

环境

李向丽 陈若虹◎著

与食品安全研究

HUANJIING YUSHIPINANQUANYANJIU

黑龙江人民出版社



广东省高等学校优秀青年教师培养计划(Yq2013196)资助

广东省科技计划项目(2011B031500025)资助

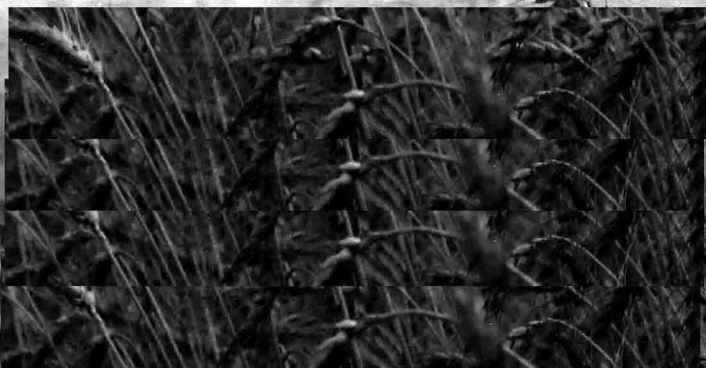
“国家示范性高等职业院校建设计划”骨干高职院校项目(12-22)资助

环境 与 食品安全研究

HUANJIANG SHIPIANANQUANYANJIU

李向丽 陈若虹◎著

黑龙江人民出版社



图书在版编目(CIP)数据

环境与食品安全研究/李向丽,陈若虹著. —哈尔滨:黑龙江人民出版社,2014. 8
ISBN 978-7-207-10099-3

I. ①环… II. ①李… ②陈… III. ①环境保护—关系—食品安全—研究 IV. ①TS201.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 186807 号

责任编辑:李 珊
封面设计:周 磊

环境与食品安全研究

李向丽 陈若虹 著

出版发行 黑龙江人民出版社
通讯地址 哈尔滨市南岗区宣庆小区 1 号楼
邮 编 150008
网 址 www.longpress.com
电子邮箱 hljrmcbs@yeah.net
印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司
开 本 880 毫米×1230 毫米 1/32
印 张 6
字 数 200 千字
版 次 2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-207-10099-3
定 价 18.00 元

网络出版支持单位:东北网络台(www.dbw.cn)

本社常年法律顾问:北京市大成律师事务所哈尔滨分所律师赵学利、赵景波
(如发现本书有印制质量问题,印刷厂负责调换)

前 言

环境质量的日益恶化、食品品质的不断下降,两个关系国民安全的重要影响因素一度在被经济跨越式发展和物质得到极大丰富的浪潮所遮盖。当人们突然发现周边的环境越来越不适宜生活,从环境中生长出来的食品越来越不安全,各种前所未有或本不多见的疑难杂症越来越多地出现在我们周边人群时,我们不得不停下匆忙的脚步,重新审视我们的身体、周围的环境、我们的饮食。这才发现原来被我们忽略已久的环境与食品已经深深影响到我们的身体健康,而我们却对它们有太多的未知和盲目。

作为一直从事环境与食品安全领域研究的工作者,想通过这本书,将这几年的研究进展介绍给更多的人。通过这个窗口,人们能够对环境与食品安全引起更多的关注进而了解更多的信息,用科学的方法和手段武装自己的身体,以博大的胸怀关爱他人与社会,为我们的环境与食品安全做出自己应有的贡献。

本书从氯酚、大环内酯类抗生素、镇静剂类药物、致病菌、真菌毒素五类物质进行阐述,将这几年团队的科研成果进行整理,汇总。

在此感谢谭贵良博士、栾天罡博士、董军博士、林里博士、王周平博士、江迎鸿、张娜、张园园、赵天珍、刘焱、陈亚波等人的无私奉献和辛勤努力与不断付出!

由于作者水平有限,时间有限,本书存在疏漏和不足,欢迎同仁和读者批评指正。

李向丽

2010年7月

目 录

第一篇 氯 酚

第一章 氯酚概述	(3)
第一节 氯酚的污染概况	(3)
第二节 氯酚的危害	(7)
第二章 氯酚的检测技术	(12)
第一节 氯酚的检测方法	(12)
第二节 全自动 SPME - 衍生化 - GC/MS 方法测定养殖 水体中的氯酚	(13)
第三节 ASE - SPE - SPME 方法测定鱼肉中的氯酚	(31)
第四节 固相微萃取 - 衍生化技术测定水中氯酚及其 降解产物	(45)
第三章 鱼体肌肉对养殖水体水中氯酚的生物富集及 膳食安全性分析	(59)
第一节 生物富集系数	(59)
第二节 鱼对水中氯酚的生物富集	(59)
第三节 膳食途径对氯酚摄入人体中的估算	(61)

第二篇 大环内酯类抗生素

第一章 大环内酯类抗生素概述	(73)
第一节 大环内酯类抗生素的来源及应用	(73)
第二节 大环内酯类抗生素在食品中的残留	(74)
第二章 大环内酯类抗生素的检测技术	(75)
第一节 大环内酯类抗生素的检测方法	(75)
第二节 动物源性食品中大环内酯类抗生素残留分析 方法	(75)
第三节 毛细管电泳联用化学发光法测定食品中 泰乐菌素的研究	(80)
第四节 毛细管电泳-化学发光联用测定琥乙红霉素	(87)

第三篇 镇静剂

第一章 镇静剂药物概述	(101)
第一节 镇静剂药物种类	(101)
第二节 镇静剂药物作用及现状	(101)
第二章 食品中镇静剂的检测技术	(103)
第一节 镇静剂药物的检测方法	(103)
第二节 气相色谱-质谱法同时测定腊肠中七种镇静剂 类药物残留	(104)

第四篇 致病菌

第一章 食品中致病菌的概述	(117)
第一节 食品中常见致病菌种类及现状	(117)
第二节 水产品中的常见致病菌	(118)
第二章 食品中致病菌的检测技术	(120)
第一节 食品中致病菌的检测方法	(120)
第二节 多重 PCR 方法检测食品中霍乱弧菌、副溶血性 弧菌和单核细胞增生李斯特氏菌	(121)
第三节 水产品加工环节关键致病菌的检测与监控体系 研究	(129)

第五篇 真菌毒素

第一章 真菌毒素概述	(143)
第一节 真菌毒素的种类	(143)
第二节 真菌毒素的危害	(144)
第二章 真菌毒素的检测技术	(145)
第一节 真菌毒素的检测方法	(145)
第二节 上转换发光纳米技术及其在食品安全检测中 应用研究进展	(146)
第三节 基于磁分离富集-上转换荧光纳米探针的真菌 毒素新型检测技术	(160)

第一篇
DIYIPIAN
氯
酚



第一章 氯酚概述

第一节 氯酚的污染概况

一、氯酚的性质及来源

氯酚(chlorophenols, CPs)是指苯酚苯环上连有氯原子的一类化合物。广义上的氯酚类化合物包括 19 种氯代酚和甲基、乙基苯酚的氯代衍生物。本研究主要针对不含衍生物的 19 种氯代酚,包括 3 种一氯酚(monochlorophenols, MCPs)、6 种二氯酚(dichlorophenols, DCPs)、6 种三氯酚(trichlorophenols, TCPs)、3 种四氯酚(tetrachlorophenols, TeCPs)和五氯酚(pentachlorophenol, PCP)。19 种氯酚的物理化学性质详见表 1-1 (Czaplicka, 2004)。常温下,除了 2-CP 是液体外,其他化合物均为固体。一般来说,氯酚的溶解度随着氯原子数目的增加而减少,酸式电离常数(K_a)和正辛醇-水分配系数(K_{ow})随着氯原子数目的增加而增加。

一、氯酚的性质及来源

氯酚是一类合成的化合物,属于持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)。20 世纪 70 年代,氯酚已广泛应用于杀虫、杀菌消毒、除草、浸渍皮毛等领域(EPA, 1984)。在我国,五氯酚钠曾大量用于杀灭日本血吸虫的唯一中间宿主—钉螺(*Oncomelania hupensis*)(陈昌,2003)。人工合成氯酚主要是通过氯代

表 1-1 氯酚的物理化学性质

化合物	英文名称	简写	分子式	分子量	沸点 (°C)	熔点 (°C)	溶解度 (g/L) *	pKa	Log K_{ow}
2-氯酚	2-chlorophenol	2-CP	C_6H_5ClO	129	174.9	9.3	28	8.3~8.6	2.12~2.17
3-氯酚	3-chlorophenol	3-CP	C_6H_5ClO	129	214	33~34	26	8.8~9.1	2.48~2.50
4-氯酚	4-chlorophenol	4-CP	C_6H_5ClO	129	217~219	42~44	27	9.1~9.4	2.35~2.44
2,3-二氯酚	2,3-dichlorophenol	2,3-DCP	$C_6H_4Cl_2O$	163	206	57~58	na **	6.4~7.8	3.15~3.19
2,4-二氯酚	2,4-dichlorophenol	2,4-DCP	$C_6H_4Cl_2O$	163	210	45	4.50	7.5~8.1	2.75~3.30
2,5-二氯酚	2,5-dichlorophenol	2,5-DCP	$C_6H_4Cl_2O$	163	211	58~59	na	6.4~7.5	3.20~3.24
2,6-二氯酚	2,6-dichlorophenol	2,6-DCP	$C_6H_4Cl_2O$	163	219	68	na	6.7~7.8	2.57~3.56
3,4-二氯酚	3,4-dichlorophenol	3,4-DCP	$C_6H_4Cl_2O$	163	253~254	65~68	na	7.4~8.7	3.13~3.44
3,5-二氯酚	3,5-dichlorophenol	3,5-DCP	$C_6H_4Cl_2O$	163	233	68	na	6.9~8.3	2.57~3.56
2,3,4-三氯酚	2,3,4-trichlorophenol	2,3,4-TCP	$C_6H_3Cl_3O$	197	升华	77~84	0.22	6.5~7.7	3.49~4.07

续表

化合物	英文名称	简写	分子式	分子量	沸点 (°C)	熔点 (°C)	溶解度 (g/L) *	pKa	Log K_{ow}
2,3,5-三氯酚	2,3,5-trichlorophenol	2,3,5-TCP	$C_6H_3Cl_3O$	197	248~255	57~62	0.22	6.8~7.4	3.84~4.56
2,3,6-三氯酚	2,3,6-trichlorophenol	2,3,6-TCP	$C_6H_3Cl_3O$	197	246	58	na	6.0~7.1	3.88
2,4,5-三氯酚	2,4,5-trichlorophenol	2,4,5-TCP	$C_6H_3Cl_3O$	197	升华	67~70	0.948	7.0~7.7	3.72~4.10
2,4,6-三氯酚	2,4,6-trichlorophenol	2,4,6-TCP	$C_6H_3Cl_3O$	197	243~249	69	0.434	6.0~7.4	3.60~4.05
3,4,5-三氯酚	3,4,5-trichlorophenol	3,4,5-TCP	$C_6H_3Cl_3O$	197	271~277	101	na	7.7~7.8	4.01~4.39
2,3,4,5-四氯酚	2,3,4,5-tetrachlorophenol	2,3,4,5-TeCP	$C_6H_2Cl_4O$	232	升华	116~117	0.166	6.2~7.0	4.21~5.16
2,3,4,6-四氯酚	2,3,4,6-tetrachlorophenol	2,3,4,6-TeCP	$C_6H_2Cl_4O$	232	150	70	0.183	5.3~6.6	4.10~4.81
2,3,5,6-四氯酚	2,3,5,6-tetrachlorophenol	2,3,5,6-TeCP	$C_6H_2Cl_4O$	232	188	114~116	0.100	5.2~5.5	3.88~4.92
五氯酚	pentachlorophenol	PCP	C_6Cl_5OH	266	300	190	0.014	4.7~4.9	5.01~5.86

* 溶解度(g/L) 为 20°C 时的溶解度。

** na: 未找到。

酚类化合物或水解氯苯化合物制得,历史上只有 2-CP、3-CP、4-CP、2,4-DCP、2,4,6-TCP、2,4,5-TCP、2,3,4,5-TeCP、2,3,4,6-TeCP 和 PCP 这八种氯酚用于工业生产上 (Czaplicka, 2004)。全球市场对氯酚的需求量每年维持在 100 千吨左右,高氯氯酚的年产量约为 25~30 千吨,而低氯氯酚的年产量则为 60 千吨 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1998)。

除了工业生产,焚化炉燃烧处理垃圾 (Oberg *et al.*, 1989)、氯化处理饮用水 (Paasivirta *et al.*, 1985) 和造纸厂漂白处理树皮 (Kringstad and Lindstrom, 1984; Oikari *et al.*, 1985) 的时候也有氯酚生成。另外,有机氯农药和除草剂特别是 2,3-和 2,4-二氯苯氧醋酸 (dichlorophenoxyacetate acid) 和 2,4,5-三氯苯氧醋酸 (trichlorophenoxyacetate acid) 的生物降解过程也可产生多种氯酚 (Kent and Jams, 1983; Czaplicka, 2004)。此外,PCP 是农药六氯苯 (Hexachlorobenzene, HCB) 的重要代谢物之一 (Wrbitzky *et al.*, 1994)。家庭和医疗使用消毒剂、护理用品后的废液会产生三氯生 (triclosan),继而可降解生成 2,4-DCP 和 2,3,4-TCP (Canosa *et al.*, 2005)。

在自然界可通过生物化学过程或地理化学过程天然生成氯酚。如 Hoekstra *et al.* (1999) 通过实验验证在土壤的腐植泥层中的有机物质和无机氯盐能通过重新合成或在过氧氯化酶的催化作用下生成几种氯酚,分别是 4-CP、2,4-DCP、2,5-DCP、2,6-DCP 和 2,4,5-TCP。

二、氯酚在环境中的存在概况

在水环境中,多个国家在地表水和地下水中均检测到氯酚的存在。加拿大的湖泊和河流里都检测到一定浓度的氯酚,有占 20% 的饮用水源检测到 PCP,同时也检测到 4-CP、2,4-DCP 和 2,4,6-TCP (Czaplicka, 2004)。芬兰由于过去使用氯酚作为木材防腐剂而使几个锯木厂周边的地下水都受到污染 (Hirvonen *et al.*,

2000)。1997 年, Mai *et al.* (2002) 对中国的经济发达区域——珠江三角洲地区的河流和河口底泥进行抽样检测, 河流底泥中氯酚的浓度达到 12 ~ 158 ng/g(dw), 河口底泥中氯酚的浓度为 6 ~ 1658 ng/g(dw)。

在土壤环境中, 工业使用氯酚、农药降解和大气沉降都是土壤中氯酚的主要来源。希腊的 Thessaloniki 地区土壤中的 2,4 - DCP 和 PCP 分别达到 0.12 和 0.24 ng/g, 且氯酚在土壤中的含量因土层的深度不同而不同 (Danis and Albanis, 1996)。芬兰一锯木厂附近的表层土壤中氯酚的总量高达 260 ~ 480 mg/g(dw) (Knuutinen *et al.*, 1990)。

氯酚也存在于垃圾渗滤液 (Ozkaya, 2005) 和焚烧产生的飞灰 (Criado *et al.*, 2004) 中。因所居住环境受到污染, 在人体血液 (Rohrig *et al.*, 1998)、尿液 (Bartels *et al.*, 1999) 和乳汁 (Hong *et al.*, 2005) 中也发现不同程度的氯酚积累。

第二节 氯酚的危害

氯酚在环境中存在的时间较长, 如 PCP 在有氧的水中半衰期为 3.5 个月, 在有机质底泥中的半衰期长达几年 (Abe *et al.*, 1997)。由于氯酚类化合物的毒性强, 且难降解, 氯酚一旦进入环境就很难清除, 因此各国纷纷制定相关法规限制氯酚在环境中的排放量。美国环保局 (EPA) 已把 2,4 - DCP、2,4,6 - TCP 和 PCP 列为水体中的优先控制污染物, 欧盟 (EU) 也有类似举措。2000/60/EC(2000) 重申了限制污染物的排放来减少对水体污染的必要性。其中, PCP、4 - CP 和 2,4 - DCP 等已被列为内分泌干扰物 (Terasaka *et al.*, 2006)。WHO 限定饮用水中几种氯酚的最高允许浓度 (maximum admissible concentrations, MACs) 分别为: 2 - CP 为 10 $\mu\text{g/L}$, 2,4 - DCP 为 40 $\mu\text{g/L}$, 2,4,6 - TCP 为 300 $\mu\text{g/L}$, PCP 为 9

$\mu\text{g/L}$ (WHO, 1998)。欧盟指令 (European Directive) 80/778/EC 规定了饮用水中的总酚含量不能超过 $0.5 \mu\text{g/L}$, 单酚不能超过 $0.1 \mu\text{g/L}$ 。我国渔业水质标准规定五氯酚钠的浓度必须小于 0.01 mg/L (GB11607-89)。WHO/FDA 规定 65 kg 体重的人, 每日摄入 PCP 的最高限量为 $3 \mu\text{g/kg}$, 相当于 $195 \mu\text{g/日/人}$ (冯亚平等, 1995)。

一、氯酚的毒性

氯酚的毒性取决于苯环上氯代的程度和氯原子在苯环上的位置。相对于 2- 和 2,6- 位上的氯原子, 3- 和 3,5- 位的毒性更强; 2-、6- 位的氯可降低苯环的毒性, 而 3-、5- 位则反之, 按此理论 PCP 的毒性比 3,4,5-TCP 的毒性低 (Saito *et al.*, 1991)。此外, 氯酚的毒性还与解离程度有关, 即其毒性随 pH 值的降低而升高 (Marc *et al.*, 2004)。但也有报道指出, 通过人胚胎腭间叶细胞实验 (HEPM) 观察到氯酚的毒性随着氯原子取代数目的增多而增强 (Zhao *et al.*, 1995)。

大量研究证明 (Fingerhut, 1991), PCP 在生产过程中产生微量高毒性的氯化二苯并二恶英 (PCDDs)、四氯化二苯并呋喃 (TCBDFs) 等多种污染物, 特别是剧毒物四氯二苯二恶英 (TCDD)。毒性实验表明, PCP 是一种很强的线粒体解偶联剂, 可降低质膜流动性, 对细胞膜上的乙酰胆碱酶也有很强的抑制作用 (Igisu, 1993)。PCP 是人胎盘碱性磷酸酶 (PLAP) 的反竞争性抑制剂, PLAP 是位于晚期胎盘细胞膜上的一种金属糖蛋白, 与胎儿的生长发育有关, PLAP 构象的改变不仅可使其功能发生改变, 而且可导致胎盘细胞膜的结构与功能发生变化, 这种变化必然对胎儿正常发育产生不良影响 (耿芳宋, 2000)。PCP 的降解产物之一 - 四氯氢醌 (tetrachlorohydroquinone) 的毒性比 PCP 更高, 会引起 DNA 链的断裂 (蒋洁等, 2004)。

另外, 在自然环境中往往是多种氯酚共同存在, 联合的毒性效

应往往高于单独的氯酚。有研究(杨霓云等,2006)用 PCP、2 - CP 和 2,4 - DCP 对斑马鱼 (*Brachydanio rerio*) 进行联合毒理实验,结果发现以上三种氯酚的联合毒理效应均表现为协同作用,在其他两种氯酚存在的环境中 PCP 的毒性剧增。端正花等(2006)也用 PCP 和双酚 A (bisphenol A, BPA) 对斑马鱼胚胎进行联合毒理实验,结果表明 PCP 和 BPA 在 0hpf (受精后 0 小时) 染毒且毒性效应配比为 1:1 时,24 h 后死亡表现为协同作用,72 h 后孵化抑制率表现为相加作用。

二、氯酚对人体健康的影响

有毒物质对人体的影响程度取决于暴露的时间和强度、物质的毒性与剂量和人所处的环境条件。人体暴露于氯酚的可能途径是吸入、膳食摄入、眼睛和皮肤接触 (Czaplicka, 2004)。许多研究表明,人长期生活于氯酚暴露的环境中可引起癌症 (International Agency for Research on Cancer, 1986)、肝肾紊乱 (Jorens, 1993)、氯痤疮 (Cheng, 1993; Coenraads, 1994)、肠胃病 (Jorens, 1993)、皮肤病 (Klemmer, 1980)、湿疹、头痛、食欲减退、呼吸道感染、乏力 (Fielder, 1982; Moses, 1984) 和免疫系统受损 (McConnachie, 1991; Daniel, 1995) 等症状。

1987 年芬兰南部的水源受污染,发现饮用水中总氯酚的浓度为 70 ~ 140 $\mu\text{g/L}$,附近 Valkjarvi 湖中食用鱼的氯酚浓度高达 100 ~ 1000 $\mu\text{g/kg}$ 。在调查中发现,污染区的居民患病比例比附近对照区居民高,特别是皮肤病和湿疹 (Lampi, 2000)。1991 至 1992 年,中国预防医学科学院在四川、江西、江苏和福建等省的血吸虫病流行地区及对照区开展了五氯酚的环境污染、人体接触量及健康影响的研究。结果显示,用药区除空气外,其他环境介质(水、土壤、底泥、动植物)五氯酚含量均显著高于对照区,用药区食品、人群五氯酚的日摄入量及尿中五氯酚浓度也均显著高于对照区 (郑星泉等,1997)。

在我国,常用五氯酚钠灭钉螺的农技员经常出现头昏无力、发

热冒汗、恶心呕吐等中毒症状,五氯酚钠灭螺区域居住生活的人也常感到头昏头痛、身体乏力。五氯酚钠通过呼吸道、消化道、牙口、皮肤接触等进入机体,在体内五氯酚钠转变为 PCP,对人产生急慢性毒害。PCP 的急性中毒症状表现为血管扩张、呼吸加快、脸红发热等,严重者引起淤血、出血、心脏衰竭死亡。

氯酚作为内分泌干扰物的一类,会对人体产生内分泌干扰作用和生殖毒性。内分泌干扰物几乎可引起各种类型的雄性生殖系统发育障碍,如睾丸萎缩、睾丸和副睾丸重量减轻、生精细胞、支持细胞和间质细胞数目减少、精液质量下降、不育等 (Robert, 1999)。杨淑贞等(2005)研究 PCP 对大鼠睾丸支持细胞的影响,研究发现 PCP 可引起大鼠睾丸支持细胞坏死,细胞毒性作用明显。受体结合实验表明 PCP 能抑制酵母人孕酮受体活性,抑制性激素和性激素受体的结合,可能会影响妇女的内分泌功能,从而影响子女的正常生长发育(常浩等,2002)。Karmaus 和 Wolf(1995)通过对 398 位妇女调查表明,长期接触经 PCP 处理过的木材的母亲,去除胎次、多胎等因素的影响,其子女出生体重及体长均有明显下降。1999 年,Ingrid *et al.* (1999)在对 65 位接触过 PCP 处理木材的妇女的调查研究中发现,62.7% 的妇女发生黄体闭锁(黄体机能不全),早期卵泡雌二醇水平下降 41.5%,促卵泡激素(FSH)与对照组相比有明显下降,血清中激素如睾酮、17-OH 黄体酮、17-OH 孕烯醇酮及脱氢表雄酮(DHEA)等的基础水平也有所下降。另有研究表明(方征等,2006),五氯酚钠和二恶英(2,3,7,8-TCDD)会对人外周血淋巴细胞的 DNA 造成损伤,且随着浓度的增加损伤加重;五氯酚钠对人外周血淋巴细胞造成的损伤为联合毒性所致。

美国曾用五氯酚钠消毒婴儿尿布,引起 11 名婴儿中毒,其中 9 名婴儿死亡(胡滨等,2005)。据 EPA 的数据,儿童和婴幼儿比成年人更易受到酚类物质对身体的伤害(EPA, 2002)。

但是,也有研究发现职业性暴露于存在氯酚的环境并未引起人体内氯酚的超量积累。Agramunt *et al.* (2003)对在有毒物质焚