

膳食中双酚类化合物的污染水平和风险评估

佐鹏¹, 谭学蓉^{1*}, 刘少颖², 杨容¹, 李波¹, 穆芳¹, 石卜芳¹

(¹广元市疾病预防控制中心 四川广元 628000)

(²杭州市疾病预防控制中心 杭州 310006)

摘要 采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)对 278 份广元市售食品中 8 种双酚类化合物(BPs)进行分析,并估算不同年龄和不同性别组人群的 BPs 每日膳食摄入量,评估居民通过膳食摄入 BPs 的情况和健康风险。结果表明:大部分(76.3%)市售食品含有 BPs,含量在检出限(LOD)~59.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,平均 3.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中罐头食品、谷类、水产类以及蔬菜中 ΣBPs 含量较高。BPA 和 BPS 是主要的污染物,分别占总 BPs 的 77.9%和 14.4%。不同年龄和不同性别组人群 BPs 每日膳食暴露水平在 42.59~96.54 ng/kg bw/d 之间,BPA 对膳食暴露的贡献率最高,其次是 BPS。BPs 总暴露量随着年龄的增长呈下降趋势。2~19 岁(发育关键期)人群的 ΣBPs 每日膳食摄入量(87.96 ng/kg bw/d)明显高于 19 岁以上人群的成人组(48.05 ng/kg bw/d)。各組人群由饮食接触引起的 BPs 健康风险较低,其从膳食接触到的 BPs 均低于欧洲食品安全局暂定的 BPA 日允许摄入量($t\text{-TDI}$, 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/d)。因 BPA 类似物的生产和应用在全球范围呈上升趋势,故其引起的健康风险应持续关注。

关键词 UPLC-MS/MS; 双酚类化合物; 污染水平; 膳食暴露评估

文章编号 1009-7848(2023)12-0219-10 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.12.023

双酚类化合物(Bisphenols, BPs)是重要的有机化工原料,因可显著提高材料的耐热、耐湿和绝缘性,故常用作高分子材料的改性剂、稳定剂、光引发剂、橡胶防老剂和增塑剂,印刷电路板中的环氧树脂、聚碳酸酯和酚醛树脂的反应性阻燃剂等^[1-3]。BPs 属于典型的内分泌干扰物(Endocrine Disruptors, Eds),可与人体内的多种核受体结合,即使在低浓度水平下仍会干扰动物和人体的内分泌系统^[4-8]。随着科研工作的不断开展,BPs 的内分泌干扰效应、细胞毒性、生殖毒性、神经毒性和遗传毒性等毒理学效应不断被证实^[9-15]。

BPs 的潜在环境风险和人体健康风险逐渐引起科学界的广泛关注,许多研究者对其在不同介质中的污染状况及分布特征展开大量研究。这些研究显示,全球大部分区域都存在不同程度的 BPs 污染,世界各地的环境基质^[16-17]、食品基质^[18]、饮用水^[19]和人体生物样本^[20]中均有 BPs 检出的报道,主要包括双酚 A(BPA)、双酚 S(BPS)、双酚 AF(BPAF)、双酚 AP(BPAP)、双酚 B(BPB)、双酚 F

(BPF)、双酚 P(BPP)和双酚 Z(BPZ)等^[21-22]。人体暴露在 BPs 下是普遍且不可避免的,已经成为一个重大的公共问题,其暴露途径可分为膳食暴露和非膳食暴露(玩具、化妆品和热敏纸等)^[23]。2015 年,欧洲食品安全局根据 BPA 对肾脏和乳腺的不良影响,将 BPA 口服参考剂量($t\text{-TDI}$)从 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/day 降低为 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/d^[24-25]。然而,除 BPA 外,其它种类的 BPs 已被证明具有与 BPA 相似,甚至更大的雌激素和抗雄激素活性,由于缺乏毒理学数据,因此目前 BPA 替代物的 TDI 参考值尚未被确定。对不同 BPs 的综合暴露风险评估变得越来越迫切,尤其是膳食风险评估显得尤为重要。

本研究将对广元市城区采集的 278 份市售食品中 8 种 BPs 的质量浓度进行测定,包括 BPA、BPS、BPF、BPB、BPAF、BPAP、BPZ 和 BPP,根据检测的数据估算广元市城区不同年龄组人群 8 种 BPs 的每日膳食摄入量,评估居民饮食中 BPs 的暴露风险。通过本项目了解市售食品中 BPs 的污染水平,以及居民通过日常饮食摄入 BPs 的情况和相关健康风险,为监管部门采取有针对性的控制措施提供科学依据,为食品安全风险评估和食品安全标准制定提供数据支撑。

收稿日期: 2022-12-29

基金项目: 广元市科技计划项目(19ZDYF0016)

第一作者: 佐鹏,男,本科,主管技师

通信作者: 谭学蓉 E-mail:357671817@qq.com

1 材料与方法

1.1 样品采集与制备

根据广元市主城区市场分布,采样点覆盖食品批发市场、超市、农贸市场等居民的主要购买场所,共包含10大类,具体为饮料、包装饮用水、乳类、水产类、谷类、肉类、水果、蔬菜、蛋类和罐头食品。为了获得更科学合理和具有代表性的数据,春季和秋季各采集一次,连续采集两年,合计278份样品。

饮料、包装饮用水和乳类(液体),取代表性试样200 mL,于试验前处理;其余样品缩分后取可食用部分(约200 g),经刀式研磨仪匀浆后分装入两个磨口玻璃瓶中,密封并作标记,一份于4℃以下冷藏保存,2 d内进行处理,另一份于-20℃冷冻保存,留样待查。

1.2 试剂与仪器

BPA、BPS、BPZ、BPAFA、BPF、BPB、BPAP 和内标 BPP-D16,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,纯度均大于95%;双酚P(纯度95%)、无水硫酸镁(MgSO₄,分析纯)、醋酸钠(NaAC,分析纯)、氯化钠(NaCl,分析纯)和碳酸氢铵(NH₄HCO₃,优级纯),美国 Sigma-Aldrich 公司;内标 BPS-¹³C₁₂、BPA-D₄、BPZ-D₆、BPAP-D₅ 和 BPB-D₈, 购自加拿大 Toronto Research Chemicals 公司,纯度均大于95%;N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化碳黑(GCB)、C₁₈ 和 QuEChERS 净化管(含50 mg PSA、50 mg C₁₈ 和 7.5 mg GCB),美国 Agilent Technologies Inc 公司;甲醇和乙腈均为农残级,美国 J.T.Baker 公司;超纯水为 Milli-Q 纯水机出水。

SCIEX QTRAP 4500 超高效液相色谱-串联质谱,美国 AB SCIEX 公司;HR/T20MM 高速冷冻离心机,湖南赫西仪器装备有限公司;HM100 刀式研磨仪,北京格瑞德曼仪器设备有限公司;Milli-Q 超纯水系统,美国 Millipore 公司。

1.3 样本提取

前处理方法部分先前的研究成果^[26-28]。包装饮用水:移取40 mL水样,置于50 mL比色管中,加入 BPS-¹³C₁₂ 内标 8 ng,其余内标 20 ng;加入 10 mL 乙酸乙酯,剧烈摇荡,提取 10 min;静置 5 min,取有机层于 15 mL 聚丙烯(PP)离心管中,加入 50 mg PSA 和 50 mg GCB 净化,以 10 000 r/

min 离心 5 min,取上清液于 45℃下氮气吹干,用 0.5 mL 甲醇-水(1:1, V/V)溶解残渣,待 UPLC-MS/MS 测定。

其余样品:取适量样品(饮料称取 20.00 g,其余样品称取 10.00 g)加入 BPS-¹³C₁₂ 内标 20 ng,其余内标 50 ng(谷类、乳类中的奶粉额外加入 10 mL 水);加入 10 mL 乙腈涡旋 30 s,再加入适量萃取盐(饮料加入 4.0 g NaAC,其余样品加入 1.0 g NaAC)涡旋摇荡提取 15 min,于 10 000 r/min 离心 5 min;取 2 mL 有机层加入适量净化剂(果蔬加入 33 mg PSA、33 mg GCB 和 10 mg C₁₈;水产类和肉类加入 100 mg PSA;其余样品加入 50 mg PSA、50 mg C₁₈、7.5 mg GCB),涡旋 1 min,于 10 000 r/min 离心 5 min;取 0.5 mL 上清液加入 0.5 mL 水混匀,待 UPLC-MS/MS 测定。

1.4 样本分析

色谱条件:流动相 A 甲醇,流动相 B 0.1 mmol/L 碳酸氢铵水溶液;色谱柱 Waters BEH C₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm);柱温 40℃;进样量 5 μL;流速 0.3 mL/min。水果和蔬菜梯度洗脱条件:0.0~1.5 min,40% A;1.5~4.5 min,40% A~95% A;4.5~6.0 min,95% A;6.0~7.0 min,95% A~40% A;7.0~8.0 min,40% A。其余样品梯度洗脱条件:0.0~0.5 min,30% A;0.5~3.5 min,30% A~95% A;3.5~5.5 min,95% A;5.5~6.0 min,95% A~30% A;6.0~8.0 min,30% A。

质谱条件:电喷雾电离(ESI)源,负离子扫描模式;离子源温度,600℃;离子化电压(IS),-4 500 V;气帘气(CUR)压力,172.4 Pa;喷雾气(GS1)压力,379.2 Pa;辅助加热气压力(GS2),379.2 Pa;多反应监测(MRM)模式,具体参数见表 1。

1.5 质量控制

目标化合物采用内标法进行定量分析,在线性范围内(BPF、BPA、BPB、BPAF、BPAP、BPZ 和 BPP 为 0.25~200 μg/L, BPS 为 0.1~80 μg/L),其相关系数 R 均大于 0.999;以信噪比 S/N ≥ 3 确定方法检出限(LOD),以信噪比 S/N ≥ 10 确定方法定量限(LOQ),8 种 BPs 的 LOD 为 0.01~0.10 μg/kg(包装饮用水为 0.09~2.3 μg/L),LOQ 为 0.03~0.31 μg/kg(包装饮用水为 0.28~6.1 μg/L);检测过程中按照每组样品(10~15 个)添加 1 个程序空白,用

表 1 MRM 模式下 BPs 的保留时间与质谱参数

Table 1 Retention time and MS/MS parameters optimized for analysis of BPs

化合物	保留时间/min	母离子/ $m \cdot z^{-1}$	子离子/ $m \cdot z^{-1}$	去簇电压/V	碰撞能量/V	同位素内标
BPS	1.82	249.0	108.0*,155.8	-80	-34,-30	BPS- ¹³ C ₁₂
BPF	4.10	199.0	76.6*,92.6	-80	-35,-27	BPA-D ₄
BPA	4.56	227.0	212.0*,133.2	-80	-25,-36	BPA-D ₄
BPB	4.84	241.0	210.6*,147.0	-90	-36,-36	BPB-D ₈
BPAF	4.94	335.0	264.8*,68.7	-110	-30,-50	BPA-D ₄
BPAP	4.97	289.0	273.8*,194.8	-95	-26,-35	BPAP-D ₅
BPZ	5.14	267.0	172.7*,144.7	-110	-39,-45	BPZ-D ₆
BPP	5.56	345.0	315.0*,132.8	-110	-50,-47	BPP-D ₁₆
BPS- ¹³ C ₁₂	1.82	260.7	113.9*	-80	-35	
BPA-D ₄	4.56	231.2	216.0*	-80	-24	
BPB-D ₈	4.84	249.1	220.0*	-80	-24	
BPAP-D ₅	4.97	294.1	279.1*	-80	-27	
BPZ-D ₆	5.14	273	179.2*	-80	-35	
BPP-D ₁₆	5.56	361	343.1*	-110	-36	

注:*表示目标化合物的定量离子。

以监控分析过程中的背景值,样品分析时扣除过程空白值;每组样品添加 1 个样品重复,用以考察方法的精密度,两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 20%;用加标回收试验考察方法的准确度,基质样品 BPA、BPZ、BPAP、BPF、BPP、BPB、BPAF 加标浓度分别为 4 μg/L, BPS 加标 0.8 μg/L, 加标回收率 BPA 为 74.4%~115.4%, BPZ 为 86.4%~117.3%, BPAP 为 71.2%~106.3%, BPF 为 69.3%~102.7%, BPP 为 87.7%~107.5%,

BPB 为 75.9%~112.5%, BPAF 为 87.7%~104.0%, BPS 为 73.8%~121.0%。所有加标样品的分析物的 RSD 均<12.9%。

1.6 膳食暴露量评估方法

1.6.1 食物消费量和体质量数据 利用第 5 次中国总膳食研究^[29]和《中国人群暴露参数手册》^[30]给出的食物消费量(表 2)和体质量(表 3)数据,估算不同年龄和性别组人群 8 种 BPs 的每日膳食摄入量,评估广元城区居民的膳食暴露风险。

表 2 不同年龄及性别组人群的食物消费数据(g/d)

Table 2 Food consumption data in different age- and gender- groups (g/d)

性别	年龄组/岁	谷类	蔬菜类	水果类	肉类	蛋类	水产类	乳类	饮料	水*
不分性别	2~7*	245.9	219.1	65.8	78.7	29.6	21.8	123	176.8	846
	8~12*	384.5	317.1	101	102.9	30.2	37.3	56	302.2	1 278
男性	13~19	531.8	446.1	122.5	125.1	37.5	54.1	39	345.4	1 466
	20~50	556.0	492.8	78	135.3	34.4	69.3	17.8	365.7	2 000
	51~65	539.7	533.0	80.2	120.2	33.9	74.5	21.7	363.8	2 000
	>65	463.5	455.0	64.4	99.0	29.8	81.6	26.1	285.5	2 000
女性	13~19	449.2	366.6	110.8	104.1	39.9	41.3	70.2	345.1	1 322
	20~50	457.8	465.0	107.0	109	33.4	60.1	22.7	305.1	1 793
	51~65	460.8	497.3	86.2	95.9	30.2	63.1	23.9	284.6	1 793
	>65	374.9	400.7	64.7	79.0	29.1	61.0	30.2	225.8	1 793

表3 不同年龄及性别组人群的体质量数据
Table 3 Bodyweight of people in different age and gender groups

年龄组/岁	体质量/kg	
	男性	女性
2~7	16.6	16.6
8~12	29.1	29.1
13~19	40.6	40.6
>20	66.2	57.3

1.6.2 每日摄入量估算 每日估算摄入量 (Estimation of Daily Intake, EDI) 是指一般人群中特定年龄和性别群体的个人每日膳食摄入某种化学物质的估算剂量, 其方法是将目标食物的检测水平乘以每个年龄和性别群体中相应食物的每日平均摄入量^[31], 即 $EDI = \sum C_i \times F_i / W$, 其中 EDI: 每人每天每公斤体质量的摄入量, 单位为 ng/kg bw/d; F_i : 某类食物的消费量, 单位为 g/d (表 3); C_i : 相应食品类别不同种类 BPs 的平均质量浓度, 单位为 $\mu\text{g}/\text{kg}$

(未检出样品按 1/2 LOD 进行分析^[25]); W : 体质量, 单位为 kg。

2 结果与分析

2.1 市售食品中 BPs 的污染情况

278 份市售食品中, 212 份检出 BPs, 检出率 76.3%, 质量浓度在 >LOD~59.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间, 平均 2.49 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 其中 180 份检出 BPA, 检出率 64.7%; 108 份检出 BPS, 检出率 38.8%; 18 份检出 BPF, 检出率 5.8%; 5 份检出 BPAF, 检出率 1.8%; 3 份检出 BPAP, 检出率 1.1%; 2 份检出 BPZ, 检出率 0.6%; 2 份检出 BPP, 检出率 0.6%; 1 份检出 BPB, 检出率 0.3%。各食物中 8 种 BPs 的质量浓度及其浓度之和 (ΣBPs) 见表 4。10 类食品中, ΣBPs 检出浓度最高的是罐头食品 (平均质量浓度 18.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 其次是蔬菜 (平均质量浓度 2.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。检出的 BPs 类别主要为 BPA 和 BPS。

表4 不同食品类别中 BPs 的质量浓度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

Table 4 Concentrations of BPs in different categories of food items ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

食品类别	分析项目	BPF	BPB	BPZ	BPAP	BPAF	BPP	BPA	BPS	ΣBPs
肉类 ($n=32$)	检出率%	6.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	93.8	78.1	96.9
	平均值	0.05	0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	0.52	0.99	1.67
	P0.95	0.07	0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	1.42	0.65	2.25
水果 ($n=24$)	检出率%	0.0	0.0	0.0	4.17	0.0	0.0	41.7	58.3	81.3
	平均值	0.03	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	0.46	0.59	1.20
	P0.95	0.03	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	2.43	4.80	7.36
水产类 ($n=20$)	检出率%	8.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	88.0	68.0	96.0
	平均值	0.12	0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	0.63	0.41	1.29
	P0.95	0.09	0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	4.21	2.55	6.95
蔬菜 ($n=45$)	检出率%	2.5	0.0	0.0	2.5	0.0	0.0	62.5	52.5	82.5
	平均值	0.04	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	1.48	1.19	2.82
	P0.95	0.03	0.05	0.02	0.02	0.02	0.01	1.73	4.88	6.75
乳类 ($n=20$)	检出率%	5.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	47.4	5.26	47.4
	平均值	0.05	0.04	0.02	0.02	0.05	0.02	0.59	0.01	0.79
	P0.95	0.05	0.04	0.02	0.02	0.05	0.02	10.90	0.01	11.10
谷类 ($n=60$)	检出率%	3.28	1.64	0.0	1.64	4.92	0.0	68.9	23.0	82.0
	平均值	0.05	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	2.11	0.18	2.47
	P0.95	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	4.52	0.63	5.31
蛋类 ($n=14$)	检出率%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	35.7	28.6	50
	平均值	0.04	0.03	0.02	0.03	0.05	0.01	0.05	0.22	0.43
	P0.95	0.04	0.03	0.02	0.03	0.05	0.01	0.11	0.98	1.26

(续表 4)

食品类别	分析项目	BPF	BPB	BPZ	BPAP	BPAF	BPP	BPA	BPS	ΣBPs
饮料(n=31)	检出率%	6.5	0.0	3.2	0.0	0.0	6.5	25.8	9.7	38.7
	平均值	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.06	0.01	0.18
	P0.95	0.04	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.27	0.02	0.60
包装饮用水*(n=8)	检出率%	0.0	0.0	12.5	0.0	25.0	0.0	100.0	87.5	100.0
	平均值	1.15	0.95	0.75	0.20	4.60	0.25	42.80	4.69	55.40
	P0.95	1.15	0.95	2.84	0.20	20.70	0.25	104.00	13.90	144.00
罐头食品(n=24)	检出率%	33.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.5	8.3	87.5
	平均值	0.90	0.02	0.02	0.02	0.05	0.01	16.90	0.01	18.00
	P0.95	5.77	0.05	0.02	0.02	0.06	0.02	51.60	0.04	57.60

注:*质量浓度单位为 ng/L。

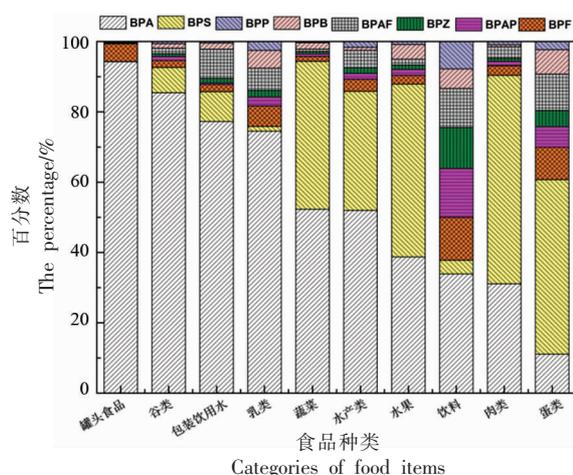
BPA 检出率最高的是包装饮用水 (检出率 100%), 这是由于 BPA 从包装材料迁移所致。BPA 检出浓度最高的是罐头类食品 (平均质量浓度 16.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 浓度范围 LOD~59.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 其结果与 Cao 等^[24]报道的结果相似。BPA 型环氧树脂和聚碳酸酯常作为罐头产品的内壁涂料, 涂料中的 BPA 渗透到食品中^[32], 导致 BPA 检出浓度偏高。同为包装材料, 包装饮用水中 BPA 的检出率虽高, 但其平均质量浓度 (0.05 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 却比罐头类食品低 336 倍。这是因为 BPA 油水分配系数 ($\lg K_{ow}=3.42$) 小, 水中溶解度 (0.12 g/L) 极低, 使得 BPA 以水为介质的迁移量较低, 以油为迁移介质的迁移量高, 大部分罐头食品都含有油脂, 故 BPA 检出浓度高。肉类 (0.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、水果 (0.46 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和蔬菜 (1.48 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 中 BPA 的浓度水平低于 Yao 等^[25]的报道值 (肉类 2.756 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 水果 14.991 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 蔬菜 15.073 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 这说明不同地区之间 BPA 在环境中的污染水平差异明显。

BPS 检出率较高的食品类别为包装饮用水 (检出率 87.5%)、肉类 (检出率 78.1%) 和水产品类 (检出率 68.0%), 而平均浓度最高的是蔬菜 (1.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 其次是肉类 (0.99 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。值得注意的是 BPS 在肉类、水产类和水果中的 BPS 检出浓度超过了 BPA, 这一趋势与 Zhou 等^[33]和 Liao 等^[34]的报道相似。这显示出, 随着 BPS 越来越多地被用作 BPA 的替代品, 环境污染日益加剧, 其在食物链中的蓄积水平已经接近甚至超过了 BPA。

其它类的 BPs 在采集的 278 份食品中的检出率和检出浓度都很低, 但桶装水中检出了 BPZ (检

出率 12.5%) 和 BPAF (检出率 25.0%), 罐头食品中检出了 BPF (检出率 33.3%)。BPF 在罐头类食品的和检出质量浓度 (0.90 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 超过了 BPS, 仅次于 BPA。这些结果表明, BPs 在包装材料的应用已经从 BPA 向其替代品转移。Liao 等^[22]的报道显示, 美国蔬菜和水产中 BPF 的平均质量浓度分别为 26.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 4.63 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Yao 等^[25]的报道显示中国其它地区的坚果和豆类中 BPF 平均质量浓度为 5.248 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 蛋类的平均质量浓度为 4.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。与以上报道值相比, 广元市售食品 BPF 处于较低的污染水平。

图 1 给出的是各类市售食品中 ΣBPs 的组成概况。罐头食品、谷类和包装饮用水中主要检出 BPA, 其对 ΣBPs 的贡献 >75%; BPS 是肉类、蛋类和水果中主要检出的 BPs 种类, 其对 ΣBPs 的贡

图 1 不同食品类别中 ΣBPs 的组成概况Fig.1 Composition profiles of ΣBPs in different categories of food items

献>45%。其余种类的 BPs,如 BPZ、BPP 和 BPB,其对各类食品中 Σ BPs 的贡献均<10%。

以上的分析结果显示,广元市售食品中 BPs 的污染种类单一,主要为 BPA 和 BPS、BPF、BPAP、BPP、BPZ、BPB 和 BPAF 虽有检出,但检出率和浓度都很低。虽然许多研究表明 BPA 正逐渐被其它类似物替代,但广元市售食品中的双酚类污染物依然以 BPA 为主,且 Σ BPs 平均总检出浓

度低于其它地区的报道水平。

2.2 BPs 的膳食摄入量(EDI)

分别计算了幼儿组(2~7岁)和儿童组(8~12岁)(不分性别)以及青少年组(13~19岁)、壮年组(20~50岁)、中年组(51~65岁)和老年组(>65岁)男性和女性 8 种 BPs 的每日膳食摄入量和总 Σ BPs 摄入量,详见表 5。

表 5 不同性别和年龄组人群 BPs 的每日膳食摄入量(EDI,ng/kg bw/d)

Table 5 Estimated daily dietary intakes (EDI, ng/kg bw/d) of BPs in different gender and age groups

年龄组/岁	BPF	BPB	BPZ	BPAP	BPAF	BPP	BPA	BPS	Σ BPs
平均									
2~7(不分性别)	2.38	1.90	1.05	1.29	4.07	0.81	59.66	25.47	96.54
8~12(不分性别)	1.86	1.44	0.85	1.04	3.49	0.62	49.18	20.98	79.38
13~19(男性)	1.73	1.35	0.78	0.95	2.99	0.56	47.64	20.29	76.21
20~50(男性)	1.11	0.84	0.50	0.60	1.95	0.35	31.04	13.22	49.57
51~65(男性)	1.13	0.87	0.50	0.60	1.94	0.36	31.25	13.68	50.26
>65(男性)	0.99	0.74	0.43	0.51	1.62	0.30	27.31	11.83	43.70
13~19(女性)	1.52	1.19	0.70	0.86	2.84	0.51	40.59	16.93	65.08
20~50(女性)	1.14	0.90	0.51	0.61	1.93	0.36	31.30	14.15	50.84
51~65(女性)	1.14	0.91	0.50	0.60	1.85	0.36	31.83	14.34	51.46
>65(女性)	0.96	0.75	0.41	0.49	1.53	0.29	26.37	11.73	42.49
平均(所有>19)	1.08	0.83	0.47	0.57	1.80	0.34	29.85	13.16	48.05
P_{95}									
2~7(不分性别)	2.50	1.79	1.15	1.14	4.76	0.91	200.80	102.02	314.98
8~12(不分性别)	1.93	1.35	0.93	0.91	4.08	0.71	125.86	85.65	221.39
13~19(男性)	1.76	1.26	0.84	0.82	3.45	0.64	101.00	83.40	196.72
20~50(男性)	1.13	0.78	0.55	0.52	2.36	0.40	63.53	52.35	124.60
51~65(男性)	1.13	0.81	0.56	0.52	2.36	0.40	63.72	55.37	127.83
>65(男性)	0.98	0.70	0.49	0.45	2.04	0.34	55.77	47.72	111.46
13~19(女性)	1.58	1.11	0.76	0.75	3.27	0.59	87.95	70.05	169.25
20~50(女性)	1.14	0.84	0.57	0.53	2.36	0.41	64.66	58.66	132.25
51~65(女性)	1.13	0.85	0.56	0.52	2.28	0.40	64.85	59.63	133.29
>65(女性)	0.94	0.70	0.48	0.43	1.98	0.33	53.72	48.33	109.98
平均(所有>19)	1.08	0.78	0.53	0.50	2.23	0.38	61.04	53.68	123.23

结果显示, Σ BPs 每日膳食摄入量随着年龄的增长呈下降趋势,与文献报告的结果相符^[31,35]。 Σ BPs 每日膳食摄入量最高的是 2~7 岁儿童(96.54 ng/kg bw/d),最低的是 65 岁以上老人(42.49 ng/kg bw/d)。 Σ BPs 每日膳食摄入量性别差异不明显,但青少年组男性(76.21 ng/kg bw/d)高于女性(65.08 ng/kg bw/d),这是由于处于发育期的男性

的每日膳食量高于女性。值得关注的是,2~19 岁(发育关键期)人群的 Σ BPs 每日膳食摄入量(87.96 ng/kg bw/d)明显高于 19 岁以上的成人组(48.05 ng/kg bw/d)。研究发现如果胎儿、婴儿、儿童和青少年在发育过程暴露于 BPs,可能会引起内分泌疾病,导致甲状腺、免疫、消化、心血管、生殖和代谢系统紊乱^[25]。这表明,暴露于 BPs 对青

春期前孩子的影响大于对成年人,2~19 岁人群的 Σ BP_s 摄入量应受到关注。各组人群的 Σ BP_s 每日膳食摄入量(48.05~96.54 ng/kg bw/d)远低于欧洲食品安全局暂定的 4 μ g/kg bw/d 的 BPA 口服参考剂量(t-TDI),即使用 $P_{0.95}$ 浓度计算的 Σ BP_s 每日膳食摄入量(123.23~314.98 ng/kg bw/d)也远低于 t-TDI,表明广元地区 BP_s 暴露的安全性。需要指出的是,我们研究中估计的每日膳食摄入量可能低估了实际的暴露量,因为有几种食物没有包括在分析中(如快餐、糖果和坚果等)。

图 2 展示了不同 BP_s 对各年龄/性别组人群 Σ BP_s 每日膳食摄入量的贡献,BPA 占各年龄组总暴露量的 60%左右,暴露水平在 29.85~59.66 ng/kg bw/d 之间,BPS 占 27%左右,暴露水平在 13.16~25.47 ng/kg bw/d 之间,其余 BP_s 对总暴露量的总贡献率 10%左右。Yao 等^[25]的中国总膳食研究表明,BPA 每日膳食暴露水平最高(178.440~403.672 ng/kg bw/d),其次是 BPS (21.372~52.112 ng/kg bw/d)、BPF (20.641~50.507 ng/kg bw/d) 和 BPAF (0.434~1.210 ng/kg bw/d)。Liao 等^[22]的统计显示,美国儿童 BP_s 每日膳食摄入量为 117 ng/kg bw/d,成人为 58.6 ng/kg bw/d。2010 年粮食及农业组织(粮农组织)和世界卫生组织联合会议上,专家估计婴儿、儿童和成人的 BPA 膳食摄入量分别为

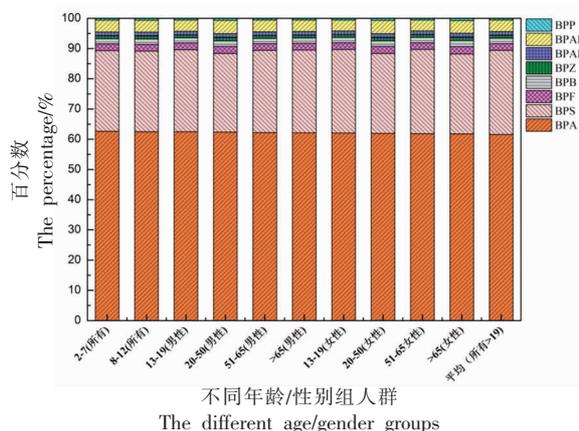


图 2 不同 BP_s 对各年龄/性别组人群每日 Σ BP_s 膳食摄入量的贡献

Fig.2 Different BP_s that contribute to daily dietary exposure of Σ BP_s in the different age/gender groups

10~2 400、200~700 和 400~1 400 ng/kg bw/d^[22]。本研究中 BP_s 的膳食摄入量均低于以上的报道结果,这反映出各地区 BP_s 污染水平差异巨大。以上结果显示广元地区居民 BP_s 的膳食暴露风险主要为 BPA 和 BPS,其它种类的 BP_s 膳食暴露水平极低, Σ BP 膳食暴露水平低于已见报道的其它地区。

不同食品对 BPA 和 BPS 总膳食摄入量的贡献如图 3 所示,各年组人群之间差异不明显。BPA

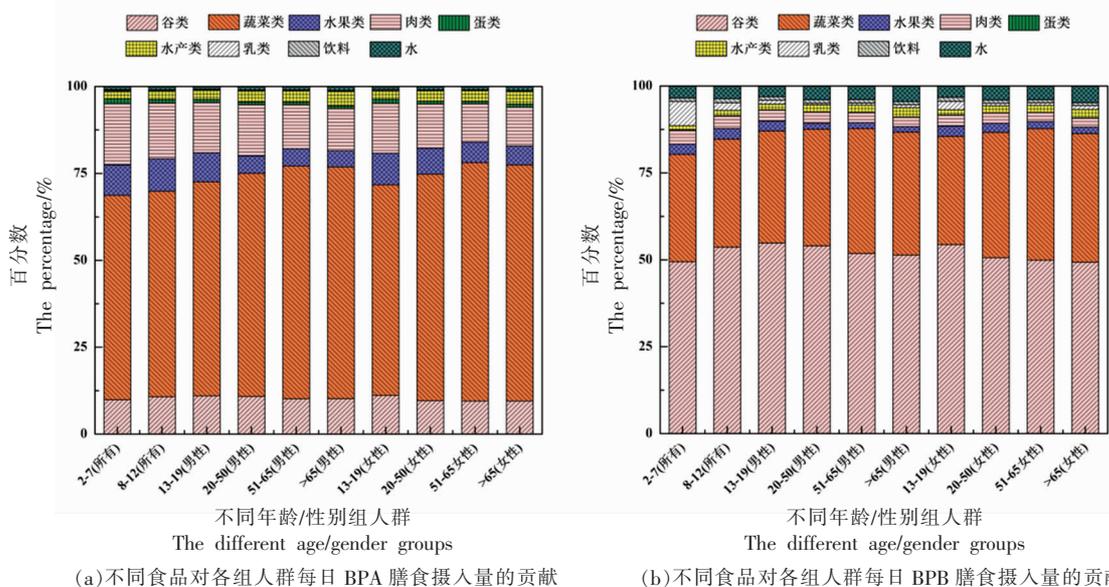


图 3 不同食品类别对各年龄/性别组人群每日 BPA 和 BPS 膳食摄入量的贡献

Fig.3 Different categories of food items that contribute to daily dietary exposure of BPA and BPS in the different age/gender groups

的主要膳食来源为谷物(52.4%~57.5%)、蔬菜(25.2%~31.1%)和水产(3.0%~6.1%);BPS的主要膳食来源为蔬菜(55.0%~64.1%)、肉类(11.6%~16.7%)和谷物(10.1%~11.5%),这表明蔬菜、谷物、肉类和水产类是各组人群BPs膳食暴露的主要来源。

3 结论

本研究对采自广元市城区菜市场 and 超市的10类食品中8种BPs的污染程度进行了调查。结果显示大部分(76.4%)市售食品样品含有BPs,含量在0.06~59.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,总平均值为3.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中罐头食品、谷物、水产类以及蔬菜中 ΣBPs 含量较高。BPA和BPS是主要的污染物,占 ΣBPs 浓度的77.9%和14.4%,少量检出BPF、BPP、BPAP、BPAF、BPZ和BPB。

广元城区居民BPs每日膳食暴露水平在42.59~96.54 ng/kg bw/d之间,低于已见报道的其它地区。BPA对膳食暴露的贡献率最高,其次是BPS,各类膳食中,谷物、蔬菜和肉类是人群BPs膳食暴露的主要来源。BPs总暴露量随着年龄的增长呈下降趋势,性别差异不明显。任何年龄组人群由饮食接触引起的BPs健康风险较低,其膳食中接触到的BPA均低于欧洲食品安全局暂定的BPA日允许摄入量(t-TDI)。但2~19岁儿童及青少年的 ΣBPs 每日膳食摄入量是19岁以上人群的2倍,揭示暴露于BPs对青春期前孩子的的生长发育构成潜在威胁,2~19岁人群的 ΣBPs 摄入量应受到关注。虽然BPA是食品中主要BPs,但也存在BPS、BPF、BPP、BPAP、BPAF、BPZ和BPAF共存的现象。目前除BPA外,其余BPs的TDI尚未被相关部门确定,随着BPA类似物的生产和应用在全球范围内的上升趋势,BPs共暴露所引起的健康风险不容忽视。

参 考 文 献

- [1] 郭睿,李秀环,何观伟,等. BPS-BPA酚醛环氧树脂的合成及其应用性能[J]. 精细化工, 2020, 37(2): 403-411.
GUO R, LI X H, HE G W, et al. Synthesis and application properties of BPS-BPA phenolic epoxy resin[J]. Fine Chemicals, 2020, 37(2): 403-411.
- [2] 李海涛, 王晓军, 石长琦, 等. 我国双酚A市场分析展望[J]. 化学工业, 2020, 38(2): 58-62.
LI H T, WANG X J, SHI C Q, et al. Market analysis and prospect of bisphenol A in China[J]. Chemical Industry, 2020, 38(2): 58-62.
- [3] MATSUSHIMA A, LIU X, OKADA H, et al. Bisphenol AF is a full agonist for the estrogen receptor ER α but a highly specific antagonist for ER β [J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(9): 1267-1272.
- [4] CHEN Y C, SHU L, QIU Z Q, et al. Exposure to the BPA-substitute bisphenol S causes unique alterations of germline function[J]. Plos Genetics, 2016, 12(7): e1006223.
- [5] TARAPORE P, YING J, OUYANG B, et al. Exposure to bisphenol A correlates with early-onset prostate cancer and promotes centrosome amplification and anchorage-independent growth *in vitro* [J]. PLOS ONE, 2014, 9(3): e90332.
- [6] HÉLIÈS-TOUSSAINT C, PEYRE L, COSTANZO C, et al. Is bisphenol S a safe substitute for bisphenol A in terms of metabolic function? An *in vitro* study [J]. Toxicology & Applied Pharmacology, 2014, 280(2): 224-235.
- [7] ROELOFS M J E, BERG M V D, BOVEE T F H, et al. Structural bisphenol analogues differentially target steroidogenesis in murine MA-10 Leydig cells as well as the glucocorticoid receptor[J]. Toxicology, 2015, 329: 10-20.
- [8] ROCHESTER J R, BOLDEN A L. Bisphenol S and F: a systematic review and comparison of the hormonal activity of bisphenol A substitutes[J]. Environmental Health Perspectives, 2015, 123(7): 645-650.
- [9] JI K, HONG S, KHO Y, et al. Effects of bisphenol s exposure on endocrine functions and reproduction of zebrafish[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(15): 8793-8800.
- [10] HUANG G M, TIAN X F, FANG X D, et al. Waterborne exposure to bisphenol F causes thyroid endocrine disruption in zebrafish larvae [J]. Chemosphere, 2016, 147: 188-194.
- [11] MOKRA K, KOCIA M, MICHAŁOWICZ J. Bisphenol A and its analogs exhibit different apoptotic potential in peripheral blood mononuclear cells (*in vitro* study)[J]. Food & Chemical Toxicology, 2015,

- 84: 79–88.
- [12] RUAN T, LIANG D, SONG S, et al. Evaluation of the *in vitro* estrogenicity of emerging bisphenol analogs and their respective estrogenic contributions in municipal sewage sludge in China[J]. *Chemosphere*, 2015, 124: 150–155.
- [13] GYIMAH E, XU H, DONG X, et al. Developmental neurotoxicity of low concentrations of bisphenol A and S exposure in zebrafish[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128045
- [14] ULLAH A, PIRZADA M, JAHAN S, et al. Bisphenol A and its analogs bisphenol B, bisphenol F, and bisphenol S: Comparative *in vitro* and *in vivo* studies on the sperms and testicular tissues of rats[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 508–516
- [15] ELADAK S, GRISIN T, MOISON D, et al. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound[J]. *Fertility And Sterility*, 2015, 103(1): 11–21
- [16] LIAO C, LIU F, MOON H B, et al. Bisphenol analogues in sediments from industrialized areas in the United States, Japan, and Korea: spatial and temporal distributions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 11558–11565
- [17] SONG S J, SONG M Y, ZENG L Z, et al. Occurrence and profiles of bisphenol analogues in municipal sewage sludge in China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 186: 14–19
- [18] 谭学蓉, 许东海, 龙洋, 等. 四川省市售食品中双酚 A 和双酚 S 检测结果分析[J]. *预防医学情报杂志*, 2018, 34(12): 1507–1512.
- TAN X R, XU D H, LONG Y, et al. Analysis on the test result bisphenol A and bisphenol S in the market foodstuffs from Sichuan Province[J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2018, 34(12): 1507–1512.
- [19] ZHANG H F, ZHANG Y P, LI J B, et al. Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 655: 607–613
- [20] 刘芳, 孟桃子, 陈练, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测婴幼儿血清中 4 种双酚类环境激素残留[J]. *色谱*, 2020, 38(12): 1381–1387.
- LIU F, MENG T Y, CHEN L, et al. Determination of four bisphenol environmental hormone residues in infant serum by liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(12): 1381–1387.
- [21] ACEVEDO N, DAVIS B, SCHAEBERLE C M, et al. Perinatally administered bisphenol a as a potential mammary gland carcinogen in rats[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121(9): 1040–1046
- [22] LIAO C Y, KANNAN K. Concentrations and profiles of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from the United States and their implications for human exposure[J]. *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 2013, 61(19): 4655–4662
- [23] LORBER A, SCHERTER A, PAEOKE O, et al. Exposure assessment of adult intake of bisphenol A (BPA) with emphasis on canned food dietary exposures[J]. *Environment International*, 2015, 77: 55–62
- [24] CAO P, ZHONG H N, QIU K, et al. Exposure to bisphenol a and its substitutes, bisphenol F and bisphenol S from canned foods and beverages on Chinese market[J]. *Food Control*, 2021, 120: 107502.
- [25] YAO K, ZHANG J, YIN J, et al. Bisphenol A and its analogues in Chinese total diets: Contaminated levels and risk assessment[J]. *Oxidative Medicine*, 2020, 2020: 1–14.
- [26] TAN X, JIN Q, LU J, et al. Development and validation of a modified QuEChERS method for the analysis of bisphenols in meats by UPLC–MS/MS[J]. *Chromatographia*, 2022, 85: 433–445.
- [27] 谭学蓉, 赵斌, 陆建伟, 等. 改进的 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法快速测定地表水中双酚类物质[J]. *色谱*, 2022, 40(1): 57–65.
- TAN X R, ZHAO B, LU J W, et al. Rapid determination of bisphenols in surface water by modified QuEChERS–ultra performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(1): 57–65.
- [28] 赵斌, 谭学蓉, 付瑜, 等. 基于 QuEChERS 的超高效液相色谱-串联质谱法快速测定果蔬中双酚类物质[J]. *分析化学*, 2022, 50(5): 810–821.
- ZHAO B, TAN X R, FU Y, et al. Rapid determination of bisphenols in fruits and vegetables by QuEChERS–Ultra–High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry[J]. *Chinese*

- Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50 (5): 810–821.
- [29] 吴永宁, 赵云峰, 李敬光. 第五次中国总膳食研究[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 68.
- WU Y L, ZHAO Y F, LI J G, et al. The fifth Chinese total diet study[M]. Beijing: Science Press, 2018: 68.
- [30] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册[M]. 北京: 中国环境出版社, 2013: 3.
- Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013: 3.
- [31] CHANG W H, LIU S C, CHEN H L, et al. Dietary intake of 4-nonylphenol and bisphenol A in Taiwanese population: Integrated risk assessment based on probabilistic and sensitive approach[J]. Environmental Pollution, 2019, 244: 143–152.
- [32] 鄢紫君. 食品及包装材料中双酚A的分析进展[J]. 内蒙古科技与经济, 2019(22): 66–68.
- YAN Z J. Progress in analysis of bisphenol A in food and packaging materials[J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2019(22): 66–68.
- [33] ZHOU J, CHEN X H, PAN S D, et al. Contamination status of bisphenol A and its analogues (bisphenol S, F and B) in foodstuffs and the implications for dietary exposure on adult residents in Zhejiang Province[J]. Food Chemistry, 2019, 294: 160–170.
- [34] LIAO C, KANNAN K. A survey of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from nine cities in China[J]. Food Additives and Contaminants, 2014, 31(2): 319–329.
- [35] BEMRAH N, JEAN J, RIVIÈRE G, et al. Assessment of dietary exposure to bisphenol A in the French population with a special focus on risk characterisation for pregnant French women [J]. Food Chemical Toxicology, 2014, 72: 90–97.

Bisphenols in Diets: Contaminated Levels and Risk Assessment

Zuo Peng¹, Tan Xuerong^{1*}, Liu Shaoying², Yang Rong¹, Li Bo¹, Mu Fang¹, Shi Bufang¹

¹Guangyuan Center for Disease Prevention and Control, Guangyuan 628000, Sichuan

²Hangzhou Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou 310006

Abstract Bisphenols (BPs) are suspected posing potential endocrine disrupting properties. Occurrence of BPs has been reported in environmental matrices. BPs might migrate into foodstuffs through food packaging materials or contaminated water and soil. Information on the occurrence of bisphenols, other than BPA, in foodstuffs, however, is scarce. Dietary exposure is of paramount importance way for human health. In this study, eight BPs, including BPA, BPS, BPP, BPB, BPAP, BPAF, BPF and BPZ, were analyzed in market foodstuffs (N = 278) collected from Guangyuan, Sichuan, China, using ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) foodstuffs were divided into ten categories of beverages, dairy products, eggs, aquatic foods, cereals, meats, fruits, vegetables, canned food and packaged drinking water. Bisphenols were found in the majority (76.3%) of the food samples, and the total concentrations of bisphenols (Σ BPs; sum of eight bisphenols) were in the range of below the limit of detection (LOD) to 59.08 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with an overall mean value of 3.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$. The higher overall mean concentration of Σ BPs was found in canned food, cereals, aquatic foods and vegetables. The predominant bisphenol analogues found in foodstuffs were BPA and BPS, which accounted for 77.9% and 14.4% of the total BPs concentrations, respectively. On the basis of measured concentrations and daily ingestion rates of foods, the daily dietary intakes of bisphenols (calculated from the mean concentration) were estimated to range from 42.59 ng/kg bw/d to 96.54 ng/kg bw/d for different age and gender groups. BPA contributed to the majority of the total intakes of the BPs, followed by BPS. The daily dietary intakes of BPs showed a decrease with the growth of the age. It should be noted that dietary intakes of people aged 2–19 year old (critical time of development, 87.96 ng/kg bw/d) were obviously higher than that of aged above 19(48.05 ng/kg bw/d). Based on the t-TDI set by EFSA (4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ bw/d for BPA), the BPs through dietary intake pose low risks on the general population even summarization exposure levels of different BPs. However, the production and application of BPA analogues are increasing worldwide, and the health risks caused by BPA analogues should be continuously concerned.

Keywords UPLC-MS/MS; bisphenol compounds; contaminated levels; dietary exposure assessment