

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240510006

单壁碳纳米管净化-气相色谱-串联质谱法测定 火锅底料中两种邻苯二甲酸酯含量及其 风险暴露评估

童兰艳, 陈志杰, 肖昭竞, 骆小方, 毛子钰, 廖珠玲, 谭理翔, 周朝旭, 龚迎昆*

[重庆市计量质量检测研究院(国家农副加工及调味品质量检验检测中心), 重庆 401123]

摘要: **目的** 建立单壁碳纳米管净化(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)结合气相色谱-串联三重四极杆质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)检测火锅底料中邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)的方法。**方法** 样品经乙腈提取、SWCNT 净化, 毛细管色谱柱分离后采用 GC-MS/MS 分析。**结果** 2 种 PAEs 在 0.02~1.00 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈良好线性关系, 相关系数均大于 0.997, 检出限和定量限分别为 0.1 mg/kg 和 0.3 mg/kg, 低、中、高 3 个浓度水平的加标回收率为 96.3%~101.9%, 精密密度为 1.0%~3.7%。将所建立方法应用于 450 批次实际样品检测, 发现邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)检出率为 25.1%, 超过 0.3 mg/kg 限量要求样本占比为 25.1%; 邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]检出率为 24.4%, 超过 1.5 mg/kg 限量要求的样本占比为 2.0%。用基于蒙特卡洛(Monte Carlo)统计模型的水晶球(Crystal Ball)软件对检测数据进行模拟计算, 评估 DBP 和 DEHP 的日均暴露量和风险指数, 评估发现火锅底料中的 DBP、DEHP 不存在食品安全暴露风险。**结论** 新建立方法极大地提高净化效果、减少系统污染的可能, 在满足检测需求的同时, 提升了方法的精密度和准确度。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 气相色谱-串联三重四极杆质谱法; 火锅底料; 单壁碳纳米管; 风险暴露

Determination of 2 kinds of phthalic acid esters in hotpot seasoning by single-walled carbon nanotubes purification-gas chromatography-tandem mass spectrometry and its risk exposure assessment

TONG Lan-Yan, CHEN Zhi-Jie, XIAO Zhao-Jing, LUO Xiao-Fang, MAO Zi-Yu,
LIAO Zhu-Ling, TAN Li-Xiang, ZHOU Zhao-Xu, GONG Ying-Kun*

[Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection (National Center of Quality Supervision & Inspection Agricultural Processed Products and Condiments), Chongqing 401123, China]

基金项目: 重庆市科委绩效激励项目(CSTB2022NSCQ-MSX0224)、重庆市计量质量检测研究院自立项目(2022(研)-01)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (CSTB2022NSCQ-MSX0224), and the Self-supporting Projects of Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection (2022(Yan)-01)

***通信作者:** 龚迎昆, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向食品安全检测技术研究。E-mail: 1041318225@qq.com

***Corresponding author:** GONG Yin-Kun, Master, Senior Engineer, Chongqing Academy of Metrology and Quality Inspection (National Center of Quality Supervision & Inspection Agricultural Processed Products and Condiments), No.3 Yangliu North Road, Yubei, Chongqing 401123, China. E-mail: 1041318225@qq.com

ABSTRACT: Objective To establish a single walled carbon nanotube purification (SWCNT) combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) for the detection of phthalates (PAEs) in hot pot base. **Method** Samples were extracted with acetonitrile, purified with SWCNT, separated by capillary chromatography column, and analyzed by GC-MS/MS. **Results** The results showed a good linear relationship between the two PAEs in the range of 0.02–1.00 $\mu\text{g/mL}$, with correlation coefficients greater than 0.997. The detection limit and quantification limit were 0.1 mg/kg ($S/N=3$) and 0.3 mg/kg ($S/N=10$), respectively. The spiked recovery rates at low, medium, and high concentration levels were 96.3%–101.9%, and the precision was 1.0%–3.7%. The established method was applied to the detection of 450 batches of actual samples, and it was found that the detection rate of dibutyl phthalate (DBP) was 25.1%, with a proportion of 25.1% exceeding the limit of 0.3 mg/kg; the detection rate of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was 24.4%, and the proportion exceeding the limit of 1.5 mg/kg was 2.0%. Using Crystal Ball software based on Monte Carlo statistical models, the detection data was simulated and calculated to evaluate the daily average exposure and risk index of DBP and DEHP. It was found that there was no food safety exposure risk for DBP and DEHP in the hotpot base. **Conclusion** The newly established method greatly improves the purification effect and reduces the possibility of system pollution. While meeting the detection requirements, it also enhances the precision and accuracy of the method.

KEY WORDS: phthalic acid esters; gas chromatography-tandem mass spectrometry; hotpot seasoning; single-walled carbon nanotubes; risk assessment

0 引言

邻苯二甲酸酯(phthalic acid esters, PAEs)是工业上常用的一种增塑剂,广泛存在于自然环境中,已成为全球最普遍的有机污染物之一^[1-3]。PAEs 是典型的环境内分泌干扰物,可对人体生长发育和生殖系统造成损害,美国、欧盟、日本、中国等国家先后将 PAEs 列入优先控制污染物的黑名单^[4-7]。2019 年 11 月,市场监管总局发布了《食品中“塑化剂”污染风险防控的指导意见》,要求生产企业要加强原辅料和食品相关产品的 PAEs 含量管控,以及对食品生产经营过程是否含 PAEs 进行严格防控。国内针对 PAEs 的检测手段较成熟,检测方法主要有色谱法^[8-12]和质谱法^[13-16]等。其中气相色谱-质谱法为 PAEs 检测通用方法,液相色谱-质谱法的操作复杂,对技术人员要求更高,同时设备昂贵。

火锅底料作为川渝地区的特色食品,主要原料为由牛油、植物油、辣椒、香料等,属于高油脂高色素调味品^[17]。在原料种植、生产加工、包装环节中常接触塑料制品,存在较大的 PAEs 污染风险^[18-20]。《卫办监督函〔2011〕551 号》中规定食品 and 食品添加剂邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl phthalate, DINP)的限量分别为 0.3、1.5、9.0 mg/kg。GB 5009.271—2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》是我国目前通用的 PAEs 检测方法,该标准应用于火锅底料中 PAEs 检测存在一定的困难与不足^[21]。火锅底

料色素含量较高,增加了样品前处理过程中的净化难度,同时在前处理过程中极易造成样品交叉污染以及检测系统污染,使用 PSA/Silica 复合填料玻璃柱(primary secondary amine/silica-solid phase extraction, PSA/Silica-SPE)净化大大增加了实验成本和操作难度,并且无法完全去除基质的干扰,导致样品定性定量不准确、重复性较差^[22]等问题。为进一步简化操作,同时保证检测结果的准确性,本研究选择比表面积大、吸附性能好的单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)代替传统 PSA/Silica 复合填料作为净化材料,三重四极杆质谱仪为检测器,分析火锅底料中 PAEs 含量。通过模拟分析得到不同性别、不同年龄段人群 PAEs 日均暴露概率分布及对应的暴露风险指数、敏感因子,以为消费者健康消费提供技术保障。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

火锅底料来自四川、重庆超市和农贸市场。

正己烷、乙腈(色谱纯,成都市科隆化学品有限公司);无水硫酸钠、无水硫酸镁[色谱纯,重庆川东化工(集团)有限公司];SWCNT(纯度 95%)、PSA/Silica 复合填料玻璃固相萃取柱(solid phase extraction, SPE, 1000 mg/6 mL, 上海安谱实验科技股份有限公司)。有机溶剂均经重蒸馏,经检测不含 PAEs。

D_4 -邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 [D_4 -di(2-ethylhexyl) phthalate, D_4 -DEHP, 100 mg/L]、 D_4 -邻苯二甲酸二正丁酯

(D₄-dinbutylphthalate, D₄-DBP, 100 mg/L)、DBP 和 DEHP 混合标准溶液(1000 mg/L)(上海安谱瑾世标准技术服务有限公司)。

净化包制备: 称取 50 mg 无水 Na₂SO₄、50 mg 无水 MgSO₄、15 mg SWCNT 混合均匀。

1.2 仪器与设备

Agilent 7010B TQ-8890 气相色谱-串联三重四极杆质谱仪(配有 EI 离子源及 MassHunter Workstation 数据处理系统)(美国安捷伦公司); Avanti J-30I 型落地式高速离心机(美国贝克曼公司); PX822H/Z 电子天平[精度 0.1 mg, 奥豪斯仪器(常州)有限公司]。

1.3 标准溶液配制

标准中间液: 准确吸取 0.1 mL DBP 和 DEHP 混合标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 正己烷稀释, 摇匀后定容至刻度, 获得 DBP 和 DEHP 质量浓度均为 10 μg/mL 的标准中间液。

标准工作液: 准确移取 PAEs 混合标准中间液, 正己烷稀释定容, 配制成质量浓度为 0、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 和 1.00 μg/mL 的标准工作液, 同时各标准溶液均加入 D₄-DEHP 和 D₄-DBP 混合内标使用液 20 μL, 摇匀后上机测定。

内标使用液: 分别吸取 D₄-DEHP、D₄-DBP 各 1 mL 于 10 mL 容量瓶中, 正己烷稀释, 摇匀后定容至刻度, 获得 D₄-DEHP 和 D₄-DBP 质量浓度均为 10 μg/mL 的混合内标使用液。

1.4 实验方法

1.4.1 样品前处理

称取 0.50 g(精确至 0.01 g)火锅底料于玻璃离心管中, 加入 20 μL 氘代同位素内标使用液, 涡旋 30 s, 加入 10 mL 乙腈, 涡旋 2 min, 超声 30 min, -4℃下静置分层, 上清液为待净化液。

SWCNT 净化: 取 5 mL 待净化液, 加入净化包, 涡旋 30 s, 离心, 取上清液于 40℃氮气吹至近干, 2 mL 正己烷复溶, 涡旋混匀, 供气相色谱-串联三重四极杆质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)分析测定。

1.4.2 色谱-质谱分析条件

色谱柱: 2 根 HP-5ms 柱(15 m×0.25 mm, 0.25 μm); 柱温: 初始温度 60℃, 保持 1 min, 以 40℃/min 升至 120℃,

保持 0 min, 再以 5℃/min 升至 310℃, 保持 0 min; 载气: 高纯氮气(纯度 99.999%); 载气流速: 1 mL/min; 进样口温度: 280℃; 进样量: 1.0 μL; 分流方式: 不分流进样; 色谱与质谱间传输线温度: 280℃。

离子源: 电子轰击离子源(electron impact, EI), 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 300℃; 监测模式: 动态多反应监测(dynamic multiple reaction monitoring, dMRM)模式; 碰撞气: 高纯氮气(纯度 99.999%); 溶剂延迟: 7 min。各物质监测的其他条件见表 1。

1.4.3 样品中 PAEs 的测定

购自四川、重庆超市和农贸市场的 450 批次火锅底料样品, 前处理方法按 1.4.1 进行, PAEs 含量分析按 1.4.2 进行。实验需要进行全过程实验空白, 整个实验过程要避免接触任何塑料制品。

1.4.4 PAEs 风险暴露评估

根据样品中 PAEs 测定结果, 采用蒙特卡洛统计模拟的方法^[23], 对不同性别(男、女)、年龄段(青少年、青年、中年和老年人)人群的 PAEs 暴露风险进行评估。

(1)暴露评估模型

模型依据美国环境保护署(US Environmental Protection Agency, USEPA)发布的化学污染物健康风险^[24]评估建立。按照男、女两种性别以及青少年、青年、中年和老年人 4 个年龄段消费人群进行火锅底料中 PAEs 日均暴露量风险评估。评估模型见公式(1):

$$I_{CD} = \frac{C_f \times I_{PR} \times S_{AB} \times F_E \times t_E}{W_B \times t_A} \tag{1}$$

式中: I_{CD} 日均暴露量[mg/(kg·d)];

C_f 为火锅底料中 PAEs 的含量(mg/kg): 由 2.2 检测结果拟合获得;

I_{PR} 为每日摄入量(kg/d);

S_{AB} 为肠胃吸收系数, PAEs 属脂溶性物质, 容易在生物体中富集, 肠道吸收系数按 1.0 计算;

t_E 为持续暴露时间(a), 持续暴露时间按消费人群当前年龄计算;

F_E 为暴露频率(d/a), 火锅底料在川渝地区的消费场景, 除了火锅、麻辣烫、串串等餐饮环节, 在日常饮食中也会使用火锅底料进行炒菜、调味, 按×365 计算暴露频率;

W_B 为体重(kg);

t_A 拉平时间: 拉平时间按消费人群当前年龄×365 计算。

表 1 2 种 PAEs 和 2 种内标物的定性、定量离子和碰撞能量

Table 1 Qualitative and quantitative ion pairs and collision energy of 2 kinds of PAEs and 2 kinds of internal standards

编号	化合物	定量离子(m/z)(碰撞能量/eV)	定性离子(m/z)(碰撞能量/eV)	内标物
1	DBP	149/65 (15)	149/65 (20)	D ₄ -DBP
2	DEHP	279/167 (5)	279/149 (12)	D ₄ -DEHP
3	D ₄ -DBP	153/97 (20)	153.69 (30)	/
4	D ₄ -DEHP	171/153 (10)	153/69 (30)	/

注: /表示无此项。

(2)暴露评估风险指数

本研究对火锅底料中 PAEs 的暴露风险评估以风险指数(I_H)为指标。风险指数^[25-26]的计算见公式(2):

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

式中: I_H 为化学物质的食品暴露安全指数;

I_{AD} 为消费者人群经火锅底料中 PAEs 安全摄入量。

根据模拟结果可得到以下 4 种风险数据:

当 I_H 值远远小于 1 时, 说明该人群不存在 PAEs 暴露风险;

当 I_H 值接近 1 时, 表明当前人群存在可以接受的 PAEs 暴露风险;

当 I_H 值大于 1 且小于 10 时, 表明当前人群存在一定 PAEs 暴露风险, 但不需要立即采取控制措施;

当 I_H 值大于 10 时, 表明当前人群存在 PAEs 暴露风险, 且处于不可接受水平, 需要立即采取控制措施。

1.5 数据处理

数据处理使用 MassHunter B 12.0.893.1 软件计算、SPSS virson19 进行统计分析和 Origin 2018 进行绘图, 数据模拟使用 Oracle Crystal Ball 11.1.2.4。

2 结果与分析

2.1 净化方式优化结果

2.1.1 不同净化方式对净化效果的影响

GB 5009.271—2016 是食品中 PAEs 检测的通用方法, 也是广大食品监督检测机构实施该项目检测的依据, 但该方法不适用于高油脂、高色素的样品。火锅底料基质复杂, 高油脂、高色素, 所用 PSA/Silica-SPE 达不到理想的净化效果, 检测过程干扰物质和因素较多, 对仪器污染大。基于此, 本研究利用回收率考察 PSA/Silica-SPE 和 SWCNT 净化效果。结果如图 1 所示, 传统的 SPE 能在一定程度上起到净化样品的作用, 但消耗试剂种类多且无法较好地除去油脂及杂质, 净化后溶液保留原有橘黄色; 而 SWCNT 吸附能力强, 能有效去除油脂、色素等引起的干扰, 净化后溶液透明澄清。

为考察两种净化方式对 PAEs 回收率的影响, 实验用经确证的阴性空白基质加标, 制成定量限浓度样品, 经乙腈提取后, 同时用 PSA/Silica-SPE 和 SWCNT 进行净化, 上机测定后获得定量结果, 再利用 SPSS 软件进行统计分析。SPSS 统计结果后, 选用邦弗伦尼模型计算在 95%置信区间内, 通过显著性结果拟合验证两种净化方式是否存在显著性差异。显著性差异结果如图 2 所示, 2 种净化方式条件下 DBP 和 DEHP 两种 PAEs 回收率均存在显著性差异($P < 0.05$)。PSA/Silica-SPE 净化不彻底, 各目标物间易引起相互干扰, 造成检测结果偏离, 平均回收率在 73.6%~114.7%之间; 而

SWCNT 法杂质吸附能力强, 净化效果明显, 平均回收率均在 90.5%~93.4%之间。这与谢婧^[27]实验结果一致, SWCNT 具有特异性吸附能力, 对样品中干扰物的吸附效果好。所以本研究选择 SWCNT 作为吸附材料。

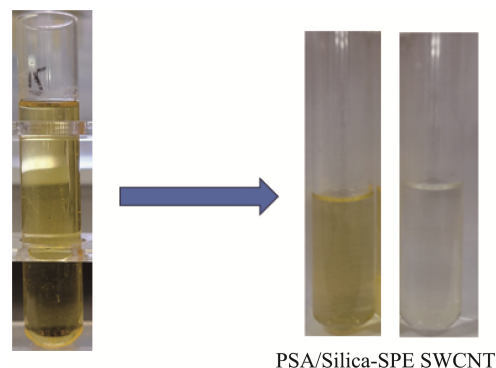
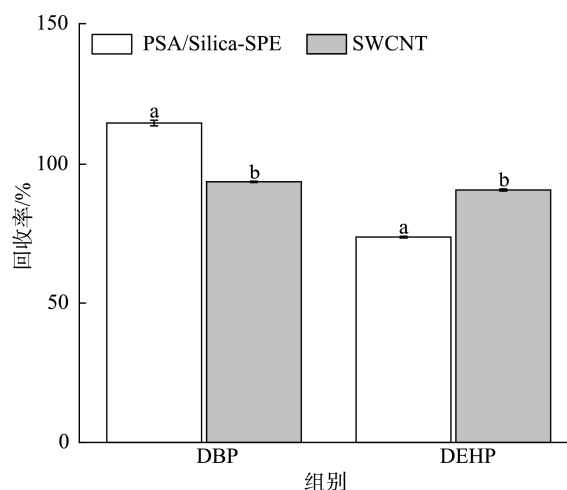


图1 不同净化方式获得净化液的颜色差异

Fig.1 Purification solutions obtained through different purification methods



注: 同一目标物两种净化方式拟合结果标注不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。

图2 不同净化方式下2种PAEs回收率显著性差异统计图($n=6$)

Fig.2 Statistical chart of significant differences in PAEs recovery rates under 2 kinds of purification methods ($n=6$)

2.1.2 不同净化方式对总离子流色谱图的影响

随机选择市售的火锅底料阳性样品, 分别采用建立的新方法和 GB 5009.271—2016 中的检测方法对样品的 PAEs 含量进行检测, 两种检测方法分析样品的总离子流图如图 3 所示。由图 3 可知, 建立的新方法通过选择 SWCNT-SPE 作为吸附剂, 同时选择三重四极杆增加质谱扫描时的特异性选择, 极大地提高净化效果、减少系统污染的可能, 在满足检测要求的同时, 提升了方法的精密度和准确度。该方法所采用的三重四极杆-串联质谱法具有准确、高效、灵敏度高的优点, 适用于大批量火锅底料样品中 PAEs 的快速检测和日常筛查, 有效降低假阳性结果。

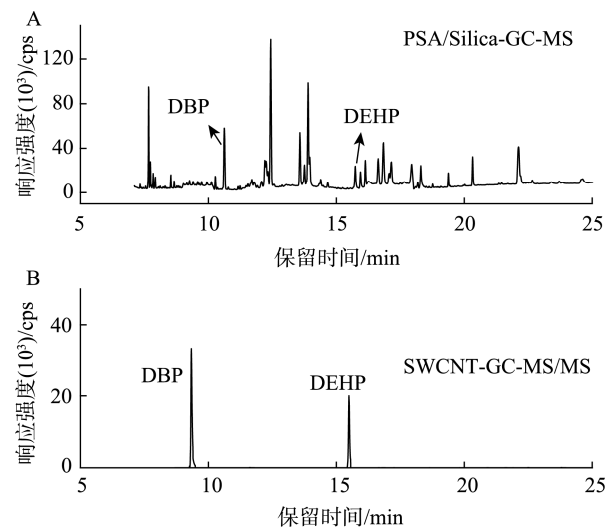


图3 建立的新方法和国标法检测火锅底料中2种PAEs的总离子流色谱图

Fig.3 Established new method and national standard method have been established to detect the total ion flow chromatograms of 2 kinds of PAEs in hot pot

2.1.3 线性关系、检出限和定量限

检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantification, LOQ)分别在定性离子色谱峰可以有效识别的前提下,以阴性样品的低水平加标分析,2种PAEs的信噪比分别为3和10确定LOD和LOQ,结果见表2。由表2可知,2种PAEs在0.02~1.00 μg/mL质量浓度范围内线性关系良好,相关系数(r^2)均大于0.997,LOD为0.1 mg/kg,LOQ为0.3 mg/kg,参照食品中PAEs安全限量要求,本方法的LOD和LOQ均满足监测需要^[28]。

2.1.4 回收率和精密度

对经确认的阴性火锅底料样品进行加标回收实验,

DBP和DEHP加标浓度为0.3、1.0、3.0 mg/kg,每个水平条件进行6组平行实验,通过回收率和精密度考察方法的可行性,结果如表3所示。结果表明火锅底料中PAEs的回收率为96.3%~101.9%;RSD为1.0%~3.7%,满足GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》F.1检测方法确认回收率的要求。

2.2 数据统计与分析结果

2.2.1 检测结果统计及数据分布

由市售的450批次火锅底料样品中2种PAEs检测结果发现,DBP检出含量为0.33~7.5 mg/kg,平均含量为0.42 mg/kg,检出率25.1%,超标率(≥ 0.3 mg/kg)25.1%;DEHP检出含量为0.51~4.36 mg/kg,平均含量为0.60 mg/kg,检出率24.4%,超标率(≥ 1.5 mg/kg)2.0%。

模拟数据统计中,若样品中DBP、DEHP的检测结果大于方法LOQ,则表示DBP、DEHP为检出。当样品中DBP、DEHP的检测结果大于方法LOQ时,则表示为检出,反之则为未检出。本研究中DBP的检出率为25.1%、DEHP的检出率为24.4%。在模拟数据统计中,对于未检出数据的处理采用世界卫生组织给出的参考意见,本次实验的检出率均小于40%,使用LOQ而非二分之一LOQ来代替未检出值,可以减少检测值的整体低估。运用Crystal Ball软件对数据样本的结果进行拟合优度检验,统计检验方法由软件自动选择,运用Crystal Ball软件对数据样本的结果进行拟合优度检验,统计检验方法由软件自动选择,结合Anderson-Darling检验确定最佳拟合分布,结果见表4。DBP含量符合平均值为0.3939,标准偏差为0.1747的正态分布;DEHP含量符合平均值为0.5632,标准偏差为1.1039的正态分布。

表2 2种PAEs的线性方程、相关系数、LOD和LOQ
Table 2 Linear equations, correlation coefficients, LOD and LOQ of 2 kinds of PAEs

编号	化合物	线性回归方程	相关系数(r^2)	LOD/(mg/kg)	LOQ/(mg/kg)
1	DBP	$Y=0.014578X+0.073461$	0.9997	0.1	0.3
2	DEHP	$Y=0.193499X-0.005657$	0.9976	0.1	0.3

表3 2种PAEs在低中高3水平下的加标回收率和RSD(n=6)
Table 3 Spiked recoveries and RSD of 2 kinds of PAEs at low, medium, and high levels (n=6)

编号	化合物	样品本底值/(mg/kg)	添加量/(mg/kg)	回收率/%	RSD/%
1	DBP	ND	0.3	96.3	3.7
		ND	1.0	97.8	3.6
		ND	3.0	100.2	1.6
		ND	0.3	101.9	1.0
2	DEHP	ND	1.0	98.8	3.3
		ND	3.0	101.4	1.2

注: 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

表 4 川渝地区火锅底料中 DBP/DEHP 含量检测数据拟合概率分布参数
Table 4 Fitting probability distribution parameters of DBP/DEHP content detection data in hotpot seasoning base materials in Sichuan and Chongqing areas

化合物	中间值	平均值	标准偏差	变异系数	偏斜度
DBP	0.3601	0.3939	0.1747	0.4435	1.42
DEHP	0.4990	0.5632	1.1039	1.9600	5139.70

2.2.2 评估数据确定

2023 年 1~12 月通过问卷调查的方式收集川渝地区 2000 名消费者对于火锅底料的消费情况, 男性、女性各 1000 名, 涵盖各年龄段, 并根据年龄将消费者划分为 7~17 岁、18~44 岁、45~59 岁、60~79 岁等 4 个年龄段, 每一个年龄段按性别进行统计。采用 SPSS virson19 软件对调查问卷结果进行分析汇总, 计算不同消费群体的每日平均火锅底料摄入量。由于我国目前暂无 DBP、DEHP 的每日安全摄入量, 参考欧洲食品安全局 (European Food Safety Authority, EFSA) 制定的关于食品中 PAEs 的每日耐受摄入量, 其中 DBP 为 0.01 mg/kg (以体重计, 下同)、DEHP 为

0.05 mg/kg^[29]。结合消费人群体重数据, 得到不同年龄、性别人群的 DBP、DEHP 每日安全摄入量, 结果见表 5。

2.3 火锅底料中 PAEs 的膳食暴露风险评估

2.3.1 参数确定

以火锅底料中 DBP、DEHP 的含量、每日摄入量、肠胃吸收系数、暴露频率、持续暴露时间、体重和拉平时间为影响因子, 建立评估模型, 水晶球模拟软件按公式(1)进行计算, 每次计算过程设置循环 10000 次, 得到不同人群的火锅底料中 DBP、DEHP 的日均暴露量概率分布, 评估模型的相关参数见表 6。

表 5 不同人群的体重数据、每日火锅底料摄入量及对应的 DBP、DEHP 每日安全摄入量
Table 5 Weight data of different populations, daily intake of hot pot seasoning, and corresponding daily safe intake of DBP and DEHP

评估人群	性别	平均体重/kg	摄入量范围/(kg/d)	DBP 每日安全摄入量 /[mg/(kg·d)]	DEHP 每日安全摄入量 /[mg/(kg·d)]
青少年(7~17 岁)	男	26.6~63.3	0.0009~0.1453	0.266~0.633	1.330~3.165
	女	24.7~53.0	0.0015~0.1591	0.247~0.530	1.235~2.650
青年(18~44 岁)	男	63.5~74.3	0.0012~0.2017	0.635~0.743	3.175~3.715
	女	52.4~59.7	0.0010~0.1983	0.524~0.597	2.620~2.985
中年(45~59 岁)	男	71.0~72.5	0.0008~0.1725	0.710~0.725	3.550~3.625
	女	60.1~60.8	0.0010~0.1833	0.601~0.608	3.005~3.040
老年(60~79 岁)	男	65.6~69.0	0.0007~0.1544	0.656~0.690	3.280~3.450
	女	57.9~60.3	0.0005~0.1483	0.579~0.603	2.895~3.015

注: 不同年龄组人均体重数据依据是 2020 年国家体育总局发布的《国民体质监测公报》, 其中 7~19 岁体重参考 2014 年《国民体质监测公报》, 由于 7 岁以下幼儿和 80 岁以上老人火锅底料消费极少, 本次体重模型未将其纳入统计。

表 6 评估模型参数
Table 6 Evaluate model parameters

参数	7~17 岁		18~44 岁		45~59 岁		60~79 岁		分布
	男	女	男	女	男	女	男	女	
DBP、DEHP 含量 C_f /(mg/kg)*	经验样本								对数正态分布
每日摄入量 I_{PR} /(kg/d)	经验样本								对数正态分布
消化系数 S_{AB}	1.0								常数
暴露频率 F_E /(d/y)	365								常数
持续暴露时间 T_E/a	7~17	7~17	18~44	18~44	45~59	45~59	60~79	60~79	均匀分布
体重 W_B /kg	26~63	24~53	63~74	52~59	71~72	60~60	65~69	58~60	常数
拉平时间 t_A/d	$t_E \times 365$								常数

注: *为通过水晶球风险分析软件拟合数据。

2.3.2 2 种 PAEs 的暴露水平

采用百分位统计量对日均暴露量进行分析,把所有数值从小到大排列后,按照百分数进行划分,百分位数 50%表示整个暴露量区间从低到高至数据 50%时的暴露量,依次类推,100%即最高暴露量的位点。汇总不同人群的火锅底料中 DBP、DEHP 日均暴露量的平均值和在 95%置信区间内日均暴露量百分数分别为 50%、75%、90%、95%和 97.5% 6 个变量的计算结果,结果见表 7。

由表 7 可知,在不同百分位数下,7~17 岁年龄段的人群通过火锅底料摄入 PAEs 的日均暴露量均最高,这可能是由于青少年体重较小,每日允许安全摄入量少;而从青少年到青年再到中年阶段,人群的日均暴露量逐渐降低,可能是随着年龄增长,人群平均体重逐渐增加,每日允许安全摄入量也增加;老年阶段日均暴露量与中年差异不明显,则可能是老年人平均体重下降,每日允许安全摄入量降低,但同时老年人注重养生,火锅底料摄入量要明显减少,因此,日均暴露量变化不明显。在相同年龄段的人群中,不同性别 PAEs 日均暴露量不存在明显区别,女性略高于男性,也可能是因为同一年龄段女性平均体重比男性体重略轻的原因。

2.3.3 风险评估

基于前面模拟得到的不同人群火锅底料中 DBP、

DEHP 的日均暴露量,结合表 5 不同人群的 DBP、DEHP 每日安全摄入量得到不同人群的暴露风险指数,见表 8。汇总不同百分位数下的风险指数,现在一般采用百分位数 97.5%来评估总体的暴露水平,通过分析第 97.5 百分位数对应的暴露风险指数大小来对暴露风险进行评估。

由表 8 可知,火锅底料中 DBP、DEHP 对不同人群的暴露风险指数范围为 6.90E-5~5.71E-3,均远远小于 1,由于本次模型并未考虑到其他危害因素,例如内分泌干扰。即使从每日允许摄入量(acceptable daily intake, ADI)值的风险评估来看,火锅底料中的 DBP、DEHP 不存在食品安全暴露风险,但仍需注意火锅底料的摄入。其中 7~17 岁的青少年的体重较轻^[30],DBP、DEHP 的每日安全摄入量较低,受到火锅底料中的 DBP、DEHP 暴露风险比其他群体大,此类人群应避免过多摄入火锅底料食品。

2.3.4 敏感度分析

在用公式(1)进行模拟计算时,汇总评估模型中各个因素对模拟结果的影响,即为敏感度分析,敏感度分析可以直观看到各个因素的占比情况。通过对主要影响因素施加控制措施,从而降低对应人群的暴露风险。不同人群的火锅底料中 DBP、DEHP 的日均暴露量敏感度汇总结果见表 9。

表 7 不同人群火锅底料中 DBP、DEHP 日均暴露量评估结果
Table 7 Assessment results of daily average exposure levels of DBP and DEHP in hotpot seasoning for different populations

化合物	评估人群	性别	平均值 /[mg/(kg·d)]	日均暴露量百分位数(95%置信区间)/[mg/(kg·d)]				
				P50	P75	P90	P95	P97.5
DBP	青少年(7~17 岁)	男	3.66E-4	2.34E-4	4.50E-4	7.75E-4	1.09E-3	1.50E-3
		女	4.45E-4	2.72E-4	5.28E-4	9.47E-4	1.33E-3	1.89E-3
	青年(18~44 岁)	男	3.20E-4	2.32E-4	3.93E-4	6.49E-4	8.87E-4	1.13E-3
		女	3.48E-4	2.53E-4	4.35E-4	7.03E-4	9.40E-4	1.21E-3
	中年(45~59 岁)	男	2.58E-4	1.75E-4	3.18E-4	5.45E-4	7.53E-4	9.82E-4
		女	2.74E-4	1.94E-4	3.38E-4	5.63E-4	7.58E-4	1.01E-3
	老年(60~79 岁)	男	2.40E-4	1.58E-4	2.91E-4	5.02E-4	7.08E-4	9.31E-4
		女	2.61E-4	1.76E-4	3.18E-4	5.42E-4	7.57E-4	1.03E-3
DEHP	青少年(7~17 岁)	男	5.14E-4	3.45E-4	6.21E-4	1.07E-3	1.43E-3	1.87E-3
		女	6.65E-4	4.00E-4	7.49E-4	1.32E-3	1.85E-3	2.47E-3
	青年(18~44 岁)	男	4.52E-4	3.37E-4	5.46E-4	8.41E-4	1.11E-3	1.45E-3
		女	4.94E-4	3.76E-4	5.97E-4	9.03E-4	1.18E-3	1.49E-3
	中年(45~59 岁)	男	3.77E-4	2.57E-4	4.45E-4	7.20E-4	9.94E-4	1.33E-3
		女	3.99E-4	2.84E-4	4.74E-4	7.63E-4	1.03E-3	1.35E-3
	老年(60~79 岁)	男	3.49E-4	2.33E-4	4.10E-4	6.87E-4	9.29E-4	1.23E-3
		女	3.69E-4	2.58E-4	4.42E-4	7.42E-4	1.01E-3	1.32E-3

表 8 不同人群火锅底料中 DBP、DEHP 暴露风险指数
Table 8 Exposure risk index of DBP and DEHP in hotpot seasoning for different populations

化合物	评估人群	性别	不同百分位数下的风险指数					
			平均值	P50	P75	P90	P95	P97.5
DBP	青少年(7~17 岁)	男	9.41E-4	5.27E-4	1.11E-3	2.09E-3	3.12E-3	4.44E-3
		女	1.23E-3	6.67E-4	1.40E-3	2.70E-3	4.01E-3	5.71E-3
	青年(18~44 岁)	男	4.44E-4	3.20E-4	5.45E-4	9.06E-4	1.23E-3	1.57E-3
		女	6.09E-4	4.42E-4	7.56E-4	1.24E-3	1.64E-3	2.13E-3
	中年(45~59 岁)	男	3.60E-4	2.44E-4	4.44E-4	7.60E-4	1.05E-3	1.37E-3
		女	4.53E-4	3.21E-4	5.60E-4	9.32E-4	1.25E-3	1.66E-3
	老年(60~79 岁)	男	3.57E-4	2.35E-4	4.32E-4	7.47E-4	1.05E-3	1.39E-3
		女	4.41E-4	2.96E-4	5.39E-4	9.21E-4	1.28E-3	1.74E-3
	青少年(7~17 岁)	男	2.60E-4	1.52E-4	3.09E-4	5.80E-4	8.23E-4	1.12E-3
		女	3.71E-4	1.94E-4	3.98E-4	7.64E-4	1.11E-3	1.56E-3
DEHP	青年(18~44 岁)	男	1.26E-4	9.35E-5	1.52E-4	2.33E-4	3.10E-4	4.05E-4
		女	1.72E-4	1.31E-4	2.08E-4	3.16E-4	4.10E-4	5.22E-4
	中年(45~59 岁)	男	1.05E-4	7.16E-5	1.24E-4	2.01E-4	2.76E-4	3.71E-4
		女	1.32E-4	9.36E-5	1.57E-4	2.52E-4	3.41E-4	4.46E-4
	老年(60~79 岁)	男	1.04E-4	6.90E-5	1.22E-4	2.05E-4	2.77E-4	3.69E-4
		女	1.25E-4	8.74E-5	1.49E-4	2.51E-4	3.41E-4	4.45E-4

表 9 不同人群的火锅底料中 DBP、DEHP 日均暴露量敏感度
Table 9 Sensitivity of daily average exposure levels of DBP and DEHP in hotpot seasoning for different populations

化合物	评估人群	性别	DBP、DEHP 日均暴露量敏感度		
			每日摄入量/%	火锅底料中 DBP/DEHP 含量/%	持续暴露时间/%
DBP	青少年(7~17 岁)	男	71.9	18.4	-9.7
		女	75.3	18.1	-6.6
	青年(18~44 岁)	男	72.5	27.3	<1
		女	70.6	29.2	<1
	中年(45~59 岁)	男	77.6	22.3	<1
		女	75.0	25.0	<1
	老年(60~79 岁)	男	79.4	20.6	<1
		女	78.1	21.8	<1
	青少年(7~17 岁)	男	88.3	<1	-10.2
		女	91.0	<1	-7.9
DEHP	青年(18~44 岁)	男	98.0	1.8	<1
		女	97.6	2.1	<1
	中年(45~59 岁)	男	98.5	1.5	<1
		女	98.6	1.4	<1
	老年(60~79 岁)	男	99.1	0.9	<1
		女	98.8	1.2	<1

从表 9 可以看出,火锅底料中的 DBP、DEHP 含量和每日摄入量与日均暴露量呈正相关。其中,火锅底料的每日摄入量敏感度贡献度最大,敏感度在所有评估人群中达到 70%以上,可见决定火锅底料中的 DBP、DEHP 日均暴露量大小的主要因素为每日摄入量。对于火锅底料中 DBP 的日均暴露量,DBP 的含量有 15%以上的正相关贡献,有

一定影响。青少年这类群体的持续暴露时间敏感度为负数,表明持续暴露时间对 DBP 的日均暴露量起负面的作用,即持续暴露时间越长,通过火锅底料摄入 DBP 的日均暴露量越低。这可能是由于青少年的持续暴露时间(即年龄)与体重是正比关系,随着持续暴露时间的增长体重也随之增加,表现出日均暴露量的降低。而其他群体的体重与持续

暴露时间没有显著关联, 因此其他群体的持续暴露时间敏感度(<1%)占比不高, 对 DBP 和 DEHP 日均暴露量影响不大。

3 结 论

本研究建立了 SWCNTs-GC-MS/MS 同时测定火锅底料中 PAEs 的方法。SWCNTs 净化效果好、目标物回收率高, 以及 GC-MS/MS 选择性好、灵敏度高的特点能有效避免假阳性结果, 并解决 PAEs 同系物间互相干扰影响准确性的问题, 提高检测准确度。在实际样品检测中发现, 450 批次火锅底料中 DBP 检出率 25.1%, 超标率 25.1%; DEHP 检出率 24.4%, 超标率 2.0%, 说明火锅底料中 PAEs 污染严重。拟合经验样本建立模型, 评估高消费人群暴露量发现, DBP 的暴露风险指数最大值为 $5.71\text{E-}3$, DEHP 的暴露风险指数最大值为 $1.56\text{E-}3$, 均远远小于 1, 由于本次模型并未考虑到其他危害因素, 例如内分泌干扰。即使从 ADI 值的风险评估来看, 火锅底料中的 DBP、DEHP 不存在食品安全暴露风险。其中 7~17 岁的青少年的体重较轻, DBP、DEHP 的每日安全摄入量较低, 受到火锅底料中的 DBP、DEHP 暴露风险比其他群体大, 更要避免过多摄入火锅底料食品。

参考文献

- [1] LI XX, WANG Q, JIANG N, *et al.* Occurrence, source, ecological risk, and mitigation of phthalates (PAEs) in agricultural soils and the environment: A review [J]. *Environ Res*, 2023, 220: 115196.
- [2] AIP A, YERLIKAYA P. Phthalate ester migration into food: Effect of packaging material and time [J]. *Europ Food Res Technol*, 2020, 246(3): 425.
- [3] TANG ZT, GONG ZG, JIA W, *et al.* Occurrence and exposure risk assessment of phthalate esters in edible plant oils with a high-frequency import rate in west China [J]. *RSC Adv*, 2022, 12(12): 7383–7390.
- [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(2): 189–194.
- [5] SANJAY B, MRINALK D, ASIMK D. Plastics derived endocrine-disrupting compounds and their effects on early development [J]. *Birth Defect Res*, 2020, 112(17): 1308–1325.
- [6] CRISTINA D, ANTONIO D, ANGELO N, *et al.* Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals, and plasticizers residues: Role of bees and honey as bioindicators of environmental contamination [J]. *Environ Sci Pollut R*, 2023, 30(15): 44234–44250.
- [7] HOU PF, DAI WT, JIN YS, *et al.* Maternal exposure to di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) depresses lactation capacity in mice [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 837: 155813.
- [8] AGHVAMI B, FARAJI H, SHAHBAZZI H. Chemometrics-assisted QuEChERS method coupled with HPLC-diode array detection for the determination of phthalate esters in food-grade plastics [J]. *J Anal Chem*, 2018, 73(11): 1111–1117.
- [9] YIN S, YANG Y, YANG DN, *et al.* Determination of 11 phthalate esters in beverages by magnetic solidphase extraction combined with high-performance liquid chromatography [J]. *J AOAC Int*, 2019, 102(5): 1624–1631.
- [10] 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.
LIU XX, GAO XZ, CHEN C, *et al.* Uncertainty evaluation of determination of P-phthalic acid in PET bottles by high performance liquid chromatography [J]. *Stand Sci*, 2019, (4): 144–148.
- [11] WU DC, CHEN XL, LIU F, *et al.* A carbon dots-based coating for the determination of phthalate esters by solid phase microextraction coupled gas chromatography in water samples [J]. *Microchem J*, 2020, 159: 105563.
- [12] 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.
XIAO XF, WANG JL, LIU TF, *et al.* Rapid analysis of the specific migration of 7 kinds of terephthalates and benzoates from plastic food contact material products by high performance liquid chromatography ultraviolet detection [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(12): 1383–1391.
- [13] ARENA A, ZOCCALI M, MONDELLO L, *et al.* Direct analysis of phthalate esters in vegetable oils by means of comprehensive two-dimensional gas chromatography combined with triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2022, 396: 133721.
- [14] 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.
TANG XW, LIU HB. Determination of 3 main plasticizers in vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(23): 8024–8031.
- [15] 李思敏, 覃红阳, 王燕相, 等. 气相色谱质谱法测定塑胶跑道中邻苯二甲酸酯的含量及其影响因素研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2022, 51(3): 49–51.
LI SM, QIN HY, WANG YX, *et al.* Research on determination of phthalate content in plastic track material and influencing factors [J]. *Synthet Mater Ag Appl*, 2022, 51(3): 49–51.
- [16] 骆小方, 蒋礼, 赵强. 气相色谱-串联质谱法测定火锅底料中邻苯二甲酸酯类塑化剂含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(4): 218–225.
LUO XF, JIANG L, ZHAO Q. Determination of phthalate ester plasticizers in hotpot seasoning by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2024, 15(4): 218–225.
- [17] 赵自通, 梁志宏. 火锅底料油脂中的风险因子及检测方法研究进展[J]. *中国调味品*, 2022, 47(8): 191–192.
ZHAO ZT, LIANG ZH. Research progress of risk factors and detection methods in the hotpot seasoning oil [J]. *China Cond*, 2022, 47(8): 191–192.
- [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.
WANG YBN, JIANG DG, YANG DJ, *et al.* Dietary intake and risk assessment of dibutyl phthalate in Chinese population [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 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.
MAO WF, LIU SN, LIU ZP, *et al.* Dietary intake and risk assessment of diisononyl phthalate (DINP) in Chinese population [J]. J Hyg Res, 2015, 44(5): 822–826.
- [20] YANG YY, XIE YF, TIAN FF, *et al.* Determination of phthalate plasticizers in daily foods and their migration from food packages [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(7): 674–678.
- [21] 王笑妍, 薛燕波, 者东梅, 等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂概况及法规标准现状[J]. 中国塑料, 2019, 33(6): 95–105.
WANG XY, XUE YB, ZHE DM, *et al.* Overview of phthalate plasticizers, current regulations and standards [J]. China Plast, 2019, 33(6): 95.
- [22] 傅群, 黄强, 王尚军, 等. 塑料包装含油食品中邻苯二甲酸酯的迁移风险[J]. 食品工业, 2022, 43(9): 300–304.
FU Q, HUANG Q, WANG SJ, *et al.* Migration risk of PAEs in fatty food packaged with plastic material [J]. Food Ind, 2022, 43(9): 300–304.
- [23] 朱陆陆. 蒙特卡洛方法及应用[D]. 武汉: 华中师范大学, 2014.
ZHU LL. The Monte Carlo method and application [D]. Wuhan: School of Mathematics and Statistics Central China Normal University, 2014.
- [24] USEPA. Exposure factors handbook [M]. Washington: USEPA, 2011.
- [25] 郑连姬. 重庆麻辣火锅底料安全性综合评价及复配粉肠道干预机理[D]. 重庆: 西南大学, 2020.
ZHENG LJ. Comprehensive evaluation on the safety of Chongqing spicy hotpot seasoning and the mechanism of intestinal intervention with compound powder [D]. Chongqing: Southwest University, 2020.
- [26] 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.
ZHENG LJ, ZOU Y, ZHANG Q. *et al.* Determination and exposure assessment of seven inedible pigments in Chongqing hotpot seasoning by alumina column coupling with high performance liquid chromatography [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(19): 277–286.
- [27] 谢婧. 辣椒及其种植环境中邻苯二甲酸酯类检测新方法研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2021.
XIE J. Study on a new method for detecting phthalate esters in pepper and its planting environment [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2021.
- [28] 中华人民共和国卫生部. 卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函[EB/OL]. [2011-06-13]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3594/201211/2b4831f001a740a48086fad152117286.shtml> [2024-05-10].
Ministry of Health P.R. China. Letter from the general office of the ministry of health on reporting the maximum residues of phthalate esters in food and food additives [EB/OL]. [2011-06-13]. <http://www.nhc.gov.cn/sps/s3594/201211/2b4831f001a740a48086fad152117286.shtml> [2024-05-10].
- [29] CAO XL. Phthalate esters in foods: Sources, occurrence, and analytical methods [J]. Compr Rev Food Sci Food Saf, 2010, 9(1): 21–43.
- [30] 赵超群, 刘柱, 王远远, 等. 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[J]. 油脂安全, 2021, 46(11): 104–120.
ZHANG CQ, LIU Z, WANG YY, *et al.* Determination of two plasticizers DBP and DEHP in edible oil by GC-MS and its risk exposure assessment [J]. China Oils Fats, 2021, 46(11): 104–120.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

作者简介



童兰艳, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。
E-mail: 2297245296@qq.com



龚迎昆, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测技术研究。
E-mail: 1041318225@qq.com