

食品中有害化学物质的 危害与检测

张根生 赵全 岳晓霞 编著



中国计量出版社
CHINA METROLOGY PUBLISHING HOUSE



WEIHAUYUJIANACE

食品中有害化学物质的危害与检测

张根生 赵 全 岳晓霞 编著

中国计量出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

食品中有害化学物质的危害与检测/张根生等编著. —北京: 中国计量出版社, 2006. 7
ISBN 7-5026-2475-9

I. 食… II. 张… III. 化学物质: 有害物质—食品检验 IV. R155.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 080621 号

内 容 提 要

本书介绍了现代实用的食品化学危害物质检验方法。内容涉及化学添加剂及化学污染物等 45 种化学物质, 在食品加工中残留的危害物质及检验方法, 主要包括: 农兽药、防腐剂、杀菌剂、抗养化剂、漂白剂、着色剂、发色剂、甜味剂、有毒金属等, 以及吊白块、瘦肉精等有危害污染物的检验方法。

本书可作为食品行业的管理者、生产技术人员、食品卫生与质量监督执法人员、食品质量认证咨询人员的工作指导用书。亦可供相关专业的大专院校师生参考阅读。

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲 2 号

邮政编码 100013

电话 (010) 64275360

<http://www.zgjl.com.cn>

北京市密东印刷有限公司印刷

新华书店北京发行所发行

版权所有 不得翻印

*

787mm × 1092mm 16 开本 印张 17 字数 410 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月第 1 次印刷

*

印数 1—2 000 定价: 42.00 元

前 言

随着科学的进步、社会的发展和人民生活水平的不断提高,食品安全已成为世界食品生产与供给中最受重视的问题。随着全球工业化程度的提高,工业“三废”的排放,农牧业生产中农兽药的残留,以及运输过程中的交叉感染等都对人类生存环境造成严重污染。尤其是其近些年,在食品加工中掺杂使假的违法活动屡禁不止,偷工减料、滥用添加剂的问题日益突出,都给食品从原料生产、加工、贮运、销售直到消费的整个过程带来了越来越多的不安全因素,对人体健康构成了威胁。近年来,发生在世界各地的各种各样的食品危害事故不绝于耳。而且随着食品国际贸易的全球化,食品污染扩散速度之快、范围之广、危害之大也是前所未有的。同时,我国是一个农业大国,食品出口在我国对外贸易中起着重要作用。近年来,我国出口到美国、日本和欧盟等国家的茶叶、蘑菇、肉类、罐头等农产品和加工食品因食品卫生问题被进口国退货的情况时有发生,这不仅使我国蒙受了巨大的经济损失,也丧失了良好的声誉。加入 WTO 后,我国食品生产企业不但要与国际市场竞争,还要在国内市场迎接国外企业的挑战,这些都要求我们对食品化学污染物的危害和检测方法有所了解。

本书结合现代食品加工中掺杂使假、滥用食品添加剂的情况,介绍化学品(如农药、兽药和食品添加剂等)使用失控或过量及其他有害化学品污染食品对消费者形成的危害,力求对影响食品安全性的化学污染因素从性质、污染途径、毒理毒性、对人体的危害,以及在食品中的限量标准和检测方法进行详细介绍,以提高人们对食品安全性的认识,增强自我保护能力。同时对管理部门、食品生产企业能够根据检测结果,制定相应的安全标准及质量控制措施提供帮助和借鉴。本书在编写过程中,参阅和吸收了大量国内外先进技术和相关知识,对各种检测项目,尽量采用了国内最新国家标准、行业标准或一些新的研究方法。

本书共分十一章,分别介绍了中国食品安全的形势、食品添加剂在食品中的应用、食品的化学污染和食品防腐剂、杀菌剂、抗氧化剂、漂白剂、着色剂、发色剂、甜味剂、有毒金属、农、兽药等残留的危害分析与检测方法,同时也介绍了甲醛、硼酸、水杨酸、甲醇、多氯联苯、多环芳族化合物、盐酸克伦特罗(瘦肉精)残留的危害分析与检测方法。本书由张根生编写第一章、第二章;赵全编写第三章、第八章、第九章;岳晓霞编写第四章、第五章;李彦宏编写第六章、第七章;张根生、赵全、王乃娟编写第十章、第十一章。全书由张根生负责统稿和修改。

本书可作为食品生产企业、食品卫生与质量监督机构、认证咨询机构和大专院校相关专业的参考书;可供食品行业的管理者、工程技术人员、食品卫生质量监督人员,以及相关专业的中专院校师生参考阅读;适合教学、科研、技术管理及生产等领域的工作人员使用;对需要了解食品中不安全物质的性质以及对人体危害的广大读者也有一定参考价值。

由于作者水平有限和经验不足,加之时间仓促,书中难免有一些错误和不足之处,敬请读者批评指正。

编著者

2006 年 3 月 30 日

目 录

第一章 绪论

第一节	中国食品安全的形势	(1)
第二节	食品的化学性污染与危害	(3)
第三节	食品添加剂在食品中的应用与危害	(12)

第二章 防腐剂的危害与检测

第一节	概述	(15)
第二节	苯甲酸与苯甲酸钠的危害分析与检测方法	(16)
第三节	山梨酸与山梨酸钾的危害分析与检测方法	(21)
第四节	对羟基苯甲酸酯的危害分析与检测方法	(22)
第五节	脱氢乙酸的危害分析与检测方法	(24)
第六节	甲醛的危害分析与检测方法	(26)
第七节	硼酸的危害分析与检测方法	(30)
第八节	水杨酸的危害分析与检测方法	(32)

第三章 杀菌剂的危害与检测

第一节	概述	(35)
第二节	漂白粉和漂粉精的危害分析与检测方法	(35)
第三节	过氧乙酸的危害分析与检测方法	(38)
第四节	过氧化氢的危害分析与检测方法	(39)

第四章 抗氧化剂的危害与检测

第一节	概述	(43)
第二节	丁基羟基茴香醚(BHA)的危害分析与检测方法	(44)
第三节	二丁基羟基甲苯(BHT)的危害分析与检测方法	(50)
第四节	特丁基对苯二酚(TBHQ)的危害分析与检测方法	(52)

第五章 漂白剂的危害与检测

第一节	概述	(55)
第二节	还原型漂白剂的危害分析与检测方法	(56)
第三节	过氧化苯甲酰的危害分析与检测方法	(60)
第四节	次硫酸氢钠甲醛(吊白块)的危害分析与检测方法	(64)

第六章 着色剂、发色剂的危害与检测

第一节	概述	(70)
第二节	食用天然着色剂的危害分析与检测方法	(71)
第三节	食用合成着色剂的危害分析与检测方法	(76)
第四节	工业及其他非食用染料危害分析与检测方法	(87)
第五节	发色剂的危害分析与检测方法	(94)

第七章 甜味剂的危害与检测

第一节	概述	(100)
第二节	环己基氨基磺酸钠(甜蜜素)的危害分析与检测方法	(101)
第三节	糖精钠的危害分析与检测方法	(105)
第四节	乙酰磺胺酸钾(安赛蜜)的危害分析与检测方法	(108)
第五节	天门冬酰苯丙氨酸甲酯(甜味素)的危害分析与检测方法	(110)
第六节	甜菊糖的危害分析与检测方法	(111)

第八章 有毒金属污染的危害与检测

第一节	概述	(113)
第二节	铅污染的危害分析与检测方法	(115)
第三节	汞污染的危害分析与检测方法	(124)
第四节	砷污染的危害分析与检测方法	(135)
第五节	镉污染的危害分析与检测方法	(144)
第六节	铬污染的危害分析与检测方法	(152)
第七节	铝污染的危害分析与检测方法	(156)

第九章 农药残留的危害与检测

第一节	概述	(160)
第二节	有机氯农药残留的危害分析与检测方法	(164)
第三节	有机磷农药残留的危害分析与检测方法	(170)
第四节	氨基甲酸酯类农药残留的危害分析与检测方法	(180)
第五节	拟除虫菊酯类农药残留的危害分析与检测方法	(190)

第十章 兽药残留的危害与检测

第一节	概述	(196)
第二节	抗生素类药物残留的危害分析与检测方法	(200)
第三节	磺胺类药物残留的危害分析与检测方法	(203)
第四节	呋喃类药物残留的危害分析与检测方法	(206)
第五节	苯并咪唑类药物残留的危害分析与检测方法	(207)
第六节	激素类药物残留的危害分析与检测方法	(213)

第十一章 其他化学污染的危害与检测

第一节	甲醇的危害分析与检测方法	(216)
第二节	多氯联苯(PCBs)的危害分析与检测方法	(220)
第三节	多环芳族化合物的危害分析与检测方法	(222)
第四节	二噁英的危害分析与检测方法	(231)
第五节	盐酸克伦特罗(瘦肉精)残留的危害分析与检测方法	(234)
附录 1	中华人民共和国食品添加剂使用卫生标准	(242)
附录 2	禁止在食品中使用次硫酸氢钠甲醛(吊白块)产品的监督管理规定	(261)
参考文献		(262)

第一章

绪论

食品是人类赖以生存、繁衍、维持健康的基本条件,人们每天必须摄取一定数量的食物,供给人体所需的各种营养素,保证身体的正常生长、发育和从事各项活动。根据《中华人民共和国食品卫生法》第五十四条的规定:“食品是指各种供人体食用或者饮用的成品和原料,以及按照传统既是食品又是药品的物品,但是不包括以治疗为目的的物品。”食品包括已经加工能够直接食用的各种食物,如饮料、酒类、豆制品、调味品、瓜果、茶叶等,还包括一切食品的半成品及原料,如粮食、肉类、禽类、蔬菜、水产等,也应包括仅能咀嚼而不能吞咽的口香糖等食品,所以食品是食物的总称。

食品是人类得以生存和发展的物质基础,所以食品质量的好坏十分重要,为此我国《食品卫生法》第六条对食品卫生的内涵明确规定:“食品应当无毒、无害,符合应当有的营养要求,具有相应的色、香、味等感官性状”。“无毒、无害”是指人们在正常食用的情况下摄入可食状态的食品,不会造成对人体致病危害,也就是说食品是安全的。与此同时,食品还应是有营养的,是能促进人体健康的。其中食品的安全性是食品必备的基本要求。

第一节 中国食品安全的形势

我国食品工业至 2000 年后已成为第一大产业,完成工业总产值达到 8000 亿元人民币,2001 年比 2000 年增长了 11.72%,2002 年又有大幅提高,成绩骄人己是不争的事实。可是在佳绩的背后,仍然存在着食品安全状况差的问题,成为入世后影响中国食品工业发展的一个障碍。食品安全性是一个听起来生疏却与人们日常生活关系密切的概念。人们上街购买鱼、禽、蛋等鲜活产品,总要查看一下是否有腐坏、异味或病虫污染。包装上印有“不含添加剂”、“纯天然”、“绿色食品”等标志的食品格外吸引购物者的注意,这反映了人们已经把食品的安全性作为购买食品的重要原则和取舍标准,人们对食品安全性的认识正逐步超过了食品的色、香、味、形等固有属性。

一、食品的安全性

关于食品的安全性,至今还没有一个明确的统一的定义。但食品应具有最起码的特征,那就是人们不会因食用食品而对自身造成危害,这种危害包括导致食用者急性或慢性疾病,同时也包括对其后代健康存在的隐患。

当然,食品的绝对安全性或零风险是很难做到的,任何食物成分,尽管是对人体无害或其毒性极低的成分,若食用条件不当或过量,都可能引起毒副作用或损害健康。如:食盐摄入过

量会中毒,饮酒过度会伤身体。饮食的风险一方面来自种植和养殖过程中人为施用的农兽药以及食品加工中使用的各种添加剂等,还大量来自食品本身含有的天然毒素,如发芽马铃薯所含的龙葵毒素、鲜黄花菜中的秋水仙碱、四季豆中的茄碱苷、河豚鱼中的河豚毒素等等。同时过度偏食可能使食品中某些化学成分在人体超量积累达到有害程度。另一方面又因人而异,如鱼、蟹类水产品经合理的加工制作及适量食用,对多数人是安全的,但对少数有鱼类过敏症的人可能是危险的。食物中某些微量有害成分,也往往在对该成分敏感的人群中表现出来。

食品中的大多数有害因素并非是食品的正常成分,而是通过一定的途径进入食品,因此又称为食品污染。食品安全与食品污染问题是相伴而生的。食品污染分为生物性污染、化学污染和放射性污染。

食品的生物性污染是由细菌、病毒、寄生虫和其他虫害等通过各种途径对食品的污染,由于食物存在细菌、病毒和寄生虫生长发育所需要的营养成分,所以可以在食品中生存甚至增殖。食品的生物污染中最常见的是细菌性污染,它不仅可以造成食品的腐败变质,引起食品的食用价值和营养价值的降低,而且细菌或其毒素可以经由消化道进入人体,引起机体损伤。致病性细菌、病毒和寄生虫的污染还可引起部分食品传播传染病和寄生虫病,对人体健康造成伤害。

食品的化学性污染指外来化学物质对食品的污染,这些污染物包括环境污染物、无意添加和有意添加的污染物,以及在食品生产过程中产生的有毒有害物质。环境污染物主要来源于工业“三废”和生活污染,工业“三废”即废气、废水和废物。废气通过沉降作用可以直接降落到食品上,也可以降落到水体与土壤中,并通过农作物根系吸收进入食品或由水产养殖进入食品。环境污染物污染食品的特点是有时尽管污染物的浓度很低,但通过生物链的生物放大作用使食品中的浓度大大提高,造成对机体的伤害。食品生产中有时为满足一定的需要使用一定数量的食品添加剂,在生产过程中由于一定的生产条件也会产生有毒有害物质,如油炸食品产生的多环芳烃、烘烤食品产生的 N-亚硝基化合物等。

食品的放射性污染来自地壳中的放射性物质,称为天然本底;也有来自核武器试验或和平利用放射能所产生的放射性物质,即人为的放射性污染。某些鱼类能富集金属同位素,如 ^{137}Cs (铯)和 ^{90}Sr (锶)等。后者半衰期较长,多富集于骨组织中,而且不易排出,对机体的造血器官有一定的影响。某些海洋软体动物能富集 ^{90}Sr (锶),牡蛎能富集大量 ^{65}Zn (锌),某些鱼类能富集 ^{55}Fe (铁)。

在第二次世界大战后,全球经济的复苏使现代工业有了飞速发展,使人类生活水平有了很大提高。但同时由于盲目发展生产,造成的环境污染问题日益突出,引起了几次震惊世界的“公害事件”,如日本 1956 年发生的“水俣病”和 1958 年发生的“痛痛病”都是由于环境污染物通过食品进入人体后所引起的。据有关部门的检验报告:2000 年我国主要城市肉制品质量合格率仅为 64.4%。武汉市 5 个菜市场,48 个菜样中竟有 44 个药物残留指标不合格,其中有机磷剧毒农药残留高达 30%。北京市有 18% 的农产品有害残留超过国家标准。研究证实,人类常见的癌症、畸形、抗药性及某些中毒现象与食物的有害残留有关。在食品中加入非法添加物,“瘦肉精”、“吊白块”引起的急性中毒事件屡见不鲜,如:2001 年 1 月,浙江杭州 60 多人因食用了含有“瘦肉精”(即盐酸克伦特罗)的猪肉出现不适症状;2001 年 6 月,重庆万州区查获违法者用胱氨酸废液(即毛发水)勾兑酱油;2001 年 9 月,国家质检总局在 16 个省、区、市查出 532 家生产、销售“吊白块”食品企业,没收有害食品 91.13 吨,移送公安机关处理案件 18 宗。

这些受污染的食物都直接危害了人们的生命安全。

二、中国食品安全形势

早在建国初期,我国政府就开始重视食品安全问题。不仅建立了多级卫生防疫站,设立食品卫生科,专门管理食品卫生。建立了畜牧兽医站,广泛开展兽疫防治工作。还兴建、扩建了一批肉类、蛋品、水产品加工厂。经过几十年的努力,特别是1995年《中华人民共和国食品卫生法》颁布以来,食品卫生状况有了明显的改善,中国作为最大的发展中国家,近年在食品安全工作方面取得了令人瞩目的成就,如初步建立了食品安全法规体系、监管体系、标准体系和检测体系,并实施了《食品安全行动计划》,加强了食品安全应急反应机制等。2005年,北京建立并向社会公众发布全国首个“食品安全信用指数”,及时对首都市场食品安全形势做出前瞻性风险评估,引导消费者对食品进行“安全消费”。但仍存在很多亟待解决的不安全因素,以及潜在的食源性危害。

我国食品生产加工领域还存在比较严重的安全问题,突出表现为食品生产单位多、小、散、乱。小企业、小作坊受经济利益驱使,利欲熏心,不按标准生产,掺杂使假,以次充好,滥用添加剂,使用非食品原料甚至使用有毒有害原料加工食品等情况相当普遍。2000年,质检总局对全国米、面、油、酱油、醋五类食品生产加工企业调查显示:60085家企业中,80%以上为10人以下的小作坊;64%的企业产品出厂不检验;25%的企业没有标准或不执行标准;15.6%的企业无营业执照。

据卫生部新闻办公室的公布结果:2003年全国重大食物中毒事件共报告379起,12876人中毒,323人死亡。与2002年比较,重大食物中毒的报告起数、中毒人数、死亡人数分别增加了196.1%、80.7%、134.1%。仅2004年第二季度,卫生部就收到重大食物中毒事故报告132起,中毒4700人,死亡97人,其中涉及100人以上的中毒10起。实际发生的中毒事件远远超过以上的数据。其实真正可怕的是无法统计的隐性中毒。2002年,农业部检测了20660个样品,氯霉素在鸡肝、牛奶中的超标率为9.16%和3.12%;青霉素在牛奶中的超标率为8.64%;瘦肉精在猪肝超标率为6.34%,我国从未批准生产使用的禁用药物卡巴多在猪肝和鸡肝中的超标率分别为13.23%和36.0%。目前我国1200条河流中,850条江河受到不同程度的污染,130多个湖泊和近海区域都不同程度地存在富营养化问题。

第二节 食品的化学性污染与危害

食品的化学性污染是指各种化学物质,如重金属、药物、杀虫剂、化肥、合成洗涤剂、饲料添加剂、食品添加剂及其他有毒化合物对动物性食品的污染。这些污染物包括环境污染物、无意添加和有意添加的污染物,以及在食品生产过程中产生的有毒有害物质。目前,危害最严重的是化学农药、有害金属、多环芳烃类、N-亚硝基化合物等化学污染物。不合格的食品加工工具,以及滥用食品容器、食品添加剂和植物生长促进剂等也是引起食品的化学污染的重要因素。

常见的食品的化学性污染有农药的污染和工业有害物质的污染。目前,世界各国的化学农药品种约1400多种,作为基本品种使用的有40种左右,按其用途分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂、粮食熏蒸剂等;按其化学组成为有机氯、有机磷、有机氟、有机氮、有机

硫、有机砷、有机汞、氨基甲酸酯类等。农药除了可造成人体的急性中毒外,绝大多数会对人体产生慢性危害,并且多是通过污染食品而造成。农药污染食品的主要途径有以下几种:一是为防治农作物病虫害使用的农药,经喷洒直接污染食用农作物;二是植物根部吸收;三是挥散在空气中的农药随雨雪降落;四是食物链富集;五是运输和贮存中混放。几种常用的容易对食品造成污染的农药品种有:有机氯农药、有机磷农药、有机汞农药、氨基甲酸酯类农药等。工业有害物质及其他化学物质对食品的污染也越来越引起人们的重视。工业有害物质及其他化学物质主要是指金属毒物(如有甲基汞、镉、铅、砷、N-亚硝基化合物、多环芳族化合物)等。工业有害物质污染食品的途径主要有环境污染,食品容器、装饰材料和生产设备、工具的污染,食品运输过程的污染等。其中环境污染是造成动植物和人类化学污染的主要来源,范围之广、品种之多和数量之巨,都是最突出的。

环境污染来自人类生活服务的固然不少,但主要来自工农业生产实践,其中工业“三废”的不合理排放,是引起大气、水体、土壤及动植物污染的重要原因。这些环境污染物可以通过呼吸、饮水直接进入人体内,也可通过食物链间接转入人体内。自然界存在着各种食物链,几乎所有的动物都有自己的食物链。与人类有关的食物链主要有两条:一条是陆生生物食物链;另一条是水生生物食物链。由此可见,如果大气、土壤或水体受到某种污染,其组分或某些物质的含量发生变化,这些变化均有可能沿食物链逐级传递,最终影响到居于食物链顶端的人类。在实际生活中,各个食物链都不是孤立的和一成不变的,它们的每一个环都可能与其他食物链相联系,因而构成一个比较复杂的食物网。当环境改变并影响到食物链的某个环节时,常常也影响到其他有关的食物链,从而使各种生物受到影响。在研究化学污染物通过食物链对人体健康造成的影响时,必须重视污染物沿食物链逐级生物富集的事实,即食物链能使本来浓度很低的污染物富集到危险的高浓度水平。如多氯联苯是不大溶于水的物质,它在河水和海水中的浓度只有约 $0.00001 \sim 0.001 \text{ mg/L}$,但经过食物链富集后,其浓度竟成千上万倍的增加,在鱼体里可富集到 $0.01 \sim 10 \text{ mg/kg}$,在食鱼鸟类体内可进一步富集到 $1.0 \sim 100 \text{ mg/kg}$,而且食物链越长,富集的程度越高,危害性也就越明显,人食用上述鱼类,使脂肪中富集的多氯联苯达 $0.1 \sim 10 \text{ mg/kg}$,母乳中达 $0.01 \sim 0.1 \text{ mg/L}$,又可通过受乳将污染物传递到子代体内。

进入动物饲料和人类食物中的化学污染物,除少数因浓度或数量过大引起生物体急性中毒外,绝大多数是对生物体的健康构成潜在性的危害,残留于食物中的有毒物质称为食品残毒。随着工农牧业的发展,人类生活的日益文明,环境污染也日趋严重,残毒给人类带来的威胁越来越受到人们的关注。现已查明,用于农牧业生产中的某些农兽药,一部分能以未分解或未转化为无毒形式而残留在畜产品、农产品、土壤和环境中,当达到一定限量时,便可引起人的慢性中毒,会致癌、致畸或致突变。此外,组成地理环境的空气、水体和土壤等基本物质遭受到的污染物,可通过食物链在动物体内引起残留。监测表明,从环境进入到食品中的主要有毒物质有:汞、镉、铅、砷、铬、硒、氟化物、有机氯、多氯联苯、苯并芘等,其来源主要是工业生产。例如烟囱或汽车排气时,喷射出的铅或镉落到饲料作物上,当畜禽吃了这种饲料后,可将铅和镉保留并浓缩在肉、乳、蛋中。

有关生物学上的残留必须考虑到数量因素。用于农牧业生产中的绝大多数农药和兽药,就其安全而言都已作了鉴定和限量。在农牧业产品生产允许各种农药、兽药有极低水平的残留。在我国食品卫生标准及有关法令条款中,规定了各种化学物质的允许限量。允许限量的规定,是依据科学试验和鉴定而确定的危险等级原则。某些化合物虽然有毒,如能在最终的

食物制品中确定其安全的最高含量,它们仍然可以在畜禽生产和饲料中应用。这种安全限量常以 mg/kg 或 mg/L 的允许极限来表示,如果含量超过了允许限量,或使用违反了有关规定,就会带来不良后果。

一、兽药残留

目前,为了预防和治疗家畜和养殖鱼患病而大量投喂抗生素、磺胺类等化学药物,往往造成药物残留于食品动物组织中,伴随而来的是对公众健康和自然环境的潜在危害。人若长期食用含抗生素的食品,可造成抗生素污染,引起消化道原有菌群的失调,造成如霉菌和白色念珠菌等细菌的二重感染,同时还可诱发耐药菌产生。对抗生素有过敏史的人,还会诱发过敏反应;另外,为了促进动物生长、改善饲料转化率和提高畜禽繁殖率,人们大量使用或投喂驱寄生虫剂和激素类生长促进剂等,使驱寄生虫剂和激素在农作物或动物体内蓄积,然后经过食物链最终进入人体,构成对人体的危害。人若长期摄入用激素饲料饲养的畜产品,会导致妇女的更年期紊乱,孩子的性早熟,男性精子数减少,育龄夫妇不育率提高,已成为食品污染的新焦点。

2004 年以来,“瘦肉精”(盐酸克伦特罗)中毒事件时有发生,引起了国人的普遍担心。据广东省兽药监察所提供的一份报告说,广州市 2004 年初对待宰生猪进行抽检,盐酸克伦特罗残留阳性率高达 59.4%,广州近郊及顺德、增城、博罗和四会等地查出非法大量生产出售含盐酸克伦特罗的饲料添加剂。2005 年 1 月,浙江省相继发生六起食物中毒事件,中毒者相继出现脸色潮红、胸闷、心悸等食物中毒现象,省疾控中心在送检的食物样品中测出了不同浓度的“瘦肉精”。2005 年 2 月,北京市卫生局在 6 家集贸市场采集了 53 件生猪肝样品,由北京市卫生防疫站进行盐酸克伦特罗检验,结果有 4 件阳性,阳性率为 7.5%,含量为 0.01 ~ 0.06mg/kg。

随着膳食结构的不断改善和对动物性蛋白质需求的不断增加,人们对肉制品、奶制品和鱼制品等动物性食品的要求也就越来越高,食品的兽药残留也引起了公众的普遍关注。世界卫生组织已经开始重视这个问题的严重性,并认为兽药残留将是今后影响食品安全的重要问题之一。1984 年,在食品法典委员会的倡导下,由 FAO 和 WHO 联合发起并组织了食品中兽药残留立法委员会,于 1986 年正式成立。我国的兽药使用及兽药残留问题由农业部管理,1991 年国务院办公厅发出了加强农药、兽药管理的通知,1994 年农业部发布了《动物性食品中兽药的最高残留量》的通知,要求各级农牧行政管理机关的兽药管理、监察机构要积极开展动物性食品中兽药残留的监测、检查工作。

二、农药残留

我国是农药生产和使用大国,每年农药使用量约 80 万吨(制剂),居世界第一位,农药生产总量从 1990 年起一直名列世界第二位,仅次于美国。目前,我国农药产品结构仍以杀虫剂为主,杀虫剂的生产量占农药总产量的 75% 左右,其中有机磷杀虫剂占杀虫剂总产量的 77%。

害虫、病菌、杂草等有害生物的防治是农业生产的重要环节,是保证农业增产增收的关键。农药的使用是植物保护的重要手段,它具有快速、高效、经济等特点,迄今为止并在今后一定的时间内,没有其他手段可以完全代替。中国土地辽阔,农作物品种丰富,农药的生产和使用量较大。我国每年生产农药量按有效成分计在 40 多万吨,使用量约 22 万吨,防治面积约 50 亿亩次,可挽回 15% ~ 30% 的经济损失,总价值 500 多亿元。农药的使用在保证农业稳产、高

产,满足人们对农副产品需求方面发挥着巨大的作用。然而,任何事物都具有两面性。绝大多数农药,尤其是化学农药及其代谢物和杂质存在着对人、畜、有益生物的毒害,以及对环境的影响等问题。

农药是指那些用于预防、消灭、驱除各种昆虫、霉菌、病毒、野草和其他有害动植物的任何物质,以及用于植物的生长调节剂、落叶剂、贮藏剂等。目前,全世界实际生产和使用的农药品种有 500 多种,大量使用的有 100 多种,主要是化学农药。农药品种虽有如此之多,但实际上只有能贮存于机体组织中,而且排泄缓慢的那些农药,才能在畜禽体内引起残留。这就使得残毒监测中可能发现的农药种类,限制在有机氯杀虫剂和少数微量元素。目前应用的两类杀虫剂是有机磷酸酯和氨基甲酸酯类,他们是容易代谢的。当合成一种新农药或提出一种新的施药方法时,在农产品或畜禽产品中又会引起新的残留问题。

目前,我国的主导杀虫剂为有机磷杀虫剂,约占杀虫剂总产量的 77%。但在 20 世纪 50 至 70 年代,以滴滴涕为代表的有机氯农药曾经是中国的主导农药。主要有滴滴涕、毒杀芬、六氯苯、氯丹、七氯和灭蚁灵等 6 种,现已经停止了毒杀芬、七氯、艾氏剂、狄氏剂和异狄氏剂的生产或研制。尚存生产和使用的持久性有机污染物有滴滴涕、六氯苯、氯丹和灭蚁灵。

1983 年,我国开始禁止滴滴涕 (DDT) 在农业上使用。目前主要作为三氯杀螨醇的中间体,出口用于疟疾防治,船舶防污漆生产,蚊香生产及应急性病媒控制。六氯苯主要作为五氯酚钠的中间体,少量用于烟花生产和试剂。氯丹主要是白蚁预防药,被广泛用于预防危害房屋建筑、土质堤坝和电线电缆的白蚁,近年又将其用于绿地和草坪防治白蚁。灭蚁灵是白蚁灭治药,用于杀灭侵害房屋建筑、土质堤坝和森林果园的白蚁,以及传播疾病、危害人类健康的蚂蚁和蟑螂。

残留农药除对人体各种生理活性酶有一定的影响外,还对神经系统、内分泌系统和生殖机能有潜在危害,甚至会降低机体的免疫功能,有致癌、致畸和致突变作用。现已查明,某些农药中的苯类衍生物对人体的造血系统有明显的破坏作用,影响白细胞的增殖,使其发生突变,引起所谓的“农药白血病”。我国医学和环境保护工作者研究发现,在农村 40% ~ 45% 的白血病患者,其发病的诱因或直接原因是农药。因此,合理使用农药,控制农药污染,尤其在农村显得更为重要。常用的三种农药有:有机氯制剂(包括六六六、DDT、氯丹、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、毒杀芬、林丹、七氯等,我国以前使用最多的是前两种),有机磷制剂(包括毒性剧烈的对硫磷、内吸磷、甲拌磷和高效低毒低残留的乐果、敌百虫、敌敌畏、倍硫磷以及毒性极低的马拉硫磷等),氨基甲酸酯类(包括西维图、速灭威、混灭威、叶蝉散、害朴威、呋喃丹、仲丁威等)。

残留农药的危害与农药的种类及残留量有关,并不是所有含农药残留的食品都引起中毒,如果食品污染较轻、农药残留量低,食用量较小时,往往只有头痛、无力、恶心、精神差等一般性表现,而无明显的中毒症状;但当农药残留污染较重,进入体内的农药量较多时可出现明显的不适,如乏力、呕吐、腹泻、肌颤、心慌等表现;严重者可出现全身抽搐、昏迷、心力衰竭等表现。高毒农药只要接触极少量就会引起中毒或死亡;中低毒农药毒性虽较低,但接触多时中毒后抢救不及时,也可导致患者死亡。

三、有害重金属的污染

人类应用金属的历史相当悠久,重金属及一些有毒元素对人体的危害是不容忽视的问题,其中以镉、铅、汞、砷等元素对食品安全的影响最为严重。这些有毒元素进入食品的途径除高

本底值的自然环境因素外,主要是人为造成的环境污染,如工业“三废”排放,农业化学品的使用,人类生活污水排放等,另外,食品加工过程也是造成有毒金属污染食品的途径之一。

有害金属在体内不仅以原有形式存在,还可形成高毒性的化合物。多数金属在体内有蓄积性,半衰期较长,能产生急性和慢性毒性反应,还有可能产生致畸、致癌、致突变作用。世界很多地区的食品不同程度的受到金属毒物的污染,有些地区的污染还很严重。

1. 食品中的汞污染

汞在自然界中有金属单质汞(水银)、无机汞和有机汞等几种形式。汞可用于电气仪表、化工、制药、造纸、油漆颜料等工业生产中,因废电池液的排放,约有 50% 的汞进入环境,成为一个较大的污染源。

汞是一种蓄积性很强的毒物。微量的汞对人体一般不引起危害,基本可以达到摄入量与排泄量平衡。因无机汞吸收率较低,故毒性较小。而有机汞则毒性较大,其中甲基汞为甚。水体中的汞可被水生生物转化为甲基汞,通过食物链的生物富集作用下,使生物体中的含量逐级提高。因此,鱼类中的甲基汞含量比其他食物高得多,是食物汞的主要来源。对大多数人来讲,由食物引起汞中毒的危险较小,如长期食用被汞污染的食品,可引起慢性汞中毒等一系列不可逆神经系统中毒症状,汞也能在肝、肾等脏器蓄积并透过血脑屏障在脑组织内蓄积。

汞的使用与扩散已多次造成人类及生物“环境病”,其中最严重的污染事件就是 20 世纪 50 年代发生在日本水俣镇的甲基汞中毒病,称为“水俣病”。日本在 1953 年到 1960 年间,一种奇怪的病使 111 人严重地残废,并使其中 43 人死亡,他们大多是九州岛熊本县水俣镇的渔民。

在水俣病事发后不久,1964 年在巴基斯坦、1966 年在危地马拉和 1972 年在伊拉克都曾发生过类似的大规模甲基汞中毒事件。在伊拉克,当时从英国进口一批经杀霉菌剂甲基汞处理过的麦种,这些种子被染成红棕色以作警示,包装袋上也贴着相应的警告标签。但这一切并未引起伊拉克农民的注意,当青黄不接需要将种子充作食用时,农民洗去种子表面染色,磨成面粉制作面包食用,从而引起祸祟。中毒事件发生之后,当局又命令将有毒面粉全部投入河中,结果导致因鱼类中毒而进一步引发人群中毒。在这一中毒事件中,累计死亡人数可能达到 5000 人。

20 世纪 60 ~ 70 年代,我国东北松花江流域因受沿岸化工厂和炼金厂排放含汞废水污染的影响,使当地渔民深受其害。1986 年对扶余市渔民宋某死后尸检发现,其大脑、小脑、脊髓、心脏、肝脏、脾脏、肾脏、肺等 17 个器官中都含有汞和甲基汞。对全体渔民头发做汞含量普查,最高值达 $118.75\mu\text{g/g}$ 。

2. 食品中的砷污染

砷是环境中重要的污染物,砷化合物包括无机砷和有机砷。砷的化合物均有毒性,三氧化二砷(砒霜)为剧毒,无机砷的毒性大于有机砷。天然食品中砷的含量甚微,但水生生物特别是海洋生物对砷有很强的富集能力,可浓缩高达 3300 倍。食品中砷污染的主要来源:一是含砷化合物的农药,二是含砷量高的化学食品添加剂。砷在体内排泄缓慢,可造成蓄积性中毒。砷的急性中毒主要表现为恶心、呕吐、腹痛、腹泻等胃肠症状,慢性中毒表现为食欲下降、体重减轻、胃肠障碍、皮肤变黑、角膜硬化、多发性神经炎等症状。大量流行病学调查显示,砷及砷化合物对人有致癌作用,如皮肤癌和肺癌。砷中毒被称为世界第四大公害病。

砷中毒事件层出不穷。1900 年英国曼彻斯特发生砷中毒案例,由于发酵啤酒时使用了含砷葡萄糖,结果 7000 多人中毒,1000 多人死亡。

20 世纪 40 年代,在我国台湾、香港等地发生了慢性砷中毒引起的“黑脚病”。原因是居民饮用的深井水中砷化物含量高,从而造成了砷的慢性中毒。此外,在我国的新疆奎屯由于饮用自流井水中含砷,也有本病的流行。

20 世纪 60 年代,日本发生了震惊世界的“森水奶粉”中毒事件,这一中毒事件的起因是由于在奶粉生产中过量使用了含有过量砷酸盐的磷酸二氢钠作为品质改良剂而引发的,造成 1 万多名婴幼儿中毒,其中 130 名儿童死亡。

2000 年初,我国湖南郴州发生集体砷中毒事件,是近期见到的急性中毒事件之一,且在当地连续发生过数次。祸首是一家砷制剂厂和一家土法炼金厂。两厂排出大量含砷的废水和废气,不但毒死了当地大批鱼苗和庄稼,且被污染的井水中含砷量超过标准 100 倍,引起数百名村民集体中毒。

2000 年 8 月,联合国儿童基金委员会一份报告指出,孟加拉国目前已有 2500 万人面临死亡或致残的危险。原因是恒河水底黄铁矿中所含砷化物缓慢溶出并散入居民生活用水井,使恒河沿岸 7 千万人慢性中毒。

3. 食品中的镉污染

环境中的镉污染主要来源于冶炼、电镀、蓄电池、油漆、颜料和陶瓷等工业生产的“三废”。人体的镉主要通过食物和香烟摄入,并蓄积在人体的肾脏、肝脏和心脏等器官处。不同种类的食物被镉污染的程度差异较大,动物源性食品如海产品、动物内脏,特别是动物的肾、肝中镉含量高;植物源性食品镉污染相对较小,其中谷物和洋葱、豆类、萝卜等蔬菜污染较重,烟叶中镉的含量最高;含镉容器的迁移也是镉污染的来源之一。镉污染地区的食品中镉含量会明显增加。镉在一般环境中含量较低,但可以通过食物链的富集,使食品中的镉含量达到相当高。

长期摄入含镉量较高的食品,可引起慢性中毒,如肺气肿、肾功能损害、支气管炎、高血压、贫血、牙齿颈部黄斑等疾病。还可引起急性中毒症,动物试验表明镉有致癌、致畸作用。

镉污染最典型的例子就是日本“痛痛病”事件。1955 ~ 1972 年日本富山县神通川上游一座锌矿冶炼厂排放的含镉废水污染了神通川河水,致使两岸居民的饮用水和粮食也受到污染,其中大米中的镉含量明显增高,尤其是中、老年妇女,症状以疼痛为主,初期腰背疼痛,以后逐渐扩及全身,患者骨质疏松,极易骨折。在数十年间,因患慢性“痛痛病”而致死的日本人累计有 200 多人。

进入人体的镉会损害男性的睾丸组织,阻断睾丸酮的合成,精子的成熟和活动能力并及生育率都会受到影响。在英国威尔斯北部的一个小村,连续几年出生的全是女性;在我国山西省的一个偏僻村庄,十多年来无一家生男,而且成年妇女个个患头疼和骨痛的怪病。调查发现,他们生活环境的共同特点是饮水中的镉含量偏高。据此,有关研究人员以猪和白鼠作为试验对象,在饲料中加入一定量的镉,结果这些动物繁殖出雌性明显多于雄性。

4. 食品中的铅污染

铅是日常生活和工业生产中使用最广泛的有毒金属,铅在自然界中分布很广,存在于土壤、水、空气中。铅可以通过冶炼、印刷、塑料、涂料、橡胶等工业生产的“三废”污染农作物,也可以通过含铅的陶瓷釉彩、生产设备、容器、管道等污染食品。其中废蓄电池和含铅汽油是重要的铅污染源,其次是农药和化妆品。通过全球膳食结构分析,人体每日摄入铅的主要来源是饮水和饮料,我国人民膳食中的铅主要来源是饮食中的谷物和蔬菜。

铅对人体的毒性主要表现为神经系统、骨髓造血系统、肾脏及生殖系统等发生病变。铅对

人体的毒性是不可逆的。对儿童的危害更大,主要损伤儿童脑组织。由于儿童血脑屏障不完善,铅可进入大脑损害智力,造成儿童智力发育迟缓、癫痫、脑性瘫痪和视神经萎缩等永久性后遗症。

1872 年贝多芬死后的验尸报告称,他是因铅中毒导致肝硬化而病亡。这是因为在贝多芬生前时代,德国酿酒者常用铅盐来除去酒中酸味,贝多芬晚年贫病交加,又苦于耳疾而常借酒浇愁,以致体内蓄积多量铅而中毒致死。

现代考古学家发现,古罗马人墓穴中的尸骨上有点点黑斑,黑斑处含铅量高,由此提出“古罗马亡于铅”之说。据考证,古罗马贵族富豪用铅管导水,以铅砖砌造浴池,用铅盐作甜食佐料,又以铅制器具作食物盛器,结果使大量铅进入人体,引起中毒。

现代铅中毒(特别是急性中毒)的案例较为少见,因为人们对铅的毒性已有较深刻的了解。

四、其他化学物质的污染

1. 食品中的多氯联苯污染

多氯联苯(PCBs)是一系列含氯量不同的多氯取代物的混合物,除特殊高温下,多氯联苯一般具有不可燃、低电导率、化学稳定性好和难生物降解等特点,广泛应用于一些电力设备、液压设备和导热系统中,被用于绝缘油、阻燃剂、导热剂、液压油、增塑剂、杀虫剂添加物、滑润剂、切削油、密封剂和堵漏剂等,也被用于铁路变压器、矿井设备、无碳复写纸、颜料、电磁设备中等,作为显微衬纸介质、浸没油和光学液体,以及天然气管道液体。

人类可以通过食品污染的途径受到多氯联苯的影响。多氯联苯对鱼类具有毒性,在大剂量时可导致死亡,小剂量时可导致产卵失败,多氯联苯也可导致多种野生动物生殖能力和免疫系统受损。多氯联苯同时损害人类的免疫系统并被列为可能的致癌物质之一。

多氯联苯对人类造成严重的危害,最典型的例子就是日本 1968 年的“米糠油”中毒事件。受害者因食用被 PCBs 污染的米糠油(每千克米糠油含 PCBs 2000 ~ 3000mg)而中毒。到 1978 年底为止,日本 28 个县中正式确认了 1684 名 PCBs 中毒的患者,其中 1977 年前死于此症的有 3 千多人。

1979 年不幸的事件又在台湾中部地区重演,有近 2000 人食用了受 PCBs 和其加热降解产物多氯二苯并呋喃(PCDFs)污染的米糠油。成人出现氯痤疮、色素沉着、外周神经病变等症状和体征。

自 20 世纪 60 年代后期在环境中初始检测到 PCBs 后,PCBs 残余物在鱼、野生生物和人体组织中存在的结果亦被证实,并相继见诸报道。研究证明 PCBs 广泛地存在于全球生态系统中。研究的结果导致于 20 世纪 70 年代初期禁止 PCBs 敞露应用,之后也禁止其闭路应用于变压器和电容器的介电流体。美国于 1977 年 10 月停止生产 PCBs,在日本和瑞典也彻底禁止 PCBs 的生产。现在变压器和电容器原来盛放 PCBs 的设备,均用其他可替代的流体充填。1991 年,原国家环保局等发布《防止含多氯联苯电力装置及其废物污染环境的规定》,规定各级电力部门必须对多氯联苯电力装置进行封存,集中管理。造成 PCBs 污染环境的原因是 PCBs 敞露使用(有机稀释剂),使其直接进入环境;PCBs 的随意处置,使其排入海水,进入生态环境系统中;另外,PCBs 通过传递过程遍及全球生态系统,并且在食物链中优先被高度富集。PCBs 难于生物降解,对环境、水生生物和人类有很大危害。

2. 食品中的二噁英污染

二噁英是多氯代三环氧杂芳烃类有毒化学品的俗称,是当今世界上最危险的环境污染物之一,通常称为“多氯代二苯并二噁英”。二噁英属于亲脂性高和很难分解的有毒有害物质,这类物质在自然界中往往会通过生物链富集,使浓度不断提高,最后导致对人体的危害。

食物(特别是肉类)和呼吸燃烧废气是人类受二噁英危害的主要来源。二噁英的最大危害是具有不可逆的“三致”毒性,即致畸、致癌、致突变。二噁英有生殖毒性、内分泌毒性和抑制免疫功能,特别是可能使男性雌性化,被世界卫生组织国际癌症研究中心确定为一级致癌物。由于二噁英是不完全燃烧或生产杀虫剂和其他氯化物时产生的。因此,主要来源于燃烧医用垃圾、城市垃圾、有毒废物、汽车尾气、泥炭、煤、木头时排放的废气,发达国家城市生活垃圾在焚烧炉燃烧过程中所产生的二噁英,占已知二噁英总生成量的95%。

二噁英最早发现于越战期间美军为了破坏越南人民军的森林屏障而使用的一种落叶剂。1976年6月,意大利Sevoso的一家工厂发生二噁英泄漏,致使约4万人暴露于二噁英的毒害中,其中急性中毒达450人。1998年,德国发现从巴西进口的饲料柑橘浆含有高浓度的二噁英,而这种柑橘浆主要用作乳牛的饲料,致使德国部分乳制品含有高浓度的二噁英。1999年2月,比利时、荷兰、德国、法国相继发生严重的畜禽类产品及乳制品二噁英污染事件,随后又在猪肉和牛肉中发现了二噁英。由于二噁英毒性大,已成为近年来各国研究最多的化合物之一。

3. 食品中的多环芳烃污染

多环芳烃(PAH)是由矿物燃料(煤、石油、煤焦油)、木材和烟草,以及一些有机物的热解或不完全燃烧而产生的,多环芳烃化合物约有150余种。多环芳烃是食品污染中危害较大的一类物质,PAH致癌性动物试验研究发现,其中26个PAH具有致癌性或可疑致癌性,3,4-苯[a]芘是常见的多环芳烃类典型代表物,其污染普遍、致癌性最强。苯并[a]芘的化学性质很稳定,在烹调过程中也不易被破坏。它具有强致癌性,可导致癌、腺体癌、血癌等疾病,它可通过皮肤、呼吸道和消化道等途径进入人体,沉积于肺泡或进入血液,还可蓄积于乳腺和脂肪组织中,严重地危害人体健康。

食物中PAH的来源主要是加工过程中的污染。在烧烤、烟熏、烘焦食物时,燃料燃烧所产生的PAH直接污染到食物。烟熏时产生的PAH吸附在食品表面,随着保藏时间的延长而在逐渐渗入到食品内部。食物中的脂类在高温下可以热聚合成PAH,烘烤肉类时滴在火焰上的油滴聚合成PAH吸附于烤肉表面。农民把粮食铺在沥青马路上晒干,沥青中的PAH污染粮食。食品加工机械传动部件密封不良产生润滑油渗漏,其中的PAH也就污染了食品。某些食品包装材料中的石蜡、印刷油墨里的炭黑等均含有PAH,可造成食品的污染。

肉、鱼类食在烤、烧、煎、熏、炸等加工过程中可形成PAH。直接用火烘烤比间接烘烤产生的PAH多,如烤羊肉串,燃料PAH污染程度顺序为木柴烤>木炭明火炙烤>电炉烤>电热板烤。脂肪含量高的食品比脂肪含量低的食品产生的PAH多,如同样用木柴、木炭明火炙烤,PAH污染程度顺序为羊肉>牛肉>鸭皮>乳猪>鸭肉>鹅肉。烟熏是肉肠加工过程中受PAH污染的主要环节。

五、主要控制化学污染的国际公约

1. 《鹿特丹公约》

20世纪60年代到70年代,随着化学品国际贸易的增长,导致有毒有害化学品使用风险