

· 疾病控制 ·

湖州市市售黄酒邻苯二甲酸酯污染健康风险评估

王芳, 杨风华, 杨中荣, 邵国健, 王晔

湖州市疾病预防控制中心质管科, 浙江 湖州 313000

摘要: **目的** 了解浙江省湖州市市售黄酒中邻苯二甲酸酯类化合物 (PAEs) 污染水平并评价健康风险, 为保障黄酒食用安全提供依据。**方法** 于2021—2022年采集湖州市市售黄酒样品, 采用磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法检测16种PAEs, 采用美国环境保护署健康风险评估模型评价黄酒中PAEs的致癌风险和非致癌风险。**结果** 采集黄酒样品75份, 检出PAEs污染44份, 检出率为58.67%。检出邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (DBP), DMP、DIBP无限量标准, DBP超标17份, 超标率为22.67%。DMP、DIBP和DBP未列入国际癌症研究所分类标准2B类及以上致癌物, 无明确致癌风险。在PAEs含量均值水平下, 黄酒样品均不存在非致癌风险; 在PAEs含量75%分位值水平下, 塑料包装饮料酒DBP的非致癌风险值为1.207 5, 总非致癌风险值为1.207 5; 在PAEs含量最高值水平下, 塑料包装料酒、塑料包装饮料酒、玻璃瓶装饮料酒和陶瓷坛装饮料酒总非致癌风险值分别为2.751 0、2.782 0、1.298 2和2.944 0, 存在非致癌风险。**结论** 湖州市市售黄酒存在一定程度的PAEs污染, 未发现致癌风险, 但长期摄入高PAEs残留的黄酒可能存在非致癌风险。

关键词: 邻苯二甲酸酯; 黄酒; 健康风险

中图分类号: R181.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-5087 (2023) 05-0421-04

Health risk assessment of phthalic acid esters contamination in market-available yellow rice wine in Huzhou City

WANG Fang, YANG Fenghua, YANG Zhongrong, SHAO Guojian, WANG Ye

Department of Quality Management, Huzhou Center for Disease Control and Prevention, Huzhou, Zhejiang 313000, China

Abstract: Objective To investigate the contamination of phthalic acid esters (PAEs) and assess the health risk of PAEs contamination in market-available yellow rice wine in Huzhou City, Zhejiang Province, so as to provide the safety safeguard for consuming yellow rice wine. **Methods** Yellow rice wine samples were collected from markets in Huzhou City from 2021 to 2022, and 16 PAEs were determined in yellow rice wine using magnetic solid-phase extraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry. The carcinogenic and non-carcinogenic risks of PAEs were evaluated using the health risk models proposed by United States Environmental Protection Agency. **Results** A total of 75 yellow rice wine samples were collected, and 44 samples were detected with PAEs contamination (58.67%). Dimethyl phthalate (DMP), di-isobutyl phthalate (DIBP) and di-butyl phthalate (DBP) were detected, and there were 17 samples (22.67%) detected with DBP overdose (DMP and DIBP had no limit standard). DMP, DBP and DIBP, which were not classified as Class 2B and higher carcinogens by WHO's International Agency for Research on Cancer, had no definitive carcinogenic risks. Under mean PAEs, the five types of yellow rice wine all had no carcinogenic risks. Under 75% percentile of PAEs concentrations, the DBP in beverage wine with plastic packaging had a carcinogenic risk score of 1.207 5, with a gross carcinogenic risk score of 1.207 5. Under the maximum PAEs concentration, the gross carcinogenic risk scores of cooking wine with plastic packaging, beverage wine with plastic packaging, beverage wine with glass bottle packaging, and beverage wine with jar packaging were 2.751 0, 2.782 0, 1.298 2 and 2.944 0, presenting non-carcinogenic risks. **Conclusion** There is PAEs contamination in market-available yellow rice wine in Huzhou City, and

DOI: 10.19485/j.cnki.issn2096-5087.2023.05.013

基金项目: 湖州市科学技术局公益性应用研究项目 (2020GYB09)

作者简介: 王芳, 硕士, 主管技师, 主要从事理化检验工作

no carcinogenic risk is evaluated. Non-carcinogenic health risk requires to be given a high priority.

Keywords: phthalate; yellow rice wine; health risk

邻苯二甲酸酯类化合物 (phthalic acid esters, PAEs) 是最常见的塑化剂, 主要通过范德华力和氢键与聚烯烃类塑料分子连接, 分子间彼此保留各自独立的化学性质, 在生产、保存和运输过程中易迁移或渗透到食品、大气和水中, 对环境和人体健康带来潜在风险。PAEs 属于内分泌干扰物, 具有致癌、致畸、致突变效应, 可影响男性生殖能力, 引发女性性早熟, 增加乳腺癌患病风险^[1-2]。我国已将 PAEs 列入第六批“食品中可能违法添加的非食用物质”黑名单^[3]。已有研究在白酒、啤酒和葡萄酒中发现 PAEs 污染^[4-6]。江浙地区是黄酒的主要消费地, 年人均消费 8.8 kg^[7]。本研究采集浙江省湖州市市售黄酒检测 PAEs, 评价 PAEs 污染水平和健康风险。

1 材料与方法

1.1 样品来源 在湖州市中心城区随机选择 3 家人流量较大的商超为采样点, 每家商超随机采集 10 份料酒 (塑料包装和玻璃瓶装各 5 份) 和 15 份饮料酒 (塑料包装、玻璃瓶装和陶瓷坛装各 5 份)。

1.2 PAEs 检测 采用磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法^[8-9]测定黄酒中 16 种 PAEs。依据卫生部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)^[10], 食品及食品添加剂中的邻苯二甲酸二 (2-乙基) 己酯 (di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (di-isononyl phthalate, DINP) 和邻苯二甲酸二丁酯 (di-n-butyl phthalate, DBP) 最大残留量分别为 1.5、9.0 和 0.3 mg/kg, 任一化合物超过该标准即为质量不合格。

1.3 健康风险评估 尚无湖州市黄酒日均摄入量统计数据。《中国居民膳食指南 (2022)》推荐成年人每日乙醇摄入量不超过 15 g, 采用保守计算, 以黄酒作为乙醇的全部来源, 成年男性每日黄酒摄入量不应超过 187.5 mL。根据美国环境保护署 (Environmental Protection Agency, EPA) 风险评估指南, 结合既往研究^[11-12], 评估黄酒中 PAEs 的致癌和非致癌风险。计算公式如下:

$$EDI = \frac{C \times M}{BW} \quad (1)$$

$$CR = EDI \times SFO \quad (2)$$

$$HI = \frac{EDI}{RfD} \quad (3)$$

$$HI_i = \sum_1^n HI_i \quad (4)$$

式 (1) 中: EDI 为黄酒中 PAEs 日均摄入量 [mg/ (kg · d)]; C 为黄酒中 PAEs 含量 (mg/kg); M 为成年居民日均黄酒摄入量 (kg); BW 为体重 (kg), 成年男性为 60 kg。

式 (2) 中: CR 为 PAEs 致癌风险值, CR > 10⁻⁶ 表示存在致癌风险^[13]; SFO 为经口摄入致癌物斜率因子 [mg/ (kg · d)]。

式 (3) 中: HI 为 PAEs 非致癌风险值, HI > 1 表示存在非致癌风险^[12]; RfD 为 PAEs 不会产生非致癌危害的参考剂量 [mg/ (kg · d)], 邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二异丁酯 (di-iso-butyl phthalate, DIBP) 和 DBP 的 RfD 值分别取 10.00、0.10 和 0.10 mg/ (kg · d)^[13]。

式 (4) 中: HI_i 为同时多种 PAEs 暴露的非致癌风险, HI_i > 1 表示存在非致癌风险^[13]; HI_i 为第 i 种化学物质的危害指数。

1.4 统计分析 采用 SPSS 19.0 软件统计分析。定性资料采用相对数描述, 率的比较采用 Fisher 确切概率法。定量资料服从正态分布, 采用均数 ± 标准差 ($\bar{x} \pm s$) 描述。以 P < 0.05 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 黄酒 PAEs 检测结果 检测黄酒样品 75 份, 其中料酒 30 份, 饮料酒 45 份。检出 PAEs 44 份, 检出率为 58.67%; 其中料酒检出率为 60.00%, 饮料酒检出率为 57.78%, 不同包装的料酒和饮料酒 PAEs 检出率差异均无统计学意义 (P = 0.494、0.071)。

检出 DMP、DIBP 和 DBP 3 种 PAEs 单体污染物, DMP 和 DIBP 无限量标准。DBP 超标 17 份, 超标率为 22.67%; 其中塑料包装料酒、玻璃瓶装料酒、塑料包装饮料酒、玻璃瓶装饮料酒和陶瓷坛装饮料酒分别超标 4、1、7、2 和 3 份, 超标率为 23.53%、5.88%、41.18%、11.76% 和 17.65%。见表 1。

2.2 黄酒 PAEs 健康风险评估结果

2.2.1 致癌风险 75 份黄酒样品检出 DMP、DIBP、DBP 3 种 PAEs 单体, 均未列入国际癌症研究所分类标准 2B 类及以上致癌物^[12], 无 SFO 值, 无明确致癌风险。

2.2.2 非致癌风险 在 PAEs 含量均值水平下, 5 类黄酒样品中 DMP、DIBP 和 DBP 的 HI 值及 HI_i 值均

<1, 不存在非致癌风险。

在 PAEs 含量 75% 分位值水平下, 塑料包装饮料酒 DBP 的 HI 值和 HI_i 值均>1, 存在非致癌风险; 其他类黄酒样品 HI 值和 HI_i 值均<1, 不存在非致癌

风险。在 PAEs 含量最高值水平下, 玻璃瓶装料酒 HI 值<1, 不存在非致癌风险; 其他 4 类黄酒样品 HI 值均>1, 存在非致癌风险。见表 2。

表 1 湖州市市售黄酒 PAEs 检测结果

Table 1 Determination of PAEs in market-available yellow rice wine in Huzhou City

种类	检测份数	检出 PAEs 份数	检出率/%	检测值 ($\bar{x}\pm s$) / (mg/kg)		
				DMP	DIBP	DBP
料酒						
塑料包装	15	12	80.00	0.066 4±0.137 2	0.042 5±0.072 6	0.231 6±0.402 3
玻璃瓶装	15	6	40.00	0.017 0±0.043 8	0.009 0±0.033 7	0.050 1±0.094 2
饮料酒						
塑料包装	15	8	53.33	0.166 0±0.539 2	0.016 4±0.042 1	0.365 0±0.449 4
玻璃瓶装	15	7	46.67	0.041 9±0.108 0	0.035 3±0.059 0	0.082 1±0.155 9
陶瓷坛装	15	11	73.33	0.007 5±0.027 9	0.053 9±0.095 6	0.289 3±0.458 7

表 2 湖州市市售黄酒 PAEs 非致癌风险 (HI 值)

Table 2 Non-carcinogenic health risk assessment of PAEs in market-available yellow rice wine in Huzhou City

种类	DMP			DIBP			DBP			PAEs		
	均值	75%分位值	最高值	均值	75%分位值	最高值	均值	75%分位值	最高值	均值	75%分位值	最高值
料酒												
塑料包装	0.001 2	0.001 3	0.009 8	0.079 6	0.101 7	0.371 3	0.442 0	0.522 6	2.370 0	0.522 9	0.625 7	2.751 0
玻璃瓶装	0.000 3	ND	0.002 7	0.016 9	ND	0.253 1	0.093 8	0.105 0	0.626 2	0.111 1	0.105 0	0.882 1
饮料酒												
塑料包装	0.003 2	ND	0.040 7	0.030 8	ND	0.255 0	0.756 8	1.207 5	2.486 2	0.790 7	1.207 5	2.782 0
玻璃瓶装	0.000 8	ND	0.006 7	0.066 2	0.114 3	0.294 0	0.153 9	0.123 8	0.997 5	0.220 9	0.238 1	1.298 2
陶瓷坛装	0.000 2	ND	0.002 1	0.101 0	0.146 4	0.592 5	0.551 7	0.402 7	2.349 4	0.652 9	0.549 1	2.944 0

注: ND 表示未检出。

3 讨论

调查结果显示, 75 份湖州市市售黄酒样品中检出 DMP、DIBP 和 DBP 3 种 PAEs 单体, 检出率为 58.67%, DBP 超标率为 22.67%, 提示湖州市市售黄酒存在一定程度的塑化剂污染。本次调查未发现 PAEs 污染程度与包装材料的相关性, 但塑料包装的黄酒 PAEs 检出浓度相对较高。黄酒中 PAEs 污染来源广泛, 在原料生产、运输、包装和贮藏时都可能引入 PAEs 污染。成品包装后, 玻璃瓶和陶瓷坛包装黄酒仅隔垫或塞子部分含有塑料成分, 较塑料包装黄酒接触塑料制品少, PAEs 污染程度低。今后可以重点研究黄酒不同环节引入 PAEs 污染程度, 发现关键污染源, 进行工艺改良, 减少黄酒 PAEs 污染。建议监

管部门加强对黄酒塑化剂污染的监控与评估, 提出干预措施有效降低黄酒塑化剂污染。

健康风险评估中, 本次检出的 DMP、DIBP 和 DBP 均未被国际癌症研究所列入 2B 类及以上致癌物, 即本次采集到的样品未发现 PAEs 致癌风险。刘靖靖等^[14]在啤酒中检出 5 种 PAEs 单体, 秦德萍等^[11]在白酒中检出 8 种 PAEs 单体, 均包括 DEHP, 为 2B 类致癌物, 对暴露人群存在一定程度的致癌风险。提示黄酒相对于啤酒和白酒的致癌风险较低。非致癌风险评估中, 在 PAEs 含量均值水平下, 通过膳食途径摄入黄酒中 PAEs 未对暴露人群产生非致癌风险, 提示黄酒的安全性较高。在 PAEs 含量最高值时存在非致癌风险, 提示长期摄入高 PAEs 残留的黄酒可能对人体产生一定的健康风险, 监管部

门需加强对黄酒中 PAEs 的监测。玻璃瓶装料酒、塑料包装饮料酒和玻璃瓶装饮料酒以 75% 分位值含量作为暴露水平时, HI 值小于取均值含量时, 反映出该类样品的 PAEs 检测结果呈现较大程度的左偏态分布, 即检出值在较低水平的样本数较多, 可在今后的研究中扩大样本量重新验证。若大样本量时仍出现偏态分布, 则说明以污染物浓度均值作为暴露人群的平均暴露水平不合适, 采用中位数更加合理。以上的非致癌风险评估均以 187.5 mL 作为日均黄酒摄入量计算, 后期可在获得湖州市人群黄酒消费数据的基础上开展研究, 使评价结果更加科学严谨。

参考文献

- [1] 王腾, 余逸飞, 王睿, 等. 食品中邻苯二甲酸酯类塑化剂检测方法研究进展 [J]. 生物技术进展, 2023, 13 (1): 2095-2341.
- [2] PARIGORIDI I E, TSOUMANI E, DEMERTZIS P G, et al. Development of a reliable extraction method for the identification and quantification of 7 plasticizers in recycled paperboard materials intended for food contact applications [J/OL]. Sustain Chem Pharm, 2023, 31 [2023-04-13]. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100941>.
- [3] 聂燕敏, 齐丽娟, 高珊, 等. 邻苯二甲酸酯对健康影响的危害评估 [J]. 毒理学杂志, 2021, 35 (5): 361-366.
- [4] 黄河, 黄婷, 王媚, 等. 白酒中邻苯二甲酸酯塑化剂问题研究进展 [J]. 酿酒科技, 2022, 331 (1): 97-103.
- [5] 吕慧威, 耿迪, 解慧, 等. 啤酒中邻苯二甲酸酯检测方法优化及迁移量研究 [J]. 中国酿造, 2021, 40 (8): 157-162.
- [6] DANCHO L D, NATALIYA T D, IVAN A G, et al. Development of GC/MS method for analysis of phthalates in wines [J/OL]. J Biotechnol, 2018, 280 [2023-04-13]. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.06.180>.
- [7] 韩娟, 李杰, 梁迪, 等. 黄酒生产工艺及安全问题浅析 [J]. 中国果菜, 2021, 41 (9): 70-74.
- [8] 王芳, 胡明友, 杨风华, 等. 磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定黄酒中 16 种邻苯二甲酸酯 [J]. 中国卫生检验杂志, 2022, 32 (17): 2072-2076.
- [9] 王芳, 杨风华, 邵国健, 等. 磁性固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定市售酒中 16 种邻苯二甲酸酯 [J]. 预防医学, 2022, 34 (8): 855-860.
- [10] 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邻苯二甲酸酯类物质最大残留量的函 [EB/OL]. [2023-04-13]. <http://law.foodmate.net/show-175051.html>.
- [11] 秦德萍, 杨小珊, 黄思瑜, 等. 重庆市售白酒中 18 种邻苯二甲酸酯类物质的含量调查及健康风险评估 [J]. 现代食品, 2021 (13): 164-168, 171.
- [12] 张庆, 张颖, 牛志广. 饮用水系统中邻苯二甲酸酯的污染特征及健康风险评估 [J]. 环境科学学报, 2022, 42 (12): 114-121.
- [13] U.S. Environmental Protection Agency. Risk assessment guidance for superfund volume 1 human health evaluation manual (part A) [EB/OL]. [2023-04-13]. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-part>.
- [14] 刘靖靖, 赵晶, 田莹莹, 陈明, 等. 啤酒中邻苯二甲酸酯的 GC-MS 测定 [J]. 食品与发酵工业, 2015, 41 (3): 168-173.

收稿日期: 2023-02-27 修回日期: 2023-04-13 本文编辑: 吉兆洋

(上接第 420 页)

参考文献

- [1] 李伟. 从俄罗斯炭疽疫情谈我国炭疽防控措施 [J]. 疾病监测, 2017, 32 (3): 179-183.
- [2] 吴萌萌, 张栋良, 孙彩虹, 等. 2015—2020 年全国炭疽流行统计分析 [J]. 畜牧兽医杂志, 2022, 41 (6): 45-51.
- [3] 罗春花, 殷文武, 李昱, 等. 2008—2018 年四川省炭疽流行病学特征分析 [J]. 现代预防医学, 2019, 46 (21): 3848-3850, 3863.
- [4] 刘万里, 外力·沙塔尔, 周永萍, 等. 2016 年新疆一起因屠宰病牛引起的皮肤炭疽暴发疫情调查 [J]. 中国人兽共患病学报, 2018, 34 (1): 85-89.
- [5] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 炭疽诊断: WS 283—2020 [S]. 2020
- [6] 赵永萍. 一起由屠宰病牛导致人皮肤炭疽病暴发的调查 [J]. 中国皮肤性病杂志, 2012, 26 (10): 917-918.
- [7] 姚光海, 王丹, 郭军, 等. 一起人畜炭疽疫情的现场处置及消毒效果评价 [J]. 中华流行病学杂志, 2013, 34 (1): 104-105.
- [8] World Health Organization. Anthrax in humans and animals [M]. Geneva: WHO, 2008, 118: 10-11.

收稿日期: 2023-01-16 修回日期: 2023-03-17 本文编辑: 徐文璐