

2018 年广东省酒类中三种邻苯二甲酸酯类的污染状况调查

孙文佳, 杨中花, 刘嘉飞, 陈少敏, 刘鸿钢, 梁旭霞*

(广东省食品检验所, 国家白兰地、威士忌、伏特加及葡萄酒质量监督检验中心, 广州 510540)

摘要: 目的 调查广东省酒类中邻苯二甲酸酯类塑化剂的污染状况。**方法** 采用随机采样的方法, 抽取 2018 年在广东省内生产环节、流通环节和餐饮环节的酒样样本 577 份。采用气相色谱-质谱联用法对常见的邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异壬酯进行监测。**结果** 广东省酒样中邻苯二甲酸酯类总超标率为 4.68% (27/577)。生产环节、流通环节和餐饮环节的超标率分别为 4.50% (15/333)、5.02% (11/219)和 4.00% (1/25)。3 种邻苯二甲酸酯类中邻苯二甲酸二正丁酯污染情况较多。**结论** 广东省酒类中在一定程度上存在邻苯二甲酸酯类污染, 应继续加强监督管理, 保障食品安全。

关键词: 邻苯二甲酸酯类; 酒; 污染; 广东省

Investigation on the contamination status of 3 kinds of phthalates esters in alcoholic drinks in Guangdong province in 2018

SUN Wen-Jia, YANG Zhong-Hua, LIU Jia-Fei, CHEN Shao-Min, LIU Hong-Gang, LIANG Xu-Xia*

(Gangdong Institute of Food Inspection, National Product Quality Supervision and Inspection Center of Brandy, Whisky, Vodka and Wine, Guangzhou 510540, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the contamination status of phthalates esters in alcoholic drinks in Guangdong province. **Methods** A total of 577 samples of alcoholic drinks were collected in the production, circulation and catering sectors of Guangdong province in 2018 by random sampling method. And three types of phthalates esters, including bis (2-ethylhexyl) phthalate, dibutyl phthalate and diisononyl ortho-phthalate were determined by gas chromatography-mass spectrometry. **Results** The exceeding standard rate of phthalates esters in samples from Guangdong province was 4.68% (27/577). The exceeding standard rate of samples in production, circulation and catering sectors were 4.50% (15/333), 5.02% (11/219) and 4.00% (1/25), respectively. Among three phthalates esters, the pollution of dibutyl phthalate was more serious. **Conclusion** There is phthalates esters pollution in alcohol drinks in Guangdong province to some extent, so we should continue to strengthen supervision and management to ensure food safety.

KEY WORDS: phthalates esters; alcoholic drinks; contamination; Guangdong province

基金项目: 广东省食品药品监督管理局科技创新项目(2018JZD02)

Fund: Supported by Science and Technology Innovation Projects of Guangdong Food and Drug Administration (2018JZD02)

*通讯作者: 梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验与食品安全。E-mail: liangxuxia@126.com

*Corresponding author: LIANG Xu-Xia, Ph.D, Chief Technician, Gangdong Institute of Food Inspection, No.1103, Zengcha Road, Baiyun District, Guangzhou 510435, China. E-mail: liangxuxia@126.com

1 引言

邻苯二甲酸酯类(phthalic acid esters, PAEs)是一类重要的有机化合物,由于其能增加塑料等高分子材料的可塑性和柔软性,在塑料工业中主要作为增塑剂使用^[1]。此外,也可以用作农药载体、驱虫剂、化妆品、香味品、润滑剂和去泡剂的生产原料。邻苯二甲酸酯类主要危害是可以改变内分泌系统的正常功能,影响人体激素的正常水平,具有导致细胞突变、致畸致癌等危害,并可对未受损的器官或其后代产生负面影响^[2-8]。邻苯二甲酸酯类作为一类材料助剂,与材料不是以化学键连接,因此会不断向环境中扩散,导致邻苯二甲酸酯类迁移至产品。因此,食品容器、食品包装材料中使用邻苯二甲酸酯类物质,应当严格执行 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》^[9]规定的品种、范围和特定迁移量或残留量,不得用于接触脂肪性食品,乙醇含量超过 20%的食品和婴幼儿食品。酒类生产过程中自身发酵环节不产生邻苯二甲酸酯类,酒类产品中的邻苯二甲酸酯类主要源于在生产过程中使用塑料容器盛装半成品或成品导致邻苯二甲酸酯类迁移至产品、或使用了含有邻苯二甲酸酯类的食品添加剂^[10-13]。

食品中邻苯二甲酸酯类污染除了会导致人群相关的健康问题,还会导致消费者恐慌、产业动荡、食品安全事件等^[14-17]。因此,对酒中邻苯二甲酸酯类开展研究和监测非常有必要。现有的文献基本是针对某地区某一类酒进行了邻苯二甲酸酯类残留的监测,如对湖北地区、北京等地市售白酒^[18,19]、广东省出入境进口葡萄酒^[20]、上海市市售黄酒^[21]中邻苯二甲酸酯含量的分布情况进行了检测和分析研究,缺少对某地区某时间跨度内全部酒类的检测和分析。

本研究采用气相色谱-质谱法,对 2018 年随机采集的 577 份广东省酒类进行了邻苯二甲酸酯类中常见的邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯[bis(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP]、邻苯二甲酸二正丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二异壬酯(diisononyl ortho-phthalate, DINP)的检测,研究了 2018 年广东省酒类的邻苯二甲酸酯类污染总体情况,涉及的酒类品种较齐全,以期掌握邻苯二甲酸酯类的污染情况,为强化监管以及风险控制提供依据。

2 材料与amp;方法

2.1 实验材料

按照广东省行政区域划分,分为 4 个采样区域,采用随机采样的方法,在生产环节、流通环节、餐饮环节共采集 577 份酒类样本。样本随采随检。

2.2 仪器与试剂

Agilent 7890-5977 气相色谱-质谱联用仪(配有电子轰

击源 EI, 美国 Agilent 公司); ST8 高速离心机(美国 Thermo 公司); Vortex Genius 涡旋混匀器(美国 IKA 公司); KQ-500DE 超声波发生器(中国昆山市超声仪器有限公司)。

标准物质: DBP、DINP(1.00 mg/mL, 中国北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司); DEHP(1000 μg/mL, 中国环境保护部标准样品研究所); 正己烷(色谱纯, 美国 Millipore 公司); 实验室用水为 Milli-Q 超纯水。

2.3 实验方法

邻苯二甲酸酯类依据 GB 5009.271-2016《食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定》^[22]的方法要求,采用气相色谱-质谱法进行检测。

2.3.1 试样制备

取约 200 mL 样品混匀后作为试样,试样置于磨口试剂瓶内保存。

2.3.2 试样处理

称取样品 1.0 g(精确到 0.0001 g),置于 25 mL 具塞磨口离心管中,依次加入 2~5 mL 蒸馏水。涡旋混匀后,再准确加入 10 mL 正己烷,涡旋 1min,剧烈振摇 1min,超声提取 30 min。将离心管以 1000 r/min 的速度离心 5 min,取上清液上机测定。

2.3.3 仪器条件

(1) 色谱条件

色谱柱: Agilent® HP-5MS(30 m×0.250 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 260 °C; 程序升温: 60 °C(保持 1 min),以 20 °C/min 升温至 220 °C(保持 1 min),以 5 °C/min 升温至 250 °C(保持 1 min),再以 20 °C/min 升温至 290 °C(保持 7.5 min); 载气: 高纯氮(纯度 > 99.999%); 进样量: 1 μL; 不分流进样; 流速: 1.0 mL/min。

(2) 质谱条件

电离源: 电子轰击电离源(EI); 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 传输线温度: 280 °C; 溶剂延迟: 7min; 监测方式: 选择离子扫描(single ion monitoring, SIM)。

2.3.4 质量控制

检测的过程中避免使用塑料制品,玻璃器皿在使用前均使用正己烷清洗,除去干扰物质。采用外标法分析样品中邻苯二甲酸酯类的含量,通过样品空白、试剂空白和平行样品进行质量控制和保证。

2.4 结果评价

白酒参照原国家卫计委 2014 年 6 月 17 日发布白酒中塑化剂风险评估结果对检验结果进行评价,白酒中 DEHP 在 5 mg/kg、DBP 在 1 mg/kg 以下时,对饮者的健康风险处于可接受水平。除白酒外的其他酒和 DINP 参照卫生部《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函(卫办监督函〔2011〕551号)》^[23],对检验结果进行评价,食品、食品添加剂中的 DEHP、DINP 和

DBP 允许最大残留量分别为 1.5、9.0 和 0.3 mg/kg。采用 SPSS19.0 进行统计分析, 对超标率的差异性进行两两比较的 χ^2 检验, 以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

3 结果与分析

3.1 不同类型样品中邻苯二甲酸酯类的检测情况

2018 年共采集酒类样品 577 批次, 其中超标样品 27 批次, 整体样品超标率为 4.68%。从样品的包装类型来看, 采集的 185 批次散装酒中有 9 批次的邻苯二甲酸酯类含量超过限量要求, 散装酒的超标率为 4.86%; 采集的 392 批次预包装酒中有 18 批次的邻苯二甲酸酯类含量超过限量要求, 预包装酒的超标率为 4.59%。散装酒的超标率略高于预包装酒, 低于整体样品的平均水平, 详见图 1。从样品种类来看, 蒸馏酒、发酵酒和其他酒的超标率均无显著性差异($\chi^2 = 2.35, P = 0.31$), 详见表 1。散装酒邻苯二甲酸酯类污染情况较预包装酒严重的原因可能是散装酒大多是由小作坊进行生产, 由于生产工艺落后、流程控制不严等原因, 存在的问题相对于获证企业较多, 且在流通环节易受储存容器、环境和分装酒瓶的洁净程度等影响, 导致邻苯二甲酸酯类污染。

3.2 不同采样环节的酒样中邻苯二甲酸酯类检测情况

在各采样环节中, 流通环节、生产环节、餐饮环节样品均有邻苯二甲酸酯类检出, 如表 2。流通环节、生产环节和餐饮环节的超标率分别为 4.50%(15/333)、5.02%(11/219)和 4.00%(1/25)。菜市场/农贸市场、成品库、便利店/小卖部和商场样品的邻苯二甲酸酯类超标率均高于样品的总体邻苯二甲酸酯类超标率。流通环节中菜市场/

农贸市场的酒样邻苯二甲酸酯类超标率约为总体邻苯二甲酸酯类超标率的 4 倍, 主要不合格类别是散装白酒。导致这种情况的原因可能是大部分商户售卖的散装白酒是采用塑料桶贮存、用塑料膜封口、取酒使用塑料管或塑料瓢。生产环节中成品库样品邻苯二甲酸酯类超标率比原料/半成品库样品超标率高一倍多, 说明生产企业没有控制好加工过程, 导致塑化剂污染。餐饮环节邻苯二甲酸酯类污染总体情况较好。

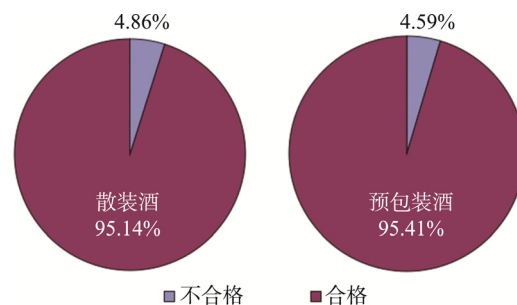


图 1 不同包装类型酒中三种邻苯二甲酸酯类塑化剂的超标情况
Fig.1 Phthalate esters residues in different packaging types of alcoholic drinks

表 1 不同种类酒中邻苯二甲酸酯类的超标情况
Table 1 Phthalate esters residues in different types of alcoholic drinks

样品类别	样品数量/批	超标数量/批	超标率/%	超标物质
蒸馏酒	483	20	4.14	DBP
发酵酒	29	3	10.34	DBP
其他酒	66	4	6.06	DBP
总计	577	27	4.68	DBP

表 2 不同采样环节的酒样中邻苯二甲酸酯类检测情况
Table 2 Phthalate esters residues in difference collection sites of alcoholic drinks

采样环节	样品数量/批	超标数量/批	超标率/%
流通环节	商场	37	2
	超市	172	4
	便利店/小卖部	28	2
	菜市场/农贸市场	25	4
	其他	71	3
生产环节	成品库	96	7
	原料/半成品库	123	4
餐饮环节	餐馆	25	1

3.3 3 种邻苯二甲酸酯类的检测情况

监测的 3 种邻苯二甲酸酯类中, DBP 的检出率最高, 为 6.76%(39/577), 占总检出份数的 90.70%(39/43); DEHP 的检出率为 0.69%(4/577), 占总检出份数的 9.30%(4/43); 全部样品中均未检出 DINP。在全部检出样品中, DBP 最高检出值为 8.88 mg/kg, 样品为预包装白酒。本次 DBP 最高检出值为其最大允许限的 29 倍之多。DEHP 虽有检出, 但含量未超过限量值。详见表 3。从不同样品种类的检出情况分析, 黄酒、白酒的 DBP 检出率

分别为 16.67%(1/6)、6.83%(33/483), 高于总体的样品 DBP 检出率 6.76%(39/577)。黄酒较多使用塑料桶包装或使用粘合木塞封口等导致邻苯二甲酸迁移污染, 但本次监测的黄酒数量较少, 后续应增加监测批次。白酒、配制酒中既有批次检出 DBP 又有批次检出 DEHP, 可能是因为白酒、其他蒸馏酒的酒精度大都在 29%vol~53%vol 之间, 酒精含量较高可能使得白酒和其他蒸馏酒较其他酒更容易受到邻苯二甲酸酯类迁移的污染, 详见表 4。

表 3 酒样中 3 种邻苯二甲酸酯类的检测情况
Table 3 Residues of three phthalate esters (DBP, DEHP and DINP) in alcoholic drinks

名称	样品数量/批	检出数量/批	检出率/%	含量范围/(mg/kg)	超标数量/批	合格率/%	标准值/(mg/kg)
DBP	577	39	6.76	ND~8.88	27	95.32	≤1(白酒)或≤0.3(除白酒外的其他酒)
DEHP	577	4	0.69	ND~1.16	0	100	≤5(白酒)或≤1.5(除白酒外的其他酒)
DINP	577	0	0	ND	0	100	≤9.0

注: ND 表示未检出。DBP、DEHP、DINP 的定量限分别为 0.3、0.5 和 9.0 mg/kg

表 4 邻苯二甲酸酯类在不同种类酒样中的检出情况
Table 4 Phthalate esters residues in different kinds of alcoholic drinks

样品种类	样品数量/批	DBP			DEHP			DINP		
		检出数量/批	检出率/%	含量范围/(mg/kg)	检出数量/批	检出率/%	含量范围/(mg/kg)	检出数量/批	检出率/%	含量范围/(mg/kg)
白酒	483	33	6.83	ND~8.88	2	0.41	ND~1.16	0	0.00	ND
葡萄酒	20	1	5.00	ND, 0.72	0	0.00	ND	0	0.00	ND
黄酒	6	1	16.67	ND, 1.1	0	0.00	ND	0	0.00	ND
果酒	3	0	0.00	ND	0	0.00	ND	0	0.00	ND
配制酒	34	2	5.88	ND~0.54	2	5.88	ND~0.75	0	0.00	ND
其他蒸馏酒	30	2	6.67	ND~1.32	0	0.00	ND	0	0.00	ND
其他发酵酒	2	0	0.00	ND	0	0.00	ND	0	0.00	ND

注: ND 表示未检出。

4 结 论

2018 年广东省白酒中邻苯二甲酸酯类的总超标率为 4.68%。2018 年广东省采集的样品中, 3 种邻苯二甲酸酯类中 DBP、DEHP 有检出, DINP 未检出。从检出的含量来看, 白酒的邻苯二甲酸酯类检出含量整体偏高。可能的原因是白酒中酒精含量较高增加了邻苯二甲酸酯类溶出的风险。各采样环节中, 流通环节、生产环节、餐饮环节样品均有邻苯二甲酸酯类检出。流通环节中菜市场/农贸市场的酒样邻苯二甲酸酯类不合格率约为总体邻苯二甲酸酯类不合格率的 4 倍, 主要不合格类别是散装白酒, 建议加强食品安

全宣传, 引导商户采用玻璃缸、陶缸等可降低邻苯二甲酸酯类污染风险的贮酒用具。生产环节中成品库样品邻苯二甲酸酯类超标率约为原料/半成品库样品超标率的 2 倍, 生产企业应加强生产过程控制, 特别是防控半成品到成品过程中的塑化剂污染。

总体看来, 广东省酒类中仍存在邻苯二甲酸酯类污染的情况。相关部门需加强对散装酒类进行邻苯二甲酸酯类的检测, 调查和了解散装酒的存储、零售等流通环节是否存在邻苯二甲酸酯类污染的问题; 加强酒类原材料、勾调用食用酒精、食品添加剂等生产环节的监管, 杜绝违规在生产过程中的使用邻苯二甲酸酯类; 敦促企业和商家加强生产

过程控制、规范出厂检验、加强进货查验、问题产品召回等,杜绝邻苯二甲酸酯类污染的酒类流向市场。

参考文献

- [1] 胡晓宇, 张克荣, 孙俊红, 等. 中国环境中邻苯二甲酸酯类化合物污染的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 1(1): 9-14.
Hu XY, Zhang KZ, Sun JH, *et al.* Environmental comamination by phthalates in China [J]. Chin J Health Lab Technol, 2003, 1(1): 9-14.
- [2] 刘慧杰, 舒为群. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1778-1781.
Liu HJ, Shu WQ. Toxicological effect and risks of phthalate acid esters on the health of population [J]. Acta Acad Med Mil Tert, 2004, 26(19): 1778-1781.
- [3] 林兴桃, 王小逸, 任仁. 环境内分泌干扰物——邻苯二甲酸酯的研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(5): 286-288.
Lin XT, Wang XY, Ren R. Environmental endocrine disruptors—a study of phthalate esters [J]. Environ Poll Control, 2003, 25(5): 286-288.
- [4] 赵雅辉, 王小逸, 林兴桃, 等. 邻苯二甲酸酯类化合物的体内代谢及毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2010, (2): 184-187.
Zhao YH, Wang XY, Lin XT, *et al.* Advances in researches on metabolic mechanism and toxicity of phthalate esters [J]. J Environ Health, 2010, (2): 184-187.
- [5] 李蕾, 宋乃宁, 李海山, 等. 邻苯二甲酸酯类毒理学效应及其机制研究进展[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 2014, 28(3): 468-474.
Li L, Song NN, Li HS, *et al.* Advances of toxicology and toxicologic mechanism of phthalate esters [J]. Chin J Pharmacol Toxicol, 2014, 28(3): 468-474.
- [6] Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction [J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2008, 50(1): 37-49.
- [7] Wang YP, Zhang GW, Wang LH. Potential toxicity of phthalic acid esters plasticizer: Interaction of dimethyl phthalate with trypsin *in vitro* [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(1): 75-84.
- [8] Gray TJ, Gangolli SD. Aspects of the testicular toxicity of phthalate esters [J]. Environ Health Perspect, 1986, 65: 229-235.
- [9] 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 standards-Use of additives for food contact materials and products [S].
- [10] 孙文佳, 熊含鸿, 蓝颖凡, 等. 蒸馏对白酒中邻苯二甲酸酯的影响[J]. 酿酒, 2016, 43(4): 53-55.
Sun WJ, Xiong HH, Lan YF, *et al.* Influence of distillation to the content of phthalate acid esters in liquor [J]. Liquor Mak, 2016, 43(4): 53-55.
- [11] 陆步诗, 李新社, 徐忠, 等. 白酒生产过程中邻苯二甲酸酯类物质迁移规律的探讨[J]. 酿酒科技, 2016, (2): 27-31.
Lu BS, Li XS, Xu Z, *et al.* The migration law of paes in baijiu production [J]. Liquor-Making Sci Technol, 2016, (2): 27-31.
- [12] 马荣山, 韩营, 王凤兰, 等. 白酒酿造过程中塑化剂来源分析[J]. 食品科学, 2015, 36(20): 242-246.
Ma RS, Han Y, Wang FL, *et al.* Source analysis of phthalate acid esters during liquor manufacturing process [J]. Food Sci, 2015, 36(20): 242-246.
- [13] 中国食品工业协会. 白酒塑化剂解读[M]. 北京: 中国质检出版社, 2013.
China National Food Industry Association. Interpretation of liquor plasticizer [M]. Beijing: China Quality and Standards Press, 2013.
- [14] 黎盛, 徐丹, 徐毅, 等. 塑料食品包装的安全性分析[J]. 食品工业科技, 2011, (12): 391-393.
Li S, Xu D, Xu Y, *et al.* Security analysis of plastic food packaging [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, (12): 391-393.
- [15] 张枫逸. 白酒“塑化剂事件”还有几重门? [J]. 中国食品, 2012, (23): 17.
Zhang FY. Discussion on "plasticizer incident" of liquor [J]. China Food, 2012, (23): 17.
- [16] 安然. 塑化剂对食品安全的影响[J]. 现代食品, 2017, 2(4): 26-27.
An R. The effect of plasticizer on food safety [J]. Mod Food, 2017, 2(4): 26-27.
- [17] 张俊. 一损俱损: 食品安全、企业的社会责任及市场反应——以“塑化剂”事件为例[J]. 财经论丛(浙江财经学院学报), 2015, (7): 66-74.
Zhang J. A loss for all: Food safety, corporate social responsibility and market response: An event study of plasticizer [J]. Collect Essays Finance Econ, 2015, (7): 66-74.
- [18] 刘秀峰, 陈东宛, 吕金昌, 等. 北京部分市售白酒中 18 种邻苯二甲酸酯类塑化剂含量的检测[J]. 中国卫生检验杂志, 2016, (3): 347-349.
Liu XF, Chen DW, Lv JC, *et al.* Determination of the 18 types of phthalates plasticizer in part whiter spirits in Beijing [J]. Chin J Health Lab Technol, 2016, (3): 347-349.
- [19] 罗莘, 李永刚, 陈明, 等. 湖北地区市售白酒中邻苯二甲酸酯类物质的监测结果及分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(1): 358-362.
Luo P, Li YG, Chen M, *et al.* Monitoring results and analysis of phthalates contamination in marketed liquors of Hubei province [J]. J Food Saf Qual, 2017, 7(1): 358-362.
- [20] 刘金梅, 朱克卫, 田玲, 等. 进口葡萄酒中邻苯二甲酸酯的检测及分析[J]. 中国酿造, 2016, 35(12): 168-172.
Liu JM, Zhu KW, Tian L, *et al.* Determination and analysis of phthalates in imported wine [J]. China Brew, 2016, 35(12): 168-172.
- [21] 黄玥. 黄酒中邻苯二甲酸酯类物质暴露风险评估及其抗氧化活性的研究[D]. 厦门: 复旦大学, 2014.
Huang Y. Exposure in chinese rice wine and study on antioxidant of Chinese rice wine [J]. Xiamen: Fudan University, 2014.
- [22] GB 5009.271-2016 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定[S].
GB 5009.271-2016 National food safety standards-Determination of phthalate esters in food [S].
- [23] 中华人民共和国卫生部. 卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函(卫办监督函〔2011〕551号)[Z].
Ministry of Health of the People's Republic of China. Letter of the general office of the ministry of health on reporting the maximum residue of phthalates in food and food additives (No. 551 [2011] of the Ministry of Health) [Z].

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

孙文佳, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: yaya_swj@163.cm

梁旭霞, 博士, 主任技师, 主要研究方向为食品理化检验与食品安全。

E-mail: liangxuxia@126.com