

不同烹调油样品中邻苯二甲酸二丁酯与邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯的分析

马丽雅¹, 厉曙光^{2*}, 王力强¹, 张志强¹

摘要: [目的] 了解不同烹调油样品中邻苯二甲酸二丁酯(di-n-butyl phthalate, DBP)与邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP]的污染情况。[方法] 采用气相色谱-质谱联用仪的选择离子检测(SIR)方式,测定取自居民家中未加热食用油、烹调剩油和厨房抽油烟机内油盒中的烹调油烟冷凝物,食堂中未加热食用油、烹调剩油和烹调油烟冷凝物;小摊贩所用的未加热食用油及其锅内剩油;快餐店未加热过的固体起酥油及烹调剩油等样品中DBP与DEHP的含量。[结果] 9户居民家庭厨房和食堂不同烹调油样品中DBP和DEHP均为阳性,且烹调油烟冷凝物中的含量明显高于未加热食用油和烹调剩油中的含量;DBP和DEHP含量:前者分别为2.29~597.01 μg/g和38.96~4774.72 μg/g;后者分别为3.22~42.81 μg/g和15.61~112.64 μg/g。小摊贩和快餐店不同烹调油样品中,仅1例炸面食剩油检出DBP和DEHP。[结论] 大部分烹调油样品被DBP、DEHP污染,且烹调油烟冷凝物中的含量大大增加。

关键词: 烹调油; 邻苯二甲酸二丁酯; 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯; 气相色谱-质谱联用仪

Analysis on Di-n-butyl phthalate (DBP) and Di (2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) in Various Samples of Cooking Oil MA Li-ya¹, LI Shu-guang^{2*}, WANG Li-qiang¹, ZHANG Zhi-qiang¹ (1. Medical College, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Public Health, Fudan University, Shanghai 200032, China). *Address correspondence to LI Shu-guang; E-mail: leeshuguang@fudan.edu.cn

Abstract: [Objective] To determine the concentration of di-n-butyl phthalate (DBP) and di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in various samples of cooking oil. [Methods] DBP and DEHP in samples of various kinds of cooking oil, such as unheated cooking oil, heated cooking oil and the condensation of oil fume in domestic kitchens and a canteen; unheated cooking oil and remnant oil in pot used by stall-keepers or by fast food restaurants, were determined by Gas Chromatograph-Mass Spectrometry (GC-MS) with selected ion recording (SIR) technique. [Results] DBP and DEHP in various samples of cooking oil in nine domestic kitchens and a canteen, among which the concentration of DBP (2.29-597.01 μg/g) and DEHP (38.96-4774.72 μg/g) in the condensation of cooking oil fume were higher than unheated cooking oil or the remnant oil in pot (DBP 3.22-42.81 μg/g, DEHP 15.61-112.64 μg/g). Moreover, DBP and DEHP could be detected in only one sample of remnant oil used by stall-keepers, but not detected in the samples in fast food restaurants. [Conclusion] Most samples of cooking oil were polluted by DBP and DEHP, concentrations of which increased significantly in the condensation of cooking oil fume.

Key Words: products of heated cooking oil; di-n-butyl phthalate; di(2-ethylhexyl) phthalate; GC-MS

酞酸酯被广泛用作塑料容器中的增塑剂,它可以提高塑料的可塑性和柔韧性。这种增塑剂和塑料相结合,两者间并没有严密的化学键,故在它们接触到食品中所含的酒精、油脂等成分和高温加热时,增塑剂便会逸入这些成分中。塑料中增塑剂的含量越高,可被溶出的增塑剂就越多^[1-2]。邻苯二甲酸二丁酯(di-n-butyl phthalate, DBP)与邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP]是最常用的两种酞酸酯类增塑剂,以前认为酞酸酯类物质毒性较低,但近年来报道可致大鼠睾丸萎缩和精子减少,DBP染毒大鼠

的睾丸Sertoli细胞数量减少50%,且睾丸激素的水平也发生变化^[3]。在食用油加热产物的动物实验证实DBP具有一定的生殖和致畸致突变毒性^[4]。目前国内销售的食用油大多使用塑料容器包装,本研究采用毛细管柱气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)的选择离子检测(SIR)方式,对未加热食用油、烹调剩油及烹调油烟冷凝物中的DBP和DEHP进行定量分析,以期了解食用油被增塑剂污染的程度,为研究食用油加热产物的毒性机制提供依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

HP5890GC-5972 MS联用仪; R-205旋转蒸发浓缩器; BP121S型电子天平(德国赛多利公司); 二氯甲烷、DBP和DEHP标准品、无水硫酸钠均为分析纯级,均购自中国医药集

[作者简介] 马丽雅(1984-),女,硕士生;主要研究方向:食品卫生;

E-mail: yy_aa_yaya@hptmail.com

[*通信作者] 厉曙光教授; E-mail: leeshuguang@fudan.edu.cn

[作者单位] 1. 同济大学医学院,上海 200092; 2. 复旦大学公共卫生学院,上海 200032

团上海化学试剂公司；高纯度氦气(比欧西产品)。标准储备液：用二氯甲烷配制的浓度为 1 mg/mL 的 DBP 和 DEHP 标准储备液。

1.2 条件与方法

1.2.1 GC-MS 分析条件 载气：He；流量：0.8 mL/min；色谱柱：HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)；进样方式：自动，不分流；进样量：1 μL；进样口温度：280℃；检测器温度：300℃；柱温程序：采用程序升温法，初温 150℃，3 min 后以 15℃/min 升温至 300℃，保持 3 min。离子化方式：电子轰击离子化法(EI)；离子化能量：70 eV；离子化电流：300 μA；电子倍增电压：2015 V；检测方式：选择离子检测(SIM)。

1.2.2 样品采集及处理 样品分别取自居民家中未加热食用油、家庭烹调剩油和厨房抽油烟机内油盒中的烹调油烟冷凝物；路边小摊贩所用的未加热食用油和其油锅内剩油；某快餐店未加热过的固体起酥油及其使用过的烹调剩油；某食堂未加热食用油、使用过的烹调剩油和抽油烟机内油盒中的烹调油烟冷凝物。表 1 为各样品的特性。用天平精确称取采集的油样每种 1 g，用二氯甲烷溶解，加入无水硫酸钠后过滤，并用二氯甲烷冲洗滤纸和沉淀 3 次，然后一同移入 50 mL 容量瓶中，加二氯甲烷定容至 50 mL，将配制的溶液 1 μL 直接进样测定。

表 1 不同烹调油样品的特性

Table 1 The characteristic of various samples of cooking oil

来源 Sources	样品 Samples	使用情况 Condition of using	外观 Appearance
居民家中 Domestic kitchen	未加热食用油 Unheated cooking oil	0 次 Not used	透明或微黄，清亮；流动性好 Transparent or light yellow, clear; with good fluidity
	烹调剩油 Heated cooking oil	1 次 Once	暗黄；较粘稠 Deep yellow; a little sticky
	烹调油烟冷凝物 Condensation of oil fume	多次累积 Repeatedly	暗黄，略焦黑；粘稠，流动性差 Deep yellow with little dark; sticky, with poor fluidity
某食堂 A canteen	未加热食用油 Unheated cooking oil	0 次 Not used	微黄，清亮；流动性好 Light yellow, clear; with good fluidity
	烹调剩油 Heated cooking oil	多次 Repeatedly	暗黄；较粘稠 Deep yellow; a little sticky
	烹调油烟冷凝物 Condensation of oil fume	多次累积 Repeatedly	暗黄，略焦黑；粘稠，流动性差 Deep yellow with little dark; sticky, with poor fluidity
	油锅内剩油 Remnant oil in pot	多次 Repeatedly	暗黄；较粘稠 Deep yellow; a little sticky
街头小贩 Stall-keeper	未加热食用油 Unheated cooking oil	0 次 Not used	微黄，清亮；流动性好 Light yellow, clear; with good fluidity
	油锅内剩油 Remnant oil in pot	多次 Repeatedly	暗黄；较粘稠 Deep yellow; a little sticky
两快餐店 Fast food restaurants	未加热固体起酥油 Unheated solid shortening	0 次 Not used	微黄；均匀固体 Light yellow; homogeneous
	烹调剩油 Heated cooking oil	多次 Repeatedly	暗黄；较粘稠 Deep yellow; a little sticky

1.2.3 测定方法 为避免样品中其他组份的干扰和提高灵敏度，采用 GC-MS 的选择离子检测(SIR)方式。在 SIR 模式下，检测器只检测选定的特征离子，在相同扫描周期内，用以检测每个离子的时间更长，因而比全扫描(Scan)模式灵敏度高 5~100 倍，使采集的灵敏度和重现性达到最优。根据 NBS75 K 谱库中 DBP、DEHP 的标准质谱图(图 1、图 2)，选择质荷比(m/z)149、167 作为检测离子。

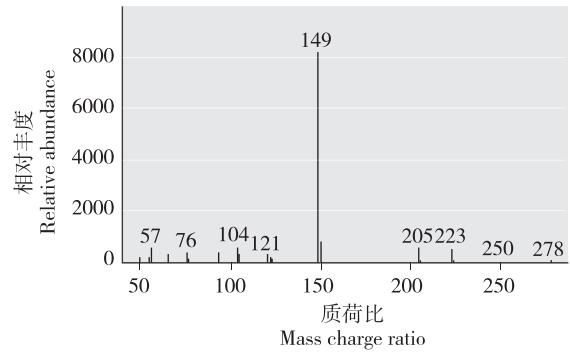


图 1 DBP 标准质谱图

Figure 1 The standard mass spectrum graph of DBP

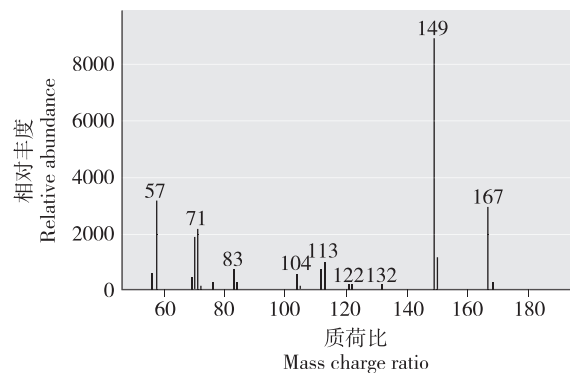


图 2 DEHP 的质谱图

Figure 2 The standard mass spectrum graph of DEHP

2 结果

2.1 标准曲线、回收率和精密度

分别用 DBP、DEHP 标准储备液配制 50~1 000 μg/L 的系列标准溶液，经 SIM 分析，每个浓度重复 6 次后，对特征离子峰面积积分，以峰面积对浓度绘制标准曲线并计算线性回归方程，DBP 的回归方程为： $\hat{y} = 1.84 \times 10^2 x + 6.10 \times 10^3$ ，相关系数 $r = 0.9981$ ；DEHP 的回归方程为： $\hat{y} = 1.08 \times 10^3 x + 7.03 \times 10^4$ ，相关系数 $r = 0.9969$ 。

对所用溶剂进行本底空白扣除以保证数据的准确度。分别选择烹调剩油和烹调油烟冷凝物样品进行加标回收试验，其回收率分别为：DBP 91.1%~108.6%，DEHP 90.3%~105.9%。重复测定 1 mg/L 的 DBP、DEHP 标准溶液 6 次，DBP、DEHP 的变异系数(CV)分别为 4.22% 和 5.81%。样品中 DBP、DEHP 特征离子色谱图见图 3，它们的保留时间分别是 9.71 min 和 13.10 min。

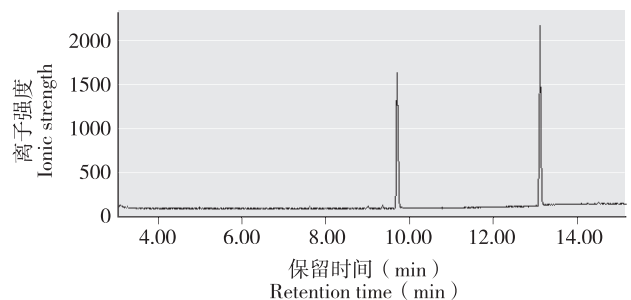


图 3 样品中 DBP、DEHP 的特征离子色谱图

Figure 3 The characteristics ion mass spectrum graph of DBP, DEHP in the food sample

2.2 样品中 DBP、DEHP 的含量

根据样品色谱图中特征离子峰保留时间定性, 峰面积积分后对照标准曲线定量。每个样品重复测定 3 次, 取平均值, 样品的 DBP、DEHP 含量见表 2。

由测定结果发现, 9 户家庭厨房抽油烟机收集的冷凝物中 DBP、DEHP 的含量均为阳性, 明显高于未加热食用油和烹调剩油, 最高含量分别为 597.01 $\mu\text{g/g}$ 和 4774.72 $\mu\text{g/g}$, 分别是样品中最低值的 177 倍和 78 倍。在煎炸的剩油中, 未使用塑料容器盛装的食堂炸猪排剩油(散装豆油)、小摊贩炸面食剩油(散装豆油)和家庭烹调剩油中均有 DBP 和 DEHP 的存在; 但在小摊贩未加热过的食用油和两快餐店未加热固体起酥油、烹调剩油中却均未检出 DBP 和 DEHP。

表 2 不同烹调油样品中 DBP 和 DEHP 含量($\mu\text{g/g}$, $\bar{x} \pm s$, $n=3$)

Table 2 The concentrations of DBP and DEHP in various samples of cooking oil($\mu\text{g/g}$, Mean \pm SD, $n=3$)

来源	样品种类	编号	DBP	DEHP
居民家中 Domestic kitchen	未加热食用油 Unheated cooking oil	A1	38.99 \pm 35.03	105.43 \pm 20.75
		A2	3.22 \pm 2.75	61.69 \pm 20.22
	烹调剩油 Heated cooking oil	B1	42.81 \pm 15.93	112.64 \pm 131.80
		B2	3.37 \pm 3.29	66.20 \pm 112.57
		C1	597.01 \pm 151.48	273.07 \pm 70.05
	油烟冷凝物 Condensation of oil fume	C2	281.43 \pm 273.99	192.22 \pm 100.67
		C3	15.21 \pm 5.50	140.02 \pm 148.79
		C4	24.44 \pm 11.58	3902.86 \pm 1074.84
		C5	5.86 \pm 3.79	4774.72 \pm 535.17
C6		93.92 \pm 39.69	152.60 \pm 19.66	
C7		135.37 \pm 4.91	1933.46 \pm 528.86	
食堂 Canteen	未加热食用油 Unheated cooking oil	A3	6.48 \pm 6.92	15.61 \pm 10.72
		B3	6.36 \pm 7.02	18.29 \pm 11.01
	炸猪排剩油 Heated cooking oil	C10	15.77 \pm 3.76	128.34 \pm 47.80
		油烟冷凝物 Condensation of oil fume		
街头小贩 Stall-keeper	未加热食用油 Unheated cooking oil	A4	ND	ND
		B4	ND	ND
	炸面食剩油 Heated cooking oil	B5	7.73 \pm 8.66	144.77 \pm 18.54
		B6	ND	ND
两快餐店 Fast food restaurant	未加热固体起酥油 Unheated solid shortening	A5	ND	ND
		A6	ND	ND
	烹调剩油 Heated cooking oil	B7	ND	ND
		B8	ND	ND

[注] C1~C7: 家庭食用塑料瓶装食用油(Cooking oil packed in plastic bottle); C8、C9: 家庭食用玻璃瓶装橄榄油(Olive oil packed in glass bottle); ND: 未检出(Non-detected)。

3 讨论

目前世界上酞酸酯类化合物年产量至少在 200 万吨以上, 我国酞酸酯类增塑剂的产量占全部增塑剂总产量的 70.2%, 其在塑料等最终产品中的含量有时可达 50%^[5]。

所有样品的测定结果大多显示 DEHP 含量高于 DBP, 这可能是 DEHP 在塑料产品中的使用量大于 DBP 所致。从表 2

可知, 样品 C1 的 DBP 为 597.01 $\mu\text{g/g}$, C4、C5 的 DEHP 分别为 3902.86 $\mu\text{g/g}$ 和 4774.72 $\mu\text{g/g}$, 所含增塑剂含量较高可能是因为这些家庭长期使用某品牌的塑料桶装食用油, 且厨房抽油烟机的油盒长期(8 个月~1 年)未清洗之故; 样品 C8 和 C9 中增塑剂含量低, 可能是因为该家庭经常食用玻璃瓶装的橄榄油, 且厨房抽油烟机的油盒经常清洗(每月清洗一次)之故。A4、B4 和 B6 样品中未检出增塑剂可能是因为小摊贩使用的散装食用油周转率高、接触塑料容器时间短之故。研究发现, 两家快餐店未加热固体起酥油(A5、A6)的样品中并不含有增塑剂, 当然也可能与固体起酥油消耗量大, 周转率高且与容器接触时间短有关, 所以增塑剂未能逸入油中。同样两家快餐店烹调剩油(B7、B8)的样品中检测结果也为阴性。有文献报道, 食品塑料包装中的增塑剂可通过直接接触逸散到食品中^[6]。由此推测, 塑料包装袋对于热和脂溶性食品的接触可能是增塑剂污染的主要途径。有研究表明, 食用油中酞酸酯类增塑剂的含量与贮存时间没有明显的相关性, 这可能是由于影响增塑剂向食用油中的迁移速率的因素较多, 除了贮存时间外, 还可能与迁移速率、贮存温度以及塑料包装材料中增塑剂的含量有关^[7]。此外, 由于增塑剂在环境中广泛存在, 未使用塑料包装的食用油在生产、加工、运输、贮存过程中也可能被增塑剂污染。

当食用油高温加热(180~270 $^{\circ}\text{C}$)时, 其中的 DBP 和 DEHP 挥发成气态, 而抽油烟机中的冷凝油是烹调油烟冷凝后形成的, 因此烹调油烟冷凝物样品中的增塑剂主要来源于食用油。烹调油烟冷凝物中增塑剂的含量大大增加, 说明烹调油烟中的增塑剂在经过高温加热后不仅未分解而是进一步浓缩, 并进入人体对其产生危害。

随着塑料制品废弃物大量进入环境, 造成酞酸酯类增塑剂对土壤、水体广泛的污染, 并通过生物富集和食物链侵入人体。研究表明食用油中 DBP 含量为 1160~2980 $\mu\text{g/L}$ ^[7], 本研究发现烹调剩油为未检出~42.81 $\mu\text{g/g}$, 烹调油烟冷凝物为 2.29~597.01 $\mu\text{g/g}$, 由此可见食用油及其加热产物(烹调剩油、烹调油烟等)可能是酞酸酯类增塑剂进入人体的主要途径之一。动物实验及人群调查表明, 此类化合物会在生物体内富集, 并影响发育与生殖^[8-14], 食用油加热产物也有类似的生殖毒性^[15]。但至今厨房油烟与酞酸酯类增塑剂的毒性之间的作用关系尚不明确, 因此选择无毒或低毒增塑剂是食品行业安全使用塑料原料的关键所在, 同时有必要对酞酸酯类增塑剂做进一步的食物毒理学研究, 以确定其对人体健康的危害。

参考文献:

- [1] 欧建昌. 食品包装与材料[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989.
- [2] CHEN ML, CHEN JS, TANG CL, et al. The internal exposure of Taiwanese to phthalate-an evidence of intensive use of plastic materials [J]. Environ Int, 2008, 34(1): 79-85.
- [3] HUTCHISON GR, SCOTT HM, WALKER M, et al. Sertoli cell development and function in an animal model of testicular dysgenesis syndrome [J]. Biol Reprod, 2008, 78(2): 352-360.
- [4] 陈宇炼, 王心如. 烹调油烟的毒性研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 1999, 16(2): 120-122.

- [5] 汪多仁. 增塑剂化学品生产配方和合成工艺[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1999: 112-115.
- [6] 李欣, 厉曙光, 张志强. 不同加热方式和包装材料对食品中酞酸酯类含量的影响[J]. 环境与职业医学, 2009, 26(3): 228-231.
- [7] 杨科峰, 厉曙光, 蔡智鸣. 食用油及其加热产物中酞酸酯类增塑剂的分析[J]. 环境与职业医学, 2002, 19(1): 37-39.
- [8] 厉曙光, 赵文红, 金泰虞. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯对小鼠脏器损伤作用[J]. 中国公共卫生, 2006, 22(5): 589-591.
- [9] 李丽萍, 刘秀芳, 王桂燕, 等. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯低剂量暴露对雄性小鼠生殖发育的影响[J]. 环境与健康杂志, 2008, 25(4): 308-310.
- [10] 王伟, 魏光辉, 邓永继, 等. 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯致小鼠隐睾丸和附睾的组织病理学改变[J]. 中华男科学杂志, 2004, 10(11): 807-814.
- [11] 陈科, 厉曙光, 张志强. 420 名大学生血清酞酸酯水平与性激素关系的研究[J]. 环境与职业医学, 2009, 26(3): 232-234.
- [12] WITTASSEK M, WIESMÜLLER G A, KOCH H M, et al. Internal phthalate exposure over the last two decades--a retrospective human biomonitoring study[J]. Int J Hyg Environ Health, 2007, 210(3/4): 319-333.
- [13] 张蕴晖, 陈秉衡, 郑力行, 等. 人生物样品中邻苯二甲酸酯类的含量[J]. 中华预防医学杂志, 2003, 37(6): 429-434.
- [14] 许莲瑛, 陈裕旭, 陈伯良, 等. 邻苯二甲酸二丁酯的毒性研究[J]. 卫生毒理学杂志, 1991, 5(4): 264-265.
- [15] 汤平涛, 周少琴, 让尉清, 等. 菜油烟亚急性吸入染毒对雄性大鼠性腺的毒作用[J]. 中国公共卫生学报, 1997, 16(3): 154-156.

(收稿日期: 2009-07-12)

(编辑: 徐新春; 校对: 吴德才)

【告知栏】

全国劳动卫生与职业病学术会议(2010)暨 纪念顾学箕教授诞辰100周年征文通知 (第一轮)

经中华预防医学会批准, 中华预防医学会劳动卫生与职业病分会、职业病防治专业委员会联合主办的全国劳动卫生与职业病学术会议(2010)暨纪念顾学箕教授诞辰100周年定于2010年11月15日~18日在上海召开。本次会议的主题是“职业卫生: 为了劳动者的安全、健康与尊严(Occupational Health: Striving for the Safety, Health and Dignity of Workers)”。会议将为我国职业卫生和职业医学界的广大专业工作者和管理人员提供学术交流、分享信息和科技成果的讲坛, 同时将向吴执中职业医学奖励基金第五次评奖论文获奖者颁奖。

一、征文内容

(1) 弱势劳动者群体职业卫生问题及应对策略。(2) 职业病防治立法、监督、管理及服务。(3) 基本职业卫生服务与初级卫生保健相结合、工作场所健康促进研究。(4) 体面工作、维护劳动者尊严, 以及企业社会责任相关理论与实践。(5) 职业卫生领域的科学研究: ①职业危害防治的基础、临床与流行病学研究; ②职业病危害风险评估、预防控制措施与效果评价; ③劳动生理、职业功效学、职业紧张等方面的研究; ④检测仪器、方法和个体防护用品研究; ⑤职业病危害因素对女性劳动者健康影响研究; ⑥劳动卫生与职业病领域的高新技术应用研究; ⑦职业卫生突发事件与应急响应等。(6) 职业卫生与职业医学的教学与实践。(7) 其他与劳动卫生职业医学相关领域的理论与实践。

二、征文范围

未公开发表的有关上述内容的科研、临床实践、职业卫生服务和监督论文。欢迎从事职业卫生和职业医学工作的科研、教学人员, 第一线从事职业卫生服务和职业病防治工作的专业人员; 职业卫生管理与卫生行政工作者, 企业的环境、职业卫生与安全(EHS)的管理和技术人员; 卫生防护工程技术人员; 检测分析仪器、设备、个人防护用品研发的企业和技术人员踊跃投稿参加会议。会议除安排大会交流、分组学术交流外, 还将设墙报交流, 评选“优秀墙报论文奖”。会议征文将同时参加吴执中职业医学奖励基金第五次评奖。

三、征文要求

论文全文控制在5000字之内, 并附400~800字的论文摘要。摘要内容包括: 题目(题目下注明作者及第一作者的单位和通信地址), 研究目的、方法、结果和结论。论文一律采用电子版, 请用Word文档撰写, 用电子邮件附件发送至ohc2010@foxmail.com; 来稿同时请交稿件审理费20元并邮汇至: 上海市医学院路138号248信箱, 复旦大学公共卫生学院, 吴翠娥老师收, 邮编: 200032。征文截稿日期: 2010年9月30日。

中华预防医学会劳动卫生与职业病分会
中华预防医学会职业病防治专业委员会
2010年4月8日