



Modern Analysis Techniques for
Hazardous Residues in Foods

食品中危害残留物 的现代分析技术

朱 坚 汪国权 陈正夫 尚春庆 胡耀铭 编著

同济大学出版社

食品中危害残留物 的现代分析技术

Modern Analysis Techniques for
Hazardous Residues in Foods

朱 坚 汪国权 陈正夫 尚春庆 胡耀铭 编著

同济大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

食品中危害残留物的现代分析技术/朱坚等编著.

—上海:同济大学出版社,2003.1

ISBN 7-5608-2527-3

I. 食… II. 朱… III. 食品—有害物质—残留物分析
IV. TS207.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 077694 号

食品中危害残留物的现代分析技术

朱 坚 汪国权 陈正夫 尚春庆 胡耀铭 编著

责任编辑 徐国强 责任校对 郁 峰 封面设计 潘向葵

出 版	同济大学出版社
发 行	(上海四平路 1239 号 邮编 200092 电话 021-65985622)
经 销	全国各地新华书店
印 刷	上海长阳印刷厂印刷
开 本	787mm×1092mm 1/16
印 张	17
字 数	435000
印 数	1—2000
版 次	2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷
书 号	ISBN 7-5608-2527-3/R·85
定 价	36.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换

7-5608-2527-3
R·85
36.00元
2003年1月第1版
2003年1月第1次印刷
17印张
435千字
787mm×1092mm 1/16
上海长阳印刷厂印刷
同济大学出版社发行
地址:上海四平路1239号
电话:021-65985622

前 言

本书是作者近年来实际工作的总结,也是上海地区质谱同仁长期合作的结晶。

危害残留物质分析是当代应用分析领域一个重点发展方向,因此几位作者曾在同济大学“污染控制与资源化国家重点实验室”申请了一个开放项目,在卢佩章院士、邓家祺教授、胡振元教授指导下开展了测定多氯联苯、二恶英、农药残留等方面的研究。十年来的研究成果既推动了所在单位的工作,又促进了上海周边地区的学术交流。1999年5月在金华召开第一届长江三角洲质谱学术交流会上举办了环境荷尔蒙分析的专题讨论,这也是国内第一次环境荷尔蒙分析的专题讨论会,在后续的四届长江三角洲质谱学术交流会上,都把食品中残留有害物质分析作为学术讨论的重点内容。本书是在各位作者多年工作的基础上,总结了历次学术会议的交流资料,并在安捷伦公司大力协助下编撰而成。在此仅代表本书的作者向安捷伦公司深表谢意。

最后要感谢中国质谱学会理事傅桂香、汤坚、吴元伟、沈培明、郭寅龙等老师对上海地区开展质谱活动的长期支持和帮助。

中国质谱学会理事

陈正夫

2002年7月

目 录

前 言

第一章 绪论	(1)
1.1 食品贸易安全状况	(1)
1.2 食品危害残留物与人类生活的关系	(6)
1.3 各国标准及标准分析方法	(11)
第二章 残留有害物质分析的前处理	(20)
2.1 抽样和制样	(20)
2.2 食品危害残留物质前处理的要求	(24)
2.3 FDA 标准方法常用的前处理技术	(26)
2.4 试样的浓缩	(43)
2.5 选择前处理操作及注意要点	(44)
第三章 检测与确证	(50)
3.1 色谱/质谱分析技术在食品危害残留物质多组分同时监测中的地位	(50)
3.2 气相色谱分离条件的优化	(54)
3.3 高效液相色谱条件的选择和优化	(61)
3.4 质谱条件选择和优化	(66)
3.5 分析结果的确证	(77)
3.6 生物分析法	(84)
第四章 农药残留分析	(90)
4.1 农药残留的概述	(90)
4.2 农药的分类	(90)
4.3 有机氯杀虫剂的残留分析	(91)
4.4 氨基甲酸酯杀虫剂的残留分析	(97)
4.5 有机磷杀虫剂的残留分析	(101)
4.6 拟除虫菊酯农残分析	(109)
4.7 农药残留分析参考方法	(112)
第五章 兽药残留分析	(129)
5.1 兽药残留概述	(129)

5.2	抗生素概述	(129)
5.3	合成抗菌药	(144)
5.4	β_2 受体激动剂	(145)
5.5	肾上腺皮质激素	(147)
5.6	应用实例	(148)
第六章	黄曲霉毒素等其它危害残留分析.....	(175)
6.1	黄曲霉毒素	(175)
6.2	有机锡分析	(177)
6.3	食品中二恶英残留量的分析	(181)
6.4	食品中氯丙醇残留量的分析	(188)
6.5	食品中有害元素的测定	(192)
第七章	食品危害残留物质分析的管理.....	(196)
7.1	食品分析管理的热点	(196)
7.2	实验室认证	(196)
7.3	标准方法操作规程基本内容	(198)
7.4	食品中农残分析技术路线的开发案例	(200)
附录 1	植物性产品中残留测定方法行业标准一览表	(212)
附录 2	关于出口动物性食品中农药、兽药残留量和生物毒素检验方法标准摘要 ...	(218)
附录 3	输日大米农残项目一览表	(225)
附录 4	韩国食肉中允许残留的危害物质	(229)
附录 5	新西兰农药残留限量标准(新西兰食品标准 1999).....	(233)
附录 6	样本数(样本容量)的决定	(242)
附录 7	最新欧盟茶叶残留有害物质限量	(249)
附录 8	色谱分离条件优化	(253)
附录 9	谱图解析及其在农药分析中的应用	(257)
附 表	ZORBAX 系统分离条件下分离填料的选择	(263)

第一章 绪 论

1.1 食品贸易安全状况

1.1.1 食品安全和国际食品贸易

食品在我国经济发展和对外贸易中占有很大的比例,据统计,我国 2000 年食品产值为 7828 亿元,是我国产值最高的工业;同年出口 156 亿美元,占我国出口贸易总额的 6.3%。

社会的进步使得人们越来越多地关注自身健康,科学技术的发展也使得人们对食品安全性问题有了更多的了解。食品安全不仅影响消费者的健康,而且影响国际食品贸易的发展,甚至会影响社会的稳定,因此,食品安全问题已成为全世界普遍关心的热点问题。例如,美国每年约有 7200 万人发生食源性疾病,占总人口的 30%左右,约造成 3500 亿美元的损失。英国自 1986 年公布发生疯牛病以后,仅 1987 年至 1999 年期间证实的疯牛病病牛就达 17 万头之多,英国的养牛业、饲料业、屠宰业、牛肉加工业、奶制品工业、肉类零售业无不为此受到严重打击,仅禁止出口一项,英国每年就损失 52 亿美元。为了彻底杜绝疯牛病而不得已采取的宰牛行动更是对英国经济的一个沉重的打击。据估计,英国为此灾难损失达 300 亿美元。比利时发生的二恶英污染事件不仅造成了比利时的动物性食品被禁止上市,并被大量销毁,而且导致世界各国禁止对该国动物性产品的进口,估计其经济损失达 13 亿欧元。曾在 WTO 对簿公堂长达 4 年之久的欧盟与美国、加拿大因牛用激素而引起的禁止牛肉进口案,双方仅仅在打官司上的费用就高达数十万美元。尽管美、加胜诉,但这两个国家由于若干年出口限制造成的经济损失每年达到 1.16 亿美元;与此同时,欧盟败诉后,美、加就欧盟向其出口牛肉增加了 100%的惩罚性关税。澳大利亚与加拿大的鲑鱼争端案也是旷日持久,两败俱伤。从国际上的教训来看,食品安全问题的发生不仅使当事国经济受到严重损害,还会影响消费者对政府的信任,威胁社会稳定和国家安全。如比利时的二恶英污染事件不仅使卫生部长和农业部长下台,也使执政长达 40 年之久的社会党政府垮台。德国出现疯牛病后,卫生部长和农业部长被迫引咎辞职。欧洲消费者反对转基因食品,在很大程度上也反映了对政府的不信任。

国内的食品安全问题同样不容乐观。例如,在食品加工中使用吊白块、甲醛、工业用油等有害物质处理食品;在饲养过程中使用违禁药物(如克伦特罗等)而引起大规模急性食物中毒事件屡见报道;在蔬菜、茶树等的栽培过程中滥用农药的现象也非常普遍,因蔬菜引起的食物中毒也频频发生。

食品安全问题已成为食品国际贸易的重大障碍,也是世界各国用以设置贸易壁垒的最主要手段之一。如 20 世纪 90 年代初美国借口在我国的蘑菇罐头中检出肠毒素,停止进口我国的蘑菇罐头,仅在 1999 年 8 月至 2000 年 1 月的 6 个月内,美国 FDA 就以有害物质超标为由,扣留了 634 批从中国进口的食品。对我国输日大米和输欧茶叶,国外要求检测 100

多种农药残留量,且限量是目前先进检测方法的检测下限。我国是世界上最大的猪肉生产国、世界第三牛肉生产大国,还是养鸡大国,鸡肉产量占世界的 15%、亚洲的 48%,鸡蛋产量占世界的 37%,但由于绿色品质问题,欧盟自 1996 年起以没有建立完善的残留监控体系为由,全面停止进口我国禽肉;输日本冻鸡的克球酚、出口水产品的致病微生物以及出口冻虾仁中的氯霉素残留等问题均使我国的农产品出口蒙受了巨大损失。自从 1997 年某些欧洲国家在我输欧的酱油中查出氯丙醇残留量超标后,欧盟、马来西亚等国纷纷提出对调味品中的残留量要求。因此,食品安全问题已成为影响我国食品贸易的重点问题。

我国正式加入世贸组织,标志着外国在关税上针对我国的自我保护作用下降,而履行 WTO-TBT/SPS 协议的要求,又使食品安全卫生方面的壁垒日益突出。近年来,世界各地食品安全事件频频发生,使得世界各国对于食品中的最高残留限量不断降低数值,对检测水平提出了新的要求,这些都充分说明提高食品安全的控制能力是十分必要的。

1.1.2 食品安全性评价程序

安全性评估是一种系统地组织科学技术信息及其不确定性信息的方法,用于回答对健康危害性的具体问题。安全性评估过程需要足够的、国际公认的检测程序得出的毒理学数据和资料。

我国将毒理学试验方法用于食品安全性评价始于 20 世纪 70 年代,1983 年完成“食品安全性毒理学评价程序与方法”的研制与起草,1994 年以国家标准形式由卫生部颁布实施。该程序主要参考了美国食品药品监督管理局(FDA)制定实施的《食品添加剂和色素安全性评价毒理学原则》。程序包括四个部分:

(1) 食品安全毒理学评价程序 该部分主要对以下内容作了规定:① 受试物的形式与规格以及应提供的相关资料;② 毒理学试验方法的选用原则;③ 食品安全性毒理学评价目的和结果判定;④ 进行食品安全性评价时需要考虑的因素;⑤ 食品安全性毒理学检验单位的资格和认定。

(2) 食品毒理学良好实验室操作规范(GLP) 为了保证试验质量,《规范》对以下内容进行了明确规定:① 从事毒理学实验的人员与试验管理;② 试验室设施与设备、试剂与溶液、检验方法与程序等;③ 检验的方案设计与实施;④ 实验动物与动物房等方面。

(3) 每日允许摄入量的制定

(4) 试验方法 全套方法共 17 个,分设四个阶段。

国际食品法典委(CAC)将危害性分析过程分为以下领域:食品添加剂、化学污染物、农药残留、兽药残留、生物性因素。食品法典委(CAC)分设有农药残留法典委员会(CCPR),FAO/WHO 农药残留专家委员会(JMPR),兽药残留法典委员会(CC/RVDF),FAO/WHO 食品添加剂专家委员会(JECFA),负责协调和制订国际食品中农药、兽药残留物和添加剂标准和法规。

为了控制环境中化学有害物质对食品的污染,防止化学性食物中毒及其他食源性疾病,中国自 20 世纪 70 年代便组成食品中化学污染物限量标准研制协作组,展开了对食品中化学污染物的安全性评估,主要内容包括:动物毒理学试验;人群健康影响的流行病学调查;食品污染水平调查;ADI 值的确定。现今已制定并颁布了食品中重金属、农药、霉菌毒素等各类化学污染物限量标准 56 项。针对食品中微生物危险性,我国通常进行的微生物安全性评

估主要是通过对食物中毒的流行病学研究,明确引起食物中毒的致病因子及其影响因素,为预防和控制食物中毒的再次发生提供科学依据。从 1989 年至 1998 年的十年间,已对 43 起食物中毒事故进行了流行病学研究,研究内容包括:致病因子鉴定、发病时间、潜伏期、发病年龄、性别分布、中毒食物与摄入量等。

1.1.3 FAO/WHO CAC 标准和 SPS 及 TBT 协议

1. 有关食品法典委员会(CAC)

食品法典委员会(CAC)是联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)于 1961 年建立的政府间协调食品标准的国际组织。它的工作宗旨是通过建立国际协调一致的食品标准体系,保护消费者的健康,促进公平的食品贸易。CAC 现有包括中国在内的 165 个成员国,覆盖全球 98%的人口,在近 40 年卓有成效的工作中已制定了 8000 个左右国际食品标准。目前已有 6 个地区性协调分法典委员会,9 个一般专题委员会和 13 个商品委员会(一说是 16 个)及 3 个政府间特别工作组,其框架结构见图 1.1。据最近 CAC(动态的)信息表明,CAC 已建立了 237 个商品(食品)标准,41 个卫生、安全、技术方面的法规,185 种农药评价,1005 个食品添加剂和 54 个兽药及 25 个食品污染物的评估,并已建立了 3274 个农药 MRL。

现在 CAC 已向所有国家提供正确使用农药的 GAP 和兽医规范 GVP,GPVD(兽药规范),为食品生产的工艺提供商品食品标准;为促进国际贸易和保障消费者健康提供食品卫生法规 HACCP;为人们的营养,避免添加剂和有害物污染提供保障;为反欺诈提供“道德规范”等。因而目前的现状是:工业发达国家的政府食品卫生官员、食品制造商、食品有关专家和消费者经常会问:“CAC 是怎么说的?”在发展中国家,由于其食品粗制品和半成品占全球食品出口的 50%,过去常常由于不能满足进口国家对食品质量和安全卫生方面的要求,而使食品遭进口国拒收或扣留(例如,中国出口蜂蜜/杀虫脒,大米/56 种农残、霉菌、有害元素,鳗鱼/恶喹酸,冻鸡/克球酚,蘑菇罐头/肠毒素等)。由于发展中国家缺乏建立安全卫生标准和风险评估所需大量资金,因此,CAC 推荐的标准和法规通常就被直接接受作为当地法律或国家标准。CAC 作为食品检验/认证的国际协调与标准化组织,正在国际社会发挥越来越大的作用。

2. 限量标准成立的过程与现状

委员会系统通过以下 8 点来发展限量标准:

- ① 最初的介绍;
- ② 源于最初的考虑;
- ③ 建议标准提交成员国浏览并使感兴趣的组织对其提出批评,并由秘书处受理;
- ④ 转回提出建议的委员会作进一步的考虑,如果必要,则对其改正;
- ⑤ 建议标准通过委员会作为草案标准接受;
- ⑥ 秘书处将草案标准送达各成员国手中,感兴趣的组织作更深层的循环评价;
- ⑦ 讨论意见由秘书处收集并返回到委员会作最后讨论,以决定是否需要修改;

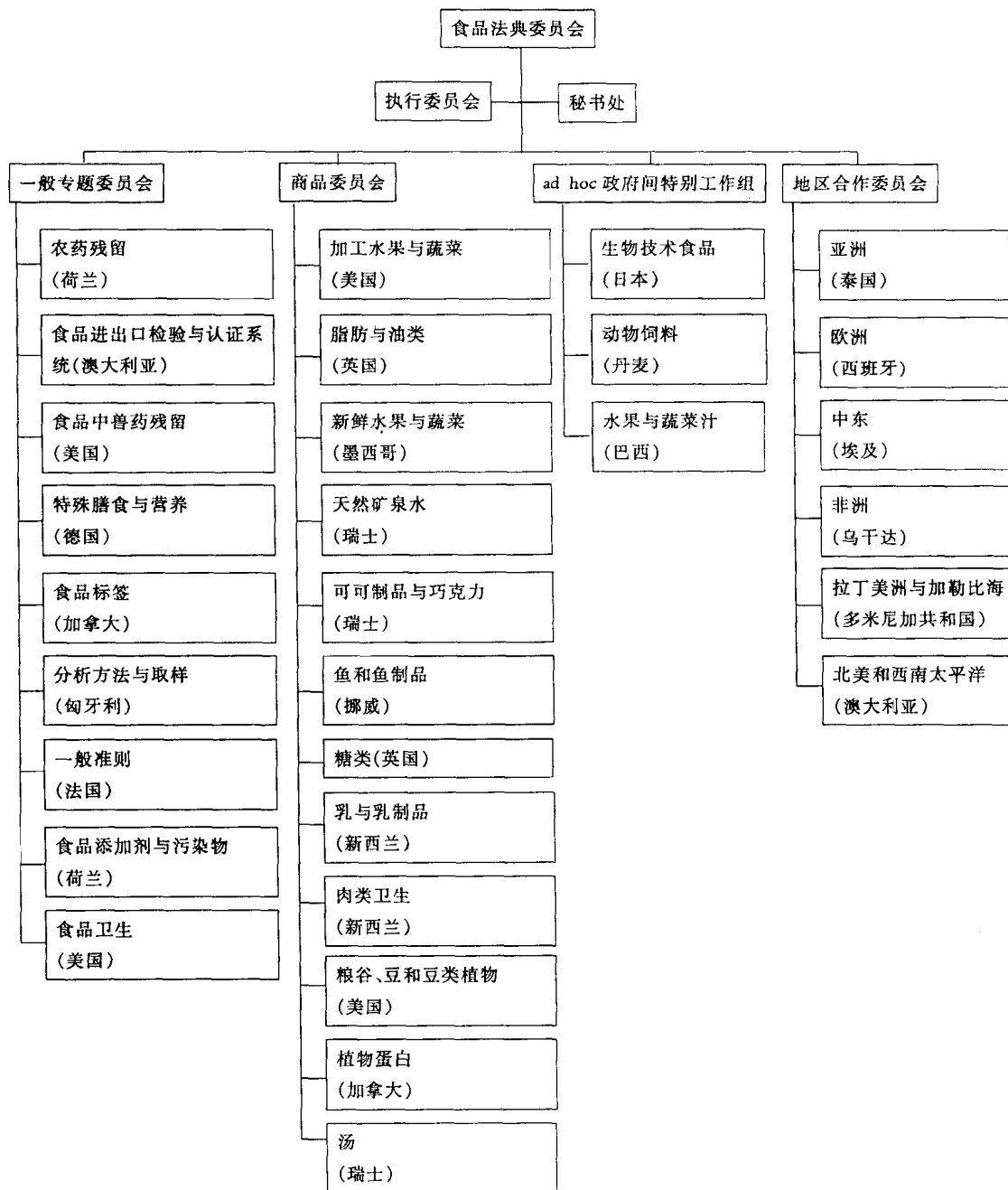


图 1.1 食品法典委员会组织结构

⑧ 最后由委员起草形成计划建议,并由委员会讨论、确定限量标准。标准在被大部分成员所接受的情况下,可以直接由第⑤步到第⑧步,而不包括⑥,⑦两步。这就是其操作过程。

限量标准是国际食品法典主要内容之一。CAC 前 36 年(1963~1999)制定了 3000 多

个农药残留限量,500多个添加剂的评估,继而定出了食品添加剂的通用标准。通过对近300个农药、兽药、污染物、毒素的评估,又定出了限量标准,有效地控制了食品的安全卫生质量。工业发达国家在这方面先行一步,为保护食品安全卫生,修订了相当数量的各种污染物MRL限量标准/商品组合。目前,世界各国出于其政治、经济、技术、贸易背景 and 需求的考虑,在残留物的风险分析评估方面尚未协调统一。就发达国家而论,在动物源食品中激素类药物残留量问题上,EEC与美、加、澳对立明显。EEC认为激素类药物,甚至内源性激素(雌二醇、双烯雌酚)都应禁用,即不能设置限量标准;但美、加、澳等国认为即便是合成激素(己烯雌酚、己烷雌酚及蛋白同化激素药物)在有控制的良好兽医使用规范GVP前提下,亦可使用,因此,应设置相应的限量标准。目前各国列入残留限量标准的残留物品中,对应的商品(食品)组合及其限量标准不完全一致,其原因是各国的食品法规不同,对食品中化学物、生物、环境污染等限制也不同。一般而言:发达国家列入残留限量的残留物种类多,发展中国家列入的残留物种类少;发达国家各种食品组合数量大,限量规定相对比较严,发展中国家各种食品的组合数量少,或是空白,限量规定相对比较宽。当然,这是相对而言,不是绝对的。

CAC会上的信息表明,风险分析作为限量标准的基础,各国尚未统一,因此,各国五花八门的不同的限量标准就不足为奇了。但从国际贸易角度、从消除和减少技术壁垒的角度而言,许多国家都有必要在世界食品贸易中制定一个统一的、世界通用的限量标准,这是大势所趋、人心所向,所以,CAC国际食品法典的第三个内容就是建立为各国所能接受的限量标准。

3. 有关CAC标准和SPS及TBT协议

近年来,随着经济全球化进程的加快,国际食品贸易也有了迅速的发展。据最新统计,目前全球食品贸易额约为每年5000亿美元。1986~1994年举行的乌拉圭回合多边贸易谈判是多边贸易体系的一个里程碑,它第一次将食品纳入有效的法规和条例中,并具体讨论了包括食品在内的产品贸易问题。参加此回合谈判的国家普遍认识到,各国政府采取的保护本国消费者健康以及动植物卫生的措施,可能成为潜在的贸易壁垒,并是一种歧视。因此于1994年4月15日在Marrakesh签署了与食品密切相关的两个正式协定,即“实施卫生与动植物检疫措施协定”(SPS协定)和“贸易技术壁垒协定”(TBT协定),并于1995年1月1日世界贸易组织(WTO)正式成立起开始执行。这两项协定都要求成员国遵守透明度(对国内、国外)、不歧视及平等原则。此外,还明确规定CAC法典标准在国际食品贸易中具有准绳作用。在贸易争端中,违背CAC标准的一方往往败诉。因此,各国国家食品标准只有与国际标准接轨,才能减少进出口贸易中的争端。

与食品有关的SPS措施包括有关的法律、法令、法规、要求及程序,特别是终产品标准,加工生产方法,检验、监督、出证和审批程序,有关统计学方法、采样方法和风险评估方法的规定,以及与食品安全直接相关的包装和标示要求。其目的在于保护人类的生命和健康,防止因食物、饮料或饲料中食品添加剂、污染物(含农药和兽药残留及外来物质)、毒素或致病微生物所带来的风险。SPS协定的第3.1条规定,WTO成员国应将本国的SPS措施建立在已有的国际标准、准则或建议的基础上,在食品安全方面,就是要以CAC制定的有关食品添加剂、兽药和农药残留、污染物、分析和采样方法以及卫生操作规范和准则等为基础。

TBT 协定包括未包含在 SPS 协定中的所有与技术、商业、伦理或者宗教问题有关的技术法规和标准,适用于国际贸易中所有的工业产品和农产品。从这个角度讲,它与 SPS 协定之间具有互补性。制定 TBT 措施的目的在于保卫国家安全、防止欺诈、保护人身健康和安安全、保护动植物的生命和卫生,以及保护环境。具体到食品而言,TBT 措施包括与食品安全无直接联系的标签要求、营养声明以及质量和包装规定等。TBT 协定的第 2.4 条规定,WTO 成员国在制定本国的技术法规时,应当以现有的国际标准为基础。虽然 TBT 协定中没有明确提到 CAC,但国际上公认,对食品而言,TBT 协定中所说的国际标准就是 CAC 的标准。

SPS 和 TBT 协定作为 WTO 的正式文件,每个成员国都必须遵守。同时,两个协定也规定了成员国不接受国际标准(实际上是指国内标准严于国际标准时的情况)的条件:属于 SPS 协定范畴的必须有科学的依据,属于 TBT 协定范畴的可以是气候、地理因素或基本的技术问题等原因。

SPS 和 TBT 协定对 CAC 的工作有着极为深远的影响,并通过 CAC 对国际食品贸易产生重要影响。研究这些影响并且提出有针对性的对策,对于保护我国消费者的健康、促进我国的食品贸易、维护我国的国家利益都具有非常重要的理论和现实意义。

CAC 的标准、准则和建议的性质已经发生了实质性的变化,CAC 在国际食品贸易中的地位日益重要。在 WTO 成立以前,CAC 的标准、准则和建议(以下简称“标准”),各国政府可以自愿采纳,但与当时的关贸总协定(GATT)等国际贸易体系之间没有直接的联系。从某种意义上讲,当时的 CAC 只是讨论国际标准的一个非常有用的论坛。WTO 成立之后,CAC 的标准虽然名义上仍然是非强制性的,但 SPS 和 TBT 协定已赋予其新的涵义,CAC 的标准已成为促进国际贸易和解决贸易争端的依据,同时也成为 WTO 成员国保护自身贸易利益的合法武器。在食品领域,一个国家只要采用了 CAC 的标准,就被认为是与 SPS 和 TBT 协定的要求一致。如果一个国家的标准低于 CAC 标准,在理论上则意味着该国将成为低于国际标准的食品的倾销市场。(即使是美国、澳大利亚这样的发达国家,它们的相当一部分国家标准也低于 CAC 标准。因此,如何尽快与国际标准即 CAC 标准接轨,不仅是发展中国家、同时也是发达国家面临的一项极其紧迫和艰巨的任务。)在这种情况下,为了保护本国消费者的健康,各个国家面临两种选择:要么采纳 CAC 标准,要么按照 SPS 协定的规定,根据风险评估的原则,制定更加严格的国家标准。事实上,在大多数情况下,发展中国家、甚至包括某些发达国家,都无力进行后一项工作,采用 CAC 的标准在技术和经济上成了一种比较明智的选择。

1.2 食品危害残留物与人类生活的关系

1.2.1 食品危害残留物来源

随着现代经济的发展,每年都有数万种化学品出现,为了提高粮食和食品产量,满足不断增长的人口需求,不得不使用农药、兽药。世界农产品每年因受害造成损失约占总产量的 50%左右,用农药、兽药等化学品对病虫、杂草等进行控制,可挽回损失的 70%~80%,而农业防治和生物防治可挽回损失仅 20%~30%。表 1.1 列出世界各国粮食产量和用药量的关系,从表中不难看出粮食产量和用药量之间成正相关。

表 1.1

世界各国粮食产量和用药量的关系

地区(国)	用药量 (g/亩*)	主要粮食作物平均产量 (kg/亩)
日本	719	365
欧洲	125	229
美国	100	173
拉丁美洲	15	131
澳洲	13	105
印度	10	81
非洲	8	55

注:1 亩=0.0667ha。

另一方面,化学品的使用会污染环境,污染的途径如表 1.2 所示。

表 1.2

农药污染环境的途径

环 境	大 气	水 域	土 壤
农药污染途径	施农药细雾飘移; 植物土壤表面挥发; 农药制造厂废气; 飞机施农药	源自农药使用过程污染水体,污 染程度低,影响范围广; 农药制造厂废水	防治地下害虫用药; 地上喷撒农药污染; 尘埃沉降、雨水; 含农药动植物残体

以农药 DDT 为例,由于大规模施用,它已通过食物链进入人体。由于生物浓缩关系,居于食品链末端的捕食性类和哺乳动物体内常积累过量的残留农药而受不良影响,1968 年,日本 1000 多人中毒死亡,原因是由于长期食用被多氯联苯污染的水稻。

通过有毒化学品风险评价(图 1.2),确立化学品从生产、运输、消费直至最终进入环境的整个过程中,对人体健康、生态环境的危险性。

食品危害残留物来源除农药和兽药外,还有以下一些:

- 在固体废弃物、石油、煤炭、木材、焚烧过程中产生的二恶英、多氯联苯、多环芳烃等有毒物质。例如,1999 年举世瞩目的比利时乳制品二恶英污染,事故的起因就是禽畜饲料遭到二恶英污染。
- 在化学品生产和使用过程中,这些化合物随废气、废水排入环境。
- 为追求利润,食品生产采用非法工艺,饲料中掺瘦肉精、氯霉素等。

从 20 世纪 70 年代开始,一些发达国家和国际机构纷纷建立比较完整的评价体系,对化学品分门别类筛选建立配套的数据库。联合国环境保护署所属“潜在有毒化学品国际登记中心”于 1979 年讨论确定 17 项细则作为登记内容,其中包括:致癌、致畸、致突变毒性试验、生态毒性、化学品理化性质等。我国也在 1979 年参加这个组织,这些数据不仅避免了大量不必要的重复劳动,而且给国际合作和数据传输提供了方便。

目前已对 2000 多种化合物作了致癌试验,已发现有致癌作用的有 500 种,其中 200 余种系芳烃类。早在 20 世纪 40 年代,Schmidt 就注意到多环芳烃的致癌活性与电性能的关系

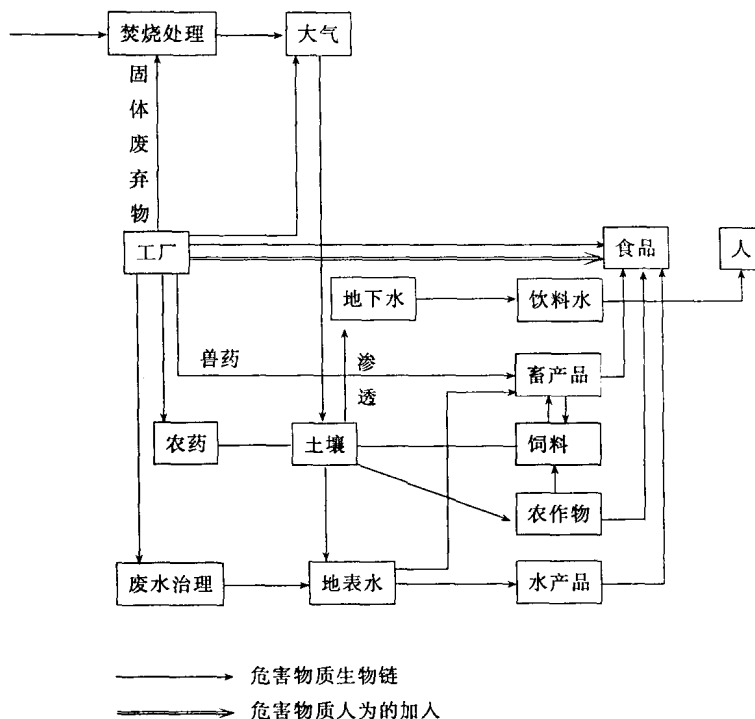


图 1.2 有毒化学品进入人体的过程

系；最近我国戴乾圜总结致癌机理的“K 区”和“湾区”理论，提出多环芳烃致癌活性定量公式，公式对联 50 个多环芳烃母体进行计算结果与实际一致。

从 1929 年到 1977 年，美国生产约 $6.36 \times 10^8 \text{ t}$ 多氯联苯，其中 22% 可以作为变压器和电容器内绝缘流体，也可在颜料墨水中作增塑剂。由于多氯联苯中具有的共平面结构异构体对环境有害，使它在许多领域的应用被迫终止。但因多氯联苯具有良好的化学稳定性、热力学稳定性和绝缘性，至今仍少量用于电力工业。虽然环保局不断调节电力工业规定浓度，但在环境中还常常能检出多氯联苯。多氯联苯对哺乳动物和肝脏可诱导出一系列的症状，如腺瘤及癌症的发展。除致癌以外，它还是已知致畸的引发剂，尤其当孕妇受到亲脂性毒物多氯联苯污染时，其孩子比母亲有更大危险，因此，食品中多氯联苯残留不可忽视。

二恶英是已知的最毒的几种环境污染物之一，它没有直接用途，并没有进行商业性生产。它是四氯酚和垃圾焚烧的副产品，特别是异构体 2,3,7,8-TCDD 其毒性最强，俗称“世纪之毒”，其半数致死量(DC50)对大鼠 0.2 mg/kg ，而砒霜对大鼠为 138 mg/kg 。TCDD 对哺乳动物表现出急性、慢性、半慢性毒性，在急性发作期间，肝是主要受害器官，它致癌诱导作用比 3-甲基胆黄对芳烃羟化酶(AHH)强 3 万倍(AHH 产生的是强致癌化学中间体)，对人类不致命慢性的症状包括：痤疮、脱发、尿血、神经麻木、致畸等。

同时应强调指出，二恶英和多氯联苯二者除具有毒性外，对人类和生物均具有类似雌激素的影响，能导致人体的性激素分泌量及活性下降，出现精子数减少、生殖器官异常、生殖能力降低，以及诱导致畸、影响后代的健康、成活率下降等现象，因此，人们把这一类外源性的干涉生物和人类正常分泌机能的化学物质称为环境激素(environmental hormone)。已发

现食品中危害残留物中还有相当大的一部分属于环境激素。

1.2.2 食品中环境激素物质与检测现状

近年来,许多国家的政府部门、研究机构都在开展环境激素研究,鉴别和筛选环境激素物质是该领域当务之急。美国要求筛选具有雌激素活性或能阻碍雌性素活性的物质,英国环境署也将控制环境激素研究放在首位,日本在 1998 年公布控制环境激素名单。据目前研究,已有 67 类化合物显示出不同程度内分泌干涉性质,确定为环境激素物质。

环境激素来源主要有以下三类:

(1) 杀虫剂、杀菌剂、除草剂农药有 29 种,几乎占 67 类化合物环境激素中的 2/3。现已制定的行业标准并公布的有以下几类:

- 有机氯:滴滴涕、滴滴伊、滴滴滴、三氯杀螨醇、艾氏剂、异狄氏剂、狄氏剂、七氯、环氧七氯;
- 有机磷:马拉硫磷、乙基对硫磷;
- 氨基甲酸酯类:西维因;
- 除虫菊酯类:氯氰菊酯、亚尔发菊酯、速灭菊酯;
- 二硫代氨基甲酯类:代森锌锰、代森联、代森酯;
- 其他有杀草强:氟乐灵等。

尽管行业标准还没有公布,但已开展检测的有 5 种:莠去净、草不氯、灭索威、涕灭威、苯来特。

(2) 工业品、化工原料及其在环境中的降解物,如表 1.3 所示。

表 1.3 工业品、化工原料及其在环境中的降解物

环境激素来源	化学物质编号	用途和特点
工业品	三丁锡、三苯锡(有机锡)	鱼网、船之防腐剂油漆
化工原料	38~42,45,63~66(酞酸脂类)	塑料增塑剂
化工中间体	44(二氯酚)	染料中间体
化工原料	苯乙烯、五氯苯酚、双酚等	暴露和环境各领域
环境降解物	36(C ₅ ~C ₉ 烷基酚)	表面活性剂的降解物

这一类化合物在食品和环境中的可说无处不在,如金属罐头内部防腐膜、盛食品或饮料的塑料容器都含有环境激素。研究证明,把 95℃ 的开水注入新奶瓶,会有 0.15~5.5μg/L 的增塑剂溶于水。1998 年,日本对自来水环激素进行监测,双酚 A 的检出率为 68%,C₅~C₉ 烷基酚为 76%,苯二甲酸二乙基己酯为 55%。因此,尽管行业标准还没有公布,但已开展检测的有:DEHP,BBP,DCHP,DBP,DEP,DPP,DHP,DPrP 酞酸脂类化合物。

目前,国外开始关注鱼类罐头中三丁锡、苯丁锡、C₅~C₉ 烷基酚残留的测定。

(3) 在工业生产和焚烧过程中产生的剧毒化合物,由于在环境中难降解,通过生物链污染食品,成为国际上检验检疫的热点,如奶粉等食品中的二恶英、多氯联苯、多溴联苯、苯并芘等监测项目。

除此以外,食品中添加剂叔丁对甲氧酚制剂(BHA 食品抗氧化剂)、肠内酯酶(en-

terolactone)也属于食品环境激素;源于人体和牲畜排泄物的类固醇(17β-雌二醇等)、众多的兽药、人工合成避孕药(乙炔基雌二醇 17α)在食品中残留物也具有环境激素危害等。

1. 2. 3 环境激素物质致毒机理

激素几乎存在于人类和所有动物中,必要数量的激素分泌会使人体具备种种不可缺少的特有功能,但激素过量或者不足均会引起疾病。

人体中各组织功能的完成与协调,是通过神经系统的控制得以完成的。当有外界刺激或者体内相隔器官要求应答的信息时,在神经系统支配下产生与对应信息相应的激素,并在体内完成一系列的诸如贮藏、放出、输送、留空量、受体的识别和结合等步骤,最终完成相应目标组织的应答。在这一系列过程中,以激素与受体相结合是整个过程的关键。

环境激素也称“内分泌干扰化学物质”,是指能影响生物体内平衡、生殖、发育、行动等外因性化学物质,特别容易发现如表 1. 4 类似雌素过多或雄素不足对人体健康的影响。

表 1. 4 人体激素作用及过剩不足引起疾病

激素名称	部位	主要调节作用	分泌过剩引起疾病	分泌不足引起疾病
生长激素	下垂体	促进成长发育	巨人症、末端肥大症	小人症
甲状腺激素	甲状腺	促进代谢、调节智能、成长	巴粹尔氏病	甲状腺机能低下症
胰岛素	胰脏	血糖低下	低血糖症	糖尿病
肾皮质激素	肾	调节代谢、免疫、安眠	柯兴氏病	症候群
雌素	卵巢	月经、乳腺、卵子发育、排卵	子宫内膜症子宫癌、乳房癌	女生生殖器发育异常,月经不顺
雄素	精巢	男性化、精巢发育、精子合成	二次性征早期出现	男生生殖器发育异常无精子症

以环境激素甾醇为例,水溶性激素、例肽激素(生成激素)通过细胞膜与触须状受容体分子埋藏在细胞内进行传递。但当脂溶性激素、例类甾醇(雌素受体 Estron Receptor,简称 ER)在细胞质的细胞核内与特定的受容体结合,这时,受容体性质发生变化,被称为信息部分激素-受容体复合物,可以认识遗传因子(DNA)特定配列,读出的 DNA 特定配列活化,结合生成新的信使 RNA(mRNA),蛋白质翻译发现并传递功能。

它的干涉机理表现在如下五个方面:

- 改变激素的合成;
- 改变激素的储藏或释放;
- 改变激素的运输和清理;
- 改变激素受体的识别/结合;
- 改变激素受体的活性。

1.2.4 环境激素物质对生物与人体的危害

1. 环境激素物质对生物的危害

近年来,有关环境对野生生物危害报导以水生生物居多,主要表现为生殖器官、生殖机能和生殖行为异常。Olsson 研究 PCB-190,PCB-60,PCB-104 及 17β -雌二醇对斑马鱼的危害,发现没有一种物质影响繁殖力,但均增加了胚胎的死亡率。Brown 发现长期暴露在 4-壬基酚中片脚类动物,在 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ 暴露剂量能降低种群密度和生长速度。另外,对大白鼠投加二恶英,雄性大白鼠的精囊、前列腺及精巢重量下降,而雌性大白鼠子宫萎缩。投加 PCB 时,可使雄性小白鼠的精囊重量减轻;DDT 也可使雄性小白鼠的精囊萎缩。

2. 环境激素物质对人体的危害

环境激素物质对人体的影响,多采用流行病学、免疫研究手段进行分析,其病理尚不太清楚。20 世纪 90 年代以来,人们发现环境激素物质对人体的危害,英国、法国、德国、丹麦、印度等相继发现男性精子减少,据统计,全球男性精子在过去 50 年内下降超过 1/3。据我国计划生育所调查,我国也有这个趋势。20 世纪 60~70 年代为抑制流产而使用的人工合成激素可引起子宫颈癌或精巢癌。在瑞典发现食用波罗海海鱼的妇女,其所生小孩体重存在下降趋势,它与海鱼受环境激素污染有关。种种调查虽不能全面阐述环境激素带来危害,但其结果已令世界震惊,环境激素对生殖健康影响可能是 21 世纪人类健康所面临的最大挑战。

1.3 各国标准及标准分析方法

1.3.1 国际农药残留法规、标准和农药残留物分析

FAO/WHO 食品法典委(CAC)分设有农药残留法典委员会(CCPR),FAO/WHO 农药残留专家委员会(JMPR),兽药残留法典委员会(CC/RVDF),FAO/WHO 食品添加剂专家委员会(JECFA),负责协调和制定国际食品中农药、兽药残留物和添加剂标准和法规。

1. 关于食品安全标准项目中的农药残留物分析

农药残留物是指由于喷施农药存留在环境和农产品、食品、饲料、药材中的农药及其降解代谢产物、杂质,还包括环境背景中存有的污染物或持久性农药的残留物再次在商品中形成的残留。

农药使用造成农药残留物污染的原因是多方面的,主要有以下几点:生产、使用化学性质稳定、不易分解的农药品种;在粮食、水果、蔬菜、药等作物上或靠近畜禽的地方不适当或过量地使用农药;在畜牧业中不适当地超量施药或进行药浴;临近作物收获前或牲畜屠宰前仍使用农药。这些因素都会造成农药对农副产品的污染,在食品中形成高农药残留量。人类食用已被农药污染的粮谷加工食品、蔬菜、水果等,直接受到污染;用麸、糠、稻草等被污染