

泰安市售塑料包装奶制品双酚 A 含量检测及 膳食风险评估

冯天宇, 安康*, 赵雪桢, 张斌磊, 侯海峰, 杨树林, 刘晚晴, 孟凡戈

(泰山医学院公共卫生学院, 泰安 271016)

摘要: **目的** 调查泰安市售奶制品中双酚 A (bisphenol A, BPA)含量, 并对泰安市居民进行 BPA 膳食风险评估。**方法** 从泰安市各大市场随机抽取奶制品(包括牛奶、酸奶及奶饮料等), 采用超高效液相色谱-质谱联用法(ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry, UPLC-MS)测定 BPA 含量, 用 SPSS 22.0 进行统计分析并通过点评估法对泰安市居民 BPA 膳食风险进行评估。**结果** 泰安市售奶制品中 BPA 污染十分普遍, 但均不超过国家要求范围, 其中普通聚乙烯(polyethylene, PE)材料包装奶制品 BPA 含量高于高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)材料包装奶制品($P<0.05$), 普通人群暴露的 BPA 来源于乳制品的量为 0.007~0.035 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d})$, 占暴露量占可耐受每日摄入量(tolerable daily intake, TDI)的 0.171%~0.878%。**结论** 泰安市市售的奶制品中 BPA 的污染比较普遍但污染程度较轻, 对泰安市市民的健康尚不构成很大的威胁。

关键词: 奶制品; 双酚 A; 超高效液相质谱法; 风险评估

Content determination and dietary risk assessment of bisphenol A in plastic packaged dairy products in Tai'an

FENG Tian-Yu, AN Kang*, ZHAO Xue-Zhen, ZHANG Bin-Lei, HOU Hai-Feng, YANG Shu-Lin, LIU Wan-Qing, MENG Fan-Ge

(School of Public Health, Taishan Medical University, Tai'an 271016, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the content of bisphenol A (BPA) in dairy products sold on Tai'an markets, and to assess the dietary risk of BPA in Tai'an residents. **Methods** Dairy products (including milk, yogurt and milk drinks) were randomly drew from Tai'an markets, and the content of BPA in dairy products was detected by ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry (UPLC-MS). The dietary risk of BPA in Tai'an residents was assessed by using the point evaluation method and was counted and analyzed with the SPSS 22.0. **Results** The pollution of BPA in dairy products in Tai'an was very common, but did not exceed the scope of national requirements. The content of BPA in dairy products packed by ordinary polyethylene (PE) was higher than those packed by high density polyethylene (HDPE) ($P<0.05$). The exposure of content of BPA in the general population from dairy products ranged from 0.007 to 0.035 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d})$, accounting for the exposure and the tolerable daily intake (TDI)

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201610439238)、山东省青少年教育科学规划课题大学生学术课题项目(17BSH251)、泰山医学院大学生科研计划项目(201601029)

Fund: Supported by National Undergraduate Training Program for Innovation and Entrepreneurship (201610439238), Shandong Provincial Youth Education Scientific Planning Project Academic Project (17BSH251) and Taishan Medical University Undergraduate Research Project (201601029)

***通讯作者:** 安康, 硕士, 主要研究方向为现场流行病学。E-mail: healthtmc@163.com

***Corresponding author:** AN Kang, Master, School of Public Health, Taishan Medical University, Tai'an 271016, China. E-mail: healthtmc@163.com

of 0.171%~0.878%. **Conclusion** The BPA pollution in dairy products sold on Tai'an markets is common, but the degree of pollution is light, which is still not a big threat to the health of Tai'an residents.

KEY WORDS: dairy products; bisphenol A; ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry; risk assessment

1 引言

双酚 A(bisphenol A, BPA)主要用于聚碳酸酯环氧树脂、聚苯醚树脂等高分子材料的合成。在生产过程中添加 BPA 可使塑料产品具有透明度高、轻巧耐用等特性,故添加 BPA 制作的塑料普遍应用于食品包装、饮料容器和医疗器械之中^[1]。虽然主流观点认为聚乙烯(polyethylene, PE)类材料无法分解出 BPA,但综合国内外文献结论,PE 类材料饮品中均检出 BPA^[2]。

BPA 是一种典型的环境内分泌干扰物(environmental endocrine disruptors, EEDs),低剂量的暴露即使会使动物出现性早熟、精子数量下降和前列腺增生等症状^[3]。近年来国外研究表明,长期低剂量 BPA 暴露对女性体内雌激素水平有重要影响,甚至导致乳腺癌的发生^[4-6]。目前,许多国家已经对 BPA 的限值要求进行了修改,但国内相关标准的制定较欧美发达国家相对滞后^[7,8]。机体 BPA 的暴露途径主要包括膳食摄入、空气和皮肤接触等,其中通过膳食摄入是人体最主要的 BPA 暴露方式。本研究检测了泰安市场上售卖的奶制品中 BPA 的含量,并评估泰安市居民 BPA 膳食暴露风险,为泰安市居民减少以奶制品为来源的 BPA 摄入提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料

在泰安市(泰山区、岱岳区)随机抽取大型超市和路边小超市各 5 处为样品的采样点,购买泰安市民日常所购买的奶制品(牛奶酸奶及奶饮料)为样本,共 60 例,其中 PE 包装 36 例,高密度聚乙烯(high density polyethylene, HDPE)包装 24 例。

2.2 仪器与试剂

QTRAP 5500 四极杆-线性阱复合型质谱仪(美国 AB Sciex 质谱系统公司); Water ACQUITY UPC² 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 柱(50 mm×2.1 mm,1.7 μm, 美国 Waters 公司); SCP 石墨消解仪-DigiPREP MS(加拿大思耐睿化学产品有限公司)。

双酚 A 标准品(美国 Sigma-Aldrich 集团); 甲醇(色谱纯)、乙腈(色谱纯, 美国 TEDIA 公司); 氨水(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 样品预处理

量取 100 mL 样品于洁净的烧杯中,用色谱纯乙腈超声波提取 30 min,移至分液漏斗用乙腈萃取 2 次,合并 2 次萃取的乙腈层并转移至石英消解罐中,60 °C 蒸发至 5 mL 以内,置于 40 °C 恒温水浴锅中进行氮气吹干,加入色谱纯甲醇,通过漩涡震荡使 BPA 充分溶解,过 0.22 μm 有机滤膜,置于液相自动进样瓶中以供检测。

2.3.2 色谱和质谱分析条件

实验中采用的具体色谱条件与质谱条件见表 1 和表 2。

表 1 色谱条件

Table 1 Chromatographic conditions

项目	条件
色谱柱	C ₁₈ UPLC 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm)
流动相 A	甲醇
流动相 B	1%氨水
UPLC 梯度洗脱	流动相 A 3min 内由 5%提高至 95%
流速	0.5 mL/min
柱温	40 °C
进样量	10 μL
运行时间	5 min

表 2 质谱条件

Table 2 Mass spectrometry conditions

项目	条件
离子源	电喷雾离子源负离子模式(ESI-)
检测方式	多反应检测(MRM)
离子对	227.100/212.000、227.100/133.000
毛细管电压	-4500 V
电离源温度	500 °C
去簇电压	227.100/212.000: -120V, 227.100/133.000: -110V
碰撞气体	氮气
压力	Medium
碰撞能量	-35 eV
气帘气	35 psi
雾化器	40 psi
辅助加热气	40 psi
碰撞室入口电压	-10 V
碰撞室出口电压	-8 V

2.3.3 检测方法

将 1.00 mg/L 浓度的 BPA 配制为一定浓度的标准液进行测量, 峰面积与质量浓度之间有良好的线性关系, 得到 BPA 检测的标准曲线回归方程。采用同样的方法对样品进行检测, 根据标准曲线计算样品中 BPA 浓度。

2.3.4 膳食风险评估方法

居民通过单一种类食品 BPA 暴露量可用暴露量的公式进行计算:

$$\text{暴露量}(\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d})) = \frac{\text{奶制品BPA含量}(\mu\text{g}/\text{kg}) \times \text{奶制品日消费量}(\text{kg}/\text{d})}{\text{人群体重}(\text{kg})}$$

其中奶制品中 BPA 含量选用实验测得数据; 居民奶制品消费量选取中国奶业协会发布的《中国奶业质量报告(2016)》为参考^[9], 中国全年乳制品消费量 2957.9 万吨, 人均消费乳制品折合生乳量 36 kg, 人均每日消费量 98.6 g; 人群体重选取卫计委 2002 年发布的《中国居民营养与慢性病状况报告(2015)》^[10]中的相关数据。

风险程度用暴露量占可耐受每日摄入量(tolerable daily intake, TDI)的百分率表示, TDI%<1, 表示 BPA 的人群暴露风险较小; TDI%=1 表示 BPA 暴露量刚好达到可耐受最高摄入量(tolerable upper intake levels, UL); TDI%>1 表示 BPA 的人群暴露风险较高, 应采取积极的措施进行控制以确保居民健康水平。TDI 的值选用欧盟制定的 BPA 限

值 4 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d})$ ^[8]。

3 结果与分析

3.1 泰安市售塑料包装奶制品 BPA 污染状况

本次检测的 30 例样品中 BPA 检出率为 100%, 但均不超过国际上对于 BPA 含量的标准。其中 PE 包装奶制品 BPA 含量的平均值为 4.383 $\mu\text{g}/\text{L}$, 高于 HDPE 包装奶制品 BPA 含量的平均值 0.814 $\mu\text{g}/\text{L}$ ($P<0.05$)。不同材料包装奶制品中 BPA 含量见表 3。

3.2 泰安市居民奶制品 BPA 膳食风险评估

由于目前市场上所售奶制品大多数是以 PE 材料为包装的袋装奶, 故评估时以 PE 材料为主进行计算。按人均奶制品消费量计算, 不同年龄组泰安市居民奶制品的 BPA 暴露量为 0.007~0.035 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d})$, 占 TDI 百分比为 0.171%~0.878%; 按 3 倍人均消费量计算, 不同年龄组泰安市居民奶制品的 BPA 暴露量为 0.021~0.105 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d})$, 占 TDI 的 0.514%~2.635%; 按 10 倍人均消费量计算, 泰安市居民奶制品的 BPA 暴露量为 0.074~0.351 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{d})$, 占 TDI 的 1.712%~8.783%, 各年龄组人群奶制品 BPA 膳食暴露风险均不能造成严重危害。不同年龄组泰安市居民奶制品 BPA 暴露风险见表 4。

表 3 不同包装材料奶制品 BPA 含量
Table 3 Bisphenol A content in different packages

包装材料	样品数(例)	平均值($\mu\text{g}/\text{L}$)	最大值($\mu\text{g}/\text{L}$)	最小值($\mu\text{g}/\text{L}$)	中位数($\mu\text{g}/\text{L}$)	标准差	t 检验($\alpha=0.05$)
PE	36	4.383	8.011	2.631	4.271	1.291	15.491
HDPE	24	0.814	1.521	0.310	0.710	0.430	

注: PE 与 HDPE 包装奶制品 BPA 含量间比较采用 t 检验, $P<0.05$ 有统计学意义

表 4 泰安市居民奶制品 BPA 暴露风险评估
Table 4 Dietary risk assessment of bisphenol A in dairy products of Tai'an residents

年龄(岁)	性别	体重(kg)	暴露量			占 TDI 的百分率(%)		
			按人均奶制品消费量	按人均奶制品消费量的 3 倍	按人均奶制品消费量的 10 倍	按人均奶制品消费量	按人均奶制品消费量的 3 倍	按人均奶制品消费量的 10 倍
2~3	男	13.200	0.033	0.098	0.327	0.818	2.455	8.184
2~3	女	12.300	0.035	0.105	0.351	0.878	2.635	8.783
11~13	男	34.100	0.013	0.038	0.127	0.317	0.951	3.168
11~13	女	34.000	0.013	0.038	0.127	0.318	0.953	3.177
18~29	男	58.400	0.007	0.022	0.074	0.185	0.555	1.850
18~29	女	52.100	0.008	0.025	0.083	0.207	0.622	2.074
45~59	男	63.100	0.007	0.021	0.068	0.171	0.514	1.712
45~59	女	57.000	0.007	0.023	0.076	0.189	0.568	1.895
>70	男	58.500	0.007	0.022	0.074	0.185	0.554	1.847
>70	女	51.000	0.008	0.025	0.085	0.212	0.635	2.118

4 结论与讨论

本研究中泰安市奶制品中 BPA 的污染率达到 100%, 但检出量均未超过国家对食品中 BPA 含量的规定^[7], 检测结果与以往研究结果大致相同^[11-14], 其中 PE 材料包装的奶制品 BPA 的含量明显高于 HDPE 材料包装的奶制品含量, 差异有统计学意义($P < 0.05$)。PE 包装的奶制品 BPA 平均含量为 4.383 $\mu\text{g/L}$, 与其他地区研究结果均有较大差异^[11-14], 原因可能与不同地区包装材料 BPA 添加情况不同有关。在膳食暴露风险评估的研究中, 各年龄段人群的从奶制品中所遭受的 BPA 的暴露量及所占 TDI 的比例均较低, 其中小孩因体重较轻, 暴露量远大于其他年龄段人群, 与以往研究结果相似^[15]。在没有其他重大的暴露来源时, 奶制品所造成的 BPA 的暴露在可接受范围内, 不需要对奶制品的摄入进行限制。

本研究所存在的主要不确定因素在于: (1)奶制品的 BPA 检测样本量较少; (2)缺少泰安地区准确的奶制品人均消费量及人群营养状况数据; (3)未考虑其他来源 BPA 在人体中的蓄积情况, 故评估结果可能会出现偏差。

本研究为泰安市居民减少以奶制品为来源的 BPA 摄入提供了参考。当前国内对食品及饮品包装所含 BPA 已有较为充分的研究, 但是对于 BPA 在人群日常生活中的暴露量及对人群健康所产生的潜在影响的研究尚不多见, 本研究以膳食风险评估的方式阐述了 BPA 对人群健康所产生的影响, 弥补了部分研究的不足。

参考文献

- [1] 谢桂勉, 杨培新, 李海彬, 等. 食品及其包装材料中双酚 A 的检测研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(14): 388-391.
Xie GM, Yang PX, Li HB, *et al.* Research development of determination of bisphenol A in foodstuffs and its packing materials [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(14): 388-391.
- [2] Guart A, Bono-Blay F, Borrell A, *et al.* Migration of plasticizersphthalates, bisphenol A and alkylphenols from plastic containers and evaluation of risk [J]. *Food Addit Contam*, 2011, 28(5): 676-685.
- [3] 刘露, 马翠翠, 温召凤, 等. 母鼠孕期及哺乳期暴露双酚 A 对子代雌鼠体重及糖代谢的影响[J]. 卫生研究, 2012, 41(04): 543-545, 550.
Liu L, Ma CC, Wen ZF, *et al.* Effect of bisphenol A exposure during early development on body weight and glucose metabolism of female filial rats [J]. *J Hyg Res*, 2012, 41(4): 543-545, 550.
- [4] Sauer SJ, Tarpley M, Shah I, *et al.* Bisphenol A activates EGFR and ERK promoting proliferation, tumor spheroid formation and resistance to EGFR pathway inhibition in estrogen receptor-negative inflammatory breast cancer cells [J]. *Carcinogenesis*, 2017, 38(3): 252-260.
- [5] MacKay H, Patterson ZR, Abizaid A. Perinatal exposure to low-dose bisphenol-a disrupts the structural and functional development of the hypothalamic feeding circuitry [J]. *Endocrinol*, 2017, 158(4): 768-777.
- [6] Ilagan Y, Mamillapalli R, Goetz LG, *et al.* Bisphenol-A exposure in utero programs a sexually dimorphic estrogenic state of hepatic metabolic gene

expression [J]. *Reprod Toxicol*, 2017, 71: 84-94.

- [7] GB5749-2006 生活饮用水卫生标准[S].
GB5749-2006 Hygienic standard for drinking water [S].
- [8] European Food Authority. No consumer health risk from bisphenol A exposure [EB/OL]. Parma: European Food Safety Authority, 2015 [2015-1-21]. <http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/150121.htm>.
- [9] 中国奶业质量报告(2016)(摘要)[J]. 新疆畜牧业, 2016, (10): 9-13.
China dairy quality report (2016) (abstract) [J]. *Xin Jiang Xu Mu Ye*, 2016, (10): 9-13.
- [10] 顾景范. 《中国居民营养与慢性病状况报告(2015)》解读[J]. 营养学报, 2016, 38(6): 525-529.
Gu JF. A report on the status of nutrition and chronic conditions of Chinese residents (2015) [J]. *J Nutr*, 2016, 38(6): 525-529.
- [11] 李雪, 牟光庆, 陈历俊, 等. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱法测定原料奶中 5 种环境雌激素残留量的研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(9): 293-297.
Li X, Mou GQ, Chen LJ, *et al.* Research of determination of 5 kinds of environmental estrogens residues in raw milk by solid phase extraction -high performance liquid chromatogarchy tandem mass sprctrometry, [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, 34(9): 293-297.
- [12] Fasano E, Esposito F, Scognamiglio G, *et al.* Bisphenol A contamination in soft drinks as a risk for children's health in Italy [J]. *Food Addit Contam: Part A*, 2015, 32(7): 1207-1214.
- [13] 张建莹, 杨修斌, 罗耀, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测牛奶中双酚 A[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3437-3443.
Zhang JY, Yang XB, Luo Y, *et al.* Determination of bisphenol A residues in milk by ultra performance liquid chromatography-tandem mass sprctrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(11): 3437-3443.
- [14] 安康. 济南市售塑料包装液体食品双酚 A 的市场调查与风险评估[D]. 济南: 山东大学, 2015.
An K. Investigation and risk assessment of bisphenol A liquid food packaged in plastic in Jinan city [D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [15] 胡文兰, 厉志玉, 刘健毅, 等. 杭州市场罐头类食品的双酚 A 污染调查及其膳食风险评估[J]. 中国食物与营养, 2013, 19(10): 13-16.
Hu WL, Li ZY, Liu JY, *et al.* Biphenol A pollution investigation in canned food and its dietary risk assessment in Hangzhou market [J]. *Food Nutr China*, 2013, 19(10): 13-16.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



冯天宇, 主要研究方向为环境内分泌干扰物与人类健康。
E-mail: 709152885@qq.com



安康, 硕士, 主要研究方向为现场流行病学。
E-mail: healthsmc@163.com