

# 新疆高频进口植物油中塑化剂含量及摄入风险评估

房芳, 巩志国, 申雯轩, 蒋艳, 冯悦, 刘秀玲, 刘薇薇, 苏敏

(乌鲁木齐海关, 乌鲁木齐 830063)

**摘要:**为了掌握新疆高频进口植物油的邻苯二甲酸酯类塑化剂(PAEs)含量及摄入风险水平,测定了新疆口岸进口的6个品种108份植物油样品中的18种PAEs含量,并对植物油中PAEs急性和慢性膳食摄入风险进行评估。结果表明,108份植物油中共检出2种PAEs,分别为邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP),检出率为81.5%,超出最大残留量的比例为20.4%,其中88份样品检出DBP,含量范围为0.15~2.09 mg/kg,检出中位值为0.24 mg/kg,26份样品检出DEHP,含量范围为0.25~1.95 mg/kg,检出中位值为0.84 mg/kg。红花籽油和葵花籽油较易受DBP和DEHP污染。检出DBP、DEHP的急性膳食摄入风险熵分别为33.40%、15.55%,DBP的慢性膳食摄入风险熵为2.10%,均低于100%,表明进口植物油中PAEs摄入产生的风险是可接受的。该研究有助于从源头有效防控进口植物油质量安全风险,为监管部门精准布控提供技术数据。

**关键词:**进口植物油;塑化剂;摄入风险

中图分类号:TS225.1;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)12-0079-05

## Plasticizer content in high-frequency imported vegetable oil in Xinjiang and its intake risk assessment

FANG Fang, GONG Zhiguo, SHEN Wenxuan, JIANG Yan, FENG Yue, LIU Xiuling, LIU Weiwei, SU Min

(Urumqi Custom, Urumqi 830063, China)

**Abstract:** To grasp the content of phthalate plasticizers (PAEs) in high-frequency imported vegetable oil and its intake risk, the contents of 18 PAEs in 108 vegetable oil samples of 6 varieties imported in Xinjiang were determined, and the risks of both the acute and chronic dietary intake of PAEs was assessed. The results showed that two PAEs were detected in 108 vegetable oils, which were dibutyl phthalate (DBP) and bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) respectively. The detection rate of PAEs in 108 vegetable oils was 81.5% and the proportion exceeding the maximum residue was 20.4%. Among them, DBP was detected in 88 samples, and the content range and median value were 0.15-2.09 mg/kg and 0.24 mg/kg respectively. DEHP was detected in 26 samples, and the content range and median value were 0.25-1.95 mg/kg and 0.84 mg/kg respectively. Safflower seed oil and sunflower seed oil were easily polluted by DBP and DEHP. The risk quotients of acute dietary exposure of DBP and DEHP were 33.40% and 15.55% respectively, while the risk quotients of chronic dietary intake of DBP was 2.10%, below 100%, indicating that the risk of PAEs intake of imported vegetable oil was acceptable. This research helps to effectively prevent and control the quality and safety risks of imported vegetable oil at source, and provides technical data for the precise deployment and control of the supervisory authorities.

**Key words:** imported vegetable oil; plasticizer; intake risk

收稿日期:2021-01-28;修回日期:2021-08-10

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2021D01B14);海关总署科研项目(2019HK119)

作者简介:房芳(1988),女,工程师,硕士,研究方向为食品质量与安全真伪鉴别(E-mail)fangfanguc@163.com。

通信作者:苏敏,高级工程师(E-mail)smxj2001@126.com。

随着人民生活水平不断提高,食用植物油需求量和消费量日益增加,国内食用植物油价格不断上

涨。随着新疆与“一带一路”沿线国家经贸合作不断深入,从新疆口岸进口的食用植物油及原料数量增长迅猛,品种呈现多元化趋势,一些不法商家趁虚而入,导致进口食用植物油质量良莠不齐,埋下食品安全隐患。

邻苯二甲酸酯类塑化剂(PAEs)是食用植物油最常见的污染物之一,由于PAEs为脂溶性物质,因此在加工和存储过程中PAEs更易迁移到油料和植物油中<sup>[1-3]</sup>。PAEs对生殖、胚胎发育等具有毒性<sup>[4-6]</sup>,并且具有致癌性<sup>[7]</sup>,对人类健康危害严重。欧盟、美国和中国已先后将PAEs列入优先控制污染物的黑名单<sup>[8-12]</sup>。目前,已有文献报道国产食用植物油中塑化剂污染的相关研究<sup>[13-16]</sup>,而对于油料及进口食用植物油中塑化剂含量和摄入风险的研究报道很少。

本研究针对新疆高频进口的6个品种食用植物油,开展PAEs污染情况风险监测,对进口植物油中含有PAEs的急、慢性膳食摄入风险进行了评估,以期摸清(PAEs途径)风险点,从源头有效防控产品质量安全风险,有助于促进“一带一路”食用植物油贸易健康、有序发展,为进口植物油中塑化剂的摄入风险质量安全监管及食用植物油中塑化剂限量标准的制定提供理论依据和数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

正己烷,色谱醇,北京迪马公司;乙腈、丙酮、二氯甲烷,色谱醇,德国CNW公司;17种邻苯二甲酸酯类塑化剂混合标准品(邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(DMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)标准品,上海安谱公司;SBEQ-CA5369-glass型Si/PSA固相萃取玻璃净化柱,德国CNW公司。

7890A-5975C型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),美国Agilent公司;N-EVAP 112型氮吹仪,美国Organomation公司;MS1602S型电子天平,瑞士Mettler-Toledo公司;MS 3型涡旋仪,德国

IKA公司;SK8210LHC型超声仪,上海科导公司;CF 16RN型离心机,日本Himac公司;Milli-Q型超纯水仪,德国Millipore公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品采集

采集2020年新疆口岸进口食用植物油共6个品种,108份样品。其中,菜籽原油12份,红花籽油(精炼)24份,葵花籽原油8份,葵花籽油(精炼)36份,初榨亚麻籽油10份,亚麻籽油(精炼)18份。

#### 1.2.2 进口植物油中PAEs的测定

按照GB 5009.271-2016《食品安全国家标准食品中邻苯二甲酸酯的测定》中第二法对18种PAEs进行测定。本实验方法DINP检出限为4.5 mg/kg,定量限为9.0 mg/kg,DBP检出限为0.15 mg/kg,定量限为0.30 mg/kg,除DINP和DBP外其余16种目标化合物检出限均为0.25 mg/kg,定量限均为0.50 mg/kg。小于检出限均为未检出,为便于统计,塑化剂含量大于检出限且小于定量限的,以1/2定量限表示<sup>[17]</sup>。

#### 1.2.3 进口植物油中PAEs摄入风险的评估

目前,国内外主要使用的点评估膳食暴露量的计算方式为急性暴露评估模型和慢性暴露评估模型<sup>[18]</sup>。点评估模型通过将食品(食用植物油)消费量和食品污染物(PAEs)残留量相乘以获得累计暴露量,膳食暴露点评估模型如下:

$$E_a = \frac{P_L \times R_H}{w_b} \times f \quad (1)$$

$$E_c = \frac{I \times R}{w_b} \times f \quad (2)$$

式中: $E_a$ 为急性膳食暴露量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ;  $P_L$ 为第95分位数的植物油日消费量, $\text{g}/\text{d}$ ;  $R_H$ 为植物油的PAEs最高含量, $\text{mg}/\text{kg}$ ;  $w_b$ 为平均体重, $\text{kg}$ (按60 kg计)<sup>[19]</sup>;  $f$ 为模型系数,如加工因子等,本研究取1;  $E_c$ 为慢性膳食暴露量, $\mu\text{g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ ;  $I$ 为植物油日人均消费量, $\text{g}/\text{d}$ ;  $R$ 为植物油的PAEs平均含量, $\text{mg}/\text{kg}$ 。

由于缺少我国居民进口食用植物油消费的大份量(LP)数据,参考2015年我国15省(自治区、直辖市)成年居民烹调油消费数据<sup>[20]</sup>进行计算:18~59岁的成年居民第95分位数的植物油日消费量为95.81 g/d,植物油日人均消费量为38.1 g/d。

采用 $E_a$ 值和 $E_c$ 值分别对急性参考剂量(ARfD)和每日允许剂量(ADI)的比值评价急性、慢性摄入风险,即急性风险熵和慢性风险熵。由于缺少塑化剂ARfD的相关报道,以相似参数参考剂量(RfD)代

入计算。DBP 尚未确定 ADI 值,以每日可耐受剂量 (TDI) 替代进行评估。比值越大,风险越大。当比值小于等于 100% 时,认为该危害物产生的风险是可接受的;当比值大于 100% 时,认为该危害物产生的风险是不可接受的,应采取适当有效的风险管理措施,降低危害物带来的风险<sup>[21]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 进口植物油中 PAEs 的检出情况

108 份植物油样品中,PAEs 检出率为 81.5%,参照我国卫生部办公厅[卫办监督函[2011]551号]规定(食品中的邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP)最大残留量分别为 0.3、1.5 mg/kg)进行评价,超出最大残留量的比例为 20.4%。其中:DBP 检出 88 批次,检出率为 81.5%;DEHP 检出 26 批次,检出率为 24.1%;其余 16 种 PAEs 未检出。108 份进口植物油样品中,菜籽原油、红花籽油、葵花籽油、初榨亚麻籽油和亚麻籽油中检出 DBP,检出率分别为 100%、100%、83.3%、80.0% 和 77.8%;红花籽油、葵花籽油和亚麻籽油中检出 DEHP,检出率分别为 66.7%、22.2% 和 11.1%;其他植物油均未检出 PAEs。6 个品种进口食用植物油中红花籽油、葵花籽油、亚麻籽油同时检出 DBP 和 DEHP 2 种塑化剂,且以红花籽油中塑化剂的检出率较高。菜籽原油和初榨亚麻籽油仅检出 DBP,葵花籽原油未检出 PAEs。结果表明,新疆高频进口植物油中 DBP 的检出率最高,这和目前塑化剂生产中 DBP 的使用情况相符合<sup>[22]</sup>。

### 2.2 进口植物油中 PAEs 含量分布情况

#### 2.2.1 进口植物油中 PAEs 含量总体分布情况

108 份植物油样品中,检出 DBP 和 DEHP 2 种塑化剂,其中 DBP 含量平均值为 0.33 mg/kg,DEHP 含量平均值为未检出(小于检出限)。表 1 和表 2 分别为进口植物油中 DBP 和 DEHP 含量总体分布。

从表 1 和表 2 可以看出:108 份进口植物油样品中,88 份检出 DBP,含量范围为 0.15 ~ 2.09 mg/kg,检出中位值为 0.24 mg/kg;26 份检出 DEHP,含量范围为 0.25 ~ 1.95 mg/kg,检出中位值为 0.84 mg/kg。植物原油或初榨油品中 DBP 含量和检出数量都相对较低,红花籽油中检出 DBP 含量和数量较高,24 份红花籽油均检出 DBP,含量最高值为 2.09 mg/kg。植物原油或初榨油品中均未检出 DEHP,红花籽油中检出 DEHP 的含量和检出数量最高,24 份样品中 66.7% 的红花籽油中检出 DEHP,含量最高值为 1.95 mg/kg。红花籽油中 DBP、DEHP 含量普遍偏高,检出率也较高,这可能

与红花籽油的加工、储存等过程中塑化剂迁移有关。葵花籽原油未检出塑化剂,初榨亚麻籽油中检出少量 DBP,但葵花籽油和亚麻籽油中均检出 DBP、DEHP 2 种塑化剂,表明在植物油加工、运输、储藏等过程中发生的塑化剂迁移是造成食用植物油塑化剂污染的普遍途径。食用油作为高风险产品一直是监管的重点和难点。植物油加工生产链条长,安全风险来自于原辅料质量、加工精炼过程、产品包装、储存运输的各个环节。

表 1 进口植物油中 DBP 含量总体分布

进口植物油	检出样本量/ 总样本量	含量范围/ (mg/kg)	检出中位值/ (mg/kg)
菜籽原油	12/12	0.15 ~ 0.48	0.28
红花籽油	24/24	0.15 ~ 2.09	0.26
葵花籽原油	0/8	-	-
葵花籽油	30/36	0.15 ~ 0.74	0.23
初榨亚麻籽油	8/10	0.15 ~ 0.34	0.29
亚麻籽油	14/18	0.15 ~ 0.95	0.18
总体	88/108	0.15 ~ 2.09	0.24

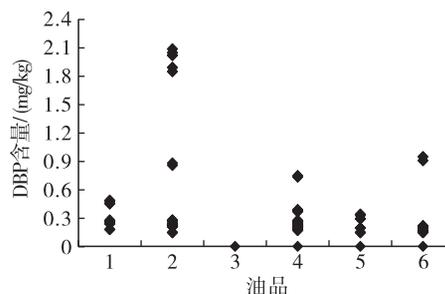
注:“-”表示未检出。

表 2 进口植物油中 DEHP 含量总体分布

进口植物油	检出样本量/ 总样本量	含量范围/ (mg/kg)	检出中位值/ (mg/kg)
菜籽原油	0/12	-	-
红花籽油	16/24	0.25 ~ 1.95	1.24
葵花籽原油	0/8	-	-
葵花籽油	8/36	0.25 ~ 0.65	0.30
初榨亚麻籽油	0/10	-	-
亚麻籽油	2/18	0.25 ~ 0.26	0.26
总体	26/108	0.25 ~ 1.95	0.84

注:“-”表示未检出。

#### 2.2.2 进口植物油中 DBP 含量分布(见图 1)



注:1. 菜籽原油;2. 红花籽油;3. 葵花籽原油;4. 葵花籽油;5. 初榨亚麻籽油;6. 亚麻籽油。下同

图 1 进口植物油中 DBP 含量分布

由图 1 可以看出:检出 DBP 的 88 份进口植物油样品中,有 66 份样品 DBP 含量在定量限 0.30 mg/kg 以下,占检出总量的 75.0%;有 22 份样品 DBP 含量在定量限 0.30 mg/kg 以上,占检出总量的

25.0%,其中有6份样品DBP含量大于5倍定量限(1.50 mg/kg),占检出总量的6.82%。检出DBP含量高的植物油占比少,各品种植物油检出DBP的含量主要集中在0.15~0.60 mg/kg的范围内,含量较低。红花籽油中DBP检出范围在0.15~2.09 mg/kg,含量相对偏高,可能存在食用安全风险。

### 2.2.3 进口植物油中DEHP含量分布(见图2)

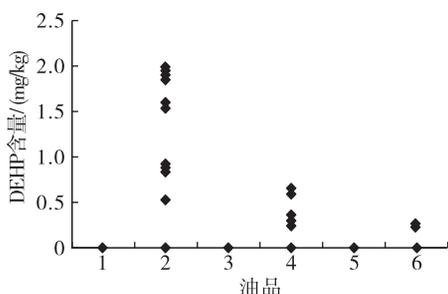


图2 进口植物油中DEHP含量分布

由图2可以看出:检出DEHP的26份植物油样品中,有9份样品DEHP含量在定量限0.50 mg/kg以下,占检出总量的34.6%;有17份样品DEHP含量在定量限0.50 mg/kg及以上,占检出总量的65.4%,其中有8份样品DEHP含量大于3倍定量限(1.50 mg/kg),占检出总量的30.8%。检出DEHP含量高的植物油占比较少,各品种植物油检出DEHP的含量主要集中在1.50 mg/kg以下。红花籽油和葵花籽油检出DEHP频次相对较高,红花籽油中DEHP含量范围在0.25~1.95 mg/kg,分布散且含量相对偏高,可能存在食用安全风险。

综上所述,红花籽油和葵花籽油较容易受DBP和DEHP污染,且红花籽油中这2种塑化剂含量偏高,检出率高,监管部门应给予重点关注。

### 2.3 进口植物油中PAEs摄入风险评估

风险评估的核心是对不良作用与剂量关系进行评估。通过相关毒理学实验,得到评估物质不良作用发生概率和该物质暴露剂量之间的关系,即建立有害物质影响的数学模型<sup>[23]</sup>。2种PAEs相关毒理学参数见表3。

表3 2种PAEs相关毒理学参数  $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$

毒理学参数	数据来源	DBP	DEHP
每日允许剂量(ADI)	SCF(欧盟食品科学委员会) <sup>[24]</sup>	-	50
每日可耐受剂量(TDI)	EFSA(欧洲食品安全局) <sup>[25]</sup>	10	50
参考剂量(RfD)	ORNL(美国能源部国家实验室) <sup>[26]</sup>	-	20
	EPA(美国环保署) <sup>[25]</sup>	10	-

注:“-”表示未检索到相关数据。

根据毒理学数据、PAEs含量数据和产品消费数据,对进口植物油中检出的2种PAEs进行急性和慢性膳食摄入风险评估。采用 $E_a$ 值和 $E_c$ 值分别对参考剂量(RfD)和ADI/TDI的比值评价急性、慢性膳食摄入风险,即急性风险熵和慢性风险熵,结果见表4。

表4 进口植物油中2种PAEs急性、慢性膳食摄入风险

PAEs	$E_a/$ ( $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ )	急性风险 熵/%	$E_c/$ ( $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ )	慢性风险 熵/%
DBP	3.34	33.40	0.21	2.10
DEHP	3.11	15.55	-	-

由表4可以看出,DBP、DEHP的急性风险熵分别为33.40%和15.55%,均低于100%,说明风险可接受。DBP的慢性风险熵为2.10%,远低于100%,说明慢性风险较小,可接受。

### 3 结论

新疆高频进口植物油受塑化剂的污染现象较普遍,主要污染的PAEs类型为DBP和DEHP,红花籽油和葵花籽油检出率高,膳食摄入风险评估可接受。食用油因加工生产链条长,作为高风险产品一直是监管的难点和重点。为从源头减少塑化剂污染,应重点关注制油原料、成品油加工工艺、包装、运输及贮藏等相关环节的污染控制。

### 参考文献:

- [1] 韩瑞丽,杨克英,袁婷兰,等.花生油中塑化剂污染的来源分析及管控方法[J].中国油脂,2020,45(3):80-84.
- [2] 张双灵.食品级PVC膜中增塑剂邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯迁移特性研究[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2008.
- [3] 刘玉兰,张明明,朱远坤,等.储存条件对塑料瓶装大豆油中塑化剂含量影响的研究[J].中国油脂,2015,40(6):43-48.
- [4] YANG J L, LI Y X, WANG Y, et al. Recent advances in analysis of phthalate esters in foods[J]. Trend Anal Chem, 2015, 72: 10-26.
- [5] 李丽萍,黄凌燕,张焱,等.大鼠孕期及哺乳期邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯暴露致雌性仔鼠脑组织病理学改变[J].环境与健康杂志,2010,27(5):415-417.
- [6] 李玉秋,马明月.邻苯二甲酸酯对胚胎发育毒作用及其机制的研究进展[J].环境与职业医学,2016,33(6):606-609.
- [7] 世界卫生组织国际癌症研究机构致癌物清单[EB/OL]. (2018-07-01)[2021-01-28]. <http://samr.cfda.gov.cn/WS01/CL1991/215896.html>.
- [8] USA Consumer Product Safety Improvement Act(CPSIA) of 2008, Section 108. Prohibition on sale of certain products containing specified phthalates[EB/OL]. (2008-08-

- 14) [2021 - 01 - 28]. <https://www.cpsc.gov/PageFiles/113865/cpsia>.
- [9] European Union Commission Directive 2007/19/EC [EB/OL]. (2007 - 03 - 30) [2021 - 01 - 28]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32007L0019&qid=1555490739271>.
- [10] 黄婵媛,蔡玮红,莫锡乾. 邻苯二甲酸酯类的特性及在食品中的限量分析[J]. 包装与食品机械, 2014, 32(2):66 - 69.
- [11] 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: GB 9685—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [12] 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.
- [13] 任琳,秦忠雪,何玲,等. 四川省植物性食用油中邻苯二甲酸酯类的污染状况和暴露评估[J]. 现代预防医学, 2020, 47(22):4076 - 4079.
- [14] 曹国洲,肖道清,朱晓艳. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估[J]. 食品科学, 2010, 31(5):325 - 327.
- [15] 田丽,胡佳薇,王玮陕,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.
- [16] 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.
- [17] 赵敏娴,王灿楠,李亭亭,等. 江苏居民有机磷农药膳食累积暴露急性风险评估[J]. 卫生研究, 2013, 42(5):844 - 848.
- [18] 李海飞,聂继云,徐国锋,等. 桃中农药残留分析及膳食暴露评估研究[J]. 分析测试学报, 2019, 38(9):1066 - 1072.
- [19] Submission and evaluation of pesticide residues data for estimation of maximum residue levels in food and feed (FAO plant production and protection paper 197) [M]. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2009.
- [20] 姜红如,张伋,苏畅,等. 2015 年中国十五省(区、市) 18 ~ 59 岁成年居民烹调油和盐消费状况[J]. 营养学报, 2018, 40(1):27 - 31.
- [21] 李志霞,聂继云,闫震,等. 基于点评估方法的渤海湾产区苹果中农药残留膳食暴露风险研究[J]. 农药学报, 2015, 17(6):715 - 719.
- [22] 袁建辉,徐新云. 邻苯二甲酸酯类塑化剂的毒理学研究进展[C]//毒物历史文化与博物馆研讨会毒理学史研究文集. 西安:西北大学生态毒理研究所, 2018.
- [23] 张蕴晖. 邻苯二甲酸酯类的雄性生殖发育毒性及健康危险度评价[D]. 上海:复旦大学, 2004.
- [24] 《欧盟食品接触材料安全法规实用指南》编委. 欧盟食品接触材料安全法规实用指南[M]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [25] SILANO V, BAVIERA J M B, BOOGNESI C, et al. Update of the risk assessment of di - butylphthalate (DBP), butyl - benzyl - phthalate (BBP), bis (2 - ethylhexyl) phthalate (DEHP), di - isononylphthalate (DINP) and di - isodecylphthalate (DIDP) for use in food contact materials[J]. EFSA J, 2019, 17(12):1 - 85.
- [26] KERR S B, BONCZEK R R, MCGINN C W. The risk assessment information system [R]. Washington DC: USDOE Office of Energy Research, 1998.

· 公益广告 ·



# 节能减排，提质增效！

《中国油脂》宣