

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

有毒有害化学品

在体脂中的蓄积及健康风险分析

YOU DU YOU HAI HU A XUE PIN ZAI
TIZHI ZHONG DE XU JI JI
JIAN KANG FENG XIAN FEN XI

石利利 蔡道基 庞国芳 主编

中国环境出版社

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

有毒有害化学品在体脂中的蓄积及 健康风险分析

石利利 蔡道基 庞国芳 主编

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

有毒有害化学品在体脂中的蓄积及健康风险分析/
石利利, 蔡道基, 庞国芳主编. —北京: 中国环境出版社,
2014.2

(环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书)

ISBN 978-7-5111-1584-3

I. ①有… II. ①石… ②蔡… ③庞… III. ①人
体—脂肪组织—化学污染物—沉积—研究 ②化学污染
物—影响—健康—风险分析 IV. ①X503.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 234566 号

出 版 人 王新程
责任编辑 张维平
封面设计 宋 瑞

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112738 (管理图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2014 年 2 月第 1 版
印 次 2014 年 2 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 25.25
字 数 580 千字
定 价 98.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

编委会

顾 问：吴晓青

组 长：赵英民

副组长：刘志全

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

《有毒有害化学品在体脂中的蓄积及健康风险分析》

编写组

主 编：石利利 环境保护部南京环境科学研究所
蔡道基 环境保护部南京环境科学研究所
庞国芳 中国检验检疫科学研究院

编写组：王 娜 环境保护部南京环境科学研究所
曹彦忠 秦皇岛出入境检验检疫局技术中心
孔德洋 环境保护部南京环境科学研究所
刘济宁 环境保护部南京环境科学研究所
于荣斌 南京医科大学
刘永明 秦皇岛出入境检验检疫局技术中心
肖 航 南京医科大学
葛 峰 环境保护部南京环境科学研究所
金 怡 环境保护部南京环境科学研究所

序 言

我国作为一个发展中的人口大国，资源环境问题是长期制约经济社会可持续发展的重大问题。党中央、国务院高度重视环境保护工作，提出了建设生态文明、建设资源节约型与环境友好型社会、推进环境保护历史性转变、让江河湖泊休养生息、节能减排是转方式调结构的重要抓手、环境保护是重大民生问题、探索中国环保新道路等一系列新理念新举措。在科学发展观的指导下，“十一五”环境保护工作成效显著，在经济增长超过预期的情况下，主要污染物减排任务超额完成，环境质量持续改善。

随着当前经济的高速增长，资源环境约束进一步强化，环境保护正处于负重爬坡的艰难阶段。治污减排的压力有增无减，环境质量改善的压力不断加大，防范环境风险的压力持续增加，确保核与辐射安全的压力继续加大，应对全球环境问题的压力急剧加大。要破解发展经济与保护环境的难点，解决影响可持续发展和群众健康的突出环境问题，确保环保工作不断上台阶出亮点，必须充分依靠科技创新和科技进步，构建强大坚实的科技支撑体系。

2006年，我国发布了《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》（以下简称《规划纲要》），提出了建设创新型国家战略，科技事业进入了发展的快车道，环保科技也迎来了蓬勃发展的春天。为适应环境保护历史性转变和创新型国家建设的要求，原国家环境保护总局于2006年召开了第一次全国环保科技大会，出台了《关于增强环境科技创新能力的若干意见》，确立了科技兴环保战略，建设了环境科技创新体系、环境标准体系、环境技术管理体系三大工程。五年来，在广大环境科技工作者的努力下，水体污染控制与治理科技重大专项启动实施，科技投入持续增加，科技创新能力显著增强；发布了502项新标准，现行国家标准达1263项，环境标准体系建设实现了跨越式发展；完成了100余项环保技术文件的制修订工作，初步建成以重点行业污染防治技术政策、技术指南和工程技术规范为主要内容的国家环境技术管理体系。环境

科技为全面完成“十一五”环保规划的各项任务起到了重要的引领和支撑作用。

为优化中央财政科技投入结构，对市场机制不能有效配置资源的社会公益研究活动给予支持，“十一五”期间国家设立了公益性行业科研专项经费。根据财政部、科技部的总体部署，环保公益性行业科研专项紧密围绕《规划纲要》和《国家环境保护“十一五”科技发展规划》确定的重点领域和优先主题，立足环境管理中的科技需求，积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”期间，环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目 234 项，涉及大气、水、生态、土壤、固废、核与辐射等领域，共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与，逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前，专项取得了重要研究成果，提出了一系列控制污染和改善环境质量技术方案，形成一批环境监测预警和监督管理技术体系，研发出一批与生态环境保护、国际履约、核与辐射安全相关的关键技术，提出了一系列环境标准、指南和技术规范建议，为解决我国环境保护和环境管理中急需的成套技术和政策制定提供了重要的科技支撑。

为广泛共享“十一五”期间环保公益性行业科研专项项目研究成果，及时总结项目组织管理经验，环境保护部科技标准司组织出版“十一五”环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果，具有较强的学术性和实用性，可以说是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版，在科技管理上也是一次很好的尝试，我们希望通过这一尝试，能够进一步活跃环保科技的学术氛围，促进科技成果的转化与应用，为探索中国环保新道路提供有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

吴晓青

2011 年 10 月

前 言

化学品是化学研究和化工过程的产品，与国民经济各个部门、尖端科学技术各个领域以及人民生活各个方面都有着密切联系。目前，全球化学物质达 1 000 余万种，每年仍以 10 余万种的速度递增，其中常用的有 7 万~8 万种，在我国常用的化学物质有 4 万多种。高强度的工业生产和频繁的人类活动直接导致大量的有毒有害化学品进入到环境中，对环境和人体健康构成直接的或潜在的威胁。如持久性有机污染物 (POPs)、环境激素类 (EEDs)、多环芳烃类 (PAHs) 与其他化学农药等有毒有害物质，它们可能干扰人与脊椎动物的内分泌系统，从而诱发重大疾病 (如癌症)，影响生长发育，影响生殖功能，进而影响生物群体正常的性别比例。世界卫生组织《2010 年世界卫生统计》报告中指出：从世界范围的情况看，1/4 的疾病原因是由环境危害造成的，其中有 1/3 以上发生在儿童当中。环境危害对健康造成的影响涉及 80 多种疾病和伤害类型。

有毒有害污染物对人体健康的影响途径及作用特点包括以下几个方面：①化学物质在生产、分装、运输及使用过程中，通过呼吸道、皮肤和肠胃等途径对直接接触者人体产生中毒作用。主要表现为急性中毒，如接触敌敌畏等有机磷农药可能出现血液胆碱酯酶活力下降等。②化学农药等有毒有害污染物的大量使用，污染土壤、地下水、空气以及农副产品，进而通过各种渠道进入人体，在体内蓄积进而产生健康危害作用。这些作用主要是长期接触低水平的有毒有害污染物形成的，不易产生明显的急性中毒症状，但会对人体产生长期的慢性影响。如长期暴露于微量有机氯农药滴滴涕中可出现男性不育、免疫系统及内分泌系统障碍，甚至癌症等危害影响。有毒有害污染物的这种长期暴露影响反应比较慢，不易察觉，但危害更大、范围更广。

改革开放以来，我国的社会经济发展取得了举世瞩目的成就，但是环境保护也面临前所未有的压力，环境与健康问题凸显，给社会经济、人民生活带来了巨大的负担。环境与健康已成为我国环境保护的重要工作内容。为了解国内外高度关注的有毒

有害污染物在我国人群中的暴露状况及其潜在的健康风险,确定重点关注的污染物品种,环境保护部在2008年环保公益性行业科研专项中设立了“有毒有害污染物在体脂中的蓄积与健康风险分析”课题(编号:200809102),旨在为国家加强环境与健康管理提供基础技术支撑。

该项目以“典型地区、高关注度有毒有害污染物”的健康安全性为主要研究目标,在建立脂肪、土壤、水、农(水)产品中有毒有害污染物的快速筛查测定技术的基础上,在长三角区域选择了3个典型地区,开展典型地区体脂中有毒有害物质蓄积水平的调查分析;针对主要检出污染物,进行了较为系统的毒理学特性、内暴露与外暴露健康风险分析;最终提出了进一步开展环境健康研究的建议内容。通过该项研究,探索了环境与健康研究的诸多技术问题,如脂肪样本中295种有毒有害污染物的快速筛查测定技术,主要污染物内暴露与健康风险,主要污染物外暴露与健康风险评估程序及方法等。本书是该项目的研究成果的体现。

本书共7章,第1章概要介绍了国内外有毒有害物质多残留检测技术、环境污染及健康影响研究状况;第2、3章分别较为详细地介绍了脂肪样本中295种有毒有害物质、环境样本中84种有毒有害物质快速筛查测定技术;第4章主要详述3个典型研究地区人群体脂中有毒有害物质蓄积水平测定结果;第5章进一步介绍了典型地区主要污染物在土壤、水、农水产品中的残留状况及其与体脂中蓄积水平的相关性;第6章较系统介绍了目标污染物的毒理学特性,体脂中主要检出污染物与职业、年龄、性别及疾病等之间的关系,以及主要污染物的健康风险评估结果;第7章为结论与建议。

期望本书能与从事环境健康研究的科研人员、技术人员共同分享该项目研究积累的成果,并为相关同仁们提供参考与帮助。

感谢国家环保公益性行业专项的资助,感谢编写组全体成员的共同努力,感谢对本书提供了指导和帮助的各位专家与领导。

由于编者经验有限,书中难免存在一些问题,敬请各位读者多提宝贵意见。

著 者

2012年12月

目 录

第 1 章 有毒有害物质多残留检测技术及环境健康研究概述	1
1.1 有毒有害物质多残留检测技术研究概述	1
1.2 有毒有害物质环境污染状况分析	8
1.3 有毒有害物质环境健康研究趋势分析	12
第 2 章 脂肪样本中 295 种有毒有害物质快速筛查测定技术	18
2.1 材料与方法	18
2.2 样品提取、净化及条件优化	28
2.3 定性和定量测定及方法性能评估	47
第 3 章 环境样品中 84 种有毒有害污染物快速筛查测定技术	59
3.1 土壤样品中 84 种有毒有害污染物快速筛查测定技术	59
3.2 水样中 84 种有毒有害污染物快速筛查测定技术	65
3.3 农（水）产品中有毒有害物质多残留筛查测定技术	70
3.4 回收率与准确度	75
第 4 章 典型地区人体脂肪中有毒有害物质蓄积水平分析	78
4.1 有机氯农药污染地区人体脂肪中有毒有害物质蓄积水平分析	78
4.2 农用化学品高量使用地区体脂中有毒有害物质蓄积水平分析	88
4.3 典型化工生产区人群体脂中有毒有害物质蓄积水平分析	96
4.4 不同地区体脂中有毒有害物质蓄积规律对比分析	104
4.5 基本结论	117
第 5 章 主要污染物残留规律及其与体脂中蓄积水平的相关性分析	119
5.1 典型地区环境介质中主要污染物残留规律	119
5.2 典型地区农产品中主要污染物残留规律	123
5.3 水产品中主要污染物残留水平及生物富集规律分析	128
5.4 主要污染物环境残留与体脂中蓄积水平的相关性分析	134
第 6 章 主要污染物毒理学特性与流行病学探查及健康风险分析	138
6.1 目标污染物毒理学特性及分类	138
6.2 流行病学探查分析	144

6.3 主要污染物外暴露与健康风险分析	155
第7章 结论与建议	163
7.1 高度关注 HCH、DDT 残留蓄积导致的“环境与健康”问题	163
7.2 加强酞酸酯类污染物监测监控及其健康影响研究	163
7.3 高度关注多环芳烃类污染物的环境污染与健康影响问题	164
7.4 进一步开展环境与健康研究的建议	164
参考文献	166
附 录	177
附录 1 典型地区人群体脂中有毒有害物质蓄积水平检测结果 (附表 1 至附表 12)	177
附录 2 不同剖面土壤中有毒有害污染物残留水平的测定结果 (附表 13 至附表 14)	347
附录 3 地下水与地表水中主要污染物的残留水平测定结果	359
附录 4 农产品中有毒有害物质的残留水平检测结果 (附表 16 至附表 18)	361
附录 5 水产品中有毒有害污染物的残留水平测定结果 (附表 19 至附表 21)	370
附录 6 流行病学调查表与信息录入程序	385

第1章 有毒有害物质多残留检测技术及环境健康研究概述

随着工业化的快速发展,有毒有害物质的类型和数量也在日益增多,对人类的生存环境造成了严重的污染。这些有毒有害物质通过不同的途径进入到人体内,例如经口摄入、经皮肤吸收以及呼吸暴露等,从而对人类健康构成巨大威胁。有毒有害物质的暴露人群分布非常广泛,并不只局限于居住在工矿企业和垃圾处理场周围的居民。据文献报道,几乎所有人的体内都含有持久性有机污染物(POPs)的蓄积,包括 POPs 杀虫剂、多氯联苯(PCBs)、多环芳烃(PAHs)、邻苯二甲酸酯(PAEs)等高度受关注的有毒有害物质,它们可能干扰人与脊椎动物内分泌系统,从而诱发重大疾病(如癌症)、影响生长发育、影响生殖功能,进而影响生物群体正常的性别比例。目前全球 80%的疾病和 40%的死亡与环境污染有关,世界卫生组织 2004 年 6 月 22 日发表公报指出,每年全球因环境污染导致 300 万 5 岁以下儿童死亡。环境与健康问题越来越引起世界各国政府和研究人员的重视,已经成为国际社会关注的焦点。

有毒有害污染物对人体健康的影响途径及作用特点包括下述几个方面:① 化学物质在生产、分装、运输及使用过程中,通过呼吸道、皮肤和肠胃等途径对直接接触者人体产生中毒作用。主要表现为急性中毒,如接触敌敌畏等有机磷农药可能出现血液胆碱酯酶活力下降等。② 化学农药等有毒有害污染物的大量生产与使用,污染土壤、地下水、空气以及农副产品,进而通过各种渠道进入人体,在体内蓄积进而产生健康危害作用。这些作用主要是与低水平的有毒有害污染物长期接触导致的,不易产生明显的急性中毒症状,但会对人体产生长期的慢性影响,可表现为男性不育、免疫系统及内分泌系统障碍,甚至癌症。很多研究表明,有机氯农药在人体中的蓄积可以干扰内分泌功能,具有生长生殖与发育毒性作用。因此,POPs、PAHs、EEDs、化学农药等有毒有害物质在人体内的蓄积水平及其对人体的健康风险分析是环境健康领域的重要研究内容。与此同时,多残留快速筛查测定技术则是开展有毒有害物质的环境污染调研、人体内外暴露分析以及健康风险评估的重要技术基础。

1.1 有毒有害物质多残留检测技术研究概述

环境和生物样本中有毒有害污染物残留分析,往往是在复杂的基质中对低浓度的多残留组分进行定性和定量分析,所以对样品前处理与检测的要求非常高。传统的样品前处理技术如液液萃取、索氏提取、层析、蒸馏、吸附、过滤等普遍存在操作繁琐耗时、重现性较差,有机溶剂用量大、自动化程度低等缺点,因此发展省时高效、有机溶剂用量少的样品前处理新技术,已成为分析科学的热点之一。为省时、省力、减少样品用量、实现样品

前处理的自动化、在线化以及尽量减少有机溶剂的使用,近年来,发展了多种样品前处理技术,例如固相萃取(SPE)、超临界流体提取(SFE)、基质固相分散萃取技术(MSPDE)、加速溶剂萃取技术(ASE)、超声波萃取法(UAE)、微波萃取法(MAE)、分子印迹技术(MIT)、固相微萃取(SPME)、悬滴微萃取(SDME)、基于中空纤维的液相微萃取(HF-LPME)、分散液相微萃取(DLLME)、凝胶渗透色谱(GPC)等。目前,有机污染物残留分析常用的检测手段主要有气相色谱法(GC)、高效液相色谱法(HPLC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)和液相色谱-质谱法(LC-MS)等。

1.1.1 色谱-质谱联用技术(GC-MS)是农药多残留检测的重要手段

1995年5月召开的联合国环境规划署(UNEP)理事会通过了关于持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)的18/32号决议,强调了减少或消除POPs的必要性。会上提出的首批12种POPs包括艾氏剂、氯丹、滴滴涕、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬等8种杀虫剂,以及多氯联苯、六氯代苯、二噁英、呋喃,这是一组具有毒性、持久性、易于在生物体内聚集和进行长距离迁移和沉积、对源头附近或远处的环境和人体产生损害的有机化合物。POPs通常具有低水溶性,大部分POPs是人工合成的,其排放与工业生产、使用、废物处置、渗漏、燃料和废物的燃烧有关。人体中可发现这些化学品的痕迹,通常与食用鱼、肉、蛋和奶制品等有关。研究表明,某些种类的野生动物受到其食物来源中POPs的不良影响,包括癌症、骨骼病和繁殖失败等影响。特别值得关注的是POPs在极低水平时就具有类激素作用并可能造成健康影响。POPs具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,因其对人类健康和环境具有严重危害影响而受到人们的高度重视。近年来,国内外关于食品、环境与生物样本中POPs与化学农药类污染物的残留检测有较多的报道。

吴刚等以乙腈作为提取溶剂,采用加速溶剂萃取、自动凝胶渗透色谱净化预处理, *N*-丙基乙二胺(PSA)填料净化,毛细管气相色谱法分离,火焰光度检测器(磷型)检测猪肉、牛肉、鸡肉及鱼肉等肉类中36种有机磷农药残留。李伟等用快速溶剂萃取法提取测定土壤中二噁英类物质,指出土壤中二噁英类物质各异构体的提取效率与提取次数有关。Johnston等以乙腈作为提取剂,对棕树蛇样品采用均质提取的方式,固相萃取净化,气相色谱法测定除虫菊素的含量,检出限达到0.63~6.51 ng/g。曾凡刚利用凝胶渗透色谱对淡水鱼的提取液进行净化,GC-MS法检测4种六六六异构体,方法的检测限较低,回收率为98.5%~100%,相对标准偏差小于10%。刘祥国用乙腈提取,经碱性氧化铝层析柱净化,测定鸡肉中的氯羟吡啶。于胜良等采用乙酸乙酯均质提取,凝胶渗透色谱净化,GC-MS/MS方法检测蘑菇中36种农药残留;Pang等采用环己烷-乙酸乙酯均质提取,凝胶渗透色谱净化,GC-MS和LC-MS/MS测定牛、羊、猪、鸡和兔等动物肌肉中数百种农药残留;Lehotay等利用乙腈提取,固相萃取柱净化,测定水果蔬菜中农药残留;叶江雷等利用环己烷-乙酸乙酯振荡提取,固相萃取净化,GC-NPD检测茶叶中的农药残留;Bazulić等采用基质固相分散萃取前处理手段,GC-ECD检测、GC-MS验证,测定猪肾和脂肪组织中有机氯农药残留;均取得了满意的结果。近年来,超临界流体萃取法(SFE)在农产品中农药残留分析中的应用得到了快速发展,Steven统计了来自7个国家17个实验室用SFE-GC-MS测定的蔬菜水果上的农药残留的分析结果,都满足农药残留分析的要求。Motohashi综述了SFE近年在农药残留分析中的应用,并得出该法适用于水果、蔬菜、生物组织等含水量高的样

品中极性农药多组分残留分析的结论。Matsui 等应用制备 MIP 提取水中三嗪类除草剂（西玛三嗪），富集倍数达 56 倍，回收率达 91%。Jenkins 等采用以分子印迹聚合物为敏感材料制成的光纤传感器，对水中农药进行了检测，最低检出限为 0.01 pg/L，在 1 pg/L~1 μg/L 范围内有良好的线性关系。Natangelo 用 SPME-GC-MS 方法测定了果汁和酒中的 4 种农药残留量，线性范围为 20~2 000 μg/L。Holstege 等利用 5%乙醇乙酸乙酯提取，在线硅胶微柱自动凝胶渗透色谱净化（高色素的专用固相萃取柱净化），浓缩液经气相色谱和液相色谱测定，同时分析了植物和动物组织中的 71 种杀虫剂，回收率在 77%~113%。Sánchez 等采用 SPME-HPLC-DAD 检测水样中杀螟硫磷及其代谢物的残留，检测限为 1.2~11.8 μg/L。梁祈利用丙酮/正己烷混合溶剂超声提取，高效液相色谱法测定了药材中的有机氮农药残留量。苏建峰等采用正己烷配合乙腈-水溶液均质提取猪肉样品，经 C₁₈ 柱和 PSA 柱净化后，GC-FPD/GC-MS 测定了 63 种有机磷农药残留。胡媛等应用该技术测定了红葡萄酒中 12 种有机磷农药残留，各组分的检测限为 5 ng/L~0.38 μg/L。贺小雨等采用乙腈提取、冷冻法去脂、氨基固相萃取柱净化，GC-MS 测定禾草丹、溴氰菊酯及有机氯农药残留，检出限为 0.15~20 μg/kg。曾凡刚采用丙酮、石油醚振荡提取、凝胶渗透色谱净化、气相色谱-电子捕获检测法（GC-ECD）测定肉类食品中 25 种有机氯农药残留。胡小钟等采用基质固相分散技术进行试样前处理，GC-MS 分析了浓缩苹果汁中 22 种有机氯农药和 15 种拟除虫菊酯类农药。王云凤等采用丙酮和石油醚液液萃取法提取动物食品中的农药，GPC 净化+氧化铝固相柱净化，GC-MS 测定兔肉中 27 种有机氯和 15 种拟除虫菊酯类农药残留。均取得了令人满意的结果（表 1-1）。

表 1-1 POPs 杀虫剂和其他化学农药多残留检测方法（国外）

序号	样品类别	样品提取/净化	检测方法	农药	性能指标	国别	文献来源
1	水果蔬菜	丙酮萃取，石油醚、二氯甲烷分配	GC-ECD	79	Rec.79%~118%	美国	J.Assoc.Off. Anal.Chem. 1981, 64: 1187-1195
2	水果蔬菜	乙腈萃取，氯化钠盐析	GC-FPD	143	—	美国	J.Assoc.Off. Anal.Chem. 1991, 74: 554-565
3	动植物组织	乙醇-乙酸乙酯（5：95）萃取，GPC 净化，乙酸乙酯：己烷（30：70）硅胶柱净化	GC-MS	71	LOD 0.02~0.5 ng/g	美国	J.AOAC Int. 1994, 77: 1263-1274
4	水果蔬菜	乙腈萃取，微型活性炭-Celite 净化	GC-MS	199	Rec.77%~113%	加拿大	J.AOAC.Int. 1995, 78: 1252-1266
5	果酒	固相萃取，活性炭柱净化	GC-MS LC-FLD	82	LOD 0.02~0.2 mg/L	意大利	Rivista-Vit Eno. 1995, 48: 3-9
6	土壤	乙酸乙酯萃取，ODS 柱净化	GC-ECD GC-NPD	181	Rec.<80%	西班牙	J. Chromatography 1996, 754: 245-256
7	水果蔬菜	乙酸乙酯萃取、盐析，C ₁₈ 柱净化，Envicarb 氨丙基柱第二次净化	GC-AED	201	LOD 0.02~0.2 ng/g	加拿大	Hewlett-Packard Peak. 1996, 1: 2-3

序号	样品类别	样品提取/净化	检测方法	农药	性能指标	国别	文献来源
8	食品	丙酮萃取, GPC 净化	GC-MS LC-FLD	385	—	德国	J.Chromatogr. 1996, 750: 369-390
9	果酒	C ₁₈ -SPE 乙酸乙酯洗脱	GC-AED	74	—	新西兰	J.AOAC Int. 1997, 77: 79-86
10	果酒	C ₁₈ 固相萃取柱, 乙酸乙酯洗脱农药	GC-ECD GC-MS	74	LOD 0.01~0.02 mg/L Rec.80%~118%	新西兰	J.AOAC Int. 1997, 77: 75-86
11	水果蔬菜	丙酮萃取, 二氯甲烷液液分配, GPC 净化	GC-ECD GC-NPD	77	Rec.70%~110% RSD<18%	意大利	J.Chromatography 1997, 782: 105-122
12	牛奶	乙醇-乙酸乙酯萃取, 硫酸钠干燥, 乙腈分配, C ₁₈ 柱-氨基丙基-(NH ₂) 硅胶柱净化, 溶剂交换	GC-MS	59	Rec.70%~108% LOD<0.01 mg/kg	美国	J.AOAC Int. 1997, 80: 1065-1077
13	水果蔬菜	超临界萃取	GC-FPD GC-MS	88	LOD 0.3~9 µg/kg Rec. 69%~127%	日本	J.Chromatogr. Sci. 1997, 35: 467-477
14	水果蔬菜	乙腈萃取	GC-MS	89	RSD>10%	美国	J.AOAC Int. 1999, 82: 1419-1435
15	水果蔬菜	乙酸乙酯萃取, 活性炭柱净化	GC-MS	107	Rec. 70%~90%, RSD<5%	日本	Analyst. 1999, 124: 1159-1165
16	粮谷	SPE, Extrelut (R) + C ₁₈ 脱脂, GPC 和 Florisil 小柱净化	GC-MS LC-PAD	71	Rec.70% ~ 120% RSD<10%	日本	J.Food.Hyg.Soc.Japan 1999, 40: 68-74
17	西红柿、苹果、草莓	乙腈萃取, GPC 和微型柱净化	双柱 GC-双 ECD	58	LOD 0.1~4 ng/g Rec. 70%~121%	日本	J.Food Hyg.Soc.Japan 2000, 41: 178-187
18	饮用水	固相萃取	GC-EL-MS	109	ppt~ppb, 70%~120%	西班牙	Anal Chem 2000, 72: 1430-1440
19	食品	乙腈萃取, 盐析, GPC、硅胶柱净化	双柱 GC-双 ECD	58	Rec. 70%~121% LOD 0.1~5 ng/g	日本	Shokuhin Eiseigaku-Zasshi. 2000, 41: 178-187
20	水果、蔬菜 10 种	乙腈萃取, 盐析, C ₁₈ 柱, 活性炭柱, 胺丙基柱净化	GC-MS LC-FLD	251	Rec. 61.3%~ 93.3%	加拿大	J.AOAC Int. 2000, 83: 698-713
21	食品	丙酮萃取, GPC 净化	GC-ECP GC NPD	300	—	德国	J.Chromatogr. 2000, 892: 347-377
22	水果蔬菜	乙腈萃取, 盐析, GPC 净化	GC-FPD-NPD (双柱)	63	Rec.71% ~ 126% RSD 1%~18% LOD 0.5~2 ng/g	日本	J.Food Hyg.Soc.Japan 2001, 42: 385-393
23	水果蔬菜	丙酮萃取, 二氯甲烷-石油醚分配	GC-MS-MS	80	—	西班牙	J.AOAC Int. 2001: 84: 1209-1216
24	水果蔬菜	丙酮萃取, 二氯甲烷分配, SPE 净化	GC-FPD	57	LOD ng/g 级	美国	J.AOAC Int. 2001, 84: 873-890

序号	样品类别	样品提取/净化	检测方法	农药	性能指标	国别	文献来源
25	水果蔬菜	乙酸乙酯萃取, 用吸水聚合物-活性炭净化	—	110	Rec.70% ~ 110% RSD<10%	日本	Analyst 2001, 126: 1529-1534
26	农产品	乙腈萃取, 盐析, GPC 净化	GC-NPD 和 FPD 双柱检测	87	LOD 0.3~5 ng/g (NPD) 2~20 ng/g (FPD) Rec.87%~129%	日本	J.Food Hyg.Soc.Japan 2002, 43: 80-89
27	水果蔬菜	乙酸乙酯+Na ₂ SO ₄	GC-MS-MS GC-PCI/EI-MS-MS	55	LOD 0.07~4.21 ng/kg Rec. 52%~114%	西班牙	Analyst 2002, 127: 347-354
28	白苏莴苣	—	GC-MS	101	LOD 0.02~0.3 mg/kg Rec.70%~110%	韩国	J.AOAC Int. 2003, 86: 823-831
29	西红柿、黄瓜、辣椒	—	GC-MS-MS	72	—	西班牙	J.Chromatogr. 2003, 1005: 131-141
30	梨、葡萄	SBSE 萃取	GC-MS	200	—	比利时	J.Chromatogr. 2003, 1000: 299-309
31	果酒	胺丙基-MgSO ₄ 净化柱	GC-MS	153	LOD<0.005 mg/L Rec.>77%	美国	J.Agr.Food Chem. 2003, 51: 1148-1161
32	水果、蔬菜		GC-MS	101	LOD 0.02~0.3 mg/kg	美国	J.AOAC Int. 2003, 86: 823-831
33	果酒	固相萃取, 氨丙基 MgSO ₄ 柱净化	GC-MSD-SIM	153	LOD 0.005 mg/L Rec.>70%	美国	J.Agric Food.Chem. 2003, 51: 1148-1161

2003 年, 庞国芳等研发了蜂蜜、果汁和果酒中 304 种农药多残留 GC-MS 和 LC-MS-MS 测定方法; 2005 年, 研究建立了水果、蔬菜、粮谷、动物组织中 446、405、437 种农药多残留 GC-MS 和 LC-MS/MS 同时测定的方法; 2006 年, 对上述 7 种基质又进行了扩项研究, 测定的污染物品种达到 650 种。其中, GC-MS 方法测定的农药品种达到 500 种, LC-MS/MS 测定的农药品种达到 420 种。2008 年, 对农药多残留同时检测技术的研究又扩展到茶叶、饮用水、中草药、食用菌、鱼虾、牛奶奶粉、蜂蜜、果汁、果酒 (表 1-2), 为我国蜂蜜、果汁、果酒及茶叶等食品的进出口检验提供了快速有效的测定方法。

表 1-2 不同基质中化学农药多残留测定方法 (中国)

方法	基质	动物组织	鱼虾	牛奶奶粉	蜂蜜	水果蔬菜	粮谷	茶叶	中草药	食用菌	果汁果酒	饮用水
GC-MS	农药品种	478	510	519	497	500	475	460	500	563	497	—
LC-MS-MS	农药品种	486	520	474	574	500	520	497	405	486	520	520

1.1.2 GC-MS 和 HPLC-FLD 是检测微量多环芳烃 (PAHs) 的主要方法

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是指由两个或两个以上苯环以线

状、角状或簇状排列的化合物,具有蒸气压低、疏水性强、辛醇-水分配系数高、化学性质稳定、不易水解等特点。PAHs 最突出的特性是致癌、致畸及致突变性,并且致癌性随着苯环数的增加而增加。当 PAHs 与—NO₂、—OH、—NH₂ 等发生作用时,会生成致癌性更强的 PAHs 衍生物。目前,大多数国家都将多环芳烃列为环境监测优先污染物,“中国环境监测优先监测黑名单”中包括 7 种 PAHs,美国环境保护局确定了 16 种 PAHs (简称 EPA-PAHs) 作为优先监测污染物,分别是萘、苊、苊烯、苝、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、䓛、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-*c,d*]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。1933 年首次确认煤烟中的致癌物质是 PAHs,特别是苯并[a]芘。现在发现的致癌性多环芳烃及其衍生物多达 400 种以上。多环芳烃是一种广泛存在于环境、食品及生物体内的环境污染物质。

Diana Martin 利用固相微萃取、GC-MS 检测食品中的多环芳烃类污染物,相对标准偏差在 5.24%~18.2%,检出限在 0.008~0.138 ng/ml。李永新等利用正己烷-丙酮(体积比为 1:1)超声提取、氧化铝柱净化、GC-MS 测定了熏肉中的 25 种多环芳烃,回收率为 48.5%~106%,相对标准偏差为 3.75%~7.95%。钱薇等采用二氯甲烷索氏提取 24 h,硅胶柱净化,正己烷-二氯甲烷(体积比为 1:1)混合溶液洗脱测定土壤样品中的 15 种多环芳烃,最低检出限达 0.12~1.57 μg/kg,回收率为 73%~126%,相对标准偏差为 0.53%~3.57%。曲健等利用快速溶剂萃取法提取,硅胶、氧化铝和凝胶色谱法等净化,GC-MS 分析了生物组织样品中 24 种多环芳烃,检出限为 2.0~5.0 μg/kg,方法回收率为 58%~77%,相对标准偏差<15%。饶竹等利用正己烷-丙酮混合溶剂索氏抽提,硅胶柱净化,HPLC-荧光检测器对土壤中 16 种多环芳烃进行检测,在优化条件下,实现了 16 种多环芳烃组分基线完全分离及高灵敏度检测,检出限为 0.015~0.8 μg/L。孙福生采用超声萃取、反相 HPLC-UV 检测了某工业区污染土壤中的 16 种多环芳烃,除苊烯和二苯并[a,h]蒽外,其他多环芳烃的量在 0.557~9.65 μg/g。

1.1.3 环境与生物样本中多氯联苯(PCBs)检测技术日渐完善

多氯联苯(Polychlorobiphenyl compounds, PCBs)系一组化学性质极其稳定的氯代芳烃类化合物。由于其难降解,可通过食物链富集而直接危害人类的健康,已成为全球关注的重要污染物之一。从北极的海豹到南极的海鸟蛋都检测到多氯联苯。多氯联苯不仅能引起人体痤疮、肝损伤乃至致癌等危害,而且还是干扰人和动物机体内分泌系统的“环境激素”,使人和动物机体的生殖系统发生严重的差错和病变。PCBs 在土壤、水体和大气等环境介质中不停地迁移,并最终通过生物圈的食物链在生物体内积累和浓缩。环境与生物样本中多氯联苯类污染物的多残留检测已成为环境监测与食品检测领域的重要内容。

我国比较重视对海产品中 PCBs 的检测,2003 年发布了国家标准 GB/T 5009.190—2003,规定了 4 个 PCB 3、PCB 5 组分的检测要求,即采用己烷提取、硅胶柱净化、GC-ECD 检测海产食品中的多氯联苯。2006 年经修订后的 GB/T 5009.190—2006,采用同位素 GC-MS 与 GC-ECD 法,测定鱼类、贝类、蛋类、肉类、奶类等动物性食品及其制品和油脂类样品中包括 PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153 和 PCB 180 在内的 20 种痕量指示性 PCBs 的含量。Crouch 等应用基质固相分散分析了水生生物组织中的农药、多环芳烃和多氯联苯。Shim 等采用 SPMDs 前处理方法、ELISA 方法检测鱼体中 PCBs 残留。