

## 风险监测

## 烟台市市售白酒中16种邻苯二甲酸酯类物质污染调查

王朝霞,姜梅,宫春波,董峰光,董桂贤,王颖  
(烟台市疾病预防控制中心,山东烟台 264003)

**摘要:**目的 了解烟台市市售白酒中邻苯二甲酸酯类物质的污染水平,为强化监督和监管提供依据,保障消费者的食用安全。方法 按照《2013年国家食品污染和有害因素风险工作手册》中的食品中邻苯二甲酸酯类化合物检测的操作程序,并根据GB/T 21911—2008《食品中邻苯二甲酸酯的测定》中规定的16种酸酯类化合物测定方法进行检测,本课题组对烟台市市售的35份白酒样品进行了邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP)等16种邻苯二甲酸酯类物质的检测。结果 邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)检测限为0.10 mg/kg,其余15种邻苯二甲酸酯类物质均为0.05 mg/kg,65.71%的样品中检出DIBP和DBP,其中DBP最大值为2.14 mg/kg,DMP、DEHP、DEP、DPP的检出率分别为25%、20%、8.5%、2.85%。DIBP、DBP、DEHP、DEP、DMP、DPP检出均值分别为0.404、0.396、0.216、0.206、0.104、0.0546 mg/kg,其余10种均未检出。结论 白酒中普遍存在增塑剂的污染,可能是由包装材料迁移到产品中,需要加大监测和监管力度,降低消费者的健康风险。

**关键词:**白酒;邻苯二甲酸酯类;食品污染物;增塑剂;烟台;食品安全

中图分类号:R155;O17 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2015)03-0304-04

DOI:10.13590/j.cjfh.2015.03.019

### Determination and analysis of 16 types phthalates plasticizer in white spirits of Yantai

WANG Zhao-xia, JIANG Mei, GONG Chun-bo, DONG Feng-guang, DONG Gui-xian, WANG Ying  
(Yantai Center for Disease Control and Prevention, Shandong Yantai 264003, China)

**Abstract: Objective** To investigate the phthalates contamination status of white spirit of Yantai, and to ensure food safety of consumers. **Methods** According to detection methods of *National Food Contamination and Harmful Factors Risk Workbook* and GB/T 21911-2008, 16 types of phthalates (DIBP, DBP, DMP, DEHP, DEP, DPP, et al) were detected in 35 white spirit samples. **Results** The detection rate of DIBP and DBP were 65.71%, and the highest content of DBP was 2.14 mg/kg. The detection rates of DMP, DEHP, DEP and DPP were 25%, 20%, 8.5% and 2.85%, respectively. The average contents in descending order were DIBP (0.404 mg/kg), DBP (0.396 mg/kg), DEHP (0.216 mg/kg), DEP (0.206 mg/kg), DMP (0.104 mg/kg), and DPP (0.0546 mg/kg). The other phthalates were not detected. **Conclusion** The white spirit generally contained a variety of PAEs, and the monitoring and supervision should be strengthened.

**Key words:** White spirit; phthalates; food contaminant; plasticizers; Yantai; food safety

邻苯二甲酸酯类化合物是应用于塑料工业的主要增塑剂(亦称塑化剂)和软化剂,可以使塑料的柔韧性增强、更易加工,可用于工业生产<sup>[1-2]</sup>。而某些邻苯二甲酸酯类物质是环境内分泌干扰物(EEDs),其可以影响人或动物内分泌系统的正常功能,并可对未受损的器官或其后代产生负面影响<sup>[2-3]</sup>。常见增塑剂是由邻苯二甲酸酯类物质组成,邻苯二甲酸酯类物质包括邻苯二甲酸二丁酯

(DBP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)等<sup>[4]</sup>。邻苯二甲酸酯类增塑剂在塑料中不是以共价键连接,因此会迁移到环境中,尤其是向食品中迁移、溶出,导致食品污染,对人类造成健康隐患<sup>[5]</sup>。资料统计显示<sup>[6]</sup>,目前邻苯二甲酸酯类增塑剂全世界年产量已超过200万吨,其中我国的年产量突破100万吨。由于酒类及其他食品中被检测出含有邻苯二甲酸酯类成分,增塑剂引起了社会对于食品安全的密切关注<sup>[7-8]</sup>。自从某品牌白酒中增塑剂的阳性检出结果经媒体曝光后,白酒行业受到巨大的影响。本研究组采用随机抽样的方式采集烟台市市售的35份白酒样品,进行了

收稿日期:2015-04-07

基金项目:烟台市科技局立项项目(2014WS050)

作者简介:王朝霞 女 副主任技师 研究方向为食品安全与监测

E-mail:ytcdcm@163.com

16种邻苯二甲酸酯类物质含量的检测分析,为进一步风险评估和预警,政府决策、部门监管以及消费者理性消费提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品

按照分层随机采样设置采样点,对烟台市生产以及消费量大的白酒进行抽样。采集烟台市9个县市市区销售的白酒样品35份,采样点主要为商场、大型超市、农贸市场、厂商直销处,均为定型包装。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

Agilent GC-MS 气相色谱-质谱仪(美国 Agilent)、OA-sys 氮吹仪、QL-901 型涡旋混匀器、SUPELCO 固相萃取仪。

正己烷、乙腈、丙酮均为色谱纯,无水硫酸钠(分析纯),16种邻苯二甲酸酯类物质混合标准品储备液(1 000 mg/L, CDGG-116767-01, 上海安谱公司),取1 ml用正己烷稀释定容至100 ml制成混合应用液。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品处理及检测方法

依据中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会发布的《2013年国家食品污染和有害因素风险工作手册》<sup>[4]</sup>中食品中邻苯二甲酸酯类化合物检测的标准操作程序进行检测:称取2.0 g(准确到0.01 g)样品于10 ml具塞刻度试管中,加入0.1 ml D4-邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯应用液,加入4 ml蒸馏水,1.0 g氯化钠,1 ml正己烷和乙酸乙酯( $V:V=1:1$ )混合液,涡旋混匀1 min,3 000 r/min离心3 min,上层有机相用少量无水硫酸钠脱水后,转移到进样瓶中进行气相色谱/质谱联用法(GC/MS)分析。

#### 1.2.2 计算方法

取0.1 ml D4-邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯应用液,加入不同体积的邻苯二甲酸酯类化合物混合应用液,用正己烷定容,配成0.1、0.25、0.5、0.75、1.0 mg/L邻苯二甲酸酯类化合物混合工作液,采用内标法定量,然后进行样品测定,根据标准曲线计算测定液中各种邻苯二甲酸酯类化合物的含量。样品中邻苯二甲酸酯类化合物含量按公式(1)计算。

$$X = \frac{c_i - c_{0i} \times L}{m} \quad (1)$$

式中: $X$ :样品中邻苯二甲酸酯类化合物含量,mg/kg; $m$ :样品取样量,g; $c_i$ :各种邻苯二甲酸酯类化合物含量,mg/L; $c_{0i}$ :空白试验对应邻苯二甲酸酯类化合物含量,mg/L; $L$ :定容体积,ml。

#### 1.2.3 未检出数据的处理

根据世界卫生组织对未检出数据的处理原则,对于未检出数据的比例低于60%时,所有未检出数据用 $1/2LOD$ 替代,当未检出数据的比例高于60%时,所有未检出数据用 $LOD$ 替代<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 白酒中邻苯二甲酸酯类物质的检测结果

DINP检测限为0.10 mg/kg,其余15种邻苯二甲酸酯类物质均为0.05 mg/kg。35份白酒样品中邻苯二甲酸酯类物质的检测结果见表1、2。

由表1、2可见,烟台市市售白酒样品中,存在邻苯二甲酸酯类增塑剂污染的现象。其中邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)和DBP的检出率最高,检出率均为65.71%;邻苯二甲酸二甲酯(DMP)和DEHP的检出率分别为25.71%和20.00%;个别样品中DEHP含量高达3.29 mg/kg。邻苯二甲酸二乙酯(DEP)检出率为8.57%,个别样品中含量高达3.22和2.14 mg/kg;邻苯二甲酸二戊酯(DPP)检出率为2.86%。邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(BMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲氧基-2-戊基)酯(BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(BEEP)、邻苯二甲酸二己酯(DHXP)、邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP)、邻苯二甲酸二苯酯(DPHP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)和DINP均未检出。

### 2.2 烟台市样品中邻苯二甲酸酯类物质污染风险

按照成人体重均值60 kg和人均白酒消费10.04 kg/年计算<sup>[10]</sup>,结合抽样的增塑剂检测结果,烟台市居民每日白酒摄入的DBP量为 $1.82 \times 10^{-4}$  mg/kg,远小于每日允许摄入量规定的0.2 mg/kg。依据卫办监督函〔2011〕551号通告《卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函》规定<sup>[11]</sup>,DEHP、DINP、DBP最大残留限量分别为1.5、9.0和0.3 mg/kg。检测结果表明,检测样品中1份样品DEHP含量为3.29 mg/kg,大于限值规定的1.5 mg/kg,14份样品中DBP含量大于限值规定的0.3 mg/kg;白酒中可能存在DEHP违规添加的可能,60.00%的样品存在塑化剂违规添加或者外渗溶出现象。参照中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会发布的《白酒产品中塑化剂风险评估结果解读》<sup>[12]</sup>,白酒中DEHP和DBP的含量分别在5.0和1.0 mg/kg以下时,对饮酒者的健康风险处于可接受水平的结果判定,本次检测的35份样品中,有2份样品中DEP含量为3.22和2.14 mg/kg。说明按照中国消费者的常规饮酒习惯,烟台市市售白酒产品中DEHP含量

表1 35份白酒样品中16种邻苯二甲酸酯类物质的检测结果(mg/kg)

Table 1 Detection results of phthalates plasticizer in white spirits

样品编号	DMP	DEP	DIBP	DBP	DPP	DEHP	BMEP、BMPP、BEEP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DPHP、DNOP	DINP
1	ND	ND	1.67	2.140	0.21	3.290	ND	ND
2	0.074	ND	0.33	0.670	ND	ND	ND	ND
3	ND	ND	0.31	0.590	ND	ND	ND	ND
4	0.320	ND	0.69	0.250	ND	0.410	ND	ND
5	ND	ND	ND	0.380	ND	ND	ND	ND
6	0.370	ND	0.54	0.670	ND	ND	ND	ND
7	ND	ND	1.19	0.760	ND	0.560	ND	ND
8	ND	ND	1.04	0.690	ND	0.077	ND	ND
9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
10	ND	ND	0.44	0.420	ND	ND	ND	ND
11	ND	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND
13	ND	ND	0.55	ND	ND	ND	ND	ND
14	ND	ND	0.13	0.150	ND	ND	ND	ND
15	ND	ND	ND	0.070	ND	ND	ND	ND
16	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	ND	ND	0.081	0.089	ND	ND	ND	ND
18	ND	ND	0.13	0.150	ND	ND	ND	ND
19	0.710	ND	0.81	2.050	ND	ND	ND	ND
20	ND	ND	ND	0.740	ND	ND	ND	ND
21	ND	ND	0.24	0.550	ND	0.076	ND	ND
22	ND	ND	ND	0.230	ND	ND	ND	ND
23	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
25	0.110	0.24	0.96	0.360	ND	1.610	ND	ND
26	ND	3.22	1.32	ND	ND	ND	ND	ND
27	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
29	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
30	ND	2.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND
31	ND	ND	0.11	0.079	ND	ND	ND	ND
32	0.130	ND	0.89	0.860	ND	ND	ND	ND
33	0.410	ND	1.38	1.430	ND	0.130	ND	ND
34	0.150	ND	0.36	0.088	ND	ND	ND	ND
35	0.081	ND	0.45	0.140	ND	ND	ND	ND

注:ND表示未检出

表2 16种邻苯二甲酸酯类物质在样品中的均值及检出率

 $(\bar{x} \pm s)$ 

Table 2 16 kinds of phthalic acid esters in the sample mean and the detection rate of matter

化合物	均值/(mg/kg)	检出率/%
DMP	0.104 ± 0.139	25.71 (9/35)
DEP	0.206 ± 0.633	8.57 (3/35)
DIBP	0.404 ± 0.471	65.71 (23/35)
DBP	0.396 ± 0.539	65.71 (23/35)
DPP	0.0546 ± 0.027	2.86 (1/35)
DEHP	0.216 ± 0.603	20.00 (7/35)
DINP	0.1	0 (0/35)
BMEP、BMPP、BEEP、DHXP、BBP、DBEP、DCHP、DPHP、DNOP	0.05	0 (0/35)

低于其风险评估值,白酒中的DEHP不会对饮酒者造成健康损害。而对于DEP危害考量,由于样品存在大于风险评估值1.0 mg/kg的样品,因此有必要开展DEP的全面检测,以期获得DEP在白酒中污染程度,进而评价其潜在风险。

### 3 小结

邻苯二甲酸酯类物质残留于多种食品中<sup>[13]</sup>,其并非食品添加剂,禁止添加到食品中。市售白酒检出邻苯二甲酸酯类物质,可能由于塑料接酒桶、塑料输酒管、酒泵进出处的乳胶管、封缸塑料布等途径向白酒中的迁移<sup>[14]</sup>。邻苯二甲酸酯类物质在酒精中的溶解度远远大于水,白酒在接触含有该物质的高分子材料容器时,不可避免地会浸溶迁移入白酒中,这也是酒精度越高,邻苯二甲酸酯类物质含量普遍较高的原因<sup>[15]</sup>。

由于增塑剂在白酒中的残留成为“热点”问题,但是其危害和风险评估,由于基础数据的缺失,不能够得出确切的摄入量。既然存在白酒中塑化剂的迁移污染,而且其在人体内积累及其代谢去向问题不明,其潜在的危害和风险需要全面评估。国家卫生

和计生委已经对白酒产品中增塑剂风险进行了全面的风险评估,结果会于近日公布。因此,烟台市开展这方面的食品安全监管与评估就显得尤为重要,建议开展地域性酒类中增塑剂污染调查,扩大检测范围和检测样品量,进而分析其污染规律和趋势,进行膳食调查,开展膳食暴露风险评估,为制定相关监管和干预措施提供科学依据和数据支持。

## 参考文献

- [ 1 ] CAO X L. Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, 9(1): 21-43.
- [ 2 ] 黄婵媛, 玮红, 锡乾. 邻苯二甲酸酯类的特性及在食品中的限量分析[J]. *包装与食品机械*, 2014, 32(2): 66-69.
- [ 3 ] Diamanti-Kandarakis E, Bourguignon J, Giudice L C, et al. Endocrine-disrupting chemicals: an endocrine society scientific statement[J]. *Endocrine Reviews*, 2009, 30(4): 293-242.
- [ 4 ] 杨大进, 李宁. 2013 年国家食品污染和有害因素风险工作手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [ 5 ] 姚卫蓉. 食品包装污染物研究进展[J]. *中国食品工业*, 2004(10): 46-48.
- [ 6 ] 邓瑛, 涂晓明. 酞酸酯类化合物毒理学效应及食品污染状况研究进展[J]. *首都公共卫生*, 2007, 1(4): 161-163.
- [ 7 ] 李聪, 黄逸民. 食品安全监测与预警系统[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [ 8 ] 刘凤. 塑化剂的应用及其危害[J]. *广东化工*, 2011, 11(1): 32-34.
- [ 9 ] WHO. Second workshop on reliable evaluation of low-level contamination of food[R]. Rome: WHO, 1995.
- [ 10 ] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2013.
- [ 11 ] 中华人民共和国卫生部办公厅. 卫生部办公厅关于通报食品及食品添加剂中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]. 2011.
- [ 12 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 白酒产品中塑化剂风险评估结果解读[Z]. 2014.
- [ 13 ] 曹国洲, 肖道清, 朱晓艳. 食品接触制品中邻苯二甲酸酯类增塑剂的风险评估[J]. *食品科学*, 2010, 31(5): 325-327.
- [ 14 ] 郑校先, 俞剑桑, 冉宇舟, 等. 白酒“塑化剂”食品安全风波分析及白酒包装材料问题[J]. *酿酒科技*, 2013(10): 62-64.
- [ 15 ] 王阳, 赵婉晴, 曹中波, 等. 辽宁省市售白酒中邻苯二甲酸酯类塑化剂的检测及结果分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2013, 23(15): 3133-3136.

## 《中国食品卫生杂志》2015 年征稿征订启事

《中国食品卫生杂志》创刊于 1989 年,由中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会主管,中华预防医学会、国家食品安全风险评估中心主办,国内公开发行。为中文核心期刊、中国科技核心期刊。被中国知网(CNKI)中国期刊全文数据库收录。2014 年版影响因子 1.213,在预防医学领域影响因子排名第 5(5/88),是中国食品卫生专业唯一的核心期刊。该杂志于 2003~2004、2005~2006 和 2007~2008 年度连续获得中华预防医学会优秀期刊一等奖;获得卫生部首届医药卫生优秀期刊三等奖。

**所设栏目有:**专家述评、论著、研究报告、实验技术与方法、监督管理、调查研究、食品安全标准、风险评估、风险交流、食物中毒、综述等,及时报道食品卫生领域的最新科研动向、食品安全监管、事件处理以及国内、国际有关食品卫生的政策、法律法规和标准等最新信息。

**刊发周期:**审稿通过后 3 个月左右能刊出。对具有创新性的优秀论文开绿色通道,加急审稿、优先发表。

**欢迎投稿、欢迎订阅。**

**在线投稿:**<http://www.zgspws.com>

**订阅:**由北京报刊发行局发行,邮发代号为 82-450。双月刊,每期定价 28 元,全年 168 元。可汇款到编辑部订阅过刊(免费邮寄、挂号加收 3 元)。

**地址:**北京市朝阳区广渠路 37 号院 803 室《中国食品卫生杂志》编辑部

**电话/传真:**010-52165449/5456 **邮政编码:**100022

**E-mail:**spws462@163.com **QQ 群:**424851508