

北京市昌平区市售乳及乳制品中邻苯二甲酸酯类物质的调查分析

闫革彬, 乔庆东, 曹 民, 黎 娟*
(北京市昌平区疾病预防控制中心, 北京 102200)

摘要: **目的** 了解北京市昌平区市售乳及乳制品中邻苯二甲酸酯(phthalates esters, PAEs)类物质的污染情况, 为加强食品安全监督管理提供依据。**方法** 2014~2015年期间, 在昌平区各商场、超市、零售店、批发市场等流通领域抽取国内外不同品牌的乳及乳制品共220件。利用固相萃取-气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定16种邻苯二甲酸酯类化合物浓度。**结果** 采集的220件样品中, 共有206件样品检测出邻苯二甲酸酯类物质, 总检出率为93.64%; 其中邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)和邻苯二甲酸丁基苄酯(butyl benzyl phthalate, BBP)的检出率分别为91.82%、91.82%、6.82%和1.82%, 4类PAEs的最高检出浓度分别为0.085、0.287、0.204、0.151 $\mu\text{g/g}$ 。**结论** 在2014~2015年期间, 昌平区市售乳及乳制品中PAEs检出率较高, 应重视食品包装材料对食品的污染, 定期开展监测工作。**关键词:** 邻苯二甲酸酯; 乳及乳制品; 污染; 监测

Investigation and analysis of phthalates esters in commercially available milk and dairy products in Changping district of Beijing

YAN Ge-Bin, QIAO Qing-Dong, CAO Min, LI Juan*

(Beijing Changping District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102200, China)

ABSTRACT: Objective To understand the pollution situation of phthalates esters (PAEs) in commercially available milk and dairy products in Changping district of Beijing, so as to provide basis for strengthening food safety supervision and management. **Methods** Two hundred and twenty samples of milk and dairy products with different brands were collected from several commodity circulation areas in 2014~2015. The concentrations of 16 kinds of PAEs were determined by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPE-GC-MS). **Results** Two hundred and six positive milk and dairy samples were detected, with the detection rate of 93.64%. The detection rates of diisobutyl phthalate (DIBP), dibutyl phthalate (DBP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and butyl benzyl phthalate (BBP) were 91.82%, 91.82%, 6.82% and 1.82%, respectively. Besides, the maximum concentrations of DIBP, DBP, DEHP and BBP were 0.085, 0.287, 0.204 and 0.151 $\mu\text{g/g}$, respectively. **Conclusion** There are high detection rates of PAEs in commercially available milk and dairy products in Changping district in 2014~2015. We should pay attention to the potential pollution in milk and dairy products from packaging materials, and carry out regular monitoring work.

*通讯作者: 黎娟, 博士研究生, 主管技师, 主要研究方向为食品安全与健康。E-mail: allison_2008@126.com

*Corresponding author: LI Juan, Ph.D, Beijing Changping District Center for Disease Control and Prevention, Beijing 102200, China. E-mail: allison_2008@126.com

KEY WORDS: phthalates esters; milk and dairy products; pollution; monitoring

1 引言

邻苯二甲酸酯(phthalates esters, PAEs)可增加塑料制品的可塑性及柔韧性,提高塑料包装袋的强度及稳定性,因此被广泛用于增塑剂,添加到塑料袋、保鲜膜、食品包装等塑料制品中^[1]。由于PAEs与其制品以非化学键结合,导致其可通过迁移、挥发等途径进入到食品中。目前,PAEs已被证明具有激素活性,能够引起婴幼儿性早熟,会对男性生殖能力产生损害,长时间接触亦使女性患乳腺癌的几率增加。幼儿普遍暴露于PAEs塑料奶瓶或塑料餐具的使用可能会增加幼儿某些PAEs的暴露水平及风险^[2]。相关儿童流行病学研究也显示,儿童过敏性哮喘及呼吸道疾病可能也与PAEs暴露有关^[3,4]。

鉴于PAEs的毒性效应,欧盟于2004年立法规定所有儿童用品中禁止使用包含邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)在内的多种塑化剂^[5]。同时,欧盟食品科学委员会(Scientific Committee on Food, SCF)通过科学评估,认为DEHP的人体每日允许摄入量(allowable daily intake, ADI)为50 μg/(kg·d)^[6]。然而,个别不法商人为降低企业成本,将PAEs非法添加于食物中,用于调节食品中不同成分的界面性质,以增强食品口感。据统计,早在2003年,世界每年大约使用735吨邻苯二甲酸酯类塑化剂,而乳及乳制品通常采用塑料包装,塑化剂类物质可能会随着塑料包装迁移进入乳及乳制品中^[7]。原卫生部2011年公布了第六批《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单》,多种邻苯二甲酸类物质被列入其中,这表明PAEs已成为我国食品安全监管的管控重点^[8]。我国作为塑化剂用量最大的国家之一,了解相关食品中塑化剂的残留情况,对于保障居民身体健康,消除群众恐慌心理,维护社会稳定具有重要意义。

本研究于2014年8月~2015年7月期间,在北京市昌平区多个商场、超市、零售店、批发市场的奶类制品专柜购买了多个品牌的乳及乳制品,包括牛奶、奶粉、酸奶及奶酪,进行邻苯二甲酸酯类物质的含量测定,分析上述污染物在奶类制品中的残留特征,为相关污染物的监测提供依据。

2 材料与方法

2.1 样品采集

2014年8月~2015年7月,在北京市昌平区多个商场、超市、零售店、批发市场的奶类制品专柜购买不同品牌的市售奶类制品共计220件,其中酸奶90件,牛奶57件,奶粉45件,奶酪28件。样品采集后,保存于4℃,并于实验室进行16种邻苯二甲酸类物质分析。

2.2 仪器与试剂

GC/MS-QP2010 Plus型气相色谱质谱联用仪(岛津企业管理(中国)有限公司);冷冻离心机(希格玛实验室离心机公司);氮吹仪(美国OA-SYS N-EVAP);超纯水机(德国西门子公司)。

乙腈、乙酸乙酯、丙酮、正己烷(分析纯,迪马科技有限公司);氦气纯度>99.99%;16种邻苯二甲酸酯类化合物混合标准品(1000 μg/mL):邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(dimethoxyethyl phthalate, DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯(bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(bis(2-ethoxyethyl) phthalate, DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(dipentyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸二己酯(dihexyl phthalate, DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(bis(2-n-butoxyethyl) phthalate, DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate, DPHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(di-nonyl phthalate, DNP),由XStandard提供,产品批号:4167650;PSA柱型号为ProElut PSA GLASS。

2.3 PAEs分析

本研究利用GC/MS-QP2010 Plus气相色谱质谱联用仪对PAEs进行定量分析,分析方法参考高晓明等^[9]的研究。样本前处理方法为固相萃取。色谱条件:DM-5MS(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),进样口温度280℃,压力57.5 kPa,流速1.0 mL/min,质谱溶剂延迟5 min,柱温起始温度为60℃,保持1 min,以20℃/min升至220℃,保持1 min,后以5℃/min升至300℃,保持5 min。不分流进样,隔垫吹扫3 mL/min,载气为高纯度氦气。

2.4 质量控制

所有样品测定的实验过程均在质量控制下进行,包括对采样人员和检测人员进行上岗培训;实验所用分析天平、固相萃取-气相色谱质谱(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS)等关键设备均由专业人员维护保养,并进行定期检定、期间核查。16种邻苯二甲酸酯类物质回收率在90.6%~108.7%,平行样品中的相对标准偏差(RSD)为1.9%~6.4%,仪器的检出限、灵敏度和定量测定

范围满足要求。

3 结果与分析

3.1 PAEs 检出率

采集的 220 件样品中, 共有 206 件样品检出 PAEs, PAEs 的总检出率为 93.64%。而在被检出的 206 件样品中, 有 4 类 PAEs 被检出, 分别是邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)和邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP), 其检出样品件数分别为 202、202、15 和 4 件, 相对应的检出率分别为 91.82%、91.82%、6.82%和 1.82%。

3.2 PAEs 在不同乳及乳制品中的检出情况

酸奶、牛奶、奶粉、奶酪 4 种乳及乳制品样品中分别有 86、54、42 和 24 件样品可检测到 PAEs, 检出率分别为 95.56%、94.74%、93.33%和 85.71%, 4 种不同奶制品的 PAEs 检出率从大到小依次为酸奶、牛奶、奶粉、奶酪。而只有牛奶中可同时检出 4 种 PAEs 物质。

从 PAEs 的检出浓度范围分析, 4 种奶类制品中 PAEs 检出浓度最高的物质是 DBP, 其在酸奶、牛奶、奶粉和奶酪的最大检出浓度分别为 0.287、0.237、0.151、0.191 $\mu\text{g/g}$ 。DEHP 检出浓度也较高, 其检出浓度最高的是牛奶样品,

检出浓度为 0.202 $\mu\text{g/g}$ 。DIBP 的检出浓度较低, 在酸奶、牛奶、奶粉及奶酪中的最大检出浓度分别为 0.055、0.063、0.085、0.05 $\mu\text{g/g}$ 。

从 PAEs 的检出浓度分析, 奶粉中 DIBP 的检出浓度高于奶酪中 DIBP 的检出浓度, 且具有显著差异($P < 0.05$), 其余几类 PAEs 在 4 种乳及乳制品的检测样品中均无显著差异。相应数据详见表 1。

4 讨论

乳及乳制品已成为我国居民日常生活中必不可少的食物, 常用于儿童、妇女以及老年人, 更是婴幼儿的主要食物^[10,11]。因此, 监测奶类制品中 PAEs 是否残留对保障我国居民的身体健康具有重要作用。本研究结果表明, 2014~2015 年间, 昌平区乳制品中可检出的塑化剂有 4 种, 分别为 DIBP、DBP、DEHP、BBP, 其最高检测浓度分别为 0.085、0.287、0.204、0.151 $\mu\text{g/g}$ 。通过对比原卫生部公布的 PAEs 食品残留限值(国卫办监督函[2011]551 号), 所有 PAEs 均未超标, 表明目前市售奶类制品总体较为安全。而通过文献对比, 本文研究结果也与杜珍妮和叶雅真等的研究结果相似^[12,13]。然而, 鉴于昌平区市售奶类制品中 PAEs 的检出率较高, 为 93.64%, 故对其可能引起的食品安全风险应予以关注。

表 1 PAEs 在不同类乳及乳制品中的检出率及检出浓度
Table 1 Detection rates and concentrations of PAEs in different types of milk and dairy products

类别	样品数量(件)	PAEs 总检出数(件)	检出项目	检出数量(件)	检出率(%)	检出浓度($\mu\text{g/g}$)	浓度范围($\mu\text{g/g}$)
酸奶	90	86	DIBP	85	94.44	0.020±0.011	0.004~0.055
			DBP	86	95.56	0.052±0.040	0.015~0.287
			DEHP	6	6.67	0.117±0.043	0.091~0.204
			BBP	0	0.00	—	—
牛奶	57	54	DIBP	53	92.98	0.021±0.012	0.003~0.063
			DBP	51	89.47	0.058±0.043	0.018~0.237
			DEHP	8	14.04	0.137±0.047	0.087~0.202
			BBP	3	5.26	0.117±0.005	0.112~0.121
奶粉	45	42	DIBP	40	88.89	0.025±0.021	0.004~0.085
			DBP	41	91.11	0.043±0.029	0.005~0.151
			DEHP	0	0.00	—	—
			BBP	1	2.22	0.112	0.112
奶酪	28	24	DIBP	24	85.71	0.017±0.008	0.007~0.05
			DBP	24	85.71	0.051±0.039	0.012~0.191
			DEHP	1	3.57	0.094	0.094
			BBP	0	0.00	—	—
总计	220	206					

注: “—”表示未检出

通过分析 PAEs 在 4 类奶制品中的污染种类,发现 DIBP 和 DBP 在 4 类奶制品中的检出率较高 (> 85%), 提示 DIBP 和 DBP 是奶类制品中的 PAEs 主要污染物质。因此,针对不同种类奶制品的 PAEs 污染监测可进行针对性区分,以节约监测成本。例如,针对酸奶及牛奶,应关注 DIBP、DBP 和 DEHP 3 类物质;针对奶粉和奶酪,需关注 DIBP 和 DBP 2 类物质。

食品如果与含有 PAEs 的容器或包装直接接触,PAEs 即能从塑料包装材料中向食品中迁移^[14,15],而 PAEs 的迁移速率及累积浓度与食品中的脂肪含量相关^[16]。因此,DIBP 在奶粉中的含量高于奶酪中含量,其原因可能是奶粉中脂肪含量较高,PAEs 更容易蓄积。此外,除包装污染,奶类制品的生产过程也会引起 PAEs 的污染,如原料奶的收集、加工及运输^[17,18]。本研究针对某一品牌的牛奶和酸奶进行了几个月的追踪检测,发现 PAEs 的检出浓度并无明显规律,属随机分布,且大小不一(结果未显示),故推测上述奶类制品中 PAEs 的污染不属于生产过程中的非法添加,其污染可能来自于食品包装,或是奶制品的生产加工过程。因此,为保障广大人民的身体健康,建议定期监测奶类制品中的 PAEs 残留及加强奶类制品包装中 PAEs 的迁移监测。

参考文献

- [1] 宋继霞, 杨正慧, 陈乐群. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂的测定及迁移研究进展[J]. 化学分析计量, 2013, 22(1): 100-102.
Song JX, Yang ZH, Chen LQ. Progress on determination and migration of phthalate esters plasticizer in foods [J]. Chem Anal Meter, 2013, 22(1): 100-102.
- [2] 朱效宁, 金玉娥, 邹春华, 等. 某地区 2 岁幼儿的邻苯二甲酸酯暴露水平及其影响因素[J]. 环境与职业医学, 2013, 30(6): 405-410.
Zhu XN, Jin YE, Wu CH, et al. Levels and influencing factors of phthalates exposure in two-year-old infants in a county [J]. J Environ Occup Med, 2013, 30(6): 405-410.
- [3] 王民生. 邻苯二甲酸酯(塑化剂)的毒性及对人体健康的危害[J]. 江苏预防医学, 2011, 22(4): 68-70.
Wang MS. The toxicity and health effects of phthalate esters (plasticizer) on human [J]. Jiangsu J Prev Med, 2011, 22(4): 68-70.
- [4] 杨香娟. 陕西主要品牌配方羊奶粉中塑化剂的检测及暴露量评估[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2015.
Yang XJ. The Detection and exposure evaluation for phthalate esters in the main brands of goat milk powder of Shanxi province [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2015.
- [5] 郭永梅. 邻苯二甲酸酯的毒性及相关限制法规[J]. 广州化学, 2012, 37(2): 75-79.
Guo YM. Toxicity and related restricted laws and regulations of phthalate esters [J]. Guangzhou Chem, 2012, 37(2): 75-79.
- [6] 《欧盟食品接触材料安全法规实用指南》编委. 欧盟食品接触材料安全法规实用指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
EU Regulations and Guidances on Food Contact Materials Editorial Board. EU regulations and guidances on food contact materials [M]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [7] Duty SM, Singh NP, Silva MJ, et al. The relationship between environmental exposures to phthalates and DNA damage in human sperm using the neutral comet assay [J]. Environ Health Persp, 2003, 111(9): 1164-1169.
- [8] 卫生部. 关于公布食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂名单(第六批)的公告[Z]. 2011 年第 16 号.
Ministry of health. Announcement of the list of potential illegal added nonfood substances and food additives abuse in food (part 6) [Z]. 2011, No.16.
- [9] 高晓明, 乔庆东, 黎娟, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定乳及乳制品中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, 9: 1241-1243.
Gao XM, Qiao QD, Li J, et al. Determination of 16 phthalates in milk and dairy products by solid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS) [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, 9: 1241-1243.
- [10] 刘爱东, 赵丽云, 于冬梅, 等. 中国 2 岁以下婴幼儿喂养状况研究[J]. 卫生研究, 2009, 38(5): 555-557.
Liu AD, Zhao LY, Yu DM, et al. Study on feeding status of infants and young children under 2 years old in China [J]. J Hyg Res, 2009, 38(5): 555-557.
- [11] 刘思洁, 方赤光, 李青, 等. 吉林省食品中邻苯二甲酸酯类化合物残留量监测与结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(3): 598-600.
Liu SJ, Fang CG, Li Q, et al. Monitoring and analysis of residues of phthalate esters in food in Jilin province [J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(3): 598-600.
- [12] 杜珍妮, 苗宏健, 吴永宁, 等. 含乳食品中 17 种塑化剂的检测[J]. 卫生研究, 2016, 45(3): 465-469.
Du ZN, Miao HJ, Wu YN, et al. Determination of 17 kinds of plasticizers in dairy food [J]. J Hyg Res, 2016, 45(3): 465-469.
- [13] 叶雅真, 朱宝平, 洪华荣, 等. 2012 年厦门市售婴幼儿配方奶粉及辅助食品中邻苯二甲酸酯类物质监测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, (1): 218-219.
Ye YZ, Zhu BP, Hong HY, et al. Investigation and analysis of phthalates in infant formula and supplementary foods in Xiamen in 2012 [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, (1): 218-219.
- [14] 吴宇梅, 程娟, 胡长鹰, 等. 食品包装纸和纸巾纸中邻苯二甲酸酯类增塑剂的测定[J]. 包装工程, 2014, 35(7): 1-5.
Wu YM, Cheng J, Hu CY, et al. Determination of phthalates in food packaging paper and tissue paper [J]. Packag Eng, 2014, 35(7): 1-5.
- [15] 王颖, 刘海韵, 张桂芳, 等. 烟台市成品及散装食用油中塑化剂含量的调查[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 4267-4271.
Wang Y, Liu HY, Zhang GF, et al. Determination of plasticizers in finished and bulk oil in Yantai [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(10): 4267-4271.
- [16] 曾云想, 梁婷婷, 汤明河, 等. 食品包装材料中邻苯二甲酸酯向食品模拟物中的迁移规律[J]. 山地农业生物学报, 2016, 35(1): 34-39.
Zeng YX, Liang TT, Tang MH, et al. Migrating behaviors of phthalates from food packing materials to simulant food [J]. J Mount Agric Biol, 2016, 35(1): 34-39.

[17] 党富民, 孙凤霞, 卢春霞, 等. 奶牛场牛奶中邻苯二甲酸酯残留的来源分析[J]. 食品工业, 2016, (6): 206-208.

Dang FM, Sun FX, Lu CX, *et al.* Source analysis and countermeasure research for phthalate acid esters in milk from cattle farm [J]. Food Ind, 2016, (6): 206-208.

[18] 史艳荣. 羊奶粉生产环节塑化剂污染调查及变化规律研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.

Shi YR. Transfer of phthalates through the chain of processing of goat milk powder [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2016.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



闫革彬, 主任医师, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: yangebin@126.com



黎娟, 博士研究生, 主管技师, 主要研究方向为食品安全与健康。

E-mail: allison_2008@126.com