

白酒中两种邻苯二甲酸酯类膳食暴露风险评估

Dietary exposure risk assessment of two kinds of phthalic acid esters in white spirits

张建辉 张 丽 汪霞丽

ZHANG Jian-hui ZHANG Li WANG Xia-li

袁凤君 方宣启 张继红

YUAN Feng-jun FANG Xuan-qi ZHANG Ji-hong

(湖南省食品质量监督检验研究院, 湖南 长沙 410111)

(Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha, Hunan 410111, China)

摘要:对 2013~2015 年湖南省内超市、批发市场等白酒进行抽检,采用概率评估法对白酒中的两种邻苯二甲酸酯类[邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯]的膳食暴露进行风险评估。结果表明:湖南省的白酒邻苯二甲酸酯类膳食暴露总体上处于安全水平,但饮酒量在 240 g/d 以上的成年饮酒者,DBP 的高百分位(95%)暴露水平接近欧洲食品安全局(EFSA)制定的每日耐受摄入量值(TDI 值),存在一定的暴露风险。

关键词:白酒;邻苯二甲酸酯类;膳食暴露;风险评估

Abstract: According to monitoring data of white spirits of Hunan from 2013 to 2015, risk on exposure of two kinds of phthalic acid esters (DBP, DEHP) was assessed by using the probabilistic modeling method. The results indicated that the phthalic acid esters (DBP, DEHP) intake of Hunan residents is in the safe state generally. However, once the daily intake of adult drinkers exceeded 240 g/d, the percentile (95%) exposure of DBP would reach to the tolerable daily intake value (TDI) set by European Food Safety Agency (EFSA), and this would result in some risk.

Keywords: white spirits; phthalic acid esters; dietary exposure; risk assessment

塑化剂在中国大陆地区常称为增塑剂,是为了增加塑料弹性和柔性而加入的添加剂^[1]。邻苯二甲酸酯类(PAEs)物质是常用的增塑剂,约占塑化剂总产量的 80%^[2],包括邻苯

二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯[di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP]等。但因 PAEs 是一种环境雌激素类物质,具有生殖毒性及致癌作用,进入人体后可引起内分泌失调、生殖系统病变、女性儿童发育早熟、肝和肾功能紊乱等,甚至可激发癌活性,因此,邻苯二甲酸酯类物质成为了美国国家环境保护署(USEPA)重点控制的污染物^[3-4]。食品中的增塑剂来源除了来自于包装材料的微量迁移外,还可能来自于环境污染^[5-7]。2011 年 11 月的台湾塑化剂事件使得各级监管部门、专家学者、媒体和消费者对塑化剂给予了更多的关注。

风险评估是制定食品安全标准,实施食品安全监管的科学基础,而膳食暴露评估又是风险评估中的重要技术环节。该方法是以食物消费量(和/或频率)与食物中危害因素含量(或污染率)等有效数据为基础,根据所关注的目标人群,选择能满足评估目的的最佳统计值计算出膳食暴露量;同时,可根据需要对不同暴露情景进行合理的假设^[8]。目前国内外针对不同情况建立的膳食暴露评估方法主要有点评估模型、简单分布点评估模型和概率评估模型 3 种^[9-10]。点评估模型和简单分布点评估模型都是基于少量数据和最保守的假设,从而保护绝大多数人群的安全而建立的方法,实施起来比较简单,但忽略了评估个体由于消费量不同、所消费的食物中化学残留物浓度水平不同、样品抽取、检验过程等因素的不确定性,可能造成暴露量评估结果的偏高^[8-10]。概率评估模型是采用随机抽样方法从消费数据和污染物含量数据中抽取随机数据,模拟个人暴露量获得全部人群的完整暴露分布信息,避免点评估模型过于粗糙和保守的缺点,具有评价结果较真实且不确定性较小的优点;其缺点是费用较高,较难大范围实施^[9]。关于白酒中邻苯二甲酸酯类物质的风险评估已有部分

基金项目:湖南省食药监局食品药品安全科技项目(编号:湘食药科 R201521)

作者简介:张建辉,男,湖南省食品质量监督检验研究院工程师,硕士。

通信作者:张继红(1967—),女,湖南省食品质量监督检验研究院研究员级高级工程师。E-mail:383302005@qq.com

收稿日期:2016-11-14

报道,但主要是针对生产环节中的来源评估^[7],中国卫计委公布了评估结果,但未见评估过程^[11]。本研究依据 2013~2015 年湖南省各类超市、批发市场和生产企业白酒抽检监测数据,采用当前国际上普遍使用的概率评估法^[9-10,12]对白酒中常见的两种邻苯二甲酸酯类物质(DBP、DEHP)的膳食暴露进行风险评估,以期为食品安全监管部门提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集

抽样地点为湖南省内的各类超市、批发市场和生产企业,于 2013~2015 年间抽取白酒样品 632 批次。采样方法按照中国食品药品监督管理总局《抽样检验管理办法》执行。

1.2 试剂与仪器

正己烷、乙腈、丙酮、甲基叔丁基醚:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司;

氯化钠、无水硫酸钠:农残级,上海安谱实验科技股份有限公司;

16 种邻苯二甲酸酯类混标:Catalog No: 116767-01-320PAK Lot:174728,上海安谱实验科技股份有限公司;

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):Agilent 7890A 5975C MSD 型,安捷伦科技有限公司。

1.3 检测方法

按照 GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》进行检测,以目标物的出峰时间、对应质谱碎片离子的质荷比及丰度比定性,以外标法定量。

1.4 膳食暴露风险评估

1.4.1 膳食暴露量的计算 邻苯二甲酸酯类属于慢性膳食暴露物质,风险评估模型见式(1)^[9]:

$$EXP_c = \frac{x_k \times c_{k,p} \times f_k}{\overline{bw}}$$

(1)

式中:
 EXP_c ——某人群每日膳食中邻苯二甲酸酯类暴露量, $\mu\text{g}/(\text{kg BW} \cdot \text{d})$;

x_k ——该人群食物的消费量, g/d ;

$c_{k,p}$ ——食物 k 中邻苯二甲酸酯类的 p 分位数(本文取中位数、平均数和 95%分位数进行评估), mg/kg ;

$\overline{bw}$ ——该人群的平均体重(本文取成年人平均体重 60 kg),kg;

f_k ——食物 k 的加工因子(本研究取 $f_k=1$)。

1.4.2 常见塑化剂的安全限值 不同国际组织对白酒中常见的两种塑化剂 DBP 和 DEHP 安全限值(每日耐受摄入量 TDI)的规定有所差异,国家食品安全风险评估中心认为欧洲食品安全局(EFSA)制定的 DEHP 和 DBP 的 TDI(分别为

50,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重)是科学合理的^[11],本研究亦采用该安全限量值进行评估。

1.5 数据处理和统计分析

受检测方法和测量仪器的局限性等影响,邻苯二甲酸酯类的检测结果往往含有“未检出”值(ND),这些值既可能是真实的“0”值,但更有可能是低于检出限(LOD)的痕量值。为了最大限度地利用这些数据,本研究参照美国环保局的建议^[13],将所有小于 LOD 值的结果以 $1/2 \text{ LOD}(0.025 \text{ mg}/\text{kg})$ 计算^[14-15]。数据处理采用 SAS 9.3 软件进行 Monte Carlo 和 Bootstrap 方法模拟抽样^[16-17]并统计分析。

2 结果与分析

2.1 邻苯二甲酸酯类的检测结果

按照 1.3 的检测方法,除 DBP 和 DEHP 以外,样品中其它邻苯二甲酸酯类物质均为未检出,且大部分产品的 DEHP 和 DBP 含量都低于或略高于方法检出限(0.05 mg/kg),样品中 DBP 和 DEHP 含量的检测结果见表 1。

由表 1 可知,2013~2015 年湖南省内所抽检的白酒中,DBP 含量 $\leq 12.8 \text{ mg}/\text{kg}$,检出率为 74.4%;DEHP 含量 $\leq 7.13 \text{ mg}/\text{kg}$,检出率为 29.4%。有部分白酒(70 批次)的 DBP 含量、个别白酒(2 批次)的 DEHP 含量超出国家卫生计生委公布的 DBP 和 DEHP 初步风险评估结果中的安全值(DBP 为 1.0 mg/kg ,DEHP 为 5.0 mg/kg)^[11],且 DBP 含量总体高于 DEHP 含量。

2.2 DBP 和 DEHP 膳食暴露评估

2.2.1 饮酒人群饮酒量数据来源 按照 1.4.1 膳食暴露量的计算公式可知,膳食暴露量不仅和食物中邻苯二甲酸酯类物质的含量有关,膳食消费量也是一个重要的评估指标。苏中华等^[18-21]分别对包括湖南省在内的中国部分地区的饮酒情况进行了调查研究。本研究综合四者的调查数据,结合研究需要,将饮酒人群按饮酒量分为小于 4,4~15,15~30,30~60,60~120,120~240,>240 g/d 的 7 个组别(文献中的饮酒量以纯酒精计,本研究根据需要按酒精度 38 度折算,并保留整数),每组消费量按该组的最大饮酒量计算(大于 240 g/d 组别按 300 g/d 计算^[11]),且这 7 个组别中饮酒量大于 240 g/d 的人群占比不到 5%。

2.2.2 膳食暴露量评估结果 按照 1.5 的统计方法,分别将 DBP 和 DEHP 的检测结果、每组饮酒人群的最大饮酒量,采用 SAS 9.3 软件进行 Monte Carlo 和 Bootstrap 方法随机各抽取 1 000 个数据,按照式(1)分别计算 DBP 和 DEHP 的每日膳食暴露量,并重复 2 000 次,按不同饮酒量人群分别计算 2 000 次重复的平均值、中值、95%分位数和标准偏差,膳食暴露量计算结果见表 2。

表 1 白酒中 DBP 和 DEHP 检测结果							
Table 1 The concent of DBP and DEHP in white spirits							mg/kg
化合物	最小值	最大值	众数	中位数	平均值	95%分位数	标准差
DBP	ND	12.80	ND	0.150	0.506	2.030	1.100
DEHP	ND	7.13	ND	ND	0.140	0.580	0.492
							检出率/%
							74.4
							29.4

表 2 白酒中 DBP 和 DEHP 的膳食暴露量					
Table 2 DBP and DEHP reveals amounts in white spirits					
化合物	饮酒量/ (g·d ⁻¹)	膳食暴露量/(μg·kg ⁻¹ BW·d ⁻¹)			
		中位数	均值	95%分位数	标准差
DBP	<4	0.01	0.03	0.13	0.07
	4~15	0.04	0.12	0.50	0.26
	15~30	0.08	0.25	1.00	0.52
	30~60	0.15	0.50	2.00	1.04
	60~120	0.30	0.99	4.00	2.10
	120~240	0.60	2.00	8.12	4.24
	>240	0.75	2.47	10.00	5.22
	<4	0.00	0.01	0.04	0.03
DEHP	4~15	0.01	0.04	0.15	0.12
	15~30	0.01	0.07	0.29	0.25
	30~60	0.03	0.14	0.58	0.49
	60~120	0.05	0.28	1.16	0.98
	120~240	0.10	0.56	2.32	1.95
	>240	0.13	0.70	2.90	2.42
	<4	0.00	0.01	0.04	0.03
	4~15	0.01	0.04	0.15	0.12

由表 2 可知,湖南省成人饮酒者中,饮酒量在 240 g/d 及以下者,DBP 和 DEHP 的膳食暴露低于 EFSA 制定的 TDI 值,健康风险处于可接受水平。饮酒量在 240 g/d(不足饮酒人群的 5%)以上的饮酒者,DEHP 的膳食暴露也低于 EFSA 制定的 TDI 值,其健康风险也处于可接受水平;而从 DBP 的膳食暴露来看,其中位值和均值的暴露水平皆低于 EFSA 制定的 TDI 值,也即对于该类人群而言大部分白酒产品的健康风险也是可以接受的,但其高百分位(95%)的暴露水平已接近 EFSA 制定的 TDI 值极限,对于该类人群仍存在一定的健康风险。

膳食暴露评估作为风险评估的一种手段,不可避免地会存在不确定性。本研究的不确定性主要来自以下几个方面:① 本研究中的饮酒量来自文献数据,而不是实际的膳食调查,且所引用的是文献中饮酒人群的最大饮酒量,因此饮酒量这一消费数据带来的不确定性可能会给评估结果带来误差;② 作为一种环境迁移污染物,在产品的存贮过程中,塑化剂也可能由包装材料迁移至白酒中,而本研究的检测结果是一个静态值,因此,塑化剂的迁移也是本次评估结果不确定性的来源;③ 不确定性来源于安全限量值,由于目前缺乏临床案例及塑化剂对人体健康损害的直接证据,不同的国际组织对其安全限值的规定有所差异,因而 DBP 和 DEHP 的膳食暴露评估结果也存在一定的不确定性;④ 本研究采用的风险评估模型、Monte Carlo 和 Bootstrap 抽样方法本身也存在一定的不确定性,为此,本研究将随机抽取的样品量和重复次数分别设置为 1 000 个和 2 000 次,意图尽可能地降低随机抽样的不确定性^[22-23]。

3 结论

从 2013~2015 年在湖南省内抽取的 632 批次白酒中邻苯二甲酸酯类的检测结果来看,绝大部分白酒中 DBP 和 DEHP 的含量均低于检出限或略高于方法检出限水平,但仍有少量白酒的 DBP 含量、个别白酒的 DEHP 含量超出国家卫生计生委公布的 DBP 和 DEHP 初步风险评估结果中的安全值,且 DBP 含量总体高于 DEHP 含量,希望引起相关部门的重点关注。从膳食暴露评估的结果来看,湖南省白酒中邻苯二甲酸酯类物质的膳食暴露处于安全水平,尤其对于饮酒量在 240 g/d 及以下的成年饮酒者来说,膳食暴露水平处于可接受水平,但饮酒量在 240 g/d 以上的成年饮酒者(不足饮酒人群的 5%),DBP 的高百分位(95%)暴露水平接近 EFSA 制定的 TDI 值,存在一定的暴露风险。

参考文献

[1] 雷艳虹. 常见塑化剂简介[J]. 化学教学, 2013(4): 71-73.

[2] 张静, 陈会明. 邻苯二甲酸酯类增塑剂的危害及监管现状[J]. 现代化工, 2011, 31(12): 1-6.

[3] United States Consumer Product Safety Commission. Consumer Product Safety Improvement Act of 2008, Section 108: Prohibition on sale of certain product containing specified phthalates. 2008[EB/OL]. [2009-05-21]. <http://media.strafofordpub.com/products/the-consumer-product-safety-improvement-act-of-2008-2009-05-21/speaker-handouts.pdf>.

[4] United States Environmental Protection Agency. Fate of priority pollutants in publicly owned treatment works [EB/OL]. [2013-02-02]. <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=144513&indexSearch=ID>.

[5] FROMME H, BOLTE G, KOCH H M, et al. Occurrence and daily variation of phthalate metabolites in the urine of an adult population [J]. Int J Hyg Environ Health, 2007, 210(1): 21-33.

[6] European Commission. Commission Directive 2007/19/EC of 30 March April 2007 amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food [EB/OL]. [2013-03-20]. https://www.fsai.ie/uploaded-Files/Legislation/Legislation_Update/Cor_to_Dir2007_19.pdf.

[7] 马荣山, 韩营, 王凤兰, 等. 白酒酿造过程中塑化剂来源分析[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 242-246.

[8] 国家食品安全风险评估专家委员会. 食品安全风险评估工作指南[EB/OL]. [2013-12-16]. <http://www.cfsa.net.cn:8033/UploadFiles/news/upload/2013/2013-12/23118998-ab0e-4fd5-91c1-9f29b5c4677f.pdf>.

[9] 王向未, 仇厚媛, 张志恒, 等. 食品中膳食暴露评估模型研究进展[J]. 浙江农业学报, 2012, 24(4): 733-738.

[10] 余健. 膳食暴露评估方法研究进展[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(8): 224-226.

[2] 郭叶.“徐香”猕猴桃贮藏期间生理品质研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2013; 3-4.

[3] 牛润新. 番茄贮藏振动力学模型与模态分析[J]. 合肥: 安徽农业大学, 2004; 22-25.

[4] 陈善锋, 周亦斌, 王俊, 等. 梨的下落碰撞冲击加速度特性研究[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2003, 29(3): 339-342.

[5] 陆秋君, 王俊, 周亦斌, 等. 黄花梨的动态特性试验研究[J]. 浙江大学学报: 农业与生命科学版, 2001, 27(3): 330-334.

[6] 王剑平, 王俊, 陈善锋, 等. 黄花梨的撞击力学特性研究[J]. 农业工程学报, 2001, 27(3): 330-334.

[7] 康维民, 肖念新, 蔡金星, 等. 模拟 3 自由度振动条件下水果运输振动加速度传递率及损伤研究[J]. 农业工程学报, 2003, 19(6): 219-222.

[8] 何靖柳, 刘继, 秦文, 等. 贮藏处理后红阳猕猴桃的品质变化[J]. 食品工业科技, 2014, 35(8): 318-322.

[9] 周然, 李云飞. 不同强度的运输振动对黄花梨的机械损伤及贮藏品质的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(11): 255-259.

[10] 卢立新, 王志伟. 基于准静态压缩的果实黏弹性模型[J]. 农业工程学报, 2005, 21(12): 30-33.

[11] 王善荣, 陈元生. 水蜜桃动态机械性能的试验研究[J]. 食品科学, 1998, 19(12): 57-60.

[12] O'BRIEN H, CLAYPOOL L, LEONARD S J. Effect of mechanical vibration on fruit damage during transportation[J]. Food Technology, 1963(12): 106-109.

[13] JONES C S, HOLT J E, SCHOOL D. A model to predict damage to horticultural produce during transport[J]. J. Agric. Engng. Res, 1991, 50(4): 259-272.

[14] BERARDINELLI A, DONATI V, GIUNCHI A, et al. Damage to pears caused by simulated transport[J]. Journal of

Food Engineering, 2005(66): 219-226.

[15] 周德志, 卢立新. 水蜜桃动态松弛特性与模型表征[J]. 包装工程, 2005, 26(6): 12-13.

[16] SING A, SING Y. Effect of vibration during transportation of the quality of tomatoes[J]. Gricultural Mechanization in Asia, Africa and Latin America, 1992, 23(2): 70-72.

[17] HERNANDEZ-MUNOZ P, ALMENAR E, DEL V V, et al. Effect of chitosan coating combined with postharvest calcium treatment on strawberry quality during refrigerated storage[J]. Food Chemistry, 2008, 110(2): 428-435.

[18] 张宪政, 陈风玉, 王荣富.植物生理学实验技术[M]. 沈阳: 辽宁科学出版社, 1994: 45-46.

[19] 王学奎. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 62-63.

[20] 郝再彬. 植物生理实验[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006: 36-37.

[21] 潘见, 陈元生, 李国文, 等. 草莓生物损伤力学研究: 振动频率对组织损伤的影响[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 1988(3): 65-69.

[22] 张旭伟, 徐明磊, 李红艳, 等. 番茄果实可溶性固形物的作用及研究概况[J]. 科技资讯, 2011(15): 160-161.

[23] 林桂荣, 郭泳, 付亚文, 等. 新鲜果蔬维生素 C 测定方法研究[J]. 北方园艺, 1995(2): 7-9.

[24] JIAO B, CASSANO A, DRIOLI E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: A review[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 63(3): 303-324.

[25] 应铁进, 茅林春. 草莓果实对机械振动胁迫的生理反应与抗性机制研究[J]. 科技通报, 1998(1): 1-5.

[26] 李正国, 苏彩萍, 王贵禧. 振动胁迫对猕猴桃果实成熟衰老生理的影响[J]. 农业工程学报, 2000, 16(4): 142-143.

(上接第 47 页)

[11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 白酒产品中塑化剂风险评估结果解读[EB/OL]. [2014-06-27]. <http://www.nhfp.gov.cn/zhuzhan/zcjd/201406/db4c766638fd496a94907-ddb267fcf73.shtml>.

[12] 刘沛, 刘元宝, 王灿楠, 等. 膳食暴露评估模型及其构建方法[J]. 中华预防医学杂志, 2007, 41(6): 502-504.

[13] US Environmental Protection Agency. Assigning values to non-detected/non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessments [EB/OL]. [2000-03-13]. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.132.678&rep=rep1&type=pdf>.

[14] 战王绪卿, 吴永宁, 陈君石. 食品污染监测低水平数据处理问题[J]. 中华预防医学杂志, 2002, 36(4): 278-279.

[15] 国家食品安全风险评估中心. 食品安全风险评估数据需求及采集要求[EB/OL]. [2013-12-16]. <http://www.cfsa.net.cn:8033/UpLoadFiles/news/upload/2013/2013-12/16147e14-2445-475e-8efa-946e83383897.pdf>.

[16] 刘元宝, 王灿楠, 吴永宁, 等. 膳食暴露定量评估模型及其变

异性和不确定性研究[J]. 中国卫生统计, 2008, 25(1): 7-9, 14.

[17] BARKER N. A practical introduction to the bootstrap using the SAS system [EB/OL]. [2005-9-16]. www.lexjansen.com/phuse/2005/pk/pk02.pdf.

[18] 苏中华, 郝伟, 湛红献, 等. 中国五地区饮酒情况及相关问题调查Ⅰ: 普通人群的饮酒状况[J]. 中国心理卫生杂志, 2003, 17(8): 536-539.

[19] 郝伟. 国内五城市饮酒情况及相关问题调查[D]. 长沙: 湖南医科大学, 1997: 1-2.

[20] 周旭辉, 苏中华, 邓慧琼, 等. 湖南省四地区农村居民饮酒行为调查[J]. 中国药物依赖性杂志, 2006, 15(4): 303-308.

[21] 周旭辉, 苏中华, 邓慧琼, 等. 湖南省怀化地区城乡饮酒吸烟状况及其影响因素研究[J]. 中国行为医学科学, 2006, 15(4): 352-354, 371.

[22] 陈志军, 宋雯, 李培武, 等. 中国花生中镉含量调查与膳食风险评估[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(2): 237-244.

[23] 宋雯, 陈志军, 朱智伟, 等. 南方 6 省稻米总汞含量调查及其膳食暴露评估[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(5): 817-823.