

食用油中两种塑化剂 DBP 和 DEHP 的气相色谱 - 质谱联用法测定及其风险暴露评估

赵超群, 刘 柱, 王远远, 李樱红

(浙江省食品药品检验研究院 食品检验所, 杭州 310052)

摘要:建立气相色谱-质谱联用法同时测定食用油中 DBP 和 DEHP 两种塑化剂的方法,并对 114 批次食用油样品进行检测,利用基于蒙特卡洛(Monte Carlo)统计模拟方法的水晶球(Crystal Ball)软件对检测结果进行风险评估,计算不同百分位数下 DBP 和 DEHP 的日均暴露量和风险指数。结果表明:样品经乙腈提取后,于 40℃ 下氮吹至干,加入 2.0 mL 正己烷复溶,以 40 mg 十八烷基键合硅胶和 60 mg N-丙基乙二胺净化后上机分析,采用 Agilent HP-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)进行分离,质谱选择电子轰击离子源(EI)和单离子检测扫描(SIM)模式下检测,DBP 和 DEHP 标准曲线分别在 0.084 6 ~ 1.353 6 μg/mL 和 0.120 9 ~ 1.934 4 μg/mL 范围内呈现良好的线性关系,相关系数均大于 0.99,检出限分别为 0.06、0.08 mg/kg,3 个质量浓度水平加标回收率在 88.3% ~ 111.2% 之间,精密度在 2.7% ~ 5.6% 之间;114 批次食用油样品中 9 批次样品的塑化剂含量超风险值,两种塑化剂均有不同程度的风险,其中 DBP 的风险指数高于 DEHP,且对 7 ~ 10 岁儿童的风险最高,需采取相应的应对措施,另外食用油中塑化剂含量对风险指数的影响最大。

关键词:DBP;DEHP;气相色谱-质谱联用法;食用油;塑化剂;蒙特卡洛方法;风险评估

中图分类号:TS225;TQ646 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)11-0104-07

Determination of two plasticizers DBP and DEHP in edible oil by GC-MS and its risk exposure assessment

ZHAO Chaoqun, LIU Zhu, WANG Yuanyuan, LI Yinghong

(Food Inspection Institute, Zhejiang Institute for Food and Drug Control, Hangzhou 310052, China)

Abstract: A method for the simultaneous determination of two plasticizers DBP and DEHP in edible oil by GC-MS was established. 114 batches of edible oil samples were detected, and the Crystal Ball software based on Monte Carlo statistical simulation method was used to evaluate the risk of the test results, and calculate the daily average exposure and risk index of DBP and DEHP under different percentiles. The results showed that the sample was extracted by acetonitrile, then the extract was dried with nitrogen at 40℃, redissolved by 2.0 mL *n*-hexane, and purified with 40 mg C18 and 60 mg PSA, then determined by GC-MS under the conditions of Agilent HP-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), electron impact ion source (EI) and single ion monitoring (SIM) mode. The calibration curves of DBP and DEHP showed good linearity in the range of 0.084 6 - 1.353 6 μg/mL and 0.120 9 - 1.934 4 μg/mL respectively, and the linear correlation coefficient was above 0.99. The detection limits were 0.06 mg/kg

and 0.08 mg/kg respectively. The average recoveries of three mass concentrations ranged from 88.3% to 111.2%, and the precision were between 2.7% and 5.6%. Among the 114 batches of edible oil samples, the plasticizer content of 9 batches of samples exceeded the risk value, and the two plasticizers had different levels of risk. DBP had a higher risk index than DEHP,

收稿日期:2020-12-27;修回日期:2021-06-28

基金项目:国家重点研发计划子课题(2018YFC1603405-02);

浙江省自然科学基金基础公益研究计划项目(LGN18C140002)

作者简介:赵超群(1990),女,主管药师,研究方向为食品安全检测(E-mail)chaoqun199001@126.com。

通信作者:李樱红,副主任药师(E-mail)liyingshong@zjy.org.cn。

and the risk of DBP to children aged 7 – 10 was the highest, so corresponding measures should be taken.

In addition, the plasticizers content in edible oil had the greatest impact on the risk index.

Key words: DBP; DEHP; gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS); edible oil; plasticizer; Monte Carlo; risk assessment

邻苯二甲酸酯类 (Phthalate Esters, PAEs) 是邻苯二甲酸的酯化衍生物,是最常见的塑化剂^[1]。邻苯二甲酸酯类塑化剂可以增加产品透明度、弹性、耐用性等,在工业上被广泛使用,其中以邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)使用最多,占塑化剂产量的3/4,其次是邻苯二甲酸二丁酯(DBP)^[2-3]。DBP和DEHP为无色无臭液体,不溶于水,溶于乙醚、乙醇、矿物油等,急性毒性很低,但长期接触塑化剂或食用被塑化剂污染的食品,会对人体造成危害。塑化剂对人体的作用类似于人工荷尔蒙,会危害男性生殖能力并促使女性性早熟,长期大量摄取会导致肝癌,特别对于正处于内分泌系统和生殖系统发育期的幼儿,塑化剂带来的潜在危害更大^[4-7]。

原料以及生产加工、储存过程中接触的塑料隐蔽密封件、塑料管、包装材料是食用油中邻苯二甲酸酯类塑化剂污染的主要途径^[8]。《卫办监督函〔2011〕551号》和市场监管总局《关于防控油脂类、酒类食品受邻苯二甲酸酯类物质污染风险的公告(2019)》中规定, DBP和DEHP仅可用于接触非脂肪性食品的容器,且在油脂类食品中最大残留量分别为0.3 mg/kg和1.5 mg/kg。

根据近三年国家食品安全监督抽检结果来看,食用油中DBP和DEHP是风险较高的两种塑化剂,而未有其风险率分析的报告。针对邻苯二甲酸酯类化合物的检测手段较成熟,检测方法主要有气相色谱-质谱联用法^[9-11]、气相色谱法^[12-13]、高效液相色谱-质谱法^[14]、高效液相色谱法^[15-17]等,其中质谱法的检测灵敏度普遍较高。对于塑化剂的风险分析,王彝白纳^[18]、毛伟峰^[19]等对各类食物中单一塑化剂DBP或邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)的摄入率作了分析,且仅对人群影响分析了不同百分位数下的DBP或DINP摄入量,并没有针对食用油进行专门分析。为了提高检测效率和准确性,优化前处理过程,本研究采用乙腈提取食用油中的塑化剂,利用分散固相萃取净化,气相色谱-三重四级杆质谱联用仪检测分析DBP和DEHP两种邻苯二甲酸酯类化合物;针对食用油,利用基于蒙特卡罗(Monte Carlo)统计模拟方法的水晶球(Crystal Ball)软件对DBP及DEHP两种塑化剂的风险状况建立分析模型,针对日均暴露概率分布和不同百分位数

下的风险指数、敏感因子等首次进行了全面细致的分析,为食用油中DBP及DEHP两种塑化剂对于各类人群的风险情况提供了较可靠的数据支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

色谱纯乙腈、正己烷,德国Merk公司;十八烷基键合硅胶(C18, 50 μm)、N-丙基乙二胺(PSA, 40~60 μm),德国Agela公司;实验用水为经Milli-Q型超纯水净化系统过滤的超纯水;114批次食用油,从浙江市场购得。

DBP(纯度99.4%)、DEHP(纯度99.6%)对照品,德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司;混标内标(DBP-D4、DEHP-D4、DOP-D4, 1 000 mg/L),美国o2si公司。

7890B/7000C型气相色谱-三重四级杆质谱联用仪,美国Agilent公司;KH-500DV型超声波清洗器,民山禾创公司;MultiReax型涡旋混合仪,广州依科公司;XPE-205型电子天平,瑞士Mettler Toledo公司;Multifuge型台式离心机,美国热电公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理及对照品溶液配制

准确称取0.5 g(精确至0.01 g)食用油样品于15 mL具塞玻璃管中,加入2 mL乙腈,涡旋1 min,超声20 min,静置分层,取上清液,下层加入2 mL乙腈重复提取一次,合并上清液,于40℃氮吹至干,加入2.0 mL正己烷复溶,加入40 mg C18、60 mg PSA涡旋净化1 min,以100 r/min离心1 min,取上清液待分析。

分别称取DBP及DEHP对照品约10 mg(精确至0.01 mg)于10 mL容量瓶中,用正己烷定容,得对照品单标储备液。分别取60 μL DBP单标储备液和100 μL DEHP单标储备液至10 mL容量瓶中,得混合对照品储备液。取混标内标(DBP-D4、DEHP-D4、DOP-D4)100 μL至10 mL容量瓶中,定容后得10 μg/mL内标使用液。

1.2.2 气相色谱-质谱分析条件

气相色谱条件:Agilent HP-5MS毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);升温程序为60℃保持1 min,以20℃/min升至220℃,保持1 min,以10℃/min升至280℃,保持5 min,以20℃/min升

至 320 °C,保持 1 min;载气(N₂)流速 1.0 mL/min;进样口温度 250 °C;不分流进样,进样量 1 μL。

质谱条件:电子轰击离子源(EI);电子能量 70 eV;传输线温度 280 °C;离子源温度 230 °C;扫描方式为单离子检测扫描(SIM)模式;溶剂延迟时间 7 min;定性离子及定量离子见表 1。

表 1 SIM 模式下两种塑化剂的质谱参数

化合物	定性离子(<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)
DBP	149,223,205,121	149
DEHP	149,167,279,113	149

1.2.3 样品中两种塑化剂的测定

按 1.2.1 方法处理 114 批次食用油样品,同时制备随行空白(除不加样品外,其他操作步骤均同样品前处理方法),再按 1.2.2 条件测定两种塑化剂含量,最终样品中测得的塑化剂含量需扣除随行空白。

1.2.4 塑化剂风险暴露评估

根据实际样品中塑化剂含量测定结果,采用蒙特卡洛统计模拟方法的水晶球软件^[20],对 DBP 和 DEHP 的风险进行评估。

1.2.4.1 数据统计与分析

根据年龄将评估人群划分为儿童组(7~10岁)、青少年组(11~13岁,14~17岁)、成人组(18~49岁)、老年人组(50~75岁),每组分别按性别进行分析。不同年龄组的油脂消费量和人均体重数据均来源于 2009 年中国健康与营养调查数据库(CHNS)^[21],见表 2。

表 2 不同年龄组的油脂膳食水平及体重分布数据

年龄(岁)	油脂消费量/(g/d)		体重/kg	
	男	女	男	女
7~10	65.7±32.6	62.1±30.3	28.8±9.2	26.8±10.5
11~13	63.5±29.9	60.1±30.7	41.7±12.9	39.5±11.4
14~17	72.8±35.1	67.5±37.8	57.2±10.9	46.5±11.8
18~49	85.9±48.9	72.4±39.1	68.4±15.9	57.6±14.6
50~75	81.9±41.2	70.4±37.1	69.1±13.4	57.7±11.2

表 3 两种塑化剂的线性方程、检出限和定量限

化合物	线性范围/(μg/mL)	线性回归方程	相关系数	检出限/(mg/kg)	定量限/(mg/kg)
DBP	0.084 6~1.353 6	$Y=0.963 9X+0.074 4$	0.999 3	0.06	0.17
DEHP	0.120 9~1.934 4	$Y=1.227 3X+0.411 5$	0.997 3	0.08	0.24

2.1.2 精密度和回收率

分别在低、中、高 3 个水平下对阴性样品进行加标回收实验,每个水平平行实验 6 次,考察方法的回收率和精密度,结果见表 4。由表 4 可见,DBP 加标

1.2.4.2 暴露评估模型

参考美国环保局发布的《化学污染物健康风险评估模型》^[22],对不同性别不同年龄组的消费者对塑化剂的日均暴露量(Chronic daily intake, CDI)进行健康风险评估。日均暴露量的计算见公式(1)。

$$I_{CD} = (C_f \times I_{PR} \times S_{AB} \times F_E \times t_E) / (W_B \times t_A) \quad (1)$$

式中: I_{CD} 为日均暴露量,mg/(kg·d); C_f 为食用油中塑化剂的含量,mg/kg; I_{PR} 为人均日摄入量,kg/d; S_{AB} 为肠胃吸收系数; F_E 为暴露频率,d/a; t_E 为持续暴露时间,a; W_B 为体重,kg; t_A ($t_A = t_E \times 365$)为拉平时间,d。

1.2.4.3 暴露评估风险指数^[23-24]

本研究对食用油中塑化剂的暴露风险评估以风险指数(I_H)为指标,当 $I_H \leq 1$ 时,说明该暴露对食品安全的影响可以接受;当 $1 < I_H < 10$ 时,说明该暴露对食品安全有风险但不需要立即采取措施;当 $I_H > 10$ 时,说明该暴露的风险处于不可接受水平,需要立即采取措施。风险指数的计算见公式(2)。

$$I_H = I_{CD} / I_{AD} \quad (2)$$

式中: I_{AD} 为塑化剂的每日安全摄入量。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱-质谱测定方法评价

2.1.1 标准曲线和检出限

分别取 DBP 及 DEHP 混合对照品储备液 125、250、500、1 000、2 000 μL,各加入 100 μL 内标使用液,用正己烷定容至 10.0 mL,配制成分别含 100 ng/mL 内标物质的系列标准溶液,以待测物质的峰面积与相应同位素内标物的峰面积的比值(Y)为纵坐标,质量浓度(X)为横坐标绘制标准曲线,根据信噪比大于等于 3 及信噪比大于等于 10 确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),结果见表 3。

由表 3 可见:DBP 在质量浓度 0.084 6~1.353 6 μg/mL 范围内线性关系良好,检出限为 0.06 mg/kg,定量限为 0.17 mg/kg;DEHP 在质量浓度 0.120 9~1.934 4 μg/mL 范围内线性关系良好,检出限为 0.08 mg/kg,定量限为 0.24 mg/kg。

回收率为 88.3%~90.4%,相对标准偏差(RSD)小于等于 5.6%,DEHP 加标回收率为 89.5%~111.2%,相对标准偏差(RSD)小于等于 5.0%,说明方法的回收率和精密度良好。

表4 两种塑化剂的精密度和回收率($n=6$)

化合物	样品本底值/ (mg/kg)	加标量/ (mg/kg)	回收 率/%	RSD/%
DBP	ND	1.015	90.4	3.4
	ND	3.384	88.3	5.6
	ND	5.076	88.3	4.7
DEHP	ND	1.451	111.2	4.6
	ND	3.384	97.8	2.7
	ND	7.254	89.5	5.0

注:ND表示未检出。

2.2 样品分析

按照1.2.3方法测定114批次食用油样品中DBP和DEHP的含量。结果发现,在114批次食用油样品中,81批次食用油中检出DBP,检出率为71.05%,92批次食用油中检出DEHP,检出率为80.70%。其中9批次食用油测得的塑化剂含量高于风险值(DBP为0.3 mg/kg,DEHP为1.5 mg/kg),包

括7批次散装预制油和2批次预包装油,见表5。

表5 高于标准规定的食用油中塑化剂含量 mg/kg

样品	DBP含量	DEHP含量
芝麻油	19.20	1.41
橄榄油	6.23	0.85
食用调和油	28.10	0.42
食用调和油	4.04	0.51
油茶籽油	20.10	未检出
食用调和油	19.40	未检出
菜籽油	8.11	未检出
油茶籽油	0.19	10.50
其他食用植物油	26.50	0.86

2.3 食用油中塑化剂的膳食暴露及风险评估

2.3.1 暴露评估模型参数确定

利用基于蒙特卡洛统计模拟方法的水晶球软件,对114批次食用油的测定结果进行拟合分布,评估模型的相关参数见表6。

表6 评估模型参数

参数	7~10岁		11~13岁		14~17岁		18~49岁		50~75岁		分布
	男	女	男	女	男	女	男	女	男	女	
C_i /(mg/kg)	采样数据										对数正态/最大极值分布*
I_{PR} /(kg/d)	0.0657	0.0621	0.0635	0.0601	0.0728	0.0675	0.0859	0.0724	0.0819	0.0704	均匀分布
S_{AB}	1										常数
F_E /(d/a)	365										常数
t_E/a	7~10		11~13		14~17		18~49		50~75		均匀分布
W_B/kg	28.8	26.8	41.7	39.5	57.2	46.5	68.4	57.6	69.1	57.7	均匀分布
t_A/d	(2 555,3 650)		(4 015,4 745)		(5 110,6 205)		(6 570,17 885)		(18 250,27 375)		离散均匀

注:*为通过水晶球风险分析软件拟合数据,DBP采样数据为对数正态分布,位置0,平均值1.07,标准偏差28.06;DEHP采样数据为最大极值分布,最可能值0.28,标度0.43。

2.3.2 两种塑化剂日均暴露量

基于蒙特卡洛模拟技术的水晶球软件,利用表6评估模型参数进行风险评估,单个模拟过程循环10 000次,得出模拟结果及敏感因子。表7为我国不同年龄段不同性别群体通过食用油摄入DBP和DEHP两种塑化剂的日均暴露量分布,表中数据是将所有模拟计算数值按从小到大排列,以百分位数进行划分,如表中百分位数20%表示从低到高至20%时的日均暴露量,以此类推。

由表7可知,在不同百分位数下,7~10岁男、女性通过食用油摄入两种塑化剂的日均暴露量总体大于其他年龄分布,且其他年龄分布无明显差异性,可能是由于儿童是体重最小的群体而导致日均暴露量相对较高。另外,同年龄段的男、女性两种塑化剂

日均暴露量无明显区别。

2.3.3 两种塑化剂的暴露水平

市场监管总局《关于防控油脂类、酒类食品受邻苯二甲酸酯类物质污染风险的公告(2019)》中,要求油脂类食品中DBP、DEHP最大残留量分别为0.3、1.5 mg/kg。假设食用油中DBP、DEHP的含量分别为0.3、1.5 mg/kg,根据国家统计局颁布的《2019年国家统计局年鉴》,我国居民近六年食用油年平均消费量为10.5 kg,食用油日均摄入量为28.8 g,以标准体重60 kg为例计算,可得两种塑化剂的每日安全摄入量:DEHP为0.000 719 mg/(kg·d),DBP为0.000 144 mg/(kg·d)。

表8为不同百分位数下的风险指数。

表7 通过食用油摄入两种塑化剂的日均暴露概率分布

化合物	百分位数/ %	7~10岁 CDI/ (mg/(kg·d))		11~13岁 CDI/ (mg/(kg·d))		14~17岁 CDI/ (mg/(kg·d))		18~49岁 CDI/ (mg/(kg·d))		50~75岁 CDI/ (mg/(kg·d))	
		男	女	男	女	男	女	男	女	男	女
		0	1.02E-8	1.25E-8	1.62E-8	9.54E-9	8.02E-9	7.96E-9	8.32E-9	7.86E-9	1.24E-9
20	1.46E-5	1.47E-5	9.66E-6	9.44E-6	8.47E-6	8.02E-6	8.02E-6	7.77E-6	8.21E-6	8.15E-6	
40	6.10E-5	6.17E-5	4.16E-5	3.91E-5	3.47E-5	3.37E-5	3.22E-5	3.17E-5	3.24E-5	3.34E-5	
60	2.10E-4	2.10E-4	1.42E-4	1.36E-4	1.19E-4	1.19E-4	1.12E-4	1.13E-4	1.17E-4	1.14E-4	
80	9.06E-4	9.03E-4	6.10E-4	5.82E-4	4.93E-4	4.86E-4	4.95E-4	5.13E-4	5.01E-4	4.81E-4	
90	2.52E-3	2.75E-3	1.71E-3	1.68E-3	1.48E-3	1.44E-3	1.48E-3	1.53E-3	1.50E-3	1.43E-3	
95	6.10E-3	6.45E-3	4.14E-3	4.19E-3	3.26E-3	3.49E-3	3.30E-3	3.74E-3	3.61E-3	3.47E-3	
100	1.04E-1	1.14E-1	6.66E-2	6.99E-2	5.51E-2	4.97E-2	6.23E-2	5.08E-2	5.25E-2	5.78E-2	
DEHP	0	2.10E-7	8.04E-8	1.10E-7	5.00E-7	6.00E-8	9.00E-9	1.10E-7	3.04E-8	2.04E-7	7.26E-8
	20	4.74E-4	4.66E-4	3.10E-4	3.06E-4	2.46E-4	2.59E-4	2.60E-4	2.50E-4	2.62E-4	2.57E-4
	40	9.18E-4	9.18E-4	6.06E-4	6.06E-4	4.81E-4	5.06E-4	5.13E-4	4.97E-4	5.06E-4	5.02E-4
	60	1.48E-3	1.51E-3	9.76E-4	9.75E-4	7.90E-4	8.06E-4	8.15E-4	8.05E-4	8.19E-4	8.00E-4
	80	2.41E-3	2.50E-3	1.57E-3	1.59E-3	1.27E-3	1.30E-3	1.31E-3	1.29E-3	1.30E-3	1.29E-3
	90	3.31E-3	3.53E-3	2.19E-3	2.17E-3	1.74E-3	1.81E-3	1.82E-3	1.77E-3	1.81E-3	1.79E-3
	95	4.34E-3	4.57E-3	2.81E-3	2.78E-3	2.25E-3	2.32E-3	2.34E-3	2.31E-3	2.31E-3	2.27E-3
	100	1.32E-2	1.65E-2	9.80E-3	9.14E-3	7.06E-3	8.48E-3	7.52E-3	7.89E-3	7.53E-3	9.04E-3

表8 不同百分位数下的风险指数

化合物	百分位数/ %	7~10岁		11~13岁		14~17岁		18~49岁		50~75岁	
		男	女	男	女	男	女	男	女	男	女
		0	7.03E-5	8.62E-5	1.12E-4	6.58E-5	5.53E-5	5.49E-5	5.74E-5	5.42E-5	8.55E-6
20	1.01E-1	1.01E-1	6.66E-2	6.51E-2	5.84E-2	5.53E-2	5.53E-2	5.36E-2	5.66E-2	5.62E-2	
40	4.21E-1	4.26E-1	2.87E-1	2.70E-1	2.39E-1	2.32E-1	2.22E-1	2.19E-1	2.23E-1	2.30E-1	
60	1.45	1.45	9.79E-1	9.38E-1	8.21E-1	8.21E-1	7.72E-1	7.79E-1	8.07E-1	7.86E-1	
80	6.25	6.23	4.21	4.01	3.40	3.35	3.41	3.54	3.46	3.32	
90	17.38	18.97	11.79	11.59	10.21	9.93	10.21	10.55	10.34	9.86	
95	42.07	44.48	28.55	28.90	22.48	24.07	22.76	25.79	24.90	23.93	
100	717.24	786.21	459.31	482.07	380.00	342.76	429.66	350.34	362.07	398.62	
DEHP	0	2.90E-4	1.11E-4	1.52E-4	6.92E-4	8.30E-5	1.24E-5	1.52E-4	4.20E-5	2.82E-4	1.00E-4
	20	6.56E-1	6.45E-1	4.29E-1	4.23E-1	3.40E-1	3.58E-1	3.60E-1	3.46E-1	3.62E-1	3.55E-1
	40	1.27	1.27	8.38E-1	8.38E-1	6.65E-1	7.00E-1	7.10E-1	6.87E-1	7.00E-1	6.94E-1
	60	2.05	2.09	1.35	1.35	1.09	1.11	1.13	1.11	1.13	1.11
	80	3.33	3.46	2.17	2.20	1.76	1.80	1.81	1.78	1.80	1.78
	90	4.58	4.88	3.03	3.00	2.41	2.50	2.52	2.45	2.50	2.48
	95	6.00	6.32	3.89	3.85	3.11	3.21	3.24	3.20	3.20	3.14
	100	18.26	22.82	13.55	12.64	9.76	11.73	10.40	10.91	10.41	12.50

由表8可知:DBP在40%位点时, $I_H < 1$,说明该暴露风险处于可接受水平;在60%位点时,只有7~10岁(男、女)的风险指数为(1,10),其余均小于1,说明该暴露有风险但不需要立即采取措施;在80%位点时, $1 < I_H < 10$,说明该暴露有风险但不需要立即采取措施;在90%位点时,除了14~17岁(女)的风险指数低于10,其余均超过10,95%、100%位点时所有人的风险指数均超过10,说明该

暴露的风险需立即采取措施。DEHP在40%位点时,只有7~10岁(男、女)的风险指数超过1,但小于10,说明该暴露有风险但不需要立即采取措施;在60%~95%位点时, $1 < I_H < 10$,说明该暴露有风险但不需要立即采取措施;在100%位点时,除了14~17岁(男)的风险指数为(1,10)外,其余均超过10,说明该暴露需立即采取措施。因此,通过食用油摄入塑化剂的风险较大,其中对于7~10岁儿

童的风险远高于其他几类人群,其次为11~13岁青少年,其他几类人群风险相似。

2.4 敏感度分析及风险应对措施

敏感度分析是相关因素发生变化时对结果影响程度的一种不确定分析技术,通过敏感度分析可以评估模型中各个变量参数对模拟结果的影响,从而对主要的影响因素采取控制措施,达到降低风险的目的。以风险度最高的7~10岁儿童组为分析对象,分别对男、女两组进行敏感度分析,结果见表9。

表9 7~10岁儿童组食用油中塑化剂的风险因子

风险因子	敏感度分析	
	男	女
塑化剂含量	91.6	89.7
每日摄入量	5.1	5.7
体重	-2.1	-3.2
拉平时间	-0.7	-0.8
持续暴露时间	0.5	0.7

由表9可见,除去拉平时间和持续暴露时间这对互补参数外,塑化剂含量、每日摄入量和体重是影响风险指数的主要变量,其中塑化剂含量对风险指数的影响最大,均在90%左右,每日摄入量其次,而体重与风险指数呈负相关,即体重越大风险越小。因此,在食用油生产加工过程中,对塑化剂的防控尤为重要。

食用油中的塑化剂主要来自于引入途径和迁移途径,因此要在这两条途径上做好防控措施。引入途径主要与加工过程外采物料相关,因此需对油料产地进行防污染控制,对油料有效地清洁,避免塑料材质混入油料中。迁移途径主要与加工、储存过程中接触的塑料材质设备、工具、包装材料的塑化剂含量相关,因此在生产过程中避免使用含塑化剂的塑料制品长时间接触食用油^[25],在运输储存时,尽量使用不含DBP及DEHP的PET材料或不锈钢、玻璃等材料^[26],对已受污染的原料油,可采取脱臭等精炼工序进行脱除^[27]。

3 结论

本文采用乙腈提取食用油中DBP和DEHP两种塑化剂,氮吹后以正己烷复溶,用C18和PSA净化,经气相色谱-三重四级杆质谱联用仪检测,外标法定量。DBP和DEHP分别在0.0846~1.3536 μg/mL和0.1209~1.9344 μg/mL范围内呈现良好的线性关系,线性相关系数均大于0.99,检出限分别为0.06、0.08 mg/kg,3个质量浓度水平加标回收率在88.3%~111.2%之间,精密度在2.7%~5.6%之间。本方法操作较为简便、快捷、精密度高,

样品分离度好,测定结果准确、可靠、灵敏度高,所用试剂成本低,适用于日常大批量检测。对114批次食用油样品进行检测,9批次样品中塑化剂含量超风险值。针对检测结果,采用基于蒙特卡洛模拟技术的水晶球软件,利用暴露评估模型进行风险评估,结果表明,两种塑化剂均有不同程度的风险,其中DBP的风险指数高于DEHP,针对不同百分位数下的风险指数需采取相应的风险应对措施,7~10岁儿童组风险最高,塑化剂含量、每日摄入量和体重是影响风险指数的主要变量,其中塑化剂含量对风险指数的影响最大。

参考文献:

- [1] 王会锋,董小海,贾斌,等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定大葱等蔬菜中23种邻苯二甲酸酯类化合物残留[J]. 色谱, 2015, 33(5): 545-550.
- [2] RADEI R A, PEROVICH L J. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air[J]. Atmos Environ, 2009, 43(1): 170-181.
- [3] YUAN S Y, LIU C, LIAO C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments[J]. Chemosphere, 2002, 49(10): 1295-1299.
- [4] EMA M, MIYAWAKI E. Adverse effects on development of the reproductive system in male offspring of rats given monobutyl phthalate, a metabolite of dibutyl phthalate, during late pregnancy [J]. Reprod Toxicol, 2001, 15: 189-194.
- [5] XU C K, WANG X H, TANG S B. Effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate on rat ovarian function[J]. J Med Biochem, 2011, 30: 309-316.
- [6] PANT N, PANT A, SHUKLA M, et al. Environmental and experimental exposure of phthalate esters: the toxicological consequence on human sperm [J]. Hum Exp Toxicol, 2011, 30(6): 507-514.
- [7] HAUSER R, MEEKER J D, SINGH N P, et al. DNA damage in human sperm is related to urinary levels of phthalate monoester and oxidative metabolites[J]. Human Reprod, 2007, 22(3): 688-695.
- [8] 黄伟,赵雪梅. 食用油中邻苯二甲酸酯类增塑剂污染的途径和风险控制研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(8): 3108-3113.
- [9] BAI S C, WANG X X, HU F, et al. Determination of phthalate acid esters in soybean milk using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography and mass spectrometric detection[J]. Anal Method, 2014, 6(18): 7361-7366.

(下转第120页)

- of Babcock and ether extraction methods for determination of fat content of cream: collaborative study[J]. *J AOAC Int*, 1996, 79(4): 907-916.
- [13] FIRL N, KIENBERGER H, RYCHLIK M J I D J. Validation of the sensitive and accurate quantitation of the fatty acid distribution in bovine milk[J]. *Int Dairy J*, 2014, 35(2): 139-144.
- [14] CHRISTIE W. The effects of diet and other factors on the lipid composition of ruminant tissues and milk[J]. *Prog Lipid Res*, 1979, 17(3): 245-277.
- [15] 陆范璟, 江龙, 陆东林. 驼初乳的营养成分浅析[J]. *乳品加工*, 2020(5): 81-83.
- [16] 夏袁, 金青哲, 项静英, 等. 无锡地区人乳脂肪酸组成及 sn-2 位脂肪酸分布[J]. *中国油脂*, 2015, 40(11): 44-47.
- [17] 陈爱菊, 张伟利, 蒋明华, 等. 上海地区人乳中脂肪酸成分的研究[J]. *临床儿科杂志*, 2012, 30(1): 37-42.
- [18] 覃小丽, 杨博, 王永华. 人初乳脂肪酸组成及 sn-2 位脂肪酸分布的研究[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(5): 81-84, 88.
- [19] PENG Y, ZHOU T, WANG Q, et al. Fatty acid composition of diet, cord blood and breast milk in Chinese mothers with different dietary habits[J]. *Prostaglandins Leukot Essent Fat Acids*, 2009, 81(5/6): 325-330.
- [20] KANEDA T J B R. Fatty acids of the genus *Bacillus*: an example of branched-chain preference[J]. *Bacter Rev*, 1977, 41(2): 391-418.
- [21] 闫媛媛, 王兴国. 乳脂中支链脂肪酸(BCFA)的研究[C]//中国粮油学会油脂分会第二十二届学术年会及产品展示年会学术论文文集. 北京: 中国粮油学会, 2013.
- [22] JIE L, QI C, SUN J, et al. The impact of lactation and gestational age on the composition of branched-chain fatty acids in human breast milk[J]. *Food Funct*, 2018, 9(3): 1747-1754.
- [23] WU T C, LAU B H, CHEN P H, et al. Fatty acid composition of Taiwanese human milk[J]. *J Chin Med Assoc*, 2010, 73(11): 581-588.
- (上接第 109 页)
- [10] 唐晓伟, 刘鸿滨. 气相色谱-质谱法检测蔬菜中 3 种主要塑化剂含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(23): 8024-8031.
- [11] MOUSA A, BASHEER C, ALARFAI A R. Determination of phthalate esters in bottled water using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with GC-MS[J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(12): 2003-2009.
- [12] 岳琪, 杨成, 庞月红. 共价有机骨架磁固相萃取-气相色谱法测定 15 种邻苯二甲酸酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(10): 3186-3191.
- [13] BONINI M, ERRANI E, ZERBINATI G, et al. Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films[J]. *Microchem J*, 2008, 90(1): 31-36.
- [14] 张子豪, 张海峰, 麦晓霞, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定塑料食品接触材料中 20 种邻苯二甲酸酯迁移量[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(6): 6-10.
- [15] 刘肖肖, 高晓哲, 陈畅, 等. 高效液相色谱法测定 PET 瓶中对苯二甲酸迁移量的不确定度评定[J]. *标准科学*, 2019(4): 144-148.
- [16] 毕秋兰, 王浩, 李曼. 高效液相色谱法测定蔬菜中的塑化剂残留[J]. *农技服务*, 2017, 34(24): 191-192.
- [17] 肖晓峰, 王建玲, 刘艇飞, 等. 高效液相色谱-紫外法快速测定塑料类食品接触材料及制品中 7 种对苯二甲酸酯或苯甲酸酯的特定迁移量[J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1383-1391.
- [18] 王彝白纳, 蒋定国, 杨大进, 等. 中国居民邻苯二甲酸二丁酯膳食摄入水平及其风险评估[J]. *中国食品卫生杂志*, 2016, 28(6): 800-804.
- [19] 毛伟峰, 刘飒娜, 刘兆平, 等. 中国居民邻苯二甲酸二异壬酯膳食摄入水平及其风险评估[J]. *卫生研究*, 2015, 44(5): 822-826.
- [20] 朱陆陆. 蒙特卡洛方法及应用[D]. 武汉: 华中师范大学, 2014.
- [21] 向晓玲. 食用油中 3-MCPD 酯的检测、风险评估及山茶油精炼工艺优化[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [22] USEPA. Exposure factors handbook[M]. Washington: USEPA, 2011.
- [23] 李聪, 张艺兵, 李朝伟, 等. 暴露评估在食品安全状态评价中的应用[J]. *检验检疫科学*, 2002, 12(1): 11-12.
- [24] 郑连姬, 邹勇, 张琪, 等. 氧化铝柱-高压液相色谱法测定重庆火锅底料中 7 种非食用色素及暴露评估[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(19): 277-286.
- [25] 刘玉兰, 胡爱鹏, 杨金强, 等. 植物油料中塑料杂质对油脂塑化剂含量的影响[J]. *食品科学*, 2017, 38(21): 182-186.
- [26] 李明元, 胡银川. 食品塑料包装中 PAEs 迁移危害研究现状[J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 29(1): 14-17.
- [27] 邹燕娣, 包李林, 周青燕, 等. 食用植物油中邻苯二甲酸酯类塑化剂来源和风险控制措施研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44(5): 123-127.