

金属罐装饮料中 11 种双酚类物质的污染调查 与风险分析

刘丽霞^{1*}, 王 婷¹, 代 菲¹, 靳红艳¹, 杨 丽¹, 刘志刚²

(1. 苏州市产品质量监督检验院, 苏州 215104; 2. 江南大学机械学院, 无锡 214122)

摘 要: **目的** 了解市场流通领域金属罐装饮料中 11 种双酚类物质的污染状况并进行风险分析。**方法** 在市场流通领域随机采集 30 批次金属罐装饮料样品, 采用高效液相色谱-串联质谱法进行分析。**结果** 30 批次样品中有 9 批次检出双酚类物质, 总体检出率为 30%, 检出的双酚类物质为双酚 A-二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)·2H₂O 和 BADGE·H₂O·HCl, 其最大检出值分别为 4.002 mg/kg 和 1.254 mg/kg。

结论 市场流通领域金属罐装饮料中双酚类物质存在一定程度的污染, 需加强风险监测。

关键词: 双酚类物质; 金属罐装饮料; 污染; 风险

Pollution investigation and risk analysis of 11 bisphenols in metal canned beverages

LIU Li-Xia^{1*}, WANG Ting¹, DAI Fei¹, JIN Hong-Yan¹, YANG Li¹, LIU Zhi-Gang²

(1. Suzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Suzhou 215104, China
2. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the pollution status of 11 bisphenols in metal canned beverages in market circulation and analyze the risk. **Methods** A total of 30 metal canned beverages were collected in market circulation and analyzed by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** Bisphenols were detected in 9 of the 30 samples, and the total detection rate was 30%. The detected bisphenols were BADGE·2H₂O and BADGE·H₂O·HCl, and the maximum concentrations were 4.002 mg/kg and 1.254 mg/kg. **Conclusion** There is a certain degree of pollution of bisphenols in metal canned beverages in market circulation, so risk monitoring should be strengthened.

KEY WORDS: bisphenols; metal canned beverages; pollution; risk

1 引 言

用于盛装饮料的金属罐内壁通常都会覆上涂层以提高金属罐的抗腐蚀性, 还可以延长饮料的保质期^[1,2]。目前金属罐内壁涂层通常采用酚醛树脂、环氧树脂以及有机溶

胶等涂料, 这些树脂主要由双酚 A(bisphenol A, BPA)、双酚 F(4, 4'-Dihydroxy-diphenylmethane, BPF)、双酚 A-二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)以及双酚 F-二缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether, BFDGE)等为原原料通过高温聚合反应而成^[1-3]。在生产过程中如树脂固化不

基金项目: 江苏省质量技术监督局科技项目(KJ185646)

Fund: Supported by the Science and Technology Project of Jiangsu Bureau of Quality and Technical Supervision (KJ185646)

*通讯作者: 刘丽霞, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品接触材料质量与安全。E-mail: 283149365@qq.com

*Corresponding author: LIU Li-Xia, Master, Senior Engineer, Suzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Suzhou 215104, China. E-mail: 283149365@qq.com

完全,涂层中就可能残留未交联的双酚物单体,继而可能会向食品中发生迁移^[1,4]。另外,内壁涂料在高温杀菌或贮存过程中,BADGE、BFDGE类单体会与水或氯化物作用,生成各种衍生物(水化物、氯化物),继而会迁移到食品中去^[5,6]。双酚类物质具有类雌激素作用,是一类环境内分泌干扰物,能影响人和动物的内分泌系统和神经系统,因此,这类物质迁移引发的食品安全问题日益受到人们的关注^[1-3,7-11]。

欧盟法规 EU/10/2011^[12] 和我国国家标准 GB 9685-2016^[13]中均规定 BPA 在食品接触材料及制品中的特定迁移限量为 0.6 mg/kg。2005 年 11 月 8 日欧盟颁布了“关于在与食品相接触的材料及物品内使用某些环氧衍生的法规(EC/1895/2005)^[14],规定 BADGE 及其水合物的总量不应超过 9 mg/kg, BADGE 及其氯化物的总量不应超过 1 mg/kg,同时禁止 BFDGE 用于食品接触的涂料。但目前我国各类饮料标准中均未列出 BADGE、BFDGE 及其衍生物的限量值。因此,加强金属罐装饮料中双酚类物质的风险监测具有一定的现实意义。本研究在市场流通领域采集金属罐装饮料样品,采用高效液相色谱-串联质谱法对 11 种双酚类物质进行测定,以期了解市场上金属罐装饮料中双酚类物质的污染状况,加强风险监测,保障食品安全。

2 材料与方法

2.1 材料、仪器与试剂

在超市、便利店、电商平台等市场流通领域随机采集 30 批次金属罐装饮料,包括果蔬汁类饮料、含乳饮料、茶饮料、咖啡饮料、碳酸饮料、运动饮料、酒精饮料(啤酒)等 7 大类常见的、有代表性的金属罐装饮料。

20AD LC+4000Qtrap 高效液相色谱-串联质谱仪(美国 AB Sciex 公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司); HLB 固相萃取柱(60 mg/3 mL); EV312 旋转蒸发器(北京莱伯泰科公司); AutoEVA-60 氮吹仪(美国 Reeko 公司); Multi Reax 涡旋混合器(德国 Heidolph 公司)。

BADGE、BADGE·2H₂O、BFDGE、BPA、BPF 标准品(纯度≥95%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司); BADGE·H₂O、BADGE·HCl、BADGE·2HCl、BADGE·H₂O·HCl、BFDGE·2H₂O、BFDGE·2HCl 标准品(纯度≥95%,美国 Sigma-Aldrich 公司); 甲醇、乙腈(色谱纯,美国 MERCK 公司); 叔丁基甲醚(色谱纯,美国 Fisher 公司); 乙酸、氯化钠(分析纯,上海国药集团); 试验用水均为 Milli-Q 净化的超纯水。

2.2 实验方法

参照 DBS 13/007-2016《食品中 11 种双酚类物质的测定-高效液相色谱-串联质谱法》^[15],对金属罐装饮料中 11 种双酚类物质进行测定。为确保数据的准确性、重现性和

再现性,随同样品测试做空白试验、加标回收试验、平行样和质控样测定,质控结果符合 GB/T 27404-2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》标准中要求。

3 结果与分析

3.1 金属罐装饮料中双酚类物质的总体检出情况

本次采集的 30 批次金属罐装饮料中有 9 批次检出双酚类物质,总体检出率为 30%,检出的双酚类物质为 BADGE·2H₂O 和 BADGE·H₂O·HCl,其最大检出值分别为 4.002 mg/kg 和 1.254 mg/kg,具体检出结果见表 1。所有样品均未检出 BPA、BPF、BFDGE 及其衍生物,这与文献^[5,6]的结果基本一致。

表 1 阳性样品检测结果(n=3)
Table 1 Test results of positive samples (n=3)

| 双酚类物质 | 样品号 | 检出值/(mg/kg) |
|----------------------------|-----|-------------|
| BADGE·2H ₂ O | 2 | 0.378±0.018 |
| | 3 | 0.554±0.053 |
| | 9 | 4.002±0.212 |
| | 15 | 0.443±0.065 |
| | 16 | 0.100±0.013 |
| | 17 | 0.101±0.017 |
| | 26 | 0.173±0.020 |
| | 28 | 0.120±0.014 |
| BADGE·H ₂ O·HCl | 2 | 0.081±0.008 |
| | 3 | 0.047±0.013 |
| | 7 | 0.180±0.015 |
| | 9 | 1.254±0.046 |
| | 15 | 0.068±0.009 |
| | 26 | 0.082±0.011 |

检测结果表明,本次共有 8 批次样品检出 BADGE·2H₂O,该物质的检出率为 27%; 6 批次样品检出 BADGE·H₂O·HCl,该物质的检出率为 20%。其中 1 批次饮料(9 号样品)中的 BADGE·H₂O·HCl 含量高达 1.254 mg/kg,已超出欧盟 EC/1895/2005^[14]法规中的限量值,即 BADGE 及其氯化物的总量不应超过 1 mg/kg。本次检测的统计结果见表 2。

3.2 不同类别饮料中双酚类物质的检出情况

不同类别饮料中双酚类物质的检测统计结果见表 3,结果表明,双酚类物质在本次采集的 6 个类别的金属罐装饮料中有检出。其中,果蔬汁类饮料和含乳饮料检出率相对较高。

表 2 阳性样品检测统计结果
Table 2 Statistical results of positive samples

| 双酚类物质 | 总批次 | 检出批次 | 检出率 | 检测值/(mg/kg) | | |
|----------------------------|-----|------|-----|-------------|-------|-------|
| | | | | 最小值 | 最大值 | 平均值 |
| BADGE·2H ₂ O | 30 | 8 | 27% | 0.100 | 4.002 | 0.734 |
| BADGE·H ₂ O·HCl | 30 | 6 | 20% | 0.047 | 1.254 | 0.285 |

表 3 不同类别饮料的检测统计结果
Table 3 Statistical results of different types of beverages

| 饮料类别 | 总批次 | 检出批次 |
|----------|-----|------|
| 果蔬汁类饮料 | 6 | 3 |
| 含乳饮料 | 5 | 2 |
| 咖啡饮料 | 3 | 1 |
| 茶饮料 | 4 | 1 |
| 运动饮料 | 4 | 1 |
| 酒精饮料(啤酒) | 4 | 1 |
| 碳酸饮料 | 4 | 0 |
| 合计 | 30 | 9 |

4 结论与讨论

本次调查了市场流通领域 30 批次金属罐装饮料中 11 种双酚类物质的污染情况, 共有 9 批次检出双酚类物质, 总体检出率为 30%。其中, BADGE·2H₂O 和 BADGE·H₂O·HCl 检出率较高, 分别为 27%和 20%, 其最大检出值分别为 4.002 mg/kg 和 1.254 mg/kg。且其中 1 批次饮料中的 BADGE·H₂O·HCl 含量高达 1.254 mg/kg, 超出了欧盟 EC/1895/2005^[14]法规中的限量规定, 存在较高的危害人身健康的风险。其余有检出的样品虽未超出欧盟法规对双酚类物质总量的规定, 但对高摄入人群仍然存在一定的健康危害, 需引起重视。

实验结果表明, 市场流通领域金属罐装饮料中的双酚类物质存在一定程度的污染。目前, 我国关于饮料的国家标准中均未将 BADGE、BFDGE 及其衍生物列入限量要求。因此, 需加大风险监测力度, 进一步完善监测数据, 为食品安全国家标准制修订提供数据积累, 为食品安全监管部门执法提供依据, 确保老百姓的食品安全。

参考文献

[1] 李培, 范雨豪, 刘志刚, 等. 食品包装迁移物双酚类物质稳定性与转化规律的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(3): 279-285.
Li P, Fan YH, Liu ZG, et al. Research of the stability and transformation rules of bisphenols migrated from food packagings [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(3): 279-285.

[2] 孙岩, 王振华, 杜悦, 等. 食品金属罐内涂层中 BADGE, BFDGE 及其

衍生物迁移量的测定方法[J]. 食品工业, 2018, 39(3): 318-322.
Sun Y, Wang ZH, Du Y, et al. The method of the migration of BADGE, BFDGE and its derivatives from inside coating of metal food cans [J]. Food Ind, 2018, 39(3): 318-322.

[3] 肖道清, 刘在美, 马明, 等. 罐装饮料中双酚 A-二缩水甘油醚与双酚 F-二缩水甘油醚及其衍生物的快速检测[J]. 分析测试学报, 2013, 32(12): 1502-1506.
Xiao DQ, Liu ZM, Ma M, et al. Rapid determination of bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether and their derivatives in canned beverage by ultra performance liquid chromatography [J]. J Instrum Anal, 2013, 32(12): 1502-1506.

[4] 李灿明, 柏建国, 孙丽鹏, 等. 高效液相色谱法测定金属涂层罐中 9 种双酚类环氧衍生物的迁移量[J]. 化学分析计量, 2018, 27(5): 54-58.
Li CM, Bai JG, Sun LP, et al. Determination of migration of 9 bisphenol epoxy derivatives from metal coating cans by high performance liquid chromatography [J]. Chem Anal Meter, 2018, 27(5): 54-58.

[5] 李娟, 谭洪涛, 辜芸, 等. 南昌市罐装食品中双酚类化合物污染调查与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(15): 4162-4165.
Li J, Tan HT, Gu Y, et al. Investigation and analysis of pollution of bisphenol compounds in canned foods in Nanchang city [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(15): 4162-4165.

[6] 李娟, 谭洪涛, 周鸿, 等. 高效液相色谱-质谱测定罐装饮料中 9 种双酚-二缩水甘油醚[J]. 实验与检验医学, 2019, 37(3): 358-360.
Li J, Tan HT, Zhou H, et al. Determination of bisphenol-diglycidyl ethers in canned beverages by high liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Exp Lab Med, 2019, 37(3): 358-360.

[7] 曹杰, 和佳鹭, 易承学, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中双酚 A 和双酚 S[J]. 理化检测-化学分册, 2018, 54(5): 573-577.
Cao J, He JY, Yi CX, et al. Simultaneous UHPLC-MS/MS determination of bisphenol A and bisphenol S in food [J]. Physical Test Chem Anal Part B: Chem Anal, 2018, 54(5): 573-577.

[8] 熊小婷, 王继才, 王海洋, 等. RRLC-MS/MS 同时测定食品接触材料中 9 种双酚类化合物迁移量[J]. 质谱学报, 2019, 40(2): 151-158.
Xiong XT, Wang JC, Wang HY, et al. Simultaneous determination of the migration of 9 bisphenols in food contact material by RRLC-MS/MS [J]. J Chin Mass Spectrom Soc, 2019, 40(2): 151-158.

[9] 王军淋, 陆亚亚, 张念华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定纸质食品包装材料及容器中的 7 种双酚类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(13): 1858-1862.
Wang JL, Lu YY, Zhang NH, et al. Rapid determination of 7 kinds of bisphenols by ultra- performance liquid chromatography - tandem mass spectrometry in paper food packaging material and containers [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 27(13): 1858-1862.

[10] 梁锡镇, 隋海霞, 李丹, 等. 液相色谱-三重四极杆质谱同时测定食品

- 接触材料中双酚 A、双酚 F 与双酚 S 的迁移量[J]. 分析测试学报, 2018, 37(1): 87-91.
- Liang XZ, Sui HX, Li D, *et al.* Determination on migration of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in food contact materials by liquid chromatography - tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2018, 37(1): 87-91.
- [11] 冯天宇, 安康, 赵雪楨, 等. 泰安市售塑料包装奶制品双酚 A 含量检测及膳食风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(11): 4476-4479.
- Feng TY, An K, Zhao XZ, *et al.* Content determination and dietary risk assessment of bisphenol A in plastic packaged dairy products in Tai'an [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(11): 4476-4479.
- [12] No 10/2011 Commission regulation(EU), Official Journal of the European Union, 2011 [S].
- [13] 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 articles [S].
- [14] No. 1895/2005 Commission regulation(EC). On the restriction of use of certain epoxy derivatives in materials and articles intended to come intocontact with food [S].
- [15] DBS 13/007-2016 食品安全地方标准 食品中 11 种双酚类物质的测定-高效液相色谱-串联质谱法[S].
- DBS 13/007-2016 Local food safety standard-Determination of 11 kinds of bisphenols in food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



刘丽霞, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品包装材料质量与安全。
E-mail: 283149365@qq.com