

散装白酒中铅的测定与健康风险评价

资名扬*

(长沙县食品药品安全检测中心, 长沙 410010)

摘要: 目的 研究长沙县地区生产的散装白酒中铅的含量, 并评价经居民膳食途径摄入重金属铅的健康风险。**方法** 采用原子吸收光谱法对长沙县内的 76 份散装白酒中的铅含量进行测定, 并运用内梅罗综合污染指数法、单因子污染指数法以及美国环保局推荐的目标危害系数法评价散装白酒中重金属铅污染状况及其健康暴露风险。**结果** 76 份散装白酒样品中铅的含量在未检出~0.11 mg/kg 之间, 均未超标; 所测样品的单因子污染指数和综合污染指数均小于 0.7, 暴露风险指数均小于 1, 表明样品中铅的含量处于安全水平, 且不存在重金属铅的健康暴露风险。**结论** 长沙县地区小作坊生产的散装白酒铅含量处于安全水平, 对当地居民不会产生经膳食途径摄入铅的健康暴露风险。

关键词: 散装白酒; 铅; 健康风险评价

Determination and health risk assessment of lead in bulk liquor

ZI Ming-Yang*

(Changsha County Food and Drug Safety Testing Center, Changsha 410010, China)

ABSTRACT: Objective To study the content of lead(Pb) in bulk liquor produced in Changsha county and assess the health risk of dietary intake of heavy metal lead. **Methods** The atomic absorption spectrometer were adopted to detect the Pb concentration in 76 samples of bulk liquor in Changsha county. The contamination status and health risk of heavy metal lead in bulk liquor were assessed by the Nemerow comprehensive pollution index, single factor pollution index and target hazard coefficient methods recommended by the United States Environmental Protection Agency. **Results** The content of Pb in 76 samples of bulk liquor in Changsha country was in the range of 0~0.11 mg/kg, none exceeded the safety limitation. The Nemerow pollution index evaluation and single factor pollution index evaluation were all less than 0.7, and the exposure risk index of Pb in bulk liquor was less than 1, which showed that the lead content in the samples was at a safe level, and there was no health exposure risk of heavy metal lead. **Conclusion** The content level of Pb in bulk liquor produced by small workshops in Changsha country was safe, and will not cause health risk to the local resident through diet.

KEY WORDS: Bulk liquor; Pb; health risk assessment

1 引言

在我国, 散装白酒生产企业通常规模较小, 以小作坊居多。大多数小作坊厂房简陋, 设备陈旧, 技术能力低, 缺

乏质量管理制度, 生产工序没有得到有序的控制, 生产管理者安全意识淡薄, 致使产品质量把关不严^[1]。胡康等在研究 2014 年 2016 年的全国蒸馏酒抽检数据中发现, 生产环节的不合格率占比最高, 达到 57%, 其提出应将有限的

*通讯作者: 资名扬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品质量检测。E-mail: 406747404@qq.com

*Corresponding author: ZI Ming-Yang, Master, Engineer, Changsha County Food and Drug Safety Testing Center, No.266, BancangRoad, Changsha 410100, China. E-mail: 406747404@qq.com

监督管理力量, 向乡村、散装白酒等发生质量安全风险较高的领域倾斜^[2]。我国此前多地都发生过不合格的散装白酒引发的中毒事件, 这既危害了消费者的身体健康和合法权益, 同时也给我国的白酒行业带来了负面影响^[3]。

白酒的生产工艺多为开放式, 在酿造过程中易受到生产用水、原料、器具等因素的影响而引入一些外源性的重金属离子污染, 其中污染风险最高的为铅污染^[4]。铅及其化合物对人体有毒害作用, 是一种累积性毒性物质。铅离子进入人体后, 与人体内某些酶反应, 使其失去活性, 并使中枢神经系统受到严重损害, 它还会对血液和造血系统、消化系统、生殖系统、泌尿系统产生毒性作用^[5,6]。

白酒中铅污染的来源包括酒体可能接触到的含铅涂层、设备、包材等, 例如管道系统和铅焊设备; 含铅染料上色的彩色塑料袋和包装纸; 带铅衬的酒瓶盖; 以及用于包装或贮藏酒液的铅釉陶器、铅玻璃或含铅金属容器等^[7]。李永娇^[8]在研究浓香型白酒生产过程中金属元素的迁移变化中得出结论, 在储存过程中, 在玻璃瓶、陶罐和不锈钢容器中的成品白酒均出现了 Pb 浓度上升。肖黎等^[9]研究指出陶瓷包装材料中重金属铅向白酒的迁移是一个以离子交换为主的扩散控速过程, 迁移速率与温度成正比, 迁移量与时间的平方根呈线性相关关系。但当酒精度升高时, 铅的迁移量则减少。GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》对蒸馏酒中污染风险最高的铅提出了严格的要求, 其限量值降为 0.50 mg/kg^[10]。目前, 针对散装白酒中重金属铅的健康风险评价研究较少。

本研究以长沙县地区白酒小作坊生产的散装白酒为研究对象, 应用石墨炉原子吸收法测定了散装白酒中铅的含量, 并运用内梅罗综合污染指数法、单因子污染指数法以及美国环保局的目标危害系数法评价重金属污染状况及其健康暴露风险, 旨在为科学评估散装白酒重金属铅污染风险和保障居民的身体健康提供科学依据。

2 材料与方法

2.1 仪器与设备

S36 智能样品处理器(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); ICE3500 AA 石墨炉原子吸收光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司); SMART-NE 实验室超纯水器(上海康雷分析仪器有限公司)。

2.2 材料与试剂

酒样: 来源于 2018 年~2019 年长沙县范围内小作坊生产的散装白酒, 总共 76 份, 其中城区 18 份, 乡镇 58 份。

试剂: 硝酸(优级纯, 上海国药集团); 铅标准溶液(1000 mg/L, 优级纯, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 磷酸二氢铵(优级纯)、硝酸钡(分析纯)(国药集团有限公司); 超纯水由实验室超纯水仪制得。

2.3 溶液配制

基体改进剂配制: 称取 0.02 g 硝酸钡, 加少量硝酸溶液(10%)溶解后, 再加入 2 g 磷酸二氢铵, 溶解后用硝酸溶液(5%)定容至 100 mL, 混匀得到磷酸二氢铵-硝酸钡基体改进剂溶液。

铅标准系列溶液配制: 吸取 10 mL 铅标准溶液(1000 mg/L)至 100 mL 容量瓶中, 用 5%硝酸定容至刻度, 混匀得到浓度为 100 mg/L 的铅标准储备液, 再用 1%硝酸将储备液逐级稀释得到浓度为 20.0 μg/L 的铅标准使用液。在上机测定时, 设置用自动进样器智能稀释方式, 以铅标准使用液配制标准系列溶液, 浓度分别为 0.0、2.0、4.0、8.0、12.0、16.0、20.0 μg/L。

2.4 散装白酒中铅含量的测定方法

2.4.1 酒样的预处理

在结合实验室前期研究的基础上, 选择酒样的前处理方法为加热蒸发近干后用稀酸溶解。吸取酒样 5.0 g 于聚四氟乙烯消解管中, 置于石墨消解仪上, 在 65 °C 下蒸发近干, 加入 1%硝酸 5 mL, 溶解后转移至 50 mL 容量瓶中, 用 1%硝酸定容, 待测。同时做加标样品和试剂空白。

2.4.2 仪器测定条件

波长 283.3 nm, 灯电流 9.0 mA, 狭缝 0.5 nm, 进样量 20 μL; 基体改进剂 3.0 μL; 塞曼扣背景; 峰高吸光度定量。石墨炉升温程序见表 1。

表 1 石墨炉升温程序

Table 1 Temperature-rising program of graphite furnace				
程序	温度/°C	保持时间/s	斜坡/(°C/s)	氩气流量/(L/min)
干燥	100	30	10	0.2
灰化	800	20	150	0.2
原子化	1200	3	0	关
净化	2500	3	0	0.2

2.5 散装白酒铅污染指数评价

根据 GB 2762-2017《食品中污染物限量》^[10]对蒸馏酒中铅的限量值(0.50 mg/kg), 判断样品铅污染超标情况。评价指标包括单因子污染指数和内梅罗综合污染指数^[11]。计算方法如式(1)和式(2)所示。

$$\text{单因子污染指数 } P_i = E/S \quad (1)$$

式中, P_i 为单因子污染指数; E 为 Pb 的实测平均值, mg/kg; S 为评价标准中 Pb 的限量值, mg/kg。

$$\text{综合污染指数 } P = \left[\left(P_{i\text{ave}}^2 + P_{i\text{max}}^2 \right) / 2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中, $P_{i\text{ave}}$ 为样品中重金属污染指数的平均值, $P_{i\text{max}}$ 为样品中重金属污染指数的最大值。

单因子污染指数和内梅罗综合污染指数的分级标准为: 当 $P \leq 0.7$ 时, 属安全; $0.7 < P \leq 1$, 属警戒级; $1 < P \leq 2$, 属轻污染; $2 < P \leq 3$, 属中污染; $3 < P \leq 5$, 属重污染; $P > 5$, 属严重污染。

2.6 散装白酒铅污染潜在健康风险评价

采用目标危害系数(target hazard quotient, THQ)法评估通过散装白酒消费暴露于铅的潜在非致癌性健康风险, 此法是美国国家环保局根据成人及儿童的平均体重建立起来的风险评价方法。该方法假设污染物吸收剂量等于摄取剂量, 以测定的人体摄入污染物剂量与参考剂量的比值作为评价的标准, 若该值小于 1, 则说明暴露人群没有明显的健康风险, 反之, 则存在健康风险^[11]。暴露风险指数(THQ)计算方式如式(3)所示。

$$THQ = \frac{EF \times ED \times IR \times C}{RfD \times BW \times AT} \times 10^{-3} \quad (3)$$

其中: EF 为暴露频率, 取 365 d/年^[12,13]; ED 为暴露区间, 取 30 年^[14]; IR 为散装白酒摄入量, 200 g/d^[7]; C 为散装白酒中重金属含量, mg/kg; AT 为非致癌性平均暴露时间, 取 10950 d^[14]; BW 为平均体重, 取 60 kg^[14]; RfD 为参考剂量, 取 0.0035 mg/(kg·d)^[15]。

3 结果与分析

3.1 铅的测定方法评价

本实验采用自动进样器智能稀释方式配制标准系列溶液, 绘制标准曲线, 曲线线性回归方程为 $Y = 0.02237X + 0.0031$, 相关系数为 0.9996, 表明在 0~20.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 本实验方法线性良好。对质量浓度为 0.110 mg/kg 的样品进行回收实验, 加标质量浓度为 0.200 mg/kg, 测定 3 次。加标后的 3 次测定结果分别为 0.305、0.312、0.300 mg/kg, 平均回收率为 97.8%, RSD 为 1.97%。加标回

收率和 RSD 值均在正常范围内, 因此, 本方法准确性好, 数据可靠稳定。

3.2 散装白酒中铅的含量及污染评价

本实验中散装白酒中的铅含量含量及污染评价见表 2。对于铅含量低于检出限(limit of detection, LOD)的情况, 根据 2000 年世界卫生组织推荐的方法, 当检测结果小于检出限的比例低于 60%时, 所有低于检测限的结果用 1/2LOD 表示, 当检测结果小于检出限的比例高于 60%时, 所有低于检测限的结果用 LOD 表示^[11]。

由表 2 可知, 76 份样品的铅含量均未超过 GB 2762-2017 中规定的蒸馏酒中铅的限量标准(0.50 mg/kg)。其中, 城区的 18 份样品中铅含量均小于检出限 LOD (0.020 mg/kg), 乡镇的样品中有 13 份样品中铅含量有检出, 铅含量在 0.022~0.11 mg/kg 之间, 其余 45 份样品中铅含量小于检出限 LOD, 这表明长沙县地区散装白酒中铅含量均符合食品安全国家标准。长沙县地区散装白酒生产小作坊更多分布在乡镇, 城区的白酒小作坊占比不高, 由表 2 可知, 本实验中乡镇的散装白酒产品 22%检出了重金属铅, 而城区的未有检出, 这反映乡镇的白酒小作坊在生产工艺、生产环境、产品质量管理等方面相比城区可能存在不足。因此, 监管部门应加强乡镇地区的白酒生产小作坊的质量监管。

3.3 散装白酒中铅的污染水平与健康风险评价

利用公式(1)、公式(2)和公式(3)分别计算散装白酒中重金属铅的污染指数, 以及成人通过散装白酒摄入重金属铅的 THQ。因城区的样品铅含量均未检出, 本实验只对乡镇的样品进行污染指数的计算和健康风险评价。由表 3 可知, 样品中铅含量单因子污染指数和综合污染指数均小于 0.7, 表明样品中的铅含量处于安全水平。乡镇散装白酒中的铅含量暴露风险指数(THQ)小于 1, 因此, 不存在健康暴露风险。

表 2 散装白酒中的铅含量
Table 2 Lead content in bulk liquor

区域	铅含量/(mg/kg)	$\bar{x} \pm s$ /(mg/kg)	P_{50}	$P_{97.5}$
乡镇($n=58$)	ND~0.11	0.020±0.022	0.010	0.078
城区($n=18$)	ND	0.010±0.00	0.010	0.010

注: ND 表示样品中铅含量小于 LOD, n 代表样本的数量, P_{50} 为超过 50%的部分, $P_{97.5}$ 为超过 97.5%的部分, 下同。

表 3 散装白酒污染指数与健康风险评价
Table 3 Pollution index and THQ of Pb in bulk liquor

区域	单因子污染指数 P_i	综合污染指数 P	THQ			
			范围	P_{50}	$P_{97.5}$	大于 1 的份数
乡镇	0.0200~0.044	0.0419	0.00952~0.105	0.00952	0.0723	0

4 结 论

本研究采用加热蒸干后稀酸溶解的方法对散装白酒样品进行前处理,应用石墨炉原子吸收法对铅含量进行测定,本方法线性良好,精密度和准确度满足分析要求。经实验研究发现,所调查的散装白酒样品铅含量均未超标。从单因子污染指数和综合污染指数评价结果可知,所测样品铅含量处于安全水平。运用美国环保局的健康风险评估模型对散装白酒消费暴露于铅的潜在健康风险进行评价,结果表明,长沙县地区生产的散装白酒不存在经膳食途径摄入铅的健康暴露风险。

参考文献

- [1] 兰达友. 垫江县散装白酒质量现状调查与分析[D]. 重庆: 重庆师范大学, 2019.
Lan DY. Investigation and analysis on quality status of bulk liquor in Dianjiang county [D]. Chongqing: Chongqing Normal University, 2019.
- [2] 胡康, 王雅洁, 杨冰, 等. 白酒质量安全风险分析与防范[J]. 中国酿造, 2019, 38(8): 216–223.
Hu K, Wang YJ, Yang B, *et al.* Risk analysis and prevention of Baijiu quality safety [J]. China Brew, 2019, 38(8): 216–223.
- [3] 王清. 管窥散装白酒的食品安全问题[J]. 食品安全导刊, 2019, (6): 20.
Wang Q. Food safety of bulk liquor [J]. Food Saf Magaz, 2019, (6): 20.
- [4] 张秋, 范光森, 李秀婷. 我国白酒质量安全现状浅析[J]. 中国酿造, 2016, 35(11): 15–20.
Zhang Q, Fan GS, Li XT. Brief analysis on the status of Baijiu quality and safety in China [J]. China Brew, 2016, 35(11): 15–20.
- [5] 李金凤, 邵晨杰. 食品接触纸质包装材料中有害物质的迁移及潜在危害的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(4): 1040–1047.
Li JF, Shao CJ. Research progress on migration and potential harm of hazardous substances in food contact paper packaging materials [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(4): 1040–1047.
- [6] 黄飞飞, 张宁, 赵敏娴, 等. 2016~2018年苏州市水生蔬菜重金属污染状况分析及健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(2): 648–654.
Huang FF, Zhang N, Zhao MX, *et al.* Analysis of heavy metal pollution status and health risk assessment of aquatic vegetables in Suzhou from 2016 to 2018 [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(2): 648–654.
- [7] 郑森, 岳红卫, 钟其顶. 白酒质量安全风险及其控制[J]. 食品科学技术学报, 2016, 34(2): 18–23.
Zheng M, Yue HG, Zhong QD. Safety risk and its control of Chinese white

spirits [J]. J Food Sci Technol, 2016, 34(2): 18–23.

- [8] 李永娇. 浓香型白酒生产过程中金属元素的迁移变化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
Li YJ. Transfer characteristics of metallic elements during production of Luzhou-flavor liquor [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016.
- [9] 肖黎, 董占华. 陶瓷包装材料中铅和镉向白酒中迁移规律的研究[J]. 包装工程, 2019, 40(19): 145–150.
Xiao L, Dong ZH. Migration of lead and cadmium from ceramic packaging materials into white spirits [J]. Packag Eng, 2019, 40(19): 145–150.
- [10] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Limit of pollutants in food [S].
- [11] 王北洪, 刘静, 姚真真, 等. 栽培食用菌重金属含量的测定及健康风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 490–496.
Wang BH, Liu J, Yao ZZ, *et al.* Determination and health risk evaluation of heavy metals in cultivated edible mushrooms [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(2): 490–496.
- [12] USEPA. Risk-based concentration table [R]. Philadelphia PA: United States Environmental Protection Agency, Washington DC, 2000.
- [13] 牛会坤. 吉林省食用菌四种重金属的含量调查分析及健康风险评估[D]. 长春: 吉林大学, 2019.
Niu HK. Investigation and analysis of four heavy metal contents of edible fungi and health risk evaluation in Jilin province [D]. Changchun: Jilin University, 2019.
- [14] 付洁, 孙洪欣, 张敏, 等. 市售食用菌中重金属含量特征及其健康风险评估[J]. 中国食品学报, 2019, 19(6): 230–237.
Fu J, Sun HX, Zhang M, *et al.* Heavy metal's concentrations characteristics and risk assessment of edible mushrooms [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2019, 19(6): 230–237.
- [15] United States Environmental Protection Agency(USEPA). Region 9, preliminary remediation goals [Z]. 2002.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



资名扬, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品、农产品质量检测。
E-mail: 406747404@qq.com