

食品中邻苯二甲酸酯的检测及安全评价

蔡晶^{1,2}, 柴丽月¹, 胡秋辉^{1,*}

(1.南京农业大学食品科技学院, 江苏 南京 210095

(2.江苏省产品质量监督检验中心所, 江苏 南京 210029)

摘要: 邻苯二甲酸酯(PAEs)作为环境雌激素的典型代表, 能通过食物链在生物体内逐渐富集, 且可转移到下一代, 具有致癌、致畸、破坏免疫和生殖功能等毒性。本文研究了邻苯二甲酸酯的种类, 生物毒性与分析检测方法, 提出了邻苯二甲酸酯的食品安全需要研究的问题。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 检测; 安全评价

Detection and Safety Evaluation of Phthalic Acid Esters in Food

CAI Jing^{1,2}, CHAI Li-yue¹, HU Qiu-hui^{1,*}

(1.College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China

2.Jiangsu Provincial Supervising and Testing Center for Products Quality, Nanjing 210029, China)

Abstract: Phthalic acid esters (PAEs), the typical representation of environmental estrogen, could be enriched gradually in organisms through food chain and exhibited biological toxicity such as carcinogenic, mutagenicity, destroying immunity and procreation function. They are organic contamination endanger the descendant. This study reviewed the species, biological toxicity and food safety and detection method. The further research interests on food safety of the PAEs was also referred.

Key words: Phthalic acid esters; detection; safety evaluation

中图分类号: TS201.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)12-0242-04

持久性有机污染物(POPs)主要是一组危害极大的合成化合物, 经许多国家和国际组织多年调查研究证明, 许多化学品都具有“三致”(致癌、致畸、致突变)毒性, 初步确定140种物质对动物有很大毒害, 其中有很多化学品对人有致癌毒性。研究表明, 80%~85%的人

类肿瘤与化学品有关。近年来, 随着多种POP_s有机氯农药的禁用、停产, 以及大量有机中间体的停产和减产, 环境中的POP_s有机氯农药(如: DDT、氯丹、灭蚊灵等)、二噁英、PCBs等水平呈逐渐下降的趋势。

近年来, 环境内分泌干扰物(又称环境激素)愈来愈

收稿日期: 2005-09-25

*通讯作者

基金项目: 国家质检总局资助项目(2005QK117)

作者简介: 蔡晶(1969-), 女, 高级工程师, 研究方向为食品检验与分析。

国际间的转基因食品贸易具有一定影响。

参考文献:

- [1] 邓平建, 等. 转基因食品食用安全性和营养质量评价及验证[M]. 人民卫生出版社, 2003.
- [2] 胡品洁, 杨昌举. 转基因食品政策差异的影响因素分析[J]. 南方经济, 2002.
- [3] 杨昌举, 等. 实质等同性--转基因食品安全性评价的基本原则[J]. 食品科学, 2001, (9).

- [4] 杨昌举. 标明特殊身份--转基因食品安全隐患与标签争论[J]. 国际贸易, 2000, (7).
- [5] 罗云波. 关于转基因食品安全性[J]. 食品工业科技, 2000, (5).
- [6] 国家环境保护总局. 中国国家生物安全框架[J]. 环境科学出版社, 2000.
- [7] A Cockburn. Assuring the safety of genetically modified foods: the importance of an holistic, integrative approach[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 98: 79-106.

受到人们的重视和关注,环境激素是造成动物生殖功能障碍以致于野生动物濒临灭绝的重要原因。同时环境激素通过各种途径直接或间接进入人体内,改变人体的激素平衡状态,严重影响人类健康。而环境雌激素是其中的一大类。已有研究表明,环境雌激素进入人体后可通过多种途径影响机体内分泌系统的正常功能并导致人体生殖功能障碍、发育行为、生殖障碍及其它与雌激素调节失衡而引发的恶性肿瘤。人们怀疑人类社会出现的生育能力下降,畸胎比例逐年上升以及生物多样性的消失都可能与环境雌激素有关。环境雌激素的典型代表是邻苯二甲酸酯(Phthalic Acid Esters, PAEs)。美国环境保护署(EPA)和中国环境监测总站已先后将该类化合物列为优先控制的污染物。

1 邻苯二甲酸酯的种类

PAEs在20世纪30年代开始使用,主要用作塑料特别是聚氯乙烯的增塑剂,用于增大产品的可塑性和提高产品的强度。常用的邻苯二甲酸酯(Phthalic Acid Esters, PAEs)类化合物主要包括邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙基酯(DAP)、邻苯二甲酸二丙基酯(DPP)、邻苯二甲酸二丁基酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁基酯(DIBP)、邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)、邻苯二甲酸丁基辛基酯(BOP)、邻苯二甲酸二己基酯(DHP)、邻苯二甲酸二辛基酯(DOP)、邻苯二甲酸丁基乙基己基酯(BOP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬基酯(DINP)、邻苯二甲酸二异癸基酯(DIDP)等,PAEs可通过饮水、进食、皮肤接触和呼吸等途径进入人体^[1]。许多研究表明,已在大气、水体、土壤、生物体,乃至人体等自然和人类环境中普遍发现邻苯二甲酸酯类化合物的存在,这类化合物已经成为一种全球性的重要环境有机污染物。

2 邻苯二甲酸酯的生物毒性与食品安全

PAEs主要用作塑料特别是聚氯乙烯的增塑剂,用于增大产品的可塑性和提高产品的强度。它具有种类多、使用广泛、产量高、有一定的持久性、在生物体内有较大的富集性、对人体、生物体及植物均有较大的毒性。

PAEs对人类的危害表现在致癌、致畸性以及免疫抑制性,其中尤以人体生殖功能异常最为引人注目^[2~4]。动物实验表明,PAEs会引起雌性动物生殖能力下降;胎儿缺陷;新生儿存活率下降;改变激素水平和子宫损伤;雄性胎儿和婴儿的性器官发育迟缓。DINP被发现能诱导单细胞白血病(MNCL)^[5],DEHP在啮齿动物中通过过氧化物酶体的增生引起肝癌^[6]。孕妇暴露DEHP会

引起孕期缩短^[7],同时血液中的PAEs在富集状态下通过胎盘污染母乳。有研究证实孩子比成人更易受这些内分泌干扰素的影响,2~6岁的幼儿对DEHP的暴露与老师和父母的比较,DEHP三种代谢物单(2-乙基-5-羟己基)邻苯二甲酸酯(5-OH-MEHP),单(2-乙基-5-氧杂己基)邻苯二甲酸酯(5-OXO-MEHP)和单(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯(MEHP)在清晨第一次小便中的总量,孩子和成人分别为90.0和59.1 $\mu\text{g/ml}$ ^[8]。

基于上述PAEs的使用、特性及毒性等研究,各国均采用一定的措施,日本化学物质及水质监测要求的二级环境基准:DEP为0.06mg/L、DEHP为0.05 mg/L。日本厚生劳动省(MHLW)于2002年10月31日发表了"医药和医疗用品安全"第182号信息通告。在报告中劝告医务保健专业人员不要使用含DEHP增塑剂的PVC制医疗用品,而应采用这种PVC的代用品。1999年欧盟通过紧急预案,禁止在三岁以下儿童玩具中使用DEHP、DBP、BBP、DINP、DNOP和DIDP,2003年春天又禁止在化妆品的生产中使用DEHP和DBP,环境健康危害评价办公室(OEHHA)建议人体每天摄入量不超过0.05mg/kg,并建议在医疗用具上标明DEHP的含量,欧盟已经同意用乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)替代PAEs作聚氯乙烯中的添加剂。我国国家标准2003年7月1日开始实施的《城镇污水处理厂污染物排放标准》规定DBP和DOP的最高排放浓度为0.1mg/L;我国《食品卫生法施行规则》第25条第1款中规定,生产玩具不得使用以DINP为增塑剂的聚氯乙烯树脂,从2003年8月1日起实施。

虽然PAEs的毒性比二噁英、多氯联苯、多环芳烃等POPs低,在环境中的残留时间短一些,但是它的生产量比POPs大得多,使用范围也广得多,几乎所有的人每天要接受它,呼吸的空气、喝的水、吃的蔬菜、水果、畜产品、水产品甚至熟食的包装袋中均可能含有PAEs。因此,相比较而言,对PAEs的研究更具有直接的现实意义。

3 邻苯二甲酸酯的分析方法

在我国,PAEs的污染现状、在食物和食品中的污染程度、食品中的PAEs的来源及其环境因素对含量的影响、食品是否安全、在食物链的富集和迁移,以及它们的生态循环过程等一系列的问题亟待解决。

国际上从上世纪70年代初对环境中PAEs进行研究,目前大量的研究主要集中在它们的毒性研究和代谢产物的分析和基因毒性以及降解方法上。对于食品中PAEs的研究大多数停留在分析方法上^[9~11],而有关PAEs在食物链中的迁移转化,生态循环过程则研究的很少。

我国有关 PAEs 的研究起步稍晚, 至今已有 20 多年的历史, 对于环境中 PAEs 的研究也取得了一定的成果^[12~16], 已建立了可靠的分析方法, 可用于大气、土壤、水和植物等实际样品的测定, 但这些方法还不适合于食品和生物材料等复杂样品中 PAEs 的测定。部分研究已确证我国大的江河湖泊、水库、饮用水、大气、土壤及底泥中均在不同程度上检出 PAEs^[17], 其中最为普遍的是 DBP 和 DEHP。

近几年与人类生活与身体健康最为相关的食品和生物中的 PAEs 污染程度也有研究报道, 如陈文锐等^[18]将奶粉样品用正己烷或乙腈振荡提取, 过滤或离心后直接进样用 GC-FID 测定, 没有进行预分离。对市场上出售的来自欧盟国家的奶粉共 19 个样品进行检测, 结果显示有 7 种奶粉含有邻苯二甲酸二丁酯, 含量范围为 0.4~1.9mg/kg, 平均为 0.9mg/kg。杨科峰^[19]等取食用油样品用二氯甲烷溶解并定容后直接进样用 GC-MS 测定。检测出食用油中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的最高含量分别为 2.98mg/L 和 24.16mg/L, 厨房油烟冷凝物中 DBP 和 DOP 最高含量分别为 133.70mg/L 和 222.05mg/L。郑力行、诸建辉^[20]等将样品匀浆后加乙腈-正己烷在涡旋混合器上振摇提取, 离心浓缩后进行 UV-HPLC 分析, 测定出水产品中的三种邻苯二甲酸酯。蔡智鸣、王枫华、张前龙^[21]等取 50g 杭白菊样品采用有机溶剂回流提取、低温浓缩的处理方法后用 GC-MS-SIM 测定。样品中邻苯二甲酸二丁酯(DBP) 和邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)含量分别为 $20.09 \pm 1.21 \mu\text{g/g}$ 和 $8.52 \pm 0.46 \mu\text{g/g}$ 。蔡智鸣、史馨^[22]等取 50~500g 样品, 经高速组织捣碎机粉碎后结合有机溶剂回流提取、低温浓缩的前处理方法, 采用 GC-MS-SIM 技术测定。蔬菜水果及干货食品样品中酞酸二丁酯(DBP) 和酞酸二异辛酯(DEHP)的含量分别为 $ND-28.2 \mu\text{g/g}$ 和 $ND-30.44 \mu\text{g/g}$ 。蔡智鸣, 王枫华^[23]等分别称取猪肉与猪内脏 50g, 鸡内脏样品 25g, 在高速组织捣碎加二氯甲烷制成匀浆, 结合有机溶剂提取、柱层析分离和低温浓缩的前处理方法, 采用毛细管柱气相色谱-质谱联用的选择离子检测(GC-MS-SIR)技术测定。猪与鸡心、肝、肾样品中酞酸二丁酯(DBP) 和酞酸二异辛酯(DEHP)的含量分别为 0.69~9.91 $\mu\text{g/g}$ 和 1.55~3.08 $\mu\text{g/g}$ 。

4 邻苯二甲酸酯的食品安全需要研究的问题

PAEs 已广泛存在于我国环境中, 其污染逐年加重。因此, 对污染现状尤其是食品污染和人体累积程度的研究应加大力度, 对 PAEs 的各种环境过程及其动态模型的研究已势在必行, 通过这些研究为控制食品中 PAEs 的污染提供理论依据和方法。

中国食品产业已成为最大的产业而对整个国民经济

的发展起重要作用。绿色食品、有机农业食品生产把经济发展与生态环境的保护有机的结合起来, 使资源-环境-食品-健康的相互关系得以协调。随着人们生活水平的提高, 作为直接影响人体健康的食品的安全受到世界各国的重视, 但是邻苯二甲酸酯的广泛使用使得它们对食安全的威胁与日俱增, 针对 PAEs 对食品及人体健康的威胁, 西方国家纷纷设置贸易壁垒, 对进口食品中的环境雌激素严加控制。中国已经加入 WTO, 如果我们不能有效的监测和控制食品中 PAEs 的含量, 将可能严重影响我国食品行业的发展。

运用环境科学、食品科学的研究手段, 进一步研究 PAEs 在环境中迁移转化的生态过程、在生物体内的富集和代谢过程及其细胞毒性、建立有效的食品安全评价体系, 拟解决的关键科学问题: (1) 建立食品中行之有效的 PAEs 预处理和检测方法, 检测限达 1ng/g, 回收率达到 90% 以上; (2) 阐明主要食品中 PAEs 的含量水平和污染现状; (3) 研究揭示 PAEs 向食品迁移转化的规律; (4) 阐明 PAEs 在水生食物链中鱼、虾中的富集、迁移机制; (5) 根据暴露模型和毒理学效应, 建立 PAEs 在食品中的安全阈值, 为建立相关的国家标准和进一步控制食品中 PAEs 的含量提供依据。

建立食品中 PAEs 的检测方法, 以前对分析方法的研究主要集中在水、气、土壤和底泥中, 生物样品不同于其它环境样品, 特别是在前处理方法上的差别, 因为生物样品中含有大量的纤维、脂肪等大分子。要准确分析其中的 PAEs, 在进行分析之前先利用超声波辅助提取后使用凝胶渗透色谱(GPC)前处理技术净化样品, 除去这些大分子物质或消除它们的干扰后利用现代分析手段(液相色谱、气相色谱、气-质联用色谱)测定 PAEs。

了解不同水生生物对 PAEs 的富集程度, 阐明 PAEs 在水生食物链中的富集、迁移机制, 并结合毒理学试验的数据, 阐述食品中 PAEs 生态安全和对人体健康的影响。

结合环境科学和食品科学的研究方法和手段, 研究食品中的 PAEs, 针对目前存在的对食品安全情况不明、本底不清的状态, 建立健全食品安全检验检疫监测体系, 通过监测和暴露评估研究, 掌握我国的食品安全实际状态, 对食品安全状态有一个科学的、量化的了解和描述, 以风险评估(WTO 的 SPS 协定要求的)为基础, 建立我国有害生物和有毒有害物质食品安全标准体系。在研究食品中危害因素污染水平的基础上了解暴露水平及相应的生物标志物的变化; 找出食源性疾病的阈值; 建立进出口食品监督管理的预警和快速反应系统。

参考文献:

- [1] Jennifer J Adibi, Frederica P Perera, et al. Prenatal Exposures to Phthalates among Women in New York City and Krakow, Poland [J]. *Environ Health Perspect*, 2003, 111: 1719-1722.
- [2] 王伟, 魏光辉, 邓永继, 等. 邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯致小鼠隐睾丸和附睾的组织病理学改变 [J]. *中华男科学杂志*, 2004, 10 (11): 807-810, 814.
- [3] 刘慧杰. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害 [J]. *第三军医大学学报*, 2004, 26 (19): 1778-1781.
- [4] 靳秋梅. 邻苯二甲酸酯类化合物的生殖发育毒性 [J]. *天津医科大学学报*, 2004, 10: 15-18.
- [5] Lington AW, et al. Chronic Toxicity and carcinogenic evaluation of diisononyl phthalate in rats [J]. *Fundamental and Applied Toxicology*, 1997, 36: 79
- [6] Hinton RH, Mitchell FE, Mann A, et al. Effects of phthalic acid esters on the liver and thyroid [J]. *Environ Health Perspect*, 1986, 70: 195-210.
- [7] Latini G, et al. In utero exposure to Di-(2-ethylhexyl) phthalate and duration of human pregnancy [J]. *Environ Health Perspect*, 2003, 111: 1783-1785
- [8] Koch HM, et al. Internal exposure of nursery-school children and their parents and teachers to di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) [J]. *Int J Hyg Environ Health*, 2004, 207 (1): 15-22
- [9] Go' mez-Hens A, et al. Social and economic interest in the control of phthalic acid esters [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (11): 847-857, 2003
- [10] DR Schoneker, CC DeMerlis, JF Borzelleca. Evaluation of the toxicity of polyvinyl acetate phthalate in experimental animals [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2003, 43: 405-413.
- [11] Xiujuan Li, Zhaorui Zeng, Yin Chen, et al. Determination of phthalic acid esters plasticizers in plastic by ultrasonic solvent extraction combined with solid-phase microextraction using calix[4]arene fiber [J]. *Talanta*, 2004, 63: 1013-1019.
- [12] 叶常明, 田康. 邻苯二甲酸酯类化合物生物降解动力学 [J]. *环境科学学报*, 1989, 9 (1): 37
- [13] 戴树柱, 张东海, 等. 固相萃取技术预富集环境水样中邻苯二甲酸酯 [J]. *环境科学*, 2000, (2): 66-69.
- [14] 顾钧, 余雯静. 食品塑料内衬中邻苯二甲酸二辛酯的HPLC分析 [J]. *苏州大学学报(自然科学版)*, 2004, 20(2): 84-87.
- [15] 王连平, 罗南, 张春献. 塑料食品袋容出酞酸 DBP 与 DEHP 的测定 [J]. *同济大学学报(医学版)*, 2005, (1): 15-17.
- [16] 胡晓宇, 张克荣, 等. 水体中邻苯二甲酸酯光降解研究 [J]. *四川大学学报(医学版)*, 2003, 34 (2): 300-302.
- [17] 胡晓宇, 张克荣, 等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2003, 13 (1): 9-14.
- [18] 陈文锐, 彭璋. 毛细管气相色谱法测定进口奶粉中酞酸酯类增塑剂污染情况 [J]. *China Public Health*, 2000, 16 (7): 636
- [19] 杨科峰, 厉曙光, 蔡智鸣. 食用油及其加热产物中酞酸酯类增塑剂的分析 [J]. *环境与职业医学*, 2002, 19 (1): 37-39.
- [20] 郑力行, 诸建辉, 张蕴辉, 等. 水产品中3种邻苯二甲酸酯类物质的测定 [J]. *复旦学报(医学版)*, 2003, 30 (2): 158-163.
- [21] 蔡智鸣, 王枫华, 张前龙, 等. 杭白菊中酞酸酯类环境污染物的测定 [J]. *同济大学学报(医学版)*, 2005, (4): 388-390.
- [22] 蔡智鸣, 史馨, 王枫华, 等. 食品中酞酸酯类环境污染物的GC-MS测定 [J]. *同济大学学报(医学版)*, 2005, (3): 1-3
- [23] 蔡智鸣, 王枫华, 赵文红, 等. 畜禽内脏食品中酞酸酯类环境污染物的测定 [J]. *同济大学学报(医学版)*, 2003, (5): 395-397.

信息

西班牙发现金属含量影响葡萄酒色泽

西班牙科学家研究发现:铁、锌、铜和锰含量的微量变化,可以显著地改变葡萄酒的色泽。该成果有助于帮助葡萄酒生产企业监测葡萄及葡萄酒中金属含量对葡萄酒成品色泽的影响。

研究还表明,铁含量的稍微超高就会提高葡萄酒中蓝色成分的比例8%到30%,同时红色成分所占比例下降。科学家们还得出这样的结论:葡萄酒中含有的金属的稳定性和活性影响了葡萄酒色泽从酒红色到泥橙色的改变。他们还发现,葡萄中的大部分铁集中在葡萄籽的表皮,发酵的前几天铁和铜的含量一直在降低。

近期有关金属对葡萄酒品质影响的研究主要集中在研制一种发酵或储存用的设备容器。现在一般认为用金属螺旋盖密封的容器在这方面的作用比较慢,但与软木塞相比,用金属螺旋盖更能持久地保持葡萄酒的品质。现在科学家们还计划进一步研究铝对葡萄酒色泽的影响。