宇翔, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食用油中 7 种邻苯二甲酸酯类塑化剂[J]. 中国油脂, 2015, 40(2): 56-60.
ZHANG MM, LIU YL, MA YX, *et al.* Determination of seven kinds of phthalate acid esters in edible oil by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. China Oils Fats, 2015, 40(2): 56-60.
- [13] 中华人民共和国卫生部. 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]. (2011-06-23). [2019-05-13]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3594/201211/2b4831f001a740a48086fad152117286.shtml>
Health of the People's Republic of China. Letter of the general office of the Ministry of Health on notification of maximum residues of phthalates in food and food additives (Supervision letter of the health office [2011] No. 551) [EB/OL]. (2011-06-23). [2019-05-13]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3594/201211/2b4831f001a740a48086fad152117286.shtml>
- [14] T/GZSX 015—2017 食用调味油[S].
T/GZSX 015—2017 Edible flavoring oil [S].
- [15] 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].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



何旭峰, 工程师, 主要研究方向为食品质量检测与安全分析。
E-mail: 182401266@qq.com



黄小兰, 工程师, 主要研究方向为食品加工与安全分析。
E-mail: 534832723@qq.com