

参考文献

[1] 中华人民共和国国务院. 中华人民共和国食品安全法 [Z]. 2009.

[2] 国家食品安全风险评估专家委员会. 中国食盐加碘和居民碘营养状况的风险评估 [R]. 北京: 国家食品安全风险评估专家委员会, 2010: 1-55.

[3] 国家食品安全风险评估专家委员会. 中国居民反式脂肪酸膳食摄入水平及其风险评估 [R]. 北京: 国家食品安全风险评估专家委员会, 2012: 1-58.

[4] Australian/New Zealand Standard. AS/NZS 4360 Risk management [S]. Australia: Standards Australia International Ltd, 2004.

[5] McNamara P E, Miller G Y, LIU X L, et al. A farm-to-fork stochastic simulation model of pork-borne salmonellosis in humans: lessons for risk ranking [J]. Agribusiness, 2007, 23 (2) : 157-172.

[6] Labite H, Butler F, Cummins E. A review and evaluation of plant protection product ranking tools used in agriculture [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 2011, 17 (2) : 300-327.

[7] 刘清珺, 陈婷, 张经华, 等. 基于风险矩阵的食品安全风险监测模型 [J]. 食品科学, 2010, 31 (5) : 86-90.

[8] 吕琳. 有毒物质风险分级方法及其在职业病危害预评价项目中的应用 [J]. 中国工业医学杂志, 2010, 23 (3) : 226-229.

[9] 朱启超, 匡兴华, 沈永平. 风险矩阵方法与应用述评 [J]. 中国工程科学, 2003, 5 (1) : 90-94.

[10] The U. S. Food and Drug Administration. Risk ranking tool user's guide [EB/OL]. (2009-04-17) [2014-04-03]. http://foodrisk.org/default/assets/File/RRT_Users_Guide.pdf.

[11] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量 Chinese DRIs (简要本) [M]. 2002 年版. 北京: 中国轻工业出版社, 2002: 67.

[12] 李素鹏. 风险矩阵在企业风险管理中的应用-详解风险矩阵评估方法 [M]. 2013 年版. 北京: 人民邮电出版社, 2013: 23-26.

[13] ZHOU P P, LIU Z P, ZHANG L, et al. Methodology and application for health risk classification of chemicals in foods based on risk matrix [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2014, 129 (11) : 912-916.

[14] FAO and WHO. Food safety risk analysis-a guide for national food safety authorities (FAO Food and Nutrition Paper No. 87) [EB/OL]. 2006 [2014-04-03]. <http://www.fao.org/ag/agn/fsqu/49.htm>.

[15] Ontario Ministry of Agriculture and Food. Draft food safety universe database. A semi-quantitative risk assessment tool food safety universe database Ontario Ministry of Agriculture and Food [EB/OL]. (2003-11-03) [2014-04-03]. http://www.aic.ca/conferences/pdf/Mike_Cassidy3.pdf.

[16] European Communities. S. I. No. 393/2000-European communities (classification, packaging, labelling and notification of dangerous substances) regulations [Z]. 2000.

[17] World Health Organization. Project to update the principles and methods for the assessment of chemicals in food EHC 240 ISBN 978-92-4-157240-8, WHO [EB/OL]. 2009 [2014-04-03] <http://www.who.int/foodsafety/chem/principles/en/index1.html>.

风险评估

青岛市市北区居民主要邻苯二甲酸酯类物质膳食暴露水平及其风险评估

于维森¹, 于红卫¹, 吕晓静¹, 赵金泉², 郭英兰¹, 辛文静¹

(1. 山东省青岛市疾病预防控制中心, 山东 青岛 266033;

2. 青岛大学医学院医学营养研究所, 山东 青岛 266021)

摘要:目的 分析青岛市北区主要食品中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)含量水平, 计算本区居民膳食暴露水平并进行初步风险评估。**方法** 全区采集7类样品共281份, 采用气相色谱-质谱法测定食品中DEHP和DBP的含量。利用食品中DEHP和DBP的平均含量, 同时结合居民平均食物消费量, 计算7类食品的DEHP和DBP的膳食暴露水平, 并分别与DEHP和DBP的每日可耐受摄入量(tolerable daily intake, TDI)比较, 初步评估市北区居民主要食品中DEHP和DBP的暴露风险。**结果** 7类食品中DEHP和DBP的含量范围分别为0.00~5.90和0.00~7.20 mg/kg BW。市北区居民经7类食品中DEHP和DBP暴露量分别为0.006 927和0.005 558 mg/kg BW, 均未超过相应的TDI。**结论** 市北区居民经7类食品摄入DEHP和DBP的健康风险较低。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 邻苯二甲酸二丁酯; 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯; 风险评估; 食品安全

中图分类号: R155.5; O17 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-8456(2015)02-0189-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.02.021

收稿日期: 2014-11-23

基金项目: 青岛市科技局立项(12-1-3-8-nsh)

作者简介: 于维森 男 主任技师 研究方向为食品安全与卫生检验 E-mail: yuweisen@126.com

通讯作者: 吕晓静 女 技师 研究方向为食品安全与卫生检验 E-mail: l_x_j_30@sina.com

Dietary exposure levels and risk assessment of main phthalic acid esters in Shibei District residents, Qingdao

YU Wei-sen, YU Hong-wei, LV Xiao-jing, ZHAO Jin-quan, GUO Ying-lan, XIN Wen-Jing

(Qingdao Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shandong Qingdao 266033, China)

Abstract: Objective To analyze the content of dibutyl phthalate and bis(2-ethylhexyl) phthalate in main food, and assess the risk of dietary exposure of residents in Shibei District. **Methods** A total of 281 samples were collected from seven food categories and the identification and quantification were performed by GC-MS in selected ion monitoring (SIM) mode. The dibutyl phthalate and bis(2-ethylhexyl) phthalate exposure was estimated by the food consumption data. The health risk was assessed by comparing the dibutyl phthalate and bis(2-ethylhexyl) phthalate exposure with tolerable daily intake (TDI) and the margins of safety (MOS). **Results** In accordance with the mean value of food consumption estimates, the dibutyl phthalate and bis(2-ethylhexyl) phthalate exposure of Shibei District residents from 7 major food categories were 0.006 899 and 0.005 526 mg/kg BW, and didn't exceed the TDI. The MOS values were 7.2 and 1.8, both above 1. **Conclusion** In Shibei District, the phthalic acid esters in seven food categories were not intentionally adulterated. The contamination of phthalic acid ester had covered most of the food. The risk was low at present but further study about the long-term exposure was needed.

Key words: Phthalic acid esters; dibutyl phthalate; bis(2-ethylhexyl)phthalate; risk assessment; food safety

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)又叫酞酸酯,是邻苯二甲酸酐与醇的反应产物,是世界上产量大、应用广泛的化合物之一,也是增塑剂(亦称塑化剂)类物质中重要组成部分。由于其可增加塑料制品的可塑性、稳定性及强度韧性,所以被广泛应用于塑料产业,如洗护用品、纺织品、玩具、食品包装、化妆品、装饰材料、医疗用品等领域。由于增塑剂与聚合物之间不是共价的结合^[1],所以它们能迁移到空气、灰尘、水、土壤、沉积物及食物中,进而通过摄入、呼吸、皮肤接触进入人体。有研究发现^[2-3]部分 PAEs 有类似雌激素的作用,干扰内分泌正常运作,引起内分泌系统失调,长期积累会导致畸形、癌变和突变的发生,所以又称之为环境内分泌干扰物^[4]。有试验表明^[5-6]部分 PAEs 通过母体激素水平对胎儿影响极大,对于男性胎儿而言易导致精子数量下降、阴茎短小、睾丸发育停滞、睾丸癌等状况;而对于女性胎儿而言则易出现子宫内膜症、阴道癌、子宫癌、卵巢癌、乳房癌等疾病。

2011 年,由于台湾的“起云剂”事件,“塑化剂”这个词开始引起人们的关注,而近年来的“酒鬼酒塑化剂超标”以及“保鲜膜安全问题”又将“塑化剂”这个名词推向了食品安全问题的风口浪尖,关注塑化剂、了解塑化剂已经成为当前食品安全的热点。

本研究通过分析青岛市市北区居民食品膳食消费现状及食品中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲二(2-乙基己基)酯(DEHP)的含量,评估居民 PAEs 的暴露风险,旨在为食品 PAEs 污染的控制监管等提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集及分类

根据 2013 年国家食品安全风险监测的工作要求,采用分层随机抽样,样品采集场所包括超市、批发市场和农贸市场。采样品种选择近年来大家关注度较高的白酒、食用油、内脏、蔬菜等 7 类共 281 份样品。

1.1.2 主要仪器与试剂

7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(美国 Agilent)、凝胶渗透色谱系统(德国 LCLtech)、旋转蒸发仪(德国 Buchi)。

正己烷、环己烷、丙酮均购自德国 Merck,实验试剂均为色谱纯,试验用水为超纯水。

1.2 方法

1.2.1 食品中 DEHP 和 DBP 的测定

1.2.1.1 样品处理及检测方法

样品处理:非油脂样品经正己烷提取处理后,离心取上清液,上机测定;油脂类样品用乙酸乙酯-环己烷(1:1, V: V)定容,过凝胶色谱净化,浓缩上机测定。

样品测定:根据 GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[7]规定的气相色谱-质谱联用法检测样品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的含量。

1.2.1.2 质量控制

样品采集后应及时送至实验室进行检测。试验过程中以平行样、加标回收率及精密度试验确保检测数据的准确性。

1.2.2 未检出数据的处理

根据世界卫生组织对未检出数据的处理原则,对于未检出数据的比例低于 60% 时,所有未检出数

据用 1/2 *LOD* 替代,当未检出数据的比例高于 60% 时,所有未检出数据用 *LOD* 替代^[8]。

1.2.3 膳食消费量调查方法

根据《中国居民营养与健康状况监测工作手册》的要求^[9],采取多阶段分层随机抽样的方法,对青岛市市北区的 450 户家庭,合计 1 104 名(2 岁及以上居民)进行 24 h 膳食回顾法调查,收集居民连续 3 d 7 大类食品消费量,采用记账法记录食物消费量数据。

1.2.4 暴露评估方法

运用点评估的方法计算 PAEs 的人群膳食暴露量^[10]。点评估模型为: $EXP = \sum_{k=1}^p \frac{X_k C_k}{BW} \times f$,*EXP* 为某种 PAEs 的每日膳食暴露量(μg/kg BW);*X_k*为第 *k* 类食品平均消费量(g/d);*C_k*为第 *k* 类食品中某种 PAEs 的平均含量(mg/kg);*P* 为消费食品种类的数目;*BW* 为评估人群的平均体重(kg),经 2010 年青岛市市北区居民营养与健康状况监测结果分析得到目标人群的平均体重为 63 kg,*f* 为加工因子,本研究未把食品加工过程中塑化剂的含量考虑在

内,所以 *f* = 1。
1.2.5 PAEs 的健康指导值
国家食品安全风险评估专家委员会基于大鼠三代生殖毒性试验研究确定的未观察到不良作用水平(no-observed-adverse-effect level, NOAEL)为 5 mg/kg BW,采用 100 倍的不确定系数,建立了 0.05 mg/kg BW 的可耐受摄入量(tolerable daily intake, TDI)^[11];同时确定 DBP 观察到不良作用的最低剂量(lowest-observed-adverse-effect level, LOAEL)为 2 mg/kg BW,采用 200 倍的不确定系数,制定了 DBP 的 TDI 为 0.01 mg/kg BW^[12]。

2 结果与分析

2.1 食品中邻苯二甲酸酯类含量测定结果

食用油中 DEHP 含量最高,最大值为 5.90 mg/kg;其次为蔬菜,最大值为 1.53 mg/kg;DBP 检出的最大值在食用油,为 7.20 mg/kg,其次是白酒,最大值为 1.69 mg/kg。市北区 7 类食品 DEHP 和 DBP 含量见表 1、2。

表 1 不同种类食品中 DEHP 的含量结果
Table 1 Content of DEHP in different kinds food

样品种类	样品数/份	检出数/份	检出率/%	均值 /(mg/kg 或 mg/L)	标准差	最大值 /(mg/kg 或 mg/L)
白酒	27	2	7.4(2/27)	0.015 23	0.666 4	0.34
食用油	100	12	12.0(12/100)	0.308 7	0.890 1	5.90
饮料	20	5	25.0(5/20)	0.031 9	0.034 0	0.15
蔬菜	40	23	57.5(23/40)	1.060 4	2.580 5	1.53
内脏	12	12	100.0(12/12)	0.046 7	0.028 6	0.08
膨化食品	22	7	31.8(7/22)	0.142 2	0.292 2	1.03
谷物及其制品	60	10	16.7(10/60)	0.293 5	1.130 7	1.90

表 2 不同种类食品中 DBP 含量结果
Table 2 Content of DBP in different kinds food

样品种类	样品数/份	检出数/份	检出率/%	均值 /(mg/kg 或 mg/L)	标准差	最大值 /(mg/kg 或 mg/L)
白酒	27	14	51.8(14/27)	0.387 5	0.417 1	1.69
食用油	100	27	27.0(27/100)	0.214 8	0.809 6	7.20
饮料	20	8	40.0(8/20)	0.013 7	0.017 4	0.08
蔬菜	40	19	47.5(19/40)	0.832 8	0.092 1	0.32
内脏	12	12	100.0(12/12)	0.094 6	0.009 2	0.03
膨化食品	22	6	27.3(6/22)	0.107 5	0.078 0	0.34
谷物及其制品	60	15	25.0(15/60)	0.242 6	0.028 3	0.49

2.2 人群食物消费量

对市北区 1 104 名居民进行 7 类食物消费量调查结果显示,谷物及其制品消费量较大,蔬菜次之,人均日消费量分别为 451.2 和 275.2 g/d,膨化食品类消费量最少,见表 3。

2.3 市北区居民主要膳食 DEHP 和 DBP 暴露水平

选用 DEHP 和 DBP 含量平均值反映人群暴露的水平^[13]。本研究以各类食品中 DEHP 和 DBP 含量的平均值,结合居民膳食营养与健康状况调查数

表 3 青岛市市北区人群 7 类食品膳食消费量
Table 3 Food consumption of general population in Shibei District

样品种类	消费量均值 /(g/d)	标准差	最小值 /(g/d)	中位数 /(g/d)	最大值 /(g/d)
白酒	9.7	8.5	0	0	1 000.0
食用油	32.7	15.6	1.3	18.2	55.6
饮料	6.5	42.7	0	0	593.0
蔬菜	275.2	128.5	11.6	208.5	753.8
内脏	5.6	14.8	0	0	103.2
膨化食品	0.9	6.5	0	0	93.0
谷物及其制品	451.2	237.4	218.0	412.0	709.0

据进行膳食暴露评估。评估结果显示,按照食品消费量均值计算,市北区居民每日 7 类主要食品 DEHP 和 DBP 暴露均值分别为 0.006 927 和 0.005 558 mg/kg BW,均未超过相应的 TDI 值,见表 4。

表 4 青岛市市北区居民 7 类食品膳食 DEHP 和 DBP 暴露评估

Table 4 Assessment of daily dietary DEHP and DBP exposure from seven kinds foods by residents in Shibei District					
样品种类	消费量	DEHP		DBP	
	均值	均值	平均日	均值	平均日
	/(g/d 或 ml/d) 或 mg/L)	/(mg/kg 暴露量	/(mg/kg BW)	/(mg/kg 暴露量	/(mg/kg BW)
白酒	9.7	0.152 3	0.000 023	0.387 5	0.000 060
食用油	32.7	0.308 7	0.000 160	0.214 8	0.000 111
饮料	6.5	0.031 9	0.000 003	0.013 7	0.000 001
蔬菜	275.2	1.060 4	0.004 632	0.832 8	0.003 638
内脏	5.6	0.046 7	0.000 004	0.094 6	0.000 008
膨化食品	0.9	0.142 2	0.000 002	0.107 5	0.000 002
谷物及其制品	451.2	0.293 5	0.002 102	0.242 6	0.001 738

3 小结

人类摄入邻苯二甲酸酯类物质途径有很多,如饮食、饮水、皮肤接触、呼吸等。食品中 PAEs 含量检测结果表明,PAEs 污染广泛存在于居民日常食品中,蔬菜类食用油、白酒中 PAEs 含量较高,膨化食品、饮料中 PAEs 含量相对较少。

整体来看,青岛市市北区居民经食品摄入 DEHP 和 DBP 的暴露量均低于我国制定的 TDI,健康风险较低。

本研究主要针对目前关注度较高的 7 类食品为分析对象,人们日常膳食中其他种类食品还未考虑在内,以及生物转化率和加工过程中 PAEs 量的改变也未考虑,所以在一定程度上存在不确定性。后续将对和消费者生活息息相关的其他种类食品进行测定和膳食调查,根据更多种类食物的摄入量来进行更为准确、全面的风险评估。塑化剂的存在有着普遍性,怎样合理有效地利用其为人类造福才是

问题关键之所在。

参考文献

[1] 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):338-341.

[2] 王东辉,李懿睿,田玉平,等. 食品包装用塑料中八种邻苯二甲酸酯的检测方法[J]. 氨基酸和生物资源,2010,34(3):83-86.

[3] 刘岚岩,李睿,陈晓景,等. 塑料包装材料中内分泌干扰素邻苯二甲酸酯类物质的测定[J]. 河北大学学报:自然科学版,2009,29(3):284-290.

[4] Patyna P J, Brown R P, Davi R A, et al. Hazard evaluation of and diisodecyl phthalate and diisodecyl phthalate in a Japanese medaka mnhighenerational assay [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 2006,65(1):36-47.

[5] 靳秋梅. 邻苯二甲酸酯类化合物的生殖发育毒性[J]. 天津医科大学学报,2004,10(增刊):15-18.

[6] 凌波. 环境内分泌干扰物的健康影响[J]. 中国公共卫生,2002,18(20):237-239.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 21911—2008 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[8] 隋海霞,蒋定国,张磊,等. 中国居民成人饮酒者 DEHP 的风险评估[J]. 中国卫生食品杂志,2014,26(6):619-623.

[9] 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所. 中国居民营养与健康状况监测工作手册[Z]. 2010:9-16.

[10] 肖贵勇,王佳佳,安军静,等. 北京市丰台区居民主要膳食镉暴露评估[J]. 中国卫生食品杂志,2014,26(1):88-91.

[11] EFSA J. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing Aids and material in contact with on food (AFC) on a request from the commission related to di-butyl phehalate(DBP) for use in food contact materials[J]. EFSA, 2005(242):1-17.

[12] EFSA J. Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) on a request from the commission related to bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) for use in food contact materials [J/OL]. [2014-8-16]. http://www.Efsa.eu.int/science/afc/catindex_en.html.

[13] 钱永忠,李耘,周德庆,等. 农产品质量安全风险评估——原理、方法和应用[M]. 北京:中国标准出版社,2007.