

出口食品生产加工用水 模块化检测方法

主 编 黄大亮 宋文斌
副主编 陈 溪 于晓婕



中国质检出版社
中国标准出版社

出口食品生产加工用水 模块化检测新方法

王 芳 著

中国检验检疫出版社
2005 年 10 月第 1 版
2005 年 10 月第 1 次印刷

出口食品生产加工用水 模块化检测方法

主 编 黄大亮 宋文斌
副主编 陈 溪 于晓婕

中国质检出版社
中国标准出版社

内 容 提 要

本书详细说明了欧盟、美国、中国、日本、国际卫生组织对水质检测的具体要求,搜集和验证了针对不同项目的检测方法和相关领域的最新成果,详细阐述水质检测项目及相应的检测方法,保障加工用水水质满足输出国的要求。

本书适合出口食品生产企业,各水质检测实验室,各出入境检验检疫局,以及相关科研单位等阅读使用。

图书在版编目(CIP)数据

出口食品生产加工用水模块化检测方法/黄大亮等主编. —北京:中国标准出版社,2012

ISBN 978-7-5066-6690-9

I. ①出… II. ①黄… III. ①出口商品—食品加工—水质监测—研究—世界 IV. ①TS201.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 051145 号

中国质检出版社
中国标准出版社 出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100013)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 12.25 字数 283 千字

2012 年 6 月第一版 2012 年 6 月第一次印刷

*

定价 40.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

水污染是指进入水体的污染物含量超过了水体本底值和自净能力，使水质受到损害，破坏了水体原有的性质和用途，污染源主要来自工业废水、生活污水、农业废水等。水污染根据污染源的不同可分为病原体污染、需氧物质污染、植物营养物质污染、石油污染、热污染、放射性污染、盐类污染、有毒化学物质污染等。水污染严重威胁着人类健康，通过饮用水或食物链会引起人体的一系列中毒现象。

本书以贯彻落实国家质检总局“质量提升活动”、“科技兴检”、“实验室检测工作整顿”成果为前提，以《出口食品生产企业卫生注册登记管理规定》为根本出发点，结合我国是水产品、食品加工主要出口国家之一，在国际贸易中具有重要地位的基本现状。为促进我国对外贸易发展，了解和把握国际水质的现状与趋势，加强出口水产品、食品及农产品企业加工用水的检测，建立一整套关于出口食品生产加工用水模块化检测方法为目的编写。

本书详细说明了欧盟、美国、中国、日本、国际卫生组织对水质检测的具体要求，搜集和验证了针对不同项目的检测方法和相关领域的最新成果，详细阐述水质检测项目及相应的检测方法，保障加工用水水质满足输出国的要求。希望通过本书能更好的做好对水产品、食品及农产品加工用水的检验检疫与监管工作。

孙颖杰

2011年9月28日

前言

在2002年5月20日施行的《出口食品生产企业卫生注册登记管理规定》中附件2《出口食品生产企业卫生要求》的第十一条指出：“生产用原料、辅料应当符合安全卫生规定要求，避免来自空气、土壤、水、饲料、肥料中的农药、兽药或者其他有害物质的污染；加工用水（冰）应当符合国家《生活饮用水卫生标准》等必要的标准，对水质的公共卫生防疫卫生检测每年不得少于两次，自备水源应当具备有效的卫生保障设施。”水是食品生产中的重要原料之一。其中加工用水的卫生质量是影响食品卫生的关键因素，同时食品加工用水的水质也直接影响到食品品质和加工工艺。食品加工厂应有充足供应的水源，并且首要的一点就是要保证食品加工用水的安全。希望各实验室根据自己的实际工作需要编写检测方法文集，在提高自身科研、检测水平的同时，与我们分享成果，提高检测工作效率。

本书罗列并详细说明了欧盟、美国、中国、日本、国际卫生组织对水质检测的具体要求，并以欧盟水质检测为突破口，搜集和验证了针对不同项目的检测方法和相关领域的最新成果，结合实验室现有的设备现状，立足高效、实用的原则，参照相关国际标准、国家标准、行业标准及国外分析方法与实践经验，编制了《出口食品生产加工用水模块化检测方法》一书，本书将从农药类、多环芳烃类及半挥发性类物质、重金属类、化学参数、常规参数、微生物指标六个方面详细阐述水质检测项目及相应的检测方法，供各相关实验室参考，希望对各项输欧食品质量安全管理工作有所帮助，保障食品加工用水水质满足输出国的要求，做好对水产品、食品及农产品加工用水的检验检疫与监管工作，指导检验检疫系统与有关企业严格按照法规要求进行检验检疫监管与生产加工。

本书中，黄大亮、陈溪、张晓林、刘莹、徐敦明主要负责第一章（第二节、第三节）、第三章、第四章的编写；贺舒文、曲世超、彭锦峰、陈伟玲主要负责第一章（第六节）、第七章的编写；沈葆真、周寅、周博、周昱主要负责第一章（第四节）、第五章的编写；宋文斌、吴鹏飞、李百舸、娄振涛、苏海滨、乔德福主要负责第六章（第二节、第三节）的编写；曹文军、陈阳主要负责第一章（第五节）、第六章（第一节）的编写；齐欣、崔晗主要负责第一章（第一节）、第二章（第一节）的编写；崔妍、田卓、闫平平、杨荟、陈双雅主要负责第一章（第七节）、第二章（第二节）、第八章的编写；于晓婕、李靓、庄莉颖、尹璐主要负责第九章的编写。

在此，特别感谢辽宁出入境检验检疫局、大连出入境检验检疫局领导、科技处、技术中心对编写工作的关心和支持，感谢每位参与该项工作人员付出的辛勤努力。

由于时间和水平等客观限制，本书内容可能难以尽善尽美，望各相关实验室在实际工作和检测过程中，提出宝贵的意见。

编者

2012年3月

序

前言

第一章 概述	1
第一节 出口食品加工用水概述	1
第二节 农药对人类的影响	7
第三节 挥发性及多环芳烃类物质对人类健康的影响	21
第四节 重金属类物质对人类健康的影响	26
第五节 无机污染物对人类健康的影响	31
第六节 常规参数指标对人类健康的影响	36
第七节 微生物对人类健康的影响	43
本章参考文献	45
第二章 出口食品加工用水检测技术概述	48
第一节 化学分析法	48
第二节 微生物指标的检验方法概述	62
本章参考文献	68
第三章 农药类指标检测方法	72
第一节 GC-FPD 法同时检测出口食品加工用水有机磷类农药残留量	72
第二节 GC (μ -ECD) 法同时检测出口食品加工用水有机氯、拟除 虫菊酯类农药残留	80
本章参考文献	88
第四章 挥发性及多环芳烃类指标检测方法	90
第一节 挥发性及半挥发性物质指标食品加工用水中苯的测定 ——顶空气相色谱法	90
第二节 出口食品加工用水中多环芳烃的快速测定 ——气相色谱-质谱法	92
第三节 吹扫捕集-气质联用谱法检测出口食品加工用水中挥发性有机物 ...	100
本章参考文献	106
第五章 重金属类物质指标检测方法	107
第一节 出口食品加工用水中铅、镉、铬、铜、镍、铝的测定 ——石墨炉原子吸收光谱法	107
第二节 出口食品加工用水中砷、汞、硒、锑的测定 ——原子荧光光谱法	109

目录

第三节	出口食品加工用水中铁、锰、钠的测定 ——火焰原子吸收光谱法	111
第四节	出口食品加工用水中锑、砷、镉、铬、铜、铅、汞、镍、钠、铁、 锰、铝、硒、硼的测定——电感耦合等离子体质谱法	113
	本章参考文献	116
第六章	其他化学参数指标检测方法	117
第一节	出口食品加工用水中阴离子的测定——离子色谱法	117
第二节	固相萃取高效液相色谱法测定——出口食品加工用水中的丙烯酰胺	121
第三节	出口食品加工用水中环氧氯丙烷的快速测定 ——气相色谱-质谱法	125
	本章参考文献	128
第七章	指示参数指标检测方法	130
第一节	出口食品加工用水中氨氮的测定	130
第二节	出口食品加工用水中化学需氧量的测定	132
第三节	出口食品加工用水中色度、嗅、味的测定	134
第四节	出口食品加工用水中氢离子浓度的测定——电位计法	135
第五节	出口食品加工用水中电导率的测定——电极法	137
第六节	出口食品加工用水中溶解氧的测定——电化学探头法	139
第七节	出口食品加工用水中浊度测定——浊度计法	141
第八节	出口食品加工用水中化学需氧量的测定	143
	本章参考文献	145
第八章	微生物指标检验方法	147
第一节	水质 细菌总数——平板计数法	147
第二节	水质 大肠杆菌和大肠菌群检验和计数	148
第三节	水质 产气荚膜梭菌的检验——滤膜法	158
第四节	水质 肠球菌的检验和计数——滤膜法	165
第五节	水质 铜绿假单胞菌的检验和计数——滤膜法	168
第六节	水质 滤膜过滤器的评价方法	172
	本章参考文献	175
第九章	各国水质指标汇总	177
第一节	常规项目和微生物指标各国限量要求	177
第二节	重金属指标各国限量要求	179
第三节	阴离子指标各国限量要求	180
第四节	国内外饮用水中控制的有机物指标对比	181
第五节	微生物指标各国限量要求	184

第一章 概 述

第一节 出口食品加工用水概述

一、水资源及其开发利用

水是人类及一切生物赖以生存且必不可少的重要物质,是工农业生产、经济发展和环境改善不可替代的极为宝贵的自然资源。地球上总储水量约为 13.9 亿立方公里,其中绝大部分(大约 96.5%)储存于海洋中,但海水是咸水,不能直接饮用。其余约 1.7% 贮存在极地冰帽、冰川以及永久性积雪中,而另外 1.7% 则分布在地下水、湖泊、河流、溪流以及泥土之中。因此人类能利用的淡水资源比例小,蓄存量也是十分有限,只占约 2.53%。目前人类比较容易利用的淡水资源,主要是河流水、淡水湖泊水,以及浅层地下水,储量约占全球淡水总储量的 0.3%,只占全球总储水量的十万分之七。

中国是一个干旱缺水严重的国家。淡水资源总量占全球水资源的 6%,仅次于巴西、俄罗斯和加拿大,居世界第四位,但人均淡水资源占有量只有 2200 立方米,仅为世界平均水平的 1/4,美国的 1/5,在世界上名列 121 位。而且我国水资源在区域上分布不均匀,存在着东南多西北少,沿海多内陆少,山区多平原少,在同一地区不同时间分布差异性很大,一般夏秋多冬春少,所以我国城市和农业缺水十分严重。

为满足人们日常生活、商业和农业对水资源日益增加的需求,各国加大了对水资源的开发及利用,同时各国强调在开发利用水资源时,必须考虑经济效益、社会效益和环境效益三个方面,本着多目的、综合、以供定用、有计划有控制地开发利用水资源。水资源在生产和生活活动中开发利用的内容也相对广泛,诸如农业灌溉、工业用水、生活用水、水能、航运、港口运输、淡水养殖、城市建设、环境改造、旅游等。而防洪、防涝等也属于水资源开发利用的另一方面的内容。

二、水体污染及其危害

随着全球经济的发展,工农业的兴盛,人类的活动会使大量的工业、农业和生活废弃物排入水中,使水污染的情况日益严重。水质污染可分为化学型污染、物理型污染和生物型污染三种主要类型。化学型污染,指随废水及其他废弃物排入水体的酸、碱、有机和无机污染物造成的水体污染。物理型污染,包括色度和浊度物质污染、悬浮固体污染、热污染和放射性污染。色度和浊度物质来源于植物的叶、根、腐殖质、可溶性矿物质、泥沙及有色废水等;悬浮固体污染是由于生活污水、垃圾和一些工业、农业生产排放的废物泄入水体或农田水土流失引起的;热污染是由于将高于常温的废水、冷却水排入水体造成的,如热电厂的排水等;放射性污染是由于开采、使用放射性物质,进行核试验等过程中产生的废水、沉降物泄入水体造成的。生物型污染,是由于将生活污水、医院污水等排入水体,随之引入某些病原微生物造成的污染。

当污染物进入水体后,首先被大量水稀释,随后进行一系列复杂的物理、化学变化

和生物转化。这些变化包括挥发、絮凝、水解、络合、氧化还原及微生物降解等，其结果使污染物浓度降低，并发生质的变化，该过程称为水体自净。但是，当污染物不断地排入，超过水体的自净能力时，就会造成污染物积累，导致水质日趋恶化。因此，我们有必要对排入水体的各种废水进行分析化验，控制过多的、易积累的、对水质影响较大的各种因素，防止过多的废污排入水体，使水质恶化。为了使国民经济获得高速发展，提高各行业的经济效益，我们也有必要对饮用水和生产用水进行检测，排除由于水质问题所造成的隐患。如对饮用水国家作了一些规定。若水中含有有害细菌，如伤寒、霍乱、痢疾等病菌时，便会传播各种传染病。若水中存在大量浮游生物(如原生动物、藻类等)，会影响水的物理性质，并产生臭味和水色。若水中含有某些矿盐杂质，也会引起各种病症，如饮用水中含氟过多，会使牙齿产生斑纹，而引起“斑齿病”，严重的可使牙齿完全溃坏。对工农业用水也有相应的要求。因此，水质分析是关系人们身体健康，维护生态平衡，保护国民经济稳步发展的重要环节。

据世界卫生组织(WHO)资料表明，全世界水体中已查出 2221 种化学污染物，其中饮用水中有害的有机污染物 765 种。以公害病之一“水俣病”为例，水俣病患者的大脑中甲基汞含量较高，引起视觉、听觉、运动障碍，患者痛苦不堪，生不如死。更严重的是甲基汞可通过胎盘屏障进入胎儿脑组织，从而对发育中的脑组织产生更严重的损害，出生后成为先天水俣病，严重影响下一代的健康。再如骨痛病事件，镉本是人体不需要的元素，而日本富山县的一些铅锌矿在采矿和冶炼中排放废水，废水在河流中积累了重金属“镉”，人长期饮用这样的河水，食用浇灌含镉河水生产的稻谷，就会得“骨痛病”。病人骨骼严重畸形、剧痛，身长缩短，骨脆易折。世界卫生组织(WHO)进一步的调查研究表明，目前从饮用水中检出的 765 种有害有机物中，确认致癌物 20 种，可疑致癌物 23 种，致突变物 56 种，促癌剂 18 种。其中一些化学污染还是环境内分泌干扰物，它能改变人体内分泌功能，并对机体及其后代引起有害效应。人群流行病学调查表明，环境内分泌干扰物能引起人类的生殖障碍、发育异常及某些癌症。另外，我国常见的与饮用水有关的生物地球化学性疾病有地方性氟中毒、地方性砷中毒和地方性甲状腺肿等。其他类水体污染也极为常见，例如，富营养化水体中藻类及其毒素引起的藻类污染，由空调冷却水经气溶胶传播引起的军团病等。人类的五大疾病：伤寒、霍乱、胃肠炎、痢疾和传染性肝类也均是由水的不洁引起。

日趋加剧的水污染，已对人类的生存安全构成重大威胁，成为人类健康、经济和社会可持续发展的重大障碍。现在世界各国也都对进出口食品的水质检测越发重视，无论是城市公共用水还是用于食品加工的自备水源都必须加以充分有效地监控、管理及必要的水处理，可见食品加工用水的检测对食品安全及食品出口的重要性。因此，从一定程度上说，食品的质量为食品加工用水的水质所左右也不言过。

三、水质指标

水中杂质的具体衡量尺度称为水质指标。各种水质指标表示水中杂质的种类和数量，由此可判断水质的优劣和是否满足要求。水质指标可分为物理指标、化学指标和微生物指标三类。

(一) 物理指标

1. 温度、臭和味

温度是常用的水质指标之一。由于水的许多物理特性、水中进行的化学变化过程和微生物变化过程都与温度有关,所以它是必测项目之一。

清洁的水没有任何气味,被污染的水往往产生一些不正常的气味。天然水中含有绿色藻类原生动物类等,均会发出腥味;水中含有分解的有机体或矿物质(如铁、硫的化合物),以及工业废水进入水体后,都能产生各种不同的气味。所以可以根据臭的测定结果,推测污染的性质和程度。

纯净的水是无味的。天然水溶解有杂质时,使水具有味道,通常用无味、酸、甜、苦、咸来描述。

2. 色度

天然水经常表现出各种颜色。河水或湖沼水常呈黄棕色或黄绿色,这往往是由腐殖质造成的。水中悬浮泥沙和不溶解的矿物质也会有颜色,例如,粘土使水呈黄色,铁的氧化物使水呈黄褐色,硫化氢氧化后析出的硫使水呈浅蓝色。各种水藻如球藻、硅藻等的繁殖可以使水产生绿色、褐色。水体受到工业废水(如印染、造纸等)的污染也会呈现各种不同的颜色。新鲜的生活污水呈灰暗色,腐败的污水呈黑褐色。

水中呈色的杂质可处于悬浮、胶体或溶解状态。包括悬浮杂质在内所构成的水色称为“表色”;除去悬浮杂质后,由胶体及溶解杂质所造成的颜色称为“真色”。因此,由土壤造成的黄色、红色水,由于水藻繁殖造成的绿色、褐色水等,常常是表色。在水质分析中,一般只对天然水的真色进行定量的测定。

3. 浑浊度

水中若含有悬浮及胶体状态的杂质,就会产生不够透明的浑浊现象。地表水的浑浊是由泥沙、粘土、有机质等造成的,它们是由水流冲刷卷带而来。不同河流因流经地区的地质土壤条件不同,浑浊度可能有很大差别。同一条河流的浑浊程度在不同季节也会有很大变化,雨季、洪水季节浑浊度大,冬季河水结冰时期浑浊度较小。地下水一般比较透明,若水中含有 $\text{Fe}(\text{II})$ 盐,它与空气接触后就会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,使水成为棕黄色浑浊状态。

水的浑浊程度以浑浊度作指标。首先,要把浑浊与色度相区别,某种水可能颜色很深,但却仍然透明并不浑浊。其次,浑浊度也并不等于悬浮物质含量。虽然水的浑浊在相当程度上是由悬浮物造成的,而且浑浊度也常用产生浑浊的物质重量来表示。但是悬浮物质含量是水中可以用滤纸截留的物质质量,是一种直接数量,而浑浊度则是一种光学效应,它表现的是光线透过水层时受到的阻碍程度。这种光学效应和颗粒的大小及形状有关,从胶体颗粒到悬浊颗粒都能产生浑浊现象,其粒径幅度是很大的,所以两种水虽有相同的悬浮物质含量,若颗粒粒径分级状况不同,其浑浊度未必相等。

4. 总固体

水中固体物质的总量称为总固体。固体可分为挥发性固体(或称灼烧减重)和固定性固体两大类。挥发性固体可代表有机物质,而固定性固体则代表无机物质。固体也可分为悬浮固体和溶解固体两类。悬浮固体包括挥发性悬浮固体和固定性悬浮固体。溶解固体也有挥发性和固定性两种。可沉固体指水在特制锥形筒内静置 2h 后所沉下的悬浮物

的数量。

从卫生角度来看,它的测定意义不大,因为固体如不含有毒或有害成分,在水中虽稍多一些也无妨碍。若水中所含固体量甚高,很可能是由于污染所致或矿物质过多,对于饮用也不适合。我国对生活饮用水水源的水质规定,蒸发残渣不得超过 1000mg/L。

5. 电导率

用于测定天然水中离解成分的总浓度,其数值与阴离子或阳离子之总和、溶解性固体的固定残渣有关系。此项测定甚为快速且相当准确,既不消耗水样又不致使水样变质。可以估计化学检验所应取的水样体积,以及校核分析结果有无错误。也作为水体被矿物质污染的指标之一。

(二) 化学指标

水中各种杂质按照化学成分和特性,大致可分为以下几类,每类再分别规定出各项水质指标。

1. 主要离子组成

天然水中的成分有: Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 H^{+} 、 OH^{-} 、 Cl^{-} 、 NO_3^{-} 、 HCO_3^{-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子。污染较严重的天然水除含有这些离子外还有其他杂质成分。

根据这些成分定出的化学指标有 pH、硬度、碱度、氯化物、硫酸盐等。这是饮用水经常测定的项目。

2. 一般无机物

天然水中除上述含量较多的离子外,还有含量较少的其他无机物质,如铁、锰硅酸、氟、硼等。天然水中存在这些无机物,主要也是来自矿物的溶解。这些无机物中铁含量较多,它究竟以 Fe(II) 盐或 Fe(III) 盐形式存在,这与水中溶解氧含量的多少有关。铁含量高($>1\text{mg/L}$)时,水呈黄褐色浑浊状态,饮用时因有铁锈味而不可口,对造纸、纺织工业产品产生锈斑,所以铁也是常测的项目。

其他无机物以其特有形式存在于水中,有的对人体无害,但对工业或农业有影响;有的与人体健康密切相关。因此,根据需要,定出相应的要求和测定项目是必要的,如生活饮用水水质标准规定氟的适宜浓度为 1.0mg/L 。

3. 溶解气体

天然水中都含有溶解的 CO_2 、 O_2 和 N_2 。水中 CO_2 的主要来源是水体或土壤中有机物进行生物氧化时的分解产物,它在水中大部分以 CO_2 形式存在,很少一部分同水结合成 H_2CO_3 形态。它在水中存在的形态及其数量与水的 pH 密切相关,含 CO_2 的水对金属有腐蚀性,所以它在水中的含量也应经常测定。

水中的 O_2 和 N_2 主要来源于空气。水中有机物进行生物氧化时消耗水中溶解氧,如果有机物的含量较高,其消耗量的速度超过从空气中补充的溶氧速度,则水中溶解氧量将减少。因此根据水中溶解氧的多少可间接知道水体污染的程度。由此看来溶解氧指标也是一项重要指标,所以是必测项目。氮是一种性质稳定的气体,在水中很少发生化学作用,对水质也无多大影响,所以很少对它进行分析测定。

4. 有机物

多数有机物的共同特点就是进行生物氧化分解,需要消耗水中溶解氧,而在缺氧条件下就会发生腐败发酵,恶化水质,从而破坏水体;同时水中有机物多,必然使细菌繁

殖,动物性污染就包括传播病菌的可能性,在卫生方面是十分危险的。所以,有机物是水体污染的主要内容之一,在一定条件下比有毒物质的危害更为严重。工业用水中的有机物会影响生产过程,降低产品质量。生活饮用水中基本上不允许有机物存在。

5. 有毒物质

有毒物质可分为无机物和有机物两大类。无机物中有毒的物质主要是重金属(如铅、铜、锌、铬、镉和汞等)、某些非金属(如砷、硒等)和氰化物。有机有毒物质主要是带苯环的芳香族化合物(如酚类化合物、有机农药、取代苯类化合物、多氯联苯、活性炭吸附氯仿萃取物等),它们往往具有生物难以降解的特性。

6. 放射性物质

天然的地下水或地表水中,可能含有某些放射性同位素,如 ^{138}U 、 ^{226}Ra 、 ^{232}Th 等,通常放射性很微弱,只有约(0.1~0.01)Bq/L(贝克勒尔/升),对生物没有什么危害。若各种放射性废物未经完善控制处理,通过水流冲刷同样可进入水体。放射性物质进入人体后会继续放出 α 、 β 、 γ 等射线,伤害人体组织,并且可以蓄积在人体内部造成长期危害,促成贫血、恶性肿瘤和怪胎等各种放射性病症,严重者危及生命。水生物如藻类、鱼类也可以从水体中吸收和蓄积放射性物质,灌溉的农作物和饮水的牲畜也可受到放射性感染,这些都可以通过食物链进入人体。因此,对天然水体和饮用水都规定了放射性物质的允许浓度。

(三) 微生物

水中生存着各种微生物,因此,常以微生物种类和数量作为判断污染程度的指标。所以,进行细菌和浮游生物等微生物实验是很重要的。特别是对饮用水,细菌实验是不可缺少的。另外,由于水中生存的微生物,会使水中所含成分产生各种各样的生物化学变化,因此采样后需要立即分析。

四、食品生产加工用水的种类及采集

食品加工企业用于与食品接触的生产用水要符合国家规定的要求。GB 14881—1994《食品企业通用卫生规范》规定,生产用水必须符合《生活饮用水卫生标准》。对于水质检测工作而言,水样的采集对确保检测数据的准确性和公正性有着重大的意义。

针对出口食品企业,生产加工用水主要包括:表层水、一定深度的水、泉水、井水、自来水或抽水设备中的水。

(一) 表层水

在河流、湖泊可以直接汲水的场合,可用适当的容器(如,水桶)采样。从桥上等地方采样时,可将系着绳子的聚乙烯桶或带有坠子的采样瓶投于水中汲水。要注意不能混入漂浮于水面上的物质。

(二) 一定深度的水

在湖泊、水库等处采集一定深度的水时,可用直立式或有机玻璃采水器。这类装置是在下沉过程中,水就从采样器中流过。当达到预定的深度时,容器能够闭合而汲取水样。在河水流动缓慢的情况下,采用上述方法时,最好在采样器下系上适宜重量的坠子,当水深流急时要系上相应重的铅鱼,并配备绞车。

（三）泉水、井水

对于自喷的泉水，可在涌口处直接采样。采集不自喷泉水时，将停滞在抽水管的水汲出，新水更替之后，再进行采样。

从井水采集水样，必须在充分抽汲后进行，以保证水样能代表地下水水源。

（四）自来水或抽水设备中的水

采样这些水样时，应先放水数分钟，使积留在水管中的杂质及陈旧水排出，然后再将水样收集于瓶中。

采集水样前，应先用水样洗涤采样器容器、盛样瓶及塞子 2~3 次（油类除外）。

五、食品加工用水检测的重要性

水是食品生产中的重要原料之一。一般来讲，饮用水是指所有与食品生产有关的水，包括原料用水、加工用水以及清洗用水等。用作饮用水的水必须经过卫生学检验，符合有关的卫生标准。其中加工用水的卫生质量是影响食品卫生的关键因素，同时食品加工用水的水质也直接影响到食品品质和加工工艺。食品加工厂应有充足的水源供应，并且首要的就是要保证食品加工用水的安全。与食品直接接触或与食品间接接触用水（冰）应符合有关卫生标准，同时要考虑非生产用水及污水处理的交叉污染问题。

饮用水的安全性对人体的健康起着至关重要的作用。20 世纪 90 年代以来，随着生物检测技术和微量分析的不断进步，以及流行病学数据的统计积累，人们对水中微生物的致病风险和致癌有机物、无机物对健康的危害，认识不断深化，世界卫生组织和世界各国相关机构纷纷修改原有的或制定新的水质标准。了解和把握国际水质的现状与趋势，对重新审视和修订已沿用多年的现行国家饮用水水质标准，满足新形势下对饮用水水质新的需求，加强对人体健康的保护，具有十分重要的意义。目前，全世界具有国际权威性、代表性的饮用水水质标准有三部：世界卫生组织（WHO）的《饮用水水质准则》、欧盟（EC）的《饮用水水质指令》以及美国环保局（USEPA）的《国家饮用水水质标准》，其他国家或地区的饮用水标准大都以这三种标准为基础或重要参考，来制定本国国家标准。

世界卫生组织（WHO）制定的《饮用水水质准则》作为世界性的权威水质标准，是各国制定水质标准的重要参考，通过将水中有害成分消除或降低到最小，确保饮用水的安全。并且其随着全球经济的快速发展和人类对健康的日益重视而不断发展。考虑到全球多个国家存在经济、文化、习俗、环境等的差异，因而水质指标较完整，但指标值并非是严格的限定标准，各国可根据本国的实际情况进行适当调整。

欧共体（欧盟前身）理事会在 1980 年对各成员国提出《饮用水水质指令》（80/778/EC），该指令是欧洲各国制定本国水质标准的主要框架。1991 年底，欧盟成员国供水协会对《饮用水水质指令》80/778/EC 实施以来的情况作了总结，认为尽管该指令对 10 年来欧洲饮用水水质的改善起到重要的推动作用，但在执行过程中也暴露出一些缺点：未能提供合适的法律架构以应对原水水质的变化，以及生产、输送饮用水所遇到技术困难；此外，该指令在 1975 年开始起草，其中的指导思想和水质参数在当时的情况下是适宜的，但没有将近年来水行业的科技进步纳入其中。由此，1995 年，欧盟对 80/778/EEC 进行了修正，1998 年 11 月通过了新指令 98/83/EC。指标参数由 66 项减少至 48 项（瓶

装水为 50 项)。新指令更加强调指标值的科学性及与世界卫生组织指导标准的一致性。

美国国家饮用水水质标准分一级规则和二级规则两部分。美国最新国家饮用水水质标准(2001 年 3 月颁布),共列了 101 项(包括计划实施的),分为两部分,一级法规(强制性标准),通过规定最大污染物浓度或处理技术来执行,共 86 项指标,其中有机物 35 项,无机物 16 项,农药 19 项,放射性指标 4 项,微生物学指标 7 项,消毒剂及消毒副产物 7 项;二级法规(非强制性标准),用于控制水中对容貌(皮肤、牙齿变色),或对感官(如嗅、味、色)有影响的污染物浓度共 15 项(其中铜、氟化物在一级法规中也有),各州可有选择地采纳作为当地强制性标准。

随着各国关于食品加工用水的饮用水检测项目不断地增加或变更,我国饮用水标准由原来的 23 项已增至 124 个检测项目。2002 年 5 月 20 日施行的《出口食品生产企业卫生注册登记管理规定》中附件 2《出口食品生产企业卫生要求》的第十一条关于出口食品加工企业加工用水进行了相关的说明,其中指出:“生产食品用原料、辅料应当符合安全卫生规定要求,避免来自空气、土壤、水、饲料、肥料中的农药、兽药或者其他有害物质的污染;加工用水(冰)应当符合国家《生活饮用水卫生标准》等必要的标准,对水质的公共卫生防疫卫生检测每年不得少于两次,自备水源应当具备有效的卫生保障设施。”现在,我国主要的出口食品加工地区现均已开始了对食品加工用水的水质进行检测工作。

近些年来,随着经济的高速发展,人们生活水平的不断提高,食品安全问题日渐成为人们关注的焦点,并发展成为一个世界性的问题,同时影响到了各个国家的经济发展、食品出口、社会稳定等一系列问题。为了使得出口食品安全,应充分考虑现行的和拟制定的与水、卫生和地方政府相关的法规,并评估制定和实施相关规章的能力,适用于某一国家或地区的方法不一定能适用于另一国家或地区,每个国家在建立管理性框架时都应充分考虑自身的需求和能力。由于各国食品加工用水要求的侧重面不同,各国检测项目、限量标准也均有不同之处。为使世界主要进口国家加工用水符合相关法律法规要求,建立出口食品加工用水模块化检测方法也十分必要。建立完善的食品安全应急体系,整合食品卫生监督、质量检验、工商为主的政府职能部门资源,使各有关部门的监管工作有机衔接起来,让市场监管到位。同时带领企业坚定不移地执行与参与政府发布的各种类型保障食品安全的法律、法规及活动。

第二节 农药对人类的影响

一、农药的概念

农药(Pesticide)是指用于预防、消灭或者控制危害农业、林业的病虫草害和其他有害生物以及有目的地调节植物、昆虫生长的化学合成的或者来源于生物、其他天然物质的一种或几种物质的混合物及其制剂。

二、农药发展概况

在人类的生产活动中,农药很早就被用作保护农作物与病虫害作斗争的工具。人类利用天然矿物和植物防治农业病虫害的历史可以追溯到 3000 年前的古希腊古罗马时期。

农药的发展大体上经历了三个历史阶段,即天然药物时期、无机合成农药时期和有机合成农药时期。

(一) 天然药物时期(约 19 世纪 70 年代以前)

天然药物(Natural medicine)是指动物、植物和矿物等自然界中存在的有药理活性的天然产物。

早期人类在生产实践中逐渐认识到一些天然药物具有防治农牧业中有害生物的性能。中国是使用药物防治农作物病虫草害最早的国家,公元前 7—5 世纪《周礼》中已有嘉草、渭莽草、牡菊、蜃炭灰杀虫的记载。公元前 3—4 世纪,《山海经》中传说“有白石焉,可以毒鼠”。东汉时(公元 25 年—200 年)炼丹术进入鼎盛时期,开始能制造小批量的白砒(亚砷酸)。1031 年北宋欧阳修的《洛阳牡丹记》中有用硫磺治花虫的记载。

到 17 世纪,已发现了某些真正具有使用价值的农用药物。人们把烟草、松脂、除虫菊、鱼腾等杀虫植物加了成制剂作为农药使用。1963 年,法国人用烟草和石灰粉防治蚜虫,这是世界上首次报道的杀虫剂。1800 年,美国人吉姆蒂科夫(Jimtikoff)发现高加索部族用除虫菊花粉杀灭虱、蚤,并于 1828 年将除虫菊花加工成防治卫生虫害的杀虫粉。这类药剂的普遍使用,是早期农药发展历史的重大事件,至今仍在使用。

(二) 无机合成农药时期(约自 19 世纪 70 年代至 20 世纪 40 年代中期)

无机农药(Inorganic pesticide)是由天然矿物原料加工制成的农药。它们的有效成分都是无机化学物质。

19 世纪 70 年代—20 世纪 40 年代中期发展了一批人工制造的无机农药。最早出现的无机农药是农家现配现用的石硫合剂与波尔多液。早在 19 世纪初就有人将石灰和硫磺混合使用,直到 1851 年法国人 M. Grison 以等量石灰和硫磺加水共煮,石硫合剂才基本定型。

1870 年—1882 年间由于葡萄霜霉病大流行所导致的法国葡萄种植业的崩溃以及葡萄酒酿造业的倒闭。1882 年法国人米亚尔代(P. M. A. Millardet)在波尔多地区发现硫酸铜与石灰水混合液对葡萄霜霉病有突出的防效,挽救了法国葡萄业的生产,波尔多液由此得名,1885 年后波尔多液被大规模地用作保护性无机杀菌剂。

20 世纪 40 年代以前也是无机除草剂使用盛期,使用的品种有亚砷酸盐、砷酸盐、硼酸盐、氯酸盐等,由于是灭生性的,因此主要用于非耕地的除草,不能在农作物田使用。

由于无机农药存在药效差、防治面窄且毒性太高、安全性差、作用方式单一等缺点,大多数无机农药逐步被取代。据初步统计,我国无机农药中获准农业部登记的“现役”品种有 25 种(资料收集截至 2004 年底),占化学农药品种总数的 5%左右。共登记单剂产品 135 个,占化学农药产品(包括单剂和混剂)总数比例不到 1%。

(三) 有机合成农药时期(自 20 世纪 40 年代中期至今)

有机农药(Organic pesticide)是农药中属于有机化合物的品种总称,是以有机氯、有机磷、有机氟、有机硫、有机铜等化合物为有效成分的一类农药。

20 世纪 40 年代以来,有机合成的杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀鼠剂品种大量涌现,它们具有类型多、药效高,对作物安全,应用范围宽等优点。有机合成农药时代又可大致分为两个发展阶段,即有机合成农药前期和当代有机农药合成时期。

1. 有机合成农药前期(20 世纪 40 年代中期至 20 世纪 60 年代末期)

这一时期农药研究开发的目标是追求高活性、广谱性、持效性,开发方法是依靠经验,大量合成有机化合物进行筛选。而对生态及环境的影响未予以重视。这一时期的农药药效高,而且经济效益十分显著。

在杀虫剂方面,有机氯、有机磷和氨基甲酸酯三大类神经毒剂先后开发出来并形成系列产品,成为杀虫剂的三大支柱。

首先是从有机氯杀虫剂(Organochlorines insecticides)开始,在20世纪40年代初出现了有机氯杀虫剂,主要代表是滴滴涕和六六六。1814年德国化学家蔡德勒(Zeidler)合成滴滴涕(DDT),但直到1939年才由缪勒(Paul Muller)发现其优异的广谱杀虫活性才被应用。1945年以前用于部队卫生防疫,战后用于防治森林害虫。滴滴涕在控制农林害虫,特别是在控制疟蚊传播疫病方面立下了不朽功绩。这一发现成为大规模使用有机广谱杀虫剂的开端。

六六六(BHC or HCH)于1925年由英国人法拉第(Michael Faraday)合成,第一次世界大战期间被用做烟雾弹。直到1942年才发现其杀虫活性。六六六由于合成工艺简单,价格低廉,杀虫广谱而倍受欢迎,特别是在防治蝗虫、水稻螟虫及地下害虫方面起了重要的历史作用。1945年后其他有机氯产品如毒杀芬(camphenchlor)、氯丹(chlordane)、狄氏剂(dieldrin)等进入市场。我国于1950年开始生产六六六。

有机磷杀虫剂(Organophosphoros insecticides)出现于第二次世界大战后,第二次世界大战期间德国人施拉德(G. Schrader)领导的一个研究小组开发了一系列有机磷神经毒剂。直到1937年,第一次在拜耳实验室发现具有杀虫活性的有机磷化合物,1943年,施拉德的第一个商业化有机磷杀虫剂进入德国市场,然后这一领域有了突飞猛进的发展。1944年合成对硫磷(parathion);1950年合成的低毒的有机磷杀虫剂马拉硫磷(marathion),其后敌百虫(trichlorfon)、敌敌畏(dichlorvos)、乐果(dimethoate)、内吸磷(demeton, 1059)、久效磷(monocrotophos)、甲拌磷(phorate, 3911)、灭蚜威等数十个商品问世。至今为止,有机磷农药超过了300个品种。1930年—1985年有147个有机磷化合物被发现,并由29个公司开发,其中35%的化合物都由拜耳公司开发。1957年中国建成了第一家有机磷杀虫剂生产厂。

20世纪50年代又发展了氨基甲酸酯类杀虫剂(Carbamate insecticides)。1951年瑞士嘉基(Geigy)公司H. Gysin合成的地麦威(Dimetan)是最早发现的具有杀虫活性的氨基甲酸酯。第一个大面积实用化的品种则是1953年美国联合碳化物公司合成的甲萘威,于1957年命名为西维因(Sevin)并商品化生产,1971年美国产量超过2700吨/年。此后开发出速灭威(metolcarb)、仲丁威(fenobucarb)、克百威(carbofuran)、灭多威(methomyl)、抗蚜威(pirimicarb)、涕灭威(aldicarb, Temik)等众多的杀虫剂。这个时期还开发出了一些专用杀螨剂如三氯杀螨醇、三氯杀螨砒等。

此外,有关杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂等农药也得到了发展。在这一时期,是有机合成农药迅速发展的阶段。到20世纪70年代中期,世界农药产品已达1300种,总产达5000吨(折纯)的大吨位产品达30个~40个,农药产量达200万吨(折纯)。

2. 当代有机农药合成时期(20世纪60年代末至今)

这一时期的特点是有机农药向高效化方向发展,环境保护已受到了特别的关注,更加重视农药对生态环境的影响并强化对农药的管理。