

· 论 著 ·

# 河南省蔬菜水果双酚S污染的居民膳食暴露风险评估

刘红丽, 马青青, 卢素格, 翟志雷, 张二鹏, 张榕杰

河南省疾病预防控制中心检测检验中心理化室, 河南 郑州 450016

**摘要:** **目的** 分析河南省蔬菜水果双酚S (BPS) 污染水平, 并评估居民膳食暴露风险, 为制订相关的食品安全标准提供依据。**方法** 于2018—2019年采集河南省本地种植、销售的蔬菜水果样品276份, 采用同位素稀释-超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 测定BPS; 结合当地居民的膳食结构和平均体重计算膳食暴露量, 参考类似物双酚A (BPA) 的每日耐受摄入量 (TDI) 计算BPS的风险指数。**结果** 蔬菜和水果中检出BPS含量分别为0.006~12.600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和0.006~9.380  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 中位数分别为0.053  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和0.023  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 检出率分别为78.43%和62.60%, 蔬菜BPS检出率和含量均大于水果 ( $P < 0.05$ )。居民来源于蔬菜水果的BPS最大暴露总量为 $5.37 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g}/(\text{kg}\text{体重} \cdot \text{d})$ , 暴露风险指数为 $1.07 \times 10^{-3}$ , 风险可接受。**结论** 河南省蔬菜和水果中均检出BPS, 蔬菜中BPS的检出率和含量均大于水果。居民经蔬菜水果暴露BPS的健康风险较小。

**关键词:** 蔬菜; 水果; 双酚S; 膳食暴露风险

中图分类号: R155.5

文献标识码: A

文章编号: 2096-5087 (2021) 05-0442-04

## Dietary exposure risk of bisphenol S in vegetables and fruits in Henan Province

LIU Hongli, MA Qingqing, LU Suge, ZHAI Zhilei, ZHANG Erpeng, ZHANG Rongjie

Department of Physics and Chemistry, Testing Center, Henan Center for Disease Control and Prevention, Zhengzhou, Henan 450016, China

**Abstract: Objective** To monitor the content of bisphenol S (BPS) in vegetables and fruits in Henan Province and evaluate the dietary exposure risk of the population, so as to provide the basis for formulating relevant food safety standards. **Methods** From 2018 to 2019, 276 samples of vegetables and fruits produced and sold in Henan Province were collected. BPS was determined by isotope dilution ultra performance liquid chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), and the dietary exposure was calculated according to the dietary structure and average body weight of local residents. The risk index of BPS was calculated according to the daily tolerable intake (TDI) of bisphenol A (BPA). **Results** The BPS contents in vegetables and fruits were 0.006–12.600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.006–9.380  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the medians were 0.053  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 0.023  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , the detection rates were 78.43% and 62.60%, respectively. The detection rate and content of BPS in vegetables were higher than those in fruits ( $P < 0.05$ ). The maximum exposure of BPS from vegetables and fruits was  $5.37 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g}/(\text{kgbw} \cdot \text{d})$ , and the exposure risk index was  $1.07 \times 10^{-3}$ , which was acceptable. **Conclusions** BPS was detected from vegetables and fruits in Henan Province. The detection rate and content of BPS in vegetables were higher than those in fruits. The health risk of BPS exposed by vegetables and fruits is small.

**Keywords:** vegetable; fruit; bisphenol S; dietary exposure risk

DOI: 10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2021.05.003

基金项目: 河南省医学科技攻关计划省部共建项目 (2018010030)

作者简介: 刘红丽, 本科, 副主任技师, 主要从事食品卫生理化检验工作

通信作者: 张榕杰, E-mail: 13903868287@163.com

双酚类化合物是生产聚碳酸酯和环氧树脂等高分子材料的重要化工原料,广泛应用于塑料包装材料<sup>[1]</sup>,常见的有双酚A(BPA)、双酚S(BPS)和双酚F(BPF)等<sup>[2]</sup>。研究表明BPA能干扰生物体的正常内分泌功能<sup>[3-5]</sup>,已被一些国家禁用<sup>[6-7]</sup>。BPS作为BPA的替代品,化学结构与BPA类似,热稳定性和光稳定性较强,越来越多地应用于日常用品中,已在多种环境介质和人体中检出<sup>[8-10]</sup>,且被证实也存在一定的毒性效应<sup>[11-13]</sup>。膳食摄入是人体暴露BPS最主要的途径<sup>[14]</sup>,本研究通过分析河南省蔬菜水果中的BPS暴露量,评估居民经蔬菜水果暴露BPS的健康风险,为制订相关食品安全标准提供依据。

## 1 材料与方法

**1.1 样品采集** 按照河南省地理位置(豫中包括郑州、许昌、平顶山、漯河,豫东包括开封、商丘、周口,豫西包括洛阳、三门峡、济源、焦作,豫南包括南阳、驻马店、信阳,豫北包括新乡、鹤壁、安阳、濮阳),于2018年在郑州、商丘、三门峡、洛阳、信阳、驻马店和新乡采集蔬菜样品33份和水果样品33份,于2019年在郑州、周口、商丘、三门峡、南阳和安阳采集蔬菜样品120份和水果样品90份。在农贸市场、超市和便利店购买当地种植、销售且居民消费量较大的品种,且被采样商家的货源途径不同。参考全国食品污染物监测数据汇总系统中的食品类别,采集6类蔬菜,分别为叶菜类38份、茄瓜类44份、根茎类37份、鳞茎类12份、甘蓝类13份、鲜豆类9份;5类水果,分别为核仁果类51份、浆果类25份、柑橘类16份、瓜果类12份、热带水果类(大多非本地生产,但考虑到当地居民的消费习惯和食用量予以保留)19份。

**1.2 主要仪器与试剂** 超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱仪(QTRAP 6500,美国ABSCIEX公司);GCB固相萃取柱(ENVI™-Carb柱,500 mg,6 mL,美国Supelco公司);Waters ACQUITY UPLC™ BEH C18柱(100 mm×2.1 mm,1.7 μm)。BPS标准品(4-BAI-53-1,加拿大Toronto Research Chemicals Inc.,纯度98%);BPS同位素内标(BPS-<sup>13</sup>C<sub>12</sub>)标准品(S022645,美国AChemTek Inc.,100 μg/mL);乙腈、甲醇、丙酮均为色谱纯。

**1.3 BPS检测** 试样经清洗匀浆,称取1.000 g,加入BPS同位素内标,乙腈超声提取,GCB固相萃取柱依次用18 mL甲醇、6 mL水活化,上样后依次用6 mL水、6 mL甲醇-水(1:1, V/V)淋洗,最后

用6 mL甲醇-丙酮(4:1, V/V)洗脱,浓缩至近干,用1 mL甲醇-水(1:4, V/V)溶解残渣,待测。

采用超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱法测定样品中BPS含量。色谱柱温度:40℃;流动相:A甲醇,B水,梯度洗脱;流速:0.25 mL/min。质谱电离方式:ESI;电离电压:-4 500 V;离子源温度:500℃;喷雾气:60 psi;辅助气:60 psi;气帘气:30 psi;碰撞气:Medium;BPS定量离子:108.0 m/z;碰撞能量:30 eV。空白基质匹配标准曲线,内标法定量,并进行方法验证。BPS在0.05~2.0 μg/L内线性关系良好,相关系数>0.999,方法检出限(S/N=3)为0.012 μg/kg,定量限(S/N=10)为0.04 μg/kg,回收率为85.20%~98.10%,相对标准偏差(n=6)为2.10%~6.70%。检测结果评价参考GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》<sup>[15]</sup>,新鲜蔬菜水果中污染物限量下限为10 μg/kg。

**1.4 居民BPS暴露风险评估** 依据测得的蔬菜水果中BPS含量、河南省居民膳食结构和平均体重,计算BPS暴露量。根据公式 $S = C \times W / T$ 计算蔬菜和水果中BPS日均暴露量( $S_{蔬菜}$ 和 $S_{水果}$ ), $S$ 为通过该类食物BPS的日均暴露量[μg/(kg体重·d)]; $C$ 为该类食物中BPS含量(μg/kg); $W$ 为居民平均每日该类食物摄入量(kg/d); $T$ 为居民平均体重(kg)。蔬菜水果的日均暴露总量 $S_{总} = S_{蔬菜} + S_{水果}$ 。食物消费量和体重数据来自2015年中国成人慢性病与营养监测数据<sup>[16]</sup>,河南省成人蔬菜摄入量为241.8 g/d,水果摄入量为23.1 g/d,食物(不包括消费量较低的食物)总摄入量为744.4 g/d,蔬菜水果摄入量占食物总摄入量的35.6%,平均体重为60.87 kg。在少于60%的检测值为未检出时,对于低于检出限的检测值,为保守估计暴露量,将用1/2检出限替换。由于目前尚无BPS每日耐受摄入量(daily tolerable intake, TDI),参考BPA的TDI[50 μg/(kg体重·d)]<sup>[17]</sup>,利用点评估法<sup>[18]</sup>进行风险评估,计算蔬菜水果中BPS暴露的风险指数 $R$ ,公式为 $R = S / TDI$ , $R \leq 1$ 表示BPS的暴露风险可接受, $R > 1$ 表示BPS的暴露风险超过可接受限度,应该采取适当的风险管理措施。

**1.5 统计分析** 采用Excel 2010软件建立数据库,采用SPSS 21.0软件统计分析。定量资料不服从正态分布,组间比较采用Wilcoxon秩和检验;定性资料采用相对数描述,组间比较采用 $\chi^2$ 检验。以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

## 2 结果

2.1 河南省蔬菜水果 BPS 检测结果 2019 年采集的蔬菜水果中 BPS 检出率为 79.05%，高于 2018 年的 46.97% ( $P < 0.05$ )。2018 年 1 份蔬菜样品 BPS 超标，超标率为 1.52%。2018 年和 2019 年采集的蔬菜水果中 BPS 含量中位数分别为 0.006  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 0.035  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，差异无统计学意义 ( $P > 0.05$ )；均低于新鲜蔬菜水果污染物限量下限 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。见表 1。

表 1 2018—2019 年河南省蔬菜水果 BPS 检测结果

年份	样品数	检出数	检出率 (%)	超标数	超标率 (%)	含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
						范围	中位数
2018	66	31	46.97	1	1.52	0.006~12.600	0.006
2019	210	166	79.05	0	0	0.006~5.440	0.035
$\chi^2/Z$ 值			25.292			-0.387	
P 值			<0.001			0.699	

2.2 蔬菜水果的 BPS 检出率和含量比较 蔬菜中 BPS 检出率为 78.43%，高于水果的 62.60% ( $P < 0.05$ )。蔬菜中 BPS 含量中位数为 0.053  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，高于水果的 0.023  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ( $P < 0.05$ )；均低于污染物限量下限 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。见表 2。

表 2 蔬菜水果的 BPS 检出率和含量比较

类别	样品数	检出数	检出率 (%)	超标数	超标率 (%)	含量 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
						范围	中位数
蔬菜	153	120	78.43	1	0.65	0.006~12.600	0.053
水果	123	77	62.60	0	0	0.006~9.380	0.023
$\chi^2/Z$ 值			8.363			-3.858	
P 值			0.004			<0.001	

2.3 蔬菜水果的 BPS 暴露量和膳食暴露风险 蔬菜 BPS 暴露量大于水果，蔬菜 BPS 最大暴露量占合计暴露量的 93.3%。河南省蔬菜和水果的 BPS 暴露风险指数均小于 1，风险可接受。见表 3。

## 3 讨论

河南省 2018—2019 年监测的蔬菜水果中均有 BPS 检出，参考新鲜蔬菜水果污染物限量下限，检测结果的中位数均未超标。2019 年的检出率和检测值均高于 2018 年，提示随着 BPA 的禁用、限用，BPS 作为 BPA 的替代品被广泛应用<sup>[8]</sup>。蔬菜的检出率和检测值均高于水果，可能因为在蔬菜种植过程中，农

表 3 河南省蔬菜水果的 BPS 暴露量和膳食暴露风险

类别	S [ $\mu\text{g}/(\text{kg}\text{体重}\cdot\text{d})$ ]		R	
	M	max	M	max
蔬菜	$2.12 \times 10^{-4}$	$5.01 \times 10^{-2}$	$4.24 \times 10^{-6}$	$1.00 \times 10^{-3}$
水果	$8.80 \times 10^{-6}$	$3.56 \times 10^{-3}$	$1.76 \times 10^{-7}$	$7.12 \times 10^{-5}$
合计	$2.21 \times 10^{-4}$	$5.37 \times 10^{-2}$	$4.42 \times 10^{-6}$	$1.07 \times 10^{-3}$

注：M、max 分别表示以蔬菜水果中 BPS 的中位数和最大值计算的结果。

药使用较多，BPS 被用作农药中间体可迁移进入蔬菜<sup>[19]</sup>；灌溉用水较多，容易使 BPS 富集<sup>[20-21]</sup>；广泛使用的塑料地膜造成严重污染<sup>[22]</sup>。

河南省蔬菜水果样品中 BPS 最大暴露总量为  $5.37 \times 10^{-2}$   $\mu\text{g}/(\text{kg}\text{体重}\cdot\text{d})$ ，最大暴露风险指数为  $1.07 \times 10^{-3}$ ，风险在可接受范围。《中国居民膳食指南 (2016)》<sup>[23]</sup> 建议每天摄入 300~500 g 蔬菜和 200~350 g 新鲜水果，而河南省居民蔬菜水果的摄入量偏低 (241.8 g/d 和 23.1 g/d)，尤其是水果。按照该指南，以居民平均体重 60 kg 计算，结合本次 BPS 测定结果，河南省蔬菜水果最大暴露量为 0.160  $\mu\text{g}/(\text{kg}\text{体重}\cdot\text{d})$ ，最大风险指数为  $3.20 \times 10^{-3}$ ，处于较低水平。由于没有包含全部日常食物种类，上述暴露量较膳食总暴露量偏小，然而蔬菜水果摄入量已占膳食总摄入量的 35.6%，在没有其他重大的暴露来源时，即使将偏差估计在内，其风险指数仍将小于 1，可以认为河南省居民通过膳食途径的 BPS 暴露量在安全范围。

河南省蔬菜水果的 BPS 检测结果中位数均未超标，通过膳食途径的 BPS 暴露尚不构成健康风险。本研究存在的不足为参考 BPA 的 TDI 进行膳食暴露风险分析会引入一定的误差，而 BPS 的污染不容忽视，所以亟需制定 BPS 的相关法规；未考虑职业和其他暴露途径，未对人群进行分层研究；缺少各类人群消费量的直接调查数据；统计的是蔬菜和水果大类的消费量，而不是具体的食品品种消费量，每类食物的摄入量均以平均摄入量表示，对于有特别食物偏好的个体而言，其评估结果有一定误差；所调查的地区和食物种类有待拓广，监测的样品量有待增加。

## 参考文献

- [1] 陈小芳, 李东, 固旭. 双酚类化合物的合成及应用进展研究 [J]. 广州化工, 2016, 44 (5): 26-28.
- [2] 李金荣, 郭瑞昕, 刘艳华, 等. 五种典型环境内分泌干扰物赋存及风险评估的研究进展 [J]. 环境化学, 2020, 39 (10): 2637-2653.

- [3] 王蔚, 王子豪, 张晓娜. 双酚A及其类似物对哺乳动物和鱼类神经毒性效应及机制研究进展 [J]. 中国海洋大学学报, 2019, 49 (5): 27-34.
- [4] ELADAK S, MOISON D, GUERQUIN M J, et al. Effects of environmental bisphenol A exposures on germ cell development and leydig cell function in the human fetal testis [J]. PLoS One, 2018, 13 (1): e191934.
- [5] HERCOG K, MAISANABA S, FILIPIC M, et al. Genotoxic activity of bisphenol A and its analogues bisphenol S, bisphenol F and bisphenol AF and their mixtures in human hepatocellular carcinoma (HepG2) cells [J]. Science of the Total Environment, 2019, 687: 267-276.
- [6] 廖爱玲, 吴鹏. 欧盟今日起禁止生产含双酚A塑料奶瓶 [N]. 新京报, 2011-03-01 (1).
- [7] 卫生部等6部门关于禁止双酚A用于婴幼儿奶瓶的公告. 卫生部公告. 2011年第15号 [EB/OL]. [2021-03-15]. <http://www.moh.gov.cn/mohwsjdj/s7891/201105/51866.shtml>.
- [8] 沈杰, 刘建超, 陆光华, 等. 双酚S和双酚F在水环境中的分布、毒理效应及其生态风险研究进展 [J]. 生态毒理学报, 2018, 13 (5): 40-51.
- [9] 陈金, 王晓南, 李霖, 等. 太湖流域双酚AF和双酚S人体健康水质基准的研究 [J]. 环境科学学报, 2019, 39 (8): 2764-2770.
- [10] 宋淑玲, 马生明. 双酚S毒理学、人体暴露水平与健康效应研究进展 [J]. 环境化学, 2018, 37 (2): 200-208.
- [11] CHEN D, KANNAN K, TAN H, et al. Bisphenol analogues other than BPA: environmental occurrence, human exposure, and toxicity-A review [J]. Environ Sc Technol, 2016, 50 (11): 5438-5453.
- [12] DONG X, ZHANG Z, MENG S, et al. Parental exposure to bisphenol A and its analogs influences zebrafish offspring immunity [J]. Sci Total Environ, 2017, 610: 291-297.
- [13] 裘文慧. 双酚A及其替代物双酚S对鱼类免疫和神经内分泌系统的毒性效应与作用机理 [D]. 上海: 上海大学, 2016.
- [14] WU L H, ZHANG X M, WANG F, et al. Occurrence of bisphenol S in the environment and implications for human exposure: a short review [J]. Sci Total Environ, 2017, 615: 87-98.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762-2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [16] 周昇昇, 高莉, 孙经, 等. 河南省盐摄入与高血压调查 [J]. 中华高血压杂志, 2020, 28 (11): 1045-1050.
- [17] GOETZ N V, WORMUTH M, SCHERINGER M, et al. Bisphenol A: how the most relevant exposure sources contribute to total consumer exposure [J]. Risk Anal, 2010, 30 (3): 473-487.
- [18] 张磊, 刘兆平. 食品化学物风险评估中一些重要参数的选择和使用 [J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27 (3): 308-311.
- [19] 于洋. 蔬菜常用农药环境风险评估及控制策略研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [20] 胡雅琪. 再生水灌溉典型雌激素类内分泌干扰物的环境行为与风险防控阈值 [D]. 北京: 中国水利水电科学研究院, 2019.
- [21] 徐秋桐. 土壤-蔬菜系统典型污染物的污染特征及抗生素的生理效应 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [22] 裴小乐. 河南省农膜污染现状及治理对策思考 [D]. 郑州: 河南农业大学, 2018.
- [23] 中国营养学会. 中国居民膳食指南 (2016) [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016.
- 收稿日期: 2021-02-19 修回日期: 2021-03-15 本文编辑: 徐文璐

## (上接第441页)

- [17] MODOU G, DJIBRIL B, AMADOU S, et al. Neonatal complications of teenage pregnancies: retrospective study about 209 cases in Senegal [J]. AJP, 2020, 6 (4): 504-507.
- [18] 徐艳, 陈寒, 王晶. 316例青春期妊娠产科结局分析 [J]. 中国生育健康杂志, 2014, 25 (3): 210-212.
- [19] 任艳军, 刘庆敏, 刘冰, 等. 2009—2018年杭州市妊娠糖尿病发病趋势 [J]. 预防医学, 2020, 32 (3): 244-247.
- [20] 韩娜, 刘珏, 金楚瑶, 等. 2013—2017年北京市通州区34637例孕妇妊娠期糖尿病流行情况及其影响因素研究 [J]. 中华疾病控制杂志, 2019, 23 (2): 156-161.
- [21] 何晓英, 尤敏, 许泓. 少女妊娠与避孕 [J]. 中国计划生育和妇产科, 2019, 11 (11): 14-16.
- 收稿日期: 2020-11-13 修回日期: 2021-02-02 本文编辑: 姜申