

32种中国市售食品接触硅橡胶制品中 邻苯二甲酸酯类塑化剂的研究

范晓洁, 郭一凡, 张京伟, 李雪艳, 戚冬雷, 封棣*
(北京工商大学 轻工科学技术学院, 北京 100000)

摘要: **目的** 对中国市售食品接触硅橡胶制品 (Food Contact Silicone Rubber Products, FCSRPs) 中的邻苯二甲酸酯类 (Phthalate Acid Esters, PAEs) 塑化剂及其向冲调奶液中的迁移暴露进行研究, 为 FCSRPs 的安全性研究提供理论支撑及科学依据。**方法** 利用超声溶剂提取-气相色谱串联质谱 (UASE-GC-MS/MS) 方法检测中国市售 32 种 FCSRPs 中的 16 种 PAEs, 建立并利用 QuEChERS-GC-MS/MS 方法对硅橡胶奶杯中 PAEs 向冲调奶液中的迁移及安全性进行研究。**结果** 32 种 FCSRPs 中检出 5 种 PAEs, 不同样品间 PAEs 含量差异较大。5 种 PAEs 对不同年龄段幼儿的 EDI 值均低于 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。本研究为 FCSRPs 及其他材质中 PAEs 研究提供了数据和理论支撑。**结论** 硅橡胶制品中普遍检出 PAEs, 但婴幼儿通过使用硅橡胶奶杯进食冲调奶液而摄入的 5 种单一 PAEs 的暴露评估值低于限量值。

关键词: 食品接触硅橡胶制品; 邻苯二甲酸酯; 检测; 迁移

中图分类号: TB487; TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)21-0187-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.21.023

Phthalate Plasticisers in 32 Commercially Available Food Contact Silicone Rubber Products in China

FAN Xiao-jie, GUO Yi-fan, ZHANG Jing-wei, LI Xue-yan, QI Dong-lei, FENG Di*

(School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the Phthalate Acid Esters (PAEs) plasticizer in food contact silicone rubber products (FCSRPs) marketed in China and their migration and exposure to the infant milk powder, to provide theoretical support and scientific basis for the safety study of FCSRPs. Sixteen PAEs in 32 FCSRPs marketed in China were detected by ultrasonic solvent extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry (UASE-GC-MS/MS). In particular, a QuEChERS-GC-MS/MS method was established and used to study the migration of PAEs in silicone rubber milk cups. Five PAEs (DBP, DIBP, DEHP, DEP, DMP) were detected in 32 FCSRPs, and the content of PAEs varied greatly among different samples. The EDI values of the five PAEs for children of different ages were all below $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bw}^{-1}\cdot\text{day}^{-1}$. This study provided data and theoretical support for the study of PAEs in FCSRPs and other materials. PAEs are generally detected in FCSRPs and the exposure values of five PAEs ingested by infants through using silicone rubber cups are below the limit value.

KEY WORDS: food contact silicone rubber products; phthalates; detection; migration

邻苯二甲酸酯类 (Phthalic Acid Esters, PAEs) 是最为常用的一类增塑剂, 它赋予了材料硬度、柔韧

性、延展性和弹性等功能^[1-2]。PAEs 和食品接触材料 (Food Contact Materials, FCMs) 之间通常以范德华

收稿日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金 (31871722)

*通信作者

力和氢键相结合,分子之间的相互作用力较弱,当接触到食品中的油、酒精和脂肪时,PAEs容易从材料中迁移至食品中而被摄入体内^[3]。PAEs具有生殖毒性、致癌性以及内分泌干扰性等^[4-7],而食品包装已成为人类摄入PAEs的重要途径之一,因此FCMs中PAEs的迁移及安全性已引起高度关注。研究显示,PAEs可以从纸质包装材料向干粉食品发生迁移^[8];外卖食品包装中16种PAEs的迁移和暴露风险研究表明,在特定暴露情况下,75%样品中PAEs的致癌风险超过了可接受水平^[9];常使用到的聚丙烯(Polypropylene, PP)、纸质餐盒,纸杯和纸浆模塑性餐盘等一次性食品接触用具中全部检出了PAEs^[10],迁移量随接触时间和温度的不同而变化。聚氯乙烯(Polyvinyl Chloride, PVC)^[11]、橡胶和聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene Terephthalate, PET)等FCMs中也普遍检出PAEs。2022年,寇海娟等^[12]采用GC/MS对来自不同省市的781批不同材质的FCMs中PAEs含量进行测定,结果发现与塑料、纸质等材质的FCMs相比,橡胶中的PAEs检出率最高。

硅橡胶具有耐高压、柔韧性和不黏表面等优良的特点,在FCMs中应用比较广泛,如厨具、烘焙用具、婴幼儿奶嘴、食品包装和密封圈等。但目前对食品接触硅橡胶制品(Food Contact Silicone Rubber Products, FCSRPs)中PAEs的研究鲜有报道。本文研究FCSRPs中16种PAEs的超声辅助溶剂萃取-气相色谱质谱法(UASE-GC-MS/MS)检测方法,并对中国市场销售的32种FCSRPs中的PAEs进行分析;建立FCSRPs中PAEs迁移量的QuEChERS-GC-MS/MS检测方法,特别对硅橡胶奶杯中PAEs向冲调奶液的迁移规律及安全性进行研究。本研究为建立健全FCMs安全体系提供了基础保障,对维护人体健康具有重要意义。

1 实验

1.1 样品采集

从市场及电商购买了32种FCSRPs,包括23个模具,4个垫/案板,1个和面袋,1个漏斗,3个壶/杯(其中1个为婴幼儿用的硅橡胶奶杯)。

1.2 试剂与耗材

主要试剂与耗材:16种邻苯二甲酸酯混合标准溶液(质量浓度为1 mg/mL,正己烷溶剂,上海安谱实验科技股份有限公司),详细信息见表1;正己烷(色谱纯),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;高纯氮气、高纯氦气,北京市氧利来科技发展有限公司;无水硫酸镁及氯化钠(分析纯),北京化工厂;N-丙基乙二胺(N-Propyl Ethylene Diamine, PSA)(粒径50 μm、孔径为60 Å)、C18(粒径为50 μm、孔径为60 Å)、炭黑,北京迪科马科技有限公司。

1.3 仪器与设备

主要仪器与设备:7890B-7000C气相色谱串联质谱仪,HP-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),美国安捷伦科技有限公司;KQ 5200E超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;SHA-C恒温水浴振荡器,常州市凯航仪器有限公司;MX-S涡旋振荡仪,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;SC-3610低速离心机,安徽中科中佳科学仪器有限公司;ME104E电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司。

1.4 方法

1.4.1 标准工作溶液的配制

将16种PAEs混合标准溶液(1 mg/mL)逐级稀释(正己烷为溶剂),配制一系列标准工作溶液(质量浓度为0.08~2 000.00 ng/mL),在4℃冰箱中保存同时避光。

1.4.2 硅橡胶制品中PAEs的超声提取方法

超纯水清洗样品,晾干后将样品剪碎至碎片直径≤2.0 mm,准确称取0.5 g(±0.001 g)至具塞锥形瓶中(25 mL),之后再加入5 mL正己烷,于一定时间和温度下超声提取(10 min, 50℃),提取完成后,放至室温,使用2 mL玻璃注射器吸取提取液1 mL,再经过0.45 μm有机相滤膜过滤,转到样品小瓶(2 mL),待GC-MS/MS分析。

1.4.3 冲调奶液中PAEs的QuEChERS处理方法

冲调奶液:根据产品说明,一汤匙奶粉(9.00 g)用60 mL 40℃温水冲调,冷却至室温备用(6 h之内处理)。利用QuEChERS方法对冲调奶液中的PAEs进行提取净化。准确量取5 mL冲调奶液置于35 mL具塞玻璃离心管中,加入800 mg无水硫酸镁、5 mL乙腈和200 mg氯化钠,涡旋混匀2 min后,在4 000 r/min下离心3 min。移取上清液2 mL至10 mL玻璃离心管中,加入70 mg PSA、100 mg MgSO₄和40 mg C18,涡旋混匀2 min后在4 000 r/min下离心3 min,取出上清液,过0.45 μm的有机相滤膜,待GC-MS/MS分析。

1.4.4 GC-MS/MS条件

GC条件:气化室温度为260℃;不分流;高纯He流速为1 mL/min;自动进样(进样量为1 μL);溶剂延迟7 min;柱升温程序为初始温度60℃(保持1 min),以20℃/min的速率升温到220℃(保持1 min),然后以5℃/min速率升温到250℃(保持1 min),再以20℃/min的速率升温到290℃(保持3 min),最后以20℃/min速率升温到300℃(保持10 min)。

MS/MS条件:离子源和四级杆温度分别为230℃和150℃;离子源为EI源(70 eV;MRM模式。16种PAEs的监测离子(*m/z*)及碰撞电压、保留时间(Retention Time, RT)见表1。

表 1 16 种 PAEs 的相关信息及方法学评价
Tab.1 Related information and methodological evaluation of 16 PAEs

化合物	保留时间/min	离子对及碰撞电压/V		LOD 值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	LOQ 值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	仪器精密度/%		方法平均回收率及精密度/%	
		1	2			日间	日内	UASE ^a	QuEChERS ^b
DMP	7.414	163,77 (25)	163,92 (30)	0.1	0.2	3.6	1.3	98 (4.4)	116 (9.0)
DEP	8.268	149,65 (25)	149,93 (15)	0.2	0.5	3.9	1.6	101 (7.4)	109 (7.5)
DAP	9.143	149,65 (20)	149,93 (15)	1.2	4.0	4.1	0.7	102 (5.0)	
DIBP	9.880	149,65 (30)	149,93 (25)	0.1	0.2	2.9	2.2	97 (7.5)	111 (11.7)
DBP	10.553	149,65 (30)	149,93 (20)	0.03	0.1	2.6	3.9	97 (6.8)	83 (14.5)
DMEP	10.85	149,65 (30)	149,93 (25)	20.0	66.7	4.8	4.2	102 (4.0)	
BMPP	11.544	149,65 (30)	149,93 (20)	1.5	5.0	3.5	2.9	93 (5.6)	
DEEP	11.832	149,65 (25)	149,93 (20)	51.7	172.4	3.6	3.4	95 (4.0)	
DPP	12.173	149,65 (25)	149,93 (20)	0.6	1.4	3.9	2.9	99 (1.6)	
DHXP	14.173	149,65 (30)	149,93 (15)	1.0	3.3	2.4	1.5	101 (6.3)	
BBP	14.293	149,65 (25)	149,93 (15)	0.7	2.5	4.7	1.6	98 (7.4)	
DBEP	15.691	149,65 (25)	149,93 (15)	2.5	8.7	3.3	2.8	102 (2.5)	
DCHP	16.298	149,65 (30)	149,93 (20)	2.2	7.6	4.3	2.4	97 (7.8)	
DEHP	16.543	149,65 (30)	149,93 (20)	0.5	1.8	3.5	1.1	95 (2.5)	93 (6.7)
DNOP	18.613	149,65 (30)	149,93 (20)	1.4	4.7	4.6	2.3	101 (1.8)	
DNP	20.113	149,65 (30)	149,93 (20)	2.1	7.8	3.8	1.0	92 (5.9)	

注: a.3 个添加水平为 100、200、400 ng/g; b.3 个添加水平为 10、20、40 ng/g; 每个浓度平行 6 次; DMP 为邻苯二甲酸二甲酯; DEP 为邻苯二甲酸二乙酯; DAP 为邻苯二甲酸二烯丙酯; DIBP 为邻苯二甲酸二异丁酯; DBP 为邻苯二甲酸二丁酯; DMEP 为邻苯二甲酸二甲氧乙酯; BMPP 为邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯; DEEP 为邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯; DPP 为邻苯二甲酸二戊酯; DHXP 为邻苯二甲酸二己酯; BBP 为邻苯二甲酸丁基酯; DBEP 为邻苯二甲酸二丁氧基乙酯; DCHP 为邻苯二甲酸二环己酯; DEHP 为邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯; DNOP 为邻苯二甲酸二正辛酯; DNP 为邻苯二甲酸二壬酯。

1.4.5 PAEs 从样品到冲调奶液的迁移率 (r)^[13]

$$r = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% = \frac{C_1 V_1}{C_2 V_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_1 和 M_2 分别为冲调奶液中和硅橡胶制品中 PAEs 的含量, ng; C_1 和 C_2 分别为冲调奶液和硅橡胶制品中 PAEs 的浓度, ng/mL; V_1 和 V_2 分别为冲调奶液(迁移液)和萃取溶剂的体积, mL。

1.4.6 PAEs 的估计日摄入量

对 PAEs 的日摄入量(EDI)进行了评估^[14], 见式(2)。

$$EDI(\text{formula}) = (C_{\text{formula}} \times M_{\text{formula}} \times B_{\text{io}}) / m \quad (2)$$

式中: $EDI(\text{formula})$ 为冲调奶液中 PAEs 的估计日摄入量; C_{formula} 为 PAEs 从样品到冲调奶液中的迁移浓度, ng/mL; M_{formula} 为每天通过硅橡胶奶杯摄入的冲调奶液, mL; B_{io} 为 PAEs 的生物利用率, 这里将其值设定为 1; m 为暴露儿童的体质量, kg。

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的优化

2.1.1 FCSRPs 中 PAEs 的 UASE 条件优化

以某品牌背景干净、峰形良好的 FCSRPs 为测试样品, 考察了 5、10、20、30、40、50 min 的萃取时间和 30、40、50、60、70 °C 共计 5 种萃取温度对 16

种 PAEs (加标) 峰面积的影响 (图 1), 每组 3 个平行。当萃取时间为 10~20 min 时, 16 种 PAEs 的峰面积以及总峰面积基本达到平衡, 继续延长萃取时间, 峰面积减小。样品中 16 种 PAEs 峰面积以及总峰面积在 50~60 °C 时达到平衡。在本研究中, 考虑到样品前处理效率, 超声提取条件为 50 °C 并保持 10 min。

2.1.2 冲调奶液中 PAEs 的 QuEChERS 条件优化

通过 GC-MS/MS 分析, 在 32 种硅橡胶制品中共检测出 5 种 PAEs (DMP、DEP、DIBP、DBP、DEHP)。根据相关研究^[15-16], 通过考察 4 种萃取溶剂 (丙酮、甲醇、乙腈、正己烷), PSA 用量 (30、50、70 mg), C18 用量 (20、40、60 mg), 硫酸镁用量 (50、100、200 mg) 和炭黑 (Carbon black, Carb) 用量 (0、10、20、30 mg) 对 5 种 PAEs 的回收率的影响, 对冲调奶液中 PAEs 的 QuEChERS 条件进行了优化, 结果见图 2。

与乙腈不同, 当用丙酮、甲醇、正己烷作为萃取溶剂时, 经过 2 次离心仍存在乳化现象, 不能实现有机相与牛奶的完全分离。乙腈已经被作为乳品中 PAEs 的萃取溶剂使用^[17]。为了便于转移上部有机层, 提高萃取效率, 最终选择乙腈作为萃取溶剂。PSA 能够去除样品基质中的脂肪酸、有机酸、糖等极性大分子^[18-19], 当用量为 70 mg 时, 5 种 PAE 的萃取效果最佳, 回收率为 85%~111% (图 2a)。作为除水剂, 无水 MgSO_4 用量为 100 mg 时, 5 种 PAEs 的萃取效率最优,

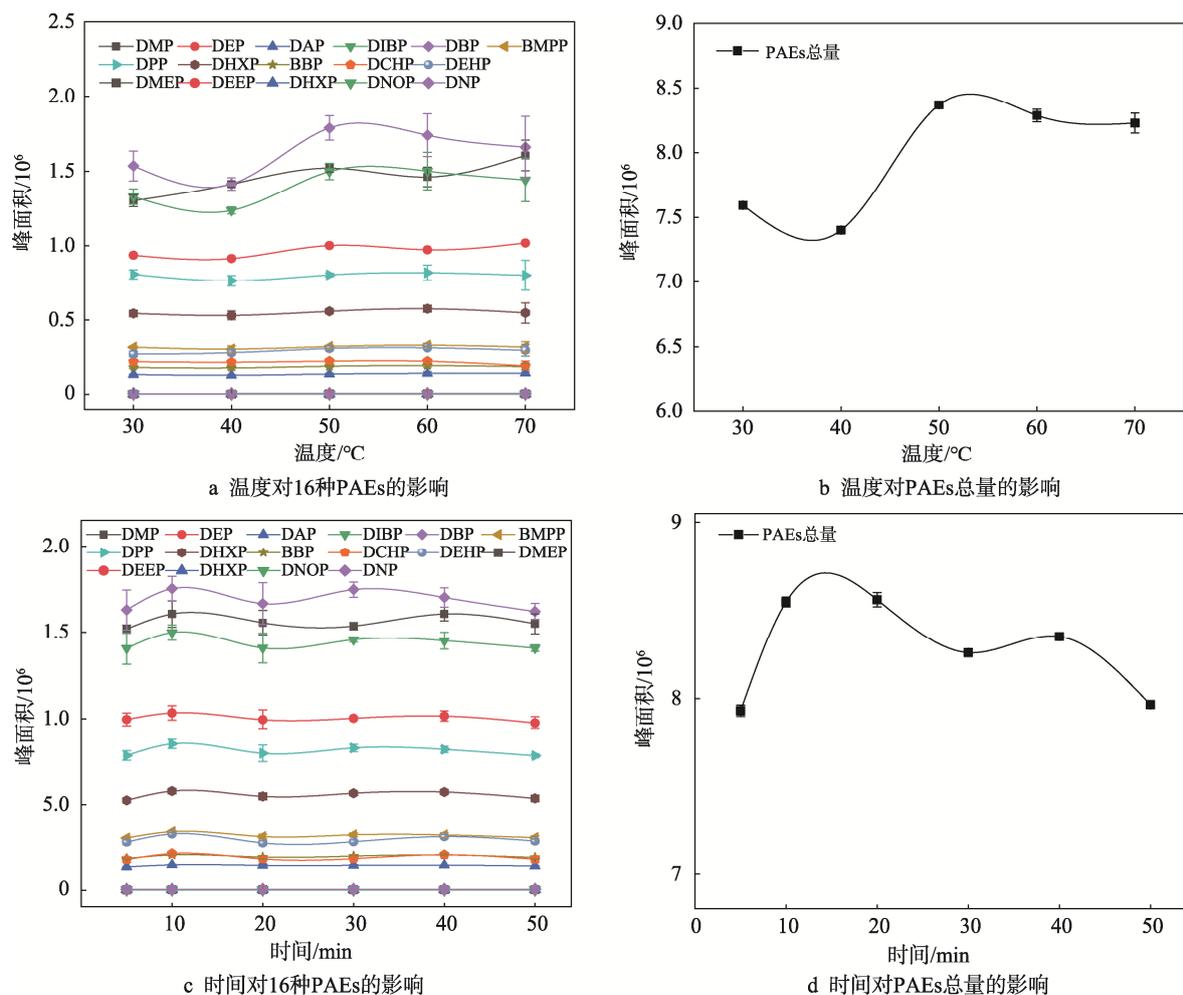


图1 UASE 的温度及时间对 PAEs 峰面积的影响
Fig.1 Effects of temperature and time of UASE on peak area of PAEs

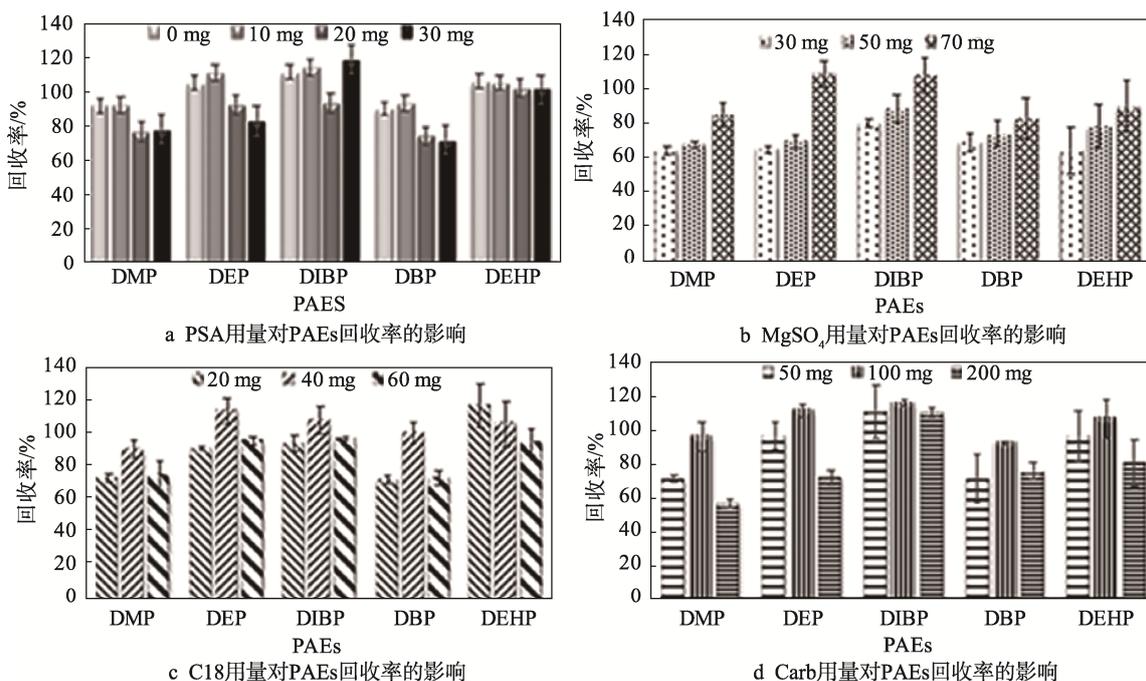


图2 冲调奶液中 PAEs 的 QuEChERS 条件优化
Fig.2 Optimization of QuEChERS for PAEs in reconstituted infant formula

回收率为 92%~115% (图 2b)。C18 可以去除基质中的非极性干扰物^[20], 当用量为 40 mg 时, 5 种 PAEs 萃取效果最佳, 回收率为 92.1%~110.5% (图 2c)。Carb 可以去除非极性干扰物, 尤其是色素, 但在本研究中使用 Carb 对 5 种 PAEs 的萃取效率与不使用 Carb 相比并没有改善 (可能吸附目标化合物), 且影响了回收率的重现性 (图 2d), 因此最终选择不加 Carb。最终确定的 QuEChERS 方法条件: 乙腈做萃取溶剂, PSA 用量为 70 mg, C18 用量为 40 mg, MgSO₄ 用量为 100 mg, 不加 Carb。

2.1.3 仪器性能验证及方法学评价

16 种 PAEs 的混标溶液在 GC-MS/MS 条件下得到各自的标准曲线, 相关系数 (R^2) 为 0.995 6 (DPP)~0.999 9 (DMEP), 线性关系良好。DMEP、DEEP 和 DHXP 的线性范围为 0.1~2.0 mg/L, 其余 PAEs 的线性范围均为 0.002~2.0 mg/L。在信噪比 (S/N) 分别为 3 和 10 的条件下, 分别计算 16 种 PAEs 的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ), 16 种 PAEs 的 LOD 值为 0.03 (DBP)~51.72 $\mu\text{g/L}$ (DEEP)、定量限为 0.1 (DBP)~172.4 $\mu\text{g/L}$ (DEEP)、日内/日间精密度 (RSD) 全部小于 5%, 结果见表 1。与 GB 31604.30—2016 中的方法相比, 所建方法提高了检测灵敏度和样品前处理的效率。选择 1 种本底较干净样品进行加标回收率的测定, 在样本中添加 3 个水平浓度 (100、200、400 ng/g) 的 PAEs 混标, 使用 1.4.2 节方法超声提取后进行 GC-MS/MS 测定, 计算方法回收率及精密度 (RSD) 见表 1。结果表明, UASE-GC-MS/MS 方法满足硅橡胶制品中 16 种 PAEs 定量分析的要求, 方法平均回收率为 92%~102%, 精密度 (RSD) 为 1.0%~7.8%。经过 UASE-GC-MS/MS 分析, 在 32 种 FCSRPs 中检测出 DMP、DEP、DBP、DIBP、DEHP 共 5 种 PAEs。考察了 QuEChERS-GC-MS/MS 对这 5 种 PAEs 在冲调奶液中的方法可靠性和重现性。在冲调奶液中分别添加 3 个浓度 (10、20、40 ng/g) 水平的 PAEs 混标, 经过 QuEChERS 方法进行前处理后进行 5 种 PAEs 的 GC-MS/MS 测定。结果表明, 文中方法的回收率为 83%~116%, 精密度 (RSD) 为 6.7%~14.5%。此外, 还考察了分析方法对冲调奶液中 5 种 PAEs 的基质效应 (M_E)^[21-22]。分别绘制基质标准曲线 (5 种 PAEs) 以及溶剂标准曲线, 根据基质效应 = [(基质标曲斜率 - 溶剂标曲斜率) / 溶剂标曲斜率] × 100% 计算得出, 在 10~200 ng/mL 的质量浓度范围内, 5 种 PAEs 的 M_E 在 -22%~22% (DMP 为 -3%, DEP 为 -19%, DIBP 为 -22%, DBP 为 5%, DEHP 为 22%)。说明采用 QuEChERS-GC-MS/MS 测定冲调奶液中 PAEs 的迁移时, 基本为弱基质效应 (M_E 为正数时, 表示基质增强效应; M_E 为负数时为基质抑制效应)。

2.1.4 FCSRPs 中 PAEs 的检测结果

32 种硅橡胶制品中检出 DMP、DBP、DEP、DEHP 和 DIBP 共 5 种 PAEs。16 种 PAEs 的混标色谱图、制品中检出的 5 种 PAEs 以及其在冲调奶液中迁移的总离子流色谱图。32 种 FCSRPs 中 5 种 PAEs 检测结果见表 2。结果表明, 32 种制品中 5 种 PAEs 的总含量为 5.13~27.72 mg/kg, 低于其他 FCMs, 如纸和纸板、塑料^[23]中 PAEs 的残留量。5 种 PAEs 中位数从大到小顺序为 DBP (3.61 mg/kg)、DIBP (3.32 mg/kg)、DEHP (2.32 mg/kg)、DEP (1.32 mg/kg)、DMP (1.31 mg/kg), 不同样品间 PAEs 含量差异较大。5 种 PAEs 中仅有 DEHP 和 DBP 2 种 PAEs 在 GB 9685—2016 中被授权添加至食品接触橡胶材料, 且最大使用量不超过 5%^[24]。

潘静静等^[25]统计了欧盟食品与饲料快速预警系统 (RASFF) 发布的由于 PAEs 被通报的 FCMs 案例 (2005~2018 年), 其中橡胶/硅橡胶材质的压力锅密封圈因 DEHP、DNOP、DINP 含量或迁移量过高被通报了 7 次 (占比 5%)。最新的数据显示^[12], 我国 781 批 FCMs 样品中, 橡胶 (三元乙丙橡胶) 制品中 PAEs 的检出率最高 (50%), 高于塑料、涂层以及纸制品。此外, 橡胶样品中检出的 PAEs 物质种类最多, 包括 DEHP、DEP、DBP、DIBP、DINP 共 5 种, 且 5 种 PAEs 的检出率均高于其他材质, 其中 DEHP 最高 (35%)。本研究中 DINP 未被检出, DNOP 未检出, 32 种硅胶制品中除了 DEHP、DEP、DBP、DIBP 之外, DMP 也被检出, 5 种 PAEs 的检出率均为 100%。

2.1.5 硅橡胶奶杯中 PAEs 向冲调奶液的迁移研究

32 种 FCSRPs 在实际使用时与食品接触的情况各不相同。其中的 1 个硅橡胶奶杯样品, 主要用作幼儿 (6~36 个月) 的学饮杯, 需要特别关注。我国 GB 9685—2016 对 PAEs 类塑化剂规定中要求 DEHP、DAP、DBP 和 DINP 不得用于接触脂肪性食品、酒精含量高于 20% 的食品和婴幼儿食品。考虑到当幼儿使用硅橡胶奶杯时, 其中的 5 种 PAEs 可能迁移至冲调奶液中 (图 3c) 而被摄入体内, 因此, 特别进行了硅橡胶奶杯中 PAEs 向冲调奶液的迁移暴露评估。

考虑到硅胶奶杯中的冲调奶液的饮用温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ ^[26], 而冲调奶液 6 h 后会变质^[14], 因此选择硅胶奶杯中 PAEs 向冲调奶液中的迁移条件为 40 $^{\circ}\text{C}$ 下 6 h。此条件下硅橡胶奶杯在冲调奶液中的迁移率从大到小为 DEHP (28%) > DBP (8%) > DEP (6%) > DMP (0.7%) > DIBP (0.2%)。根据 PAEs 的迁移量 (DMP 为 0.45 ng/mL、DEP 为 5.60 ng/mL、DIBP 为 0.55 ng/mL、DBP 为 42.16 ng/mL、DEHP 为 26.28 ng/mL), 对 6~36 个月的幼儿在使用学饮杯期间的 PAEs 估计日摄入量 (EDI) 进行了评估^[27] (表 3)。0.01 mg/kg 和

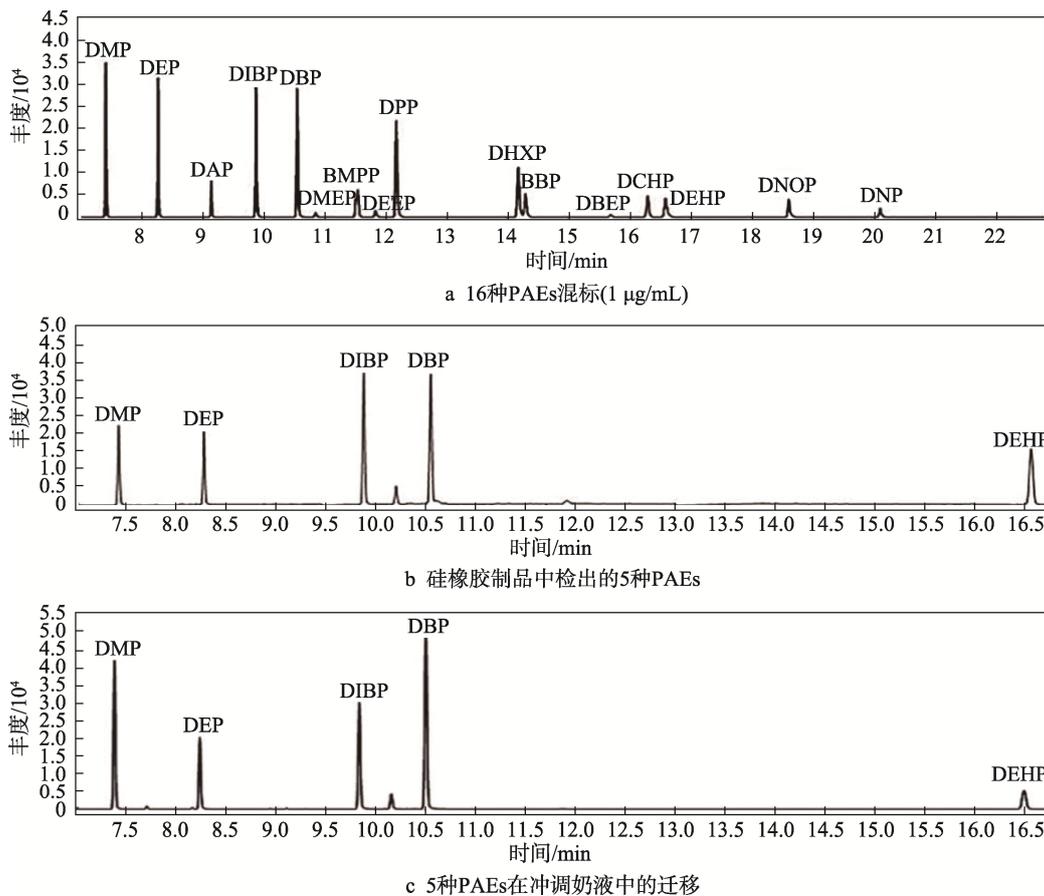


图3 PAEs的总离子流色谱图
Fig.3 Total ion chromatogram of PAEs

表2 32种FCSRPs中5种PAEs的含量
Tab.2 Content of 5 PAEs in 32 FCSRPs

数据类型	PAEs 含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)					总量
	DMP	DEP	DIBP	DBP	DEHP	
最小值	0.32	0.34	1.25	1.63	1.07	5.13
最大值	3.00	4.57	8.39	12.70	18.26	27.72
平均数	1.46	1.68	3.65	4.52	4.69	16.00
中位数	1.31	1.32	3.32	3.61	2.32	14.76
检出率/%	100	100	100	100	100	

表3 婴幼儿使用硅橡胶奶杯进食冲调奶液的EDI评估
Tab.3 EDI evaluation of formula for silicone milk cups for infants

年龄/月	体质量 ^a /kg	奶粉产品喂食方法 (每天)			$M_{\text{formula}}/(\text{mL}\cdot\text{d}^{-1})$	EDI 值/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					总 EDI 值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
		喂食 次数	喂食 体积/mL				DMP	DEP	DIBP	DBP	
6~12	9.2	4	180	720	0.03	0.44	0.04	3.30	2.06	5.87	
12~24	11.4	3	240	720	0.03	0.35	0.03	2.66	1.66	4.74	
24~36	13.8	3	240	720	0.02	0.29	0.03	2.20	1.37	3.91	
TDI ^b						—	—	—	10	50	—
评估结果						—	—	—	<	<	—

注：^a体质量参考 U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2011; ^bEFSA 对 FCMs 中 DBP 和 DEHP 的 TDI 值规定, 2005; M_{formula} 为通过硅橡胶奶杯每日的冲调奶液摄入量。

0.05 mg/kg^[28]是欧洲食品安全局 (EFSA) 规定的 FCMs 中 DBP 和 DEHP 的临时每日摄入量 (Tolerable Daily Intake, TDI)。最终结果表明, 6~12 个月、12~24 个月、24~36 个月的幼儿通过使用硅橡胶奶杯进食冲调奶液对 5 种 PAEs 暴露的 EDI 分别为 0.03~3.30、0.03~2.66 和 0.02~2.20 mg/kg。EDI 随暴露年龄增加而降低, DBP 和 DEHP 的结果均低于 TDI 值, DMP、DEP、DIBP 的 EDI 值也均低于 DBP 的 TDI 值, 说明婴幼儿通过使用硅橡胶奶杯进食冲调奶液而摄入 5 种单一 PAEs 的安全风险较低。但是, 考虑到多种 PAEs 的复合效应 (加和或协同效应), 以及婴幼儿的特殊体质, 建议对接触婴儿食品的硅胶制品中的 PAEs 严格管控。

3 结语

本研究建立并利用 UASE-GC-MS/MS 方法检测了中国市售 32 种 FCSRPs 中的 16 种 PAEs, 结果检出了包括 DBP、DIBP、DEHP、DEP、DMP 共 5 种 PAEs。特别地, 建立并利用 QuEChERS-GC-MS/MS 方法对硅橡胶奶杯中 5 种 PAEs 向冲调奶液中的迁移进行了研究。结果发现, 对不同年龄段婴幼儿的暴露评估结果显示, 5 种 PAEs 的 EDI 值均低于 DBP 的 TDI 值 (0.01 mg/kg), 安全风险较低。目前 FCSRPs 的 PAEs 的研究鲜有报道, 本研究为中国市售 FCSRPs 中 PAEs 的种类、含量以及迁移暴露提供了数据支撑, 同时为其他 FCMs 中 PAEs 的研究提供了科学依据。

参考文献:

- [1] RODGERS K M, RUDEL R A, JUST A C. Phthalates in Food Packaging, Consumer Products, and Indoor Environments[M]. London: Toxicants in Food Packaging and Household Plastics, Springer, 2014: 31-59.
- [2] SCHEITTLER T. Human Exposure to Phthalates via Consumer Products[J]. International Journal of Andrology, 2006, 29(1): 134-139.
- [3] 刘明华. 塑化剂的危害与预防分析[J]. 绿色科技, 2013(4): 210-212.
LIU Ming-hua. Harm and Prevention Analysis of Plasticizer[J]. Journal of Green Science and Technology, 2013(4): 210-212.
- [4] TSAI S C, TSENG Y J, WU Su mei. Reproductive and Developmental Alterations on Zebrafish (*Danio Rerio*) Upon Long-Term Exposure of Di-Ethyl Phthalate (DEP), Di-Isononyl Phthalate (DINP) and Di (2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP)[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2023, 110(2): 49.
- [5] MONDAL S, BANDYOPADHYAY A. From Oxidative Imbalance to Compromised Standard Sperm Parameters: Toxicological Aspect of Phthalate Esters on Spermatozoa[J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2023, 98: 104085.
- [6] HUO C Y, LI W L, LIU L Y, et al. Seasonal Variations of Airborne Phthalates and Novel Non-Phthalate Plasticizers in a Test Residence in Cold Regions: Effects of Temperature, Humidity, Total Suspended Particulate Matter, and Sources[J]. Sci Total Environ, 2023, 863: 160852.
- [7] AL-SALEH I, ELKHATIB R, ALNUWAYSIR H, et al. The Cumulative Risk Assessment of Phthalates Exposure in Preterm Neonates[J]. Int J Hyg Environ Health, 2023, 248: 114112.
- [8] XUE Mei-gui, CHAI Xin-sheng, LI Xiao-dong, et al. Migration of Organic Contaminants into Dry Powdered Food in Paper Packaging Materials and the Influencing Factors[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 262(12): 75-82.
- [9] HAN Yu, CHENG Jia-li, TANG Zhen-wu, et al. Widespread Occurrence of Phthalates in Popular Take-out Food Containers from China and the Implications for Human Exposure[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 290(2): 125851.
- [10] 杨晓辉, 朱家姝, 张鹏举. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯类增塑剂的检测及其迁移规律研究[J]. 陕西科技大学学报, 2022, 40(6): 49-54.
YANG Xiao-hui, ZHU Jia-shu, ZHANG Peng-ju. Study on Determination and Migration Rule of Phthalate Esters Plasticizers in Food Contact Materials[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2022, 40(6): 49-54.
- [11] NOTARDONATO I, PROTANO C, VITALI M, et al. A Method Validation for Simultaneous Determination of Phthalates and Bisphenol A Released from Plastic Water Containers[J]. Applied Sciences, 2019, 9(14):

- 2945.
- [12] 寇海娟, 李伟涛, 李金凤, 等. 不同材质食品接触材料及制品中 PAEs 合规情况调查及评价[J]. 包装工程, 2022, 43(23): 191-198.
- KOU Hai-juan, LI Wei-tao, LI Jin-feng, et al. Investigation and Evaluation of PAEs Compliance in Food Contact Materials and Products of Different Materials[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(23): 191-198.
- [13] GE J L, WANG J X, WU C C, et al. Development of an in Vitro Model to Simulate Migration of Organic Contaminants from Pad Products to Human Sweat and Enhance Dermal Exposure Risk Assessment[J]. Sci Total Environ, 2021, 795: 148827.
- [14] ZHANG Kai, WONG J W, BEGLEY T H, et al. Determination of Siloxanes in Silicone Products and Potential Migration to Milk, Formula and Liquid Simulants[J]. Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2012, 29(8): 1311-1321.
- [15] 傅群, 黄强, 王尚军, 等. QuEChERS-气相色谱-质谱法同时测定含油脂食品中 16 种邻苯二甲酸酯[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(22): 8724-8729.
- FU Qun, HUANG Qiang, WANG Shang-jun, et al. Simultaneous Determination of 16 Kinds of Phthalic Acid Esters in Fatty Food by QuEChERS-Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(22): 8724-8729.
- [16] 孙文闪, 董叶箐, 钟寒辉, 等. 改良 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同时测定土壤中 17 种邻苯二甲酸酯[J]. 分析科学学报, 2022, 38(1): 77-82.
- SUN Wen-shan, DONG Ye-qing, ZHONG Han-hui, et al. Simultaneous Determination of 17 Phthalic Acid Esters in Soil by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry with Improved QuEChERS[J]. Journal of Analytical Science, 2022, 38(1): 77-82.
- [17] XU Dun-ming, DENG Xiao-jun, FANG En-hua, et al. Determination of 23 Phthalic Acid Esters in Food by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1324: 49-56.
- [18] ANASTASSIADES M, LEHOTAY S J, ŠTAJNBAHER D, et al. Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce[J]. Journal of AOAC INTERNATIONAL, 2003, 86(2): 412-431.
- [19] MOLINA-RUIZ J M, CIESLIK E, WALKOWSKA I. Optimization of the QuEChERS Method for Determination of Pesticide Residues in Chicken Liver Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(4): 898-906.
- [20] 李旭, 吴维吉, 刘佳, 等. 气相色谱串联质谱法测定植物油中的邻苯二甲酸酯[J]. 食品工业, 2018, 39(2): 301-305.
- LI Xu, WU Wei-ji, LIU Jia, et al. Determination of Phthalates in Vegetable Oil by Gas Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. The Food Industry, 2018, 39(2): 301-305.
- [21] 易盛国, 侯雪, 韩梅, 等. 气相色谱-串联质谱法检测蔬菜农药残留基质效应与基质分类的研究[J]. 西南农业学报, 2012, 25(2): 537-543.
- YI Sheng-guo, HOU Xue, HAN Mei, et al. Study on Matrix Effects and Matrix Classification of Pesticide Residues in Vegetable by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2012, 25(2): 537-543.
- [22] WALORCZYK S. Validation and Use of a QuEChERS-Based Gas Chromatographic-Tandem Mass Spectrometric Method for Multiresidue Pesticide Analysis in Blackcurrants Including Studies of Matrix Effects and Estimation of Measurement Uncertainty[J]. Talanta, 2014, 120: 106-113.
- [23] 霍娇, 岳茜岚, 李哲, 等. 成都市市售一次性塑料餐饮具中 16 种邻苯二甲酸酯类残留量检测[J]. 中国食品卫生杂志, 2017, 29(4): 484-487.
- HUO Jiao, YUE Qian-lan, LI Zhe, et al. Analysis of 16 Phthalates Compounds in Disposable Plastic Tableware Sold on Chengdu Market[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2017, 29(4): 484-487.

- [24] GB 9685—2016, 食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准[S].
GB 9685-2016, National Food Safety Standard -- Standard for Uses of Additives in Food Contact Materials and Their products[S].
- [25] 潘静静, 钟怀宁, 李丹, 等. 食品接触材料及制品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的风险管控[J]. 中国油脂, 2019, 44(4): 85-90.
PAN Jing-jing, ZHONG Huai-ning, LI Dan, et al. Risk Management of Phthalate Plasticizers in Food Contact Materials and Products[J]. China Oils and Fats, 2019, 44(4): 85-90.
- [26] DIN EN 12868, Child Use and Care Articles-Method for Determining the Release of N-nitrosamines and N-nitrosatable Substances from Elastomer or Rubber Teats and Soothers[S].
- [27] FENG Di, ZHANG Xi-rong, YUAN Hang, et al. Identification, Migration, and Childhood Exposure of Methylsiloxanes in Silicone Infant Bottle Nipples Marketed in China[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 829: 154449.
- [28] SOUZA J M O, SOUZA M C O, ROCHA B A, et al. Levels of Phthalates and Bisphenol in Toys from Brazilian Markets: Migration Rate into Children's Saliva and Daily Exposure[J]. The Science of the Total Environment, 2022, 828: 154486.

责任编辑: 曾钰婵