

论著

动物性食品中持久性有机氯农药的残留分析

周萍萍 陈惠京 赵云峰 吴永宁 荫士安

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

摘要:目的 了解动物性食品中持久性有机氯农药的残留状况,为国家履行斯德哥尔摩公约提供背景资料。方法 在全国13个不同地区随机采集市售的肉、蛋、奶、水产等样品,依照国标方法GB/T 5009.19—2008的要求,采用丙酮振荡提取,石油醚液液萃取,凝胶渗透色谱法净化,以电子捕获检测器的气相色谱法进行六六六、滴滴涕、艾氏剂、氯丹、狄氏剂、异狄氏剂、七氯、六氯苯和灭蚁灵共9种持久性有机氯农药20个组分的检测。结果 在检测的猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉、鸡蛋、牛奶等食品样品中,9种持久性有机氯农药均为痕量检出,其中仅有 β -六六六、*pp'*-DDE、六氯苯和七氯检测残留量大于3倍检出限,其他组分残留量则为检出限水平。结论 随着六六六、滴滴涕等持久性有机氯农药的禁用或严格限用,我国动物性食品中持久性有机氯农药的残留水平明显降低。

关键词:有机氯农药;动物性食品;农药残留

中图分类号:TS207.53 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2010)03-0193-06

Analysis on Persistent Organochlorine Pesticide Multiresidues in Animal Origin Foods

ZHOU Ping-ping, CHEN Hui-jing, ZHAO Yun-feng, WU Yong-ning, YIN Shi-an

(National Institute of Nutrition and Food Safety, China CDC, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective To study mutiresidual level of persistent organochlorine pesticides in animal origin foods, to provide information on the evaluation of the effectiveness of Stockholm Convention in the reduction or elimination of the release of POPs into the environment in China. **Method** Pork, beef, mutton, chicken, fishes, egg and milk were collected at random from markets in 13 cities. The methodology used for the analysis of OCPs was based on acetone-petroleum ether extraction, gel permeation chromatography (GPC) cleanup, and gas chromatography with electron capture detector according to GB/T 5009.19—2008. Nines organochlorine pesticides (20 compounds) including hexachlorocyclohexanes (HCH), dichlorodiphenyl trichloroethane (DDT), aldrin, chlordane, dieldrin, endrin, heptachlor, hexachlorobenzene (HCB) and mirex were determined. **Results** The residual level of nines persistent organochlorine pesticides in animal origin foods were low. Only β -HCH, *pp'*-DDE, HCB and heptachlor were detected over 3 times of the limit of detection (LOD) and other compounds were all near LOD. **Conclusion** The residual level of persistent organochlorine pesticides in animal origin foods dramatically decreased with the various bans and restrictions on HCHs, DDTs and other organochlorine persistent pesticides usage in China.

Key words: Organochlorine Pesticide; Animal Origin Food; Pesticide Multiresidue

持久性有机氯农药化学性质稳定,在环境中难以降解,具有亲脂性,可随食物链生物放大,会对人类健康和生态系统产生潜在的威胁。在2004年正式生效的斯德哥尔摩持久性有机污染物(POPs)公约中,有9种为有机氯农药,即艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、七氯、六氯苯、滴滴涕、灭蚁灵和毒杀

芬^[1]。2009年5月,POPs公约缔约国大会将林丹(γ -六六六单体)、 α -六六六、 β -六六六增补到POPs名单中^[2]。我国是斯德哥尔摩公约的缔约国,为有效实现履约目标,2007年我国制定了关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约国家实施计划(NIP)。众所周知,食品是人类接触持久性有机氯农药的主要途径,其在食品中的残留令人关注。为获得食品中持久性有机氯农药的残留状况,本文在全国13个不同地区随机采集市售的猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉、鸡蛋、牛奶等7类动物性食品,采用气相色谱的电子捕获检测器(GC-ECD)测定除毒杀芬外的9种持久性有机氯农药的20个组分残留,为国家实施NIP成效评估提供可靠的背景资料。

收稿日期:2010-04-06

基金项目:国家自然科学基金重点基金(20837003);“十一五”国家科技支持计划课题(2007BAC27B02)

作者简介:周萍萍 女 博士生 E-mail: ppzhou2004@yahoo.com.cn

通信作者:赵云峰 男 研究员 研究方向为化学污染物监控 E-mail: zhaoyf703@126.com

1 材料与方法

1.1 样品采集

2009年2月分别在河南郑州、陕西西安、河北邢台、广西南宁、黑龙江哈尔滨、湖南长沙、山东德州、内蒙古赤峰、山西太原、辽宁锦州、新疆石河子、河南开封和北京地区采集市售的猪肉、羊肉、牛肉、鸡肉、牛奶、鸡蛋和淡水鱼(包括草鱼、鲢鱼和鲤鱼)样品各2份,各类食品共26份。在当地农贸市场采集的新鲜样品经冰冻后,快递至实验室冷冻保存。

1.2 仪器与试剂

CP3800气相色谱仪(带电子捕获检测器,美国Varian公司);凝胶渗透色谱净化系统(带S-X3凝胶的GPC快速柱,美国J2公司)。

丙酮、石油醚、正己烷、环己烷、乙酸乙酯均为色谱纯(美国J. T. Baker公司);无水硫酸钠为分析纯(天津市津科精细化工研究所);9种有机氯农药(共20个组分)标准品溶液(纯度>99%,德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司)。

1.3 检测方法

本文依照GB/T 5009.19—2008《食品中有机氯农药多组分残留量的测定》的方法要求,样品采用丙酮振荡提取,石油醚液液萃取,全自动凝胶渗透色谱系统净化,以电子捕获检测器的气相色谱法测定,检测的有机氯农药组分包括: α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、六氯苯、艾氏剂、狄氏剂、七氯、环氧七氯、异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮、顺式氯丹、反式氯丹、氧氯丹、*pp'*-DDE、*pp'*-DDD、*pp'*-DDT、*op'*-DDT和灭蚊灵。

1.4 质量控制和保证

在样品测定过程中,同步进行系统空白和基质空白的加标回收试验,要求系统空白的各组分检出不得超过LOD值,基质空白加标回收试验的添加标准水平0.03~0.27 mg/kg。每种基质样品回收试验为平行测定7次。平均回收率为50%~130%,见表1。各组分的检出限范围为0.0010~0.0250 mg/kg,见表2。

表1 空白基质的加标回收试验结果

组分	加标水平 (mg/kg)	猪肉		牛肉		羊肉		鸡肉		鱼肉		牛奶		鸡蛋	
		平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
α -六六六	0.03	102.3	16.5	102.5	2.2	107.1	10.8	95.0	10.4	112.0	12.4	91.3	9.2	113.9	5.8
β -六六六	0.20	82.4	19.1	94.6	6.9	78.7	9.0	79.2	23.1	86.0	8.6	98.6	7.3	135.2	7.9
γ -六六六	0.04	107.8	13.3	106.0	5.6	66.5	6.6	103.6	12.0	88.0	9.2	94.5	8.3	105.7	6.3
δ -六六六	0.04	70.9	18.5	104.2	4.1	81.0	11.7	94.4	8.2	103.0	17.4	110.0	3.4	102.0	9.2
六氯苯	0.04	104.2	14.7	96.6	6.5	60.4	5.2	96.2	11.6	88.0	5.9	94.0	15.2	117.7	4.7
七氯	0.05	116.7	10.4	113.1	18.3	71.6	5.4	107.5	9.3	92.0	4.6	130.0	31.7	123.4	10.4
环氧七氯	0.06	64.3	11.0	65.8	6.3	83.1	5.6	58.0	15.4	78.0	7.1	70.3	7.1	89.2	4.0
氧氯丹	0.10	77.9	5.0	57.3	9.2	90.4	7.0	62.3	16.7	86.0	17.5	78.0	17.5	99.5	4.1
反式氯丹	0.04	50.1	12.9	50.0	4.3	84.0	22.3	67.9	8.8	69.0	11.7	65.8	10.0	84.8	7.1
顺式氯丹	0.06	62.4	14.4	56.5	6.5	79.5	5.1	52.4	17.2	113.8	20.0	65.6	10.0	81.0	7.5
艾氏剂	0.05	77.8	19.2	70.1	8.0	78.0	12.6	70.1	39.7	58.0	4.1	71.8	4.1	91.2	3.7
狄氏剂	0.09	94.8	7.7	59.3	6.3	79.7	4.2	75.6	18.4	52.0	16.4	85.9	16.4	84.0	7.7
<i>pp'</i> -DDE	0.04	67.1	19.0	56.2	6.0	81.1	5.1	63.5	22.6	60.0	8.3	71.75	8.3	75.8	5.9
<i>pp'</i> -DDD	0.04	78.0	20.0	60.3	14.8	60.4	13.8	56.4	12.8	89.5	7.8	86.9	4.4	67.0	10.2
<i>pp'</i> -DDT	0.06	82.1	8.0	103.9	9.2	126.8	18.3	115.1	15.1	130.0	11.1	107.8	11.1	128.2	6.2
<i>op'</i> -DDT	0.04	89.2	6.7	105.6	3.8	89.5	12.7	65.3	7.8	69.2	5.1	102.4	12.5	108.2	10.5
异狄氏剂醛	0.09	110.2	9.3	113.8	5.4	60.4	20.1	66.0	13.0	86.0	20.0	73.8	23.5	56.3	14.3
异狄氏剂酮	0.09	84.9	24.7	72.7	12.0	80.5	4.7	81.4	16.9	97.7	8.4	89.5	16.4	66.3	3.6
异狄氏剂	0.27	119.3	15.9	102.6	5.4	66.5	11.2	101.1	1.8	72.0	12.7	84.9	7.6	124.0	9.6
灭蚊灵	0.10	77.1	17.2	93.3	7.9	52.0	9.1	70.0	22.0	101.0	8.3	64.2	3.9	98.2	4.0

1.5 数据处理或统计分析

数据处理与统计分析软件为SPSS 13.0。

2 结果

2.1 有机氯农药的残留量

9种持久性有机氯农药残留的测定结果见表2。由表中结果可见,除顺式氯丹、狄氏剂和异狄氏剂醛

在各类样品中均未检出外(低于检出限),其他组分在检测样品中的检出存在差异,六六六、六氯苯、滴滴涕为主要检出化合物,其中 β -六六六、*pp'*-DDE和六氯苯的平均残留量大于3倍检出限,七氯在猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、鱼肉中的平均残留量大于3倍检出限,其他组分仅在个别样品中痕量检出(接近检出限水平)。

表2 样品中9种有机氯农药残留的测定结果(mg/kg)

组分	LOD	猪肉	牛肉	羊肉	鸡肉	鱼肉	牛奶	鸡蛋
α-六六六	0.0011	nd ~ 0.0053 (11.5%)	nd ~ 0.0144 (11.5%)	nd ~ 0.0135 (7.7%)	nd (0)	nd ~ 0.0045 (7.7%)	nd ~ 0.0056 (11.5%)	nd ~ 0.0056 (7.7%)
β-六六六	0.0010	nd ~ 0.0220 (34.6%)	nd ~ 0.0713 (23.1%)	nd ~ 0.1010 (26.9%)	nd ~ 0.0138 (26.9%)	nd ~ 0.0304 (38.5%)	nd ~ 0.0126 (15.4%)	nd ~ 0.0049 (15.4%)
γ-六六六	0.0012	nd ~ 0.0092 (11.5%)	nd ~ 0.0290 (26.9%)	nd ~ 0.0123 (19.2%)	nd ~ 0.0025 (19.2%)	nd ~ 0.0321 (15.4%)	nd ~ 0.0080 (3.8%)	nd (0)
δ-六六六	0.0010	nd ~ 0.0048 (3.8%)	nd ~ 0.0073 (7.7%)	nd ~ 0.0087 (15.4%)	nd (0)	nd ~ 0.0080 (7.7%)	nd (0)	nd (0)
六六六残留量	-	nd ~ 0.0326 (42.3%)	nd ~ 0.1018 (42.3%)	nd ~ 0.1154 (46.2%)	nd ~ 0.0172 (38.5%)	nd ~ 0.0353 (53.8%)	nd ~ 0.0159 (26.9%)	nd ~ 0.0127 (19.2%)
六氯苯	0.0011	nd ~ 0.0112 (26.9%)	nd ~ 0.0176 (42.3%)	nd ~ 0.0500 (19.2%)	nd ~ 0.0308 (42.3%)	nd ~ 0.0208 (50.0%)	nd ~ 0.0112 (30.8%)	nd ~ 0.0105 (19.2%)
七氯	0.0022	nd ~ 0.0654 (30.8%)	nd ~ 0.7696 (19.2%)	nd ~ 0.0290 (15.4%)	nd ~ 0.0321 (26.9%)	nd ~ 0.0499 (7.7%)	nd (0)	nd (0)
环氧七氯	0.0028	nd (0)	nd ~ 0.2375 (23.1%)	nd ~ 0.0080 (3.8%)	nd ~ 0.0030 (11.5%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
七氯残留量	-	nd ~ 0.0682 (30.8%)	nd ~ 1.0000 (38.5%)	nd ~ 0.0318 (19.2%)	nd ~ 0.0349 (30.8%)	nd ~ 0.0527 (7.7%)	nd (0)	nd (0)
氧氯丹	0.0038	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd ~ 0.0064 (3.8%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
反式氯丹	0.0027	nd (0)	nd ~ 0.0238 (7.7%)	nd (0)	nd ~ 0.0364 (3.8%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
顺式氯丹	0.0021	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
氯丹残留量	-	nd (0)	nd ~ 0.0259 (7.7%)	nd (0)	nd ~ 0.0385 (7.7%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
艾氏剂	0.0030	nd (0)	nd ~ 0.9598 (11.5%)	nd ~ 0.0075 (7.7%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
狄氏剂	0.0042	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
艾试剂残留量	-	nd (0)	nd ~ 0.9640 (11.5%)	nd ~ 0.0117 (7.7%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
pp'-DDE	0.0015	nd ~ 0.0380 (53.8%)	nd ~ 0.0601 (57.7%)	nd ~ 0.1080 (23.1%)	nd ~ 0.0525 (38.5%)	nd ~ 0.0908 (46.2%)	nd ~ 0.0355 (38.5%)	nd ~ 0.0058 (23.1%)
pp'-DDD	0.0010	nd ~ 0.0026 (7.7%)	nd ~ 0.0226 (19.2%)	nd ~ 0.0540 (11.5%)	nd ~ 0.0176 (3.8%)	nd ~ 0.0053 (3.8%)	nd ~ 0.0073 (11.5%)	nd (0)
pp'-DDT	0.0010	nd ~ 0.0091 (30.8%)	nd ~ 0.0243 (23.1%)	nd ~ 0.0209 (7.7%)	nd ~ 0.0450 (19.2%)	nd ~ 0.0600 (7.7%)	nd (0)	nd (0)
op'-DDT	0.0014	nd (0)	nd ~ 0.0130 (3.8%)	nd ~ 0.0098 (3.8%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
滴滴涕残留量	-	nd ~ 0.0414 (53.8%)	nd ~ 0.0708 (69.2%)	nd ~ 0.1139 (38.5%)	nd ~ 0.0749 (42.3%)	nd ~ 0.1053 (50.0%)	nd ~ 0.0432 (38.5%)	nd ~ 0.0092 (23.1%)
异狄氏剂醛	0.0250	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
异狄氏剂酮	0.0075	nd (0)	nd (0)	nd ~ 0.0230 (11.5%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)	nd (0)
异狄氏剂	0.0099	nd (0)	nd ~ 0.0343 (3.8%)	nd (0.0)	nd (0)	nd (0)	nd ~ 0.0127 (3.8%)	nd (0)
异狄氏剂残留量	-	nd (0)	nd ~ 0.0668 (3.8%)	nd ~ 0.0579 (11.5%)	nd (0)	nd (0)	nd ~ 0.0452 (3.8%)	nd (0)
灭蚊灵	0.0022	nd ~ 0.0044 (7.7%)	nd ~ 0.0102 (3.8%)	nd (0)	nd ~ 0.0033 (3.8%)	nd (0)	nd (0)	nd (0)

注:nd 为未检出;括号中数据为样品中各组分的检出率;- 为无需标注 LOD。

2.2 不同地区样品中六六六和滴滴涕的残留量

在 1983 年禁止或限制六六六和滴滴涕使用前,其作为主要的农药品种,在我国有着长达 30 年的使用历史。由于其化学性质稳定,尽管已被禁止或限制使用,但这两个化合物在环境中仍持久性存在,为此,在全球环境监测系统/食品污染物监测与评估规划(GMES/Food)中将六六六和滴滴涕列为主要的监测目标。表 3 为不同地区样品中六六六、滴滴涕

平均残留量的测定结果,由结果可见,不同地区的动物性食品中虽检出六六六和滴滴涕的残留,但是大多数样品均为痕量检出,而来自黑龙江哈尔滨的羊肉样品六六六平均残留量约为 0.08mg/kg,来自北京的牛肉和鱼肉中的滴滴涕约为 0.05mg/kg,表明不同地区样品的六六六和滴滴涕的残留水平存在差异,在今后的监测中需要予以进一步关注。

表 3 不同地区样品中六六六、滴滴涕平均残留量的测定结果(mg/kg)

地区	猪肉		牛肉		羊肉		鸡肉		鱼肉		牛奶		鸡蛋	
	六六六	滴滴涕	六六六	滴滴涕	六六六	滴滴涕	六六六	滴滴涕	六六六	滴滴涕	六六六	滴滴涕	六六六	滴滴涕
河南郑州	0.0137	0.0144	0.0061	0.0146	0.0057	0.0291	0.0087	0.0301	0.0157	0.0441	0.0093	0.0241	0.0049	0.007
陕西西安	nd	0.0122	0.0169	0.0074	0.0118	0.0091	0.0043	0.008	nd	0.0441	nd	0.007	nd	nd
河北邢台	0.0104	0.0101	0.0211	0.0125	nd	0.0121	0.0106	0.0146	0.0089	0.0383	0.006	0.006	nd	0.0061
广西南宁	nd	0.0074	nd	0.0119	0.007	0.0082	nd	0.005	0.0105	0.0102	nd	0.0096	nd	nd
黑龙江哈尔滨	0.0128	nd	0.0426	0.0075	0.0810	nd	0.0162	0.04	nd	nd	0.0148	nd	0.0057	0.006
湖南长沙	0.0123	0.0100	0.0262	0.0101	nd	0.0149	0.0052	0.0058	0.0169	0.0355	0.0066	0.0069	0.0052	nd
山东德州	0.0108	0.0096	0.0067	0.0198	0.0456	0.0136	0.0048	0.005	0.0149	0.007	nd	0.0058	0.0046	0.0062
内蒙古赤峰	0.0057	0.0059	0.0262	0.0168	0.0335	nd	nd	0.0205	0.023	0.0078	nd	0.0094	nd	nd
山西太原	0.0099	0.0056	0.0193	0.0196	0.0079	0.0087	0.0044	0.0147	0.009	0.007	nd	nd	nd	0.0067
辽宁锦州	0.0185	0.0244	0.0531	0.0297	0.0238	0.0594	0.0105	0.0059	0.0344	0.0455	0.0106	0.011	nd	0.0062
新疆石河子	nd	0.0052	0.0057	0.0172	0.0095	0.0109	nd	0.0072	0.0101	nd	nd	nd	nd	nd
河南开封	nd	0.0071	nd	0.0094	nd	nd	0.0097	0.0301	nd	0.0061	nd	nd	nd	nd
北京	0.0091	0.0184	0.0078	0.0566	nd	0.0314	0.0048	0.0124	0.0124	0.0551	0.0056	0.011	0.0085	0.006

注:nd 为未检出。

2.3 六六六和滴滴涕的残留特征

我国作为农药使用的六六六为 α -、 β -、 γ -和 δ -六六六的混合体,而工业品滴滴涕中约含有 77% pp' -DDT、15% op' -DDT、0.3% pp' -DDD 和 4% pp' -DDE。王绪卿等^[3]在 1990 年首次中国总膳食研究中揭示,植物性食品中六六六以 α -六六六残留为主,动物性食品中以 β -六六六残留为主,而各类食品中 pp' -DDE 为滴滴涕的主要残留形式。将样品中检测的六六六和滴滴涕各组分与残留量比较,得各组分残留的特征性分布,结果见图 1 和图 2。

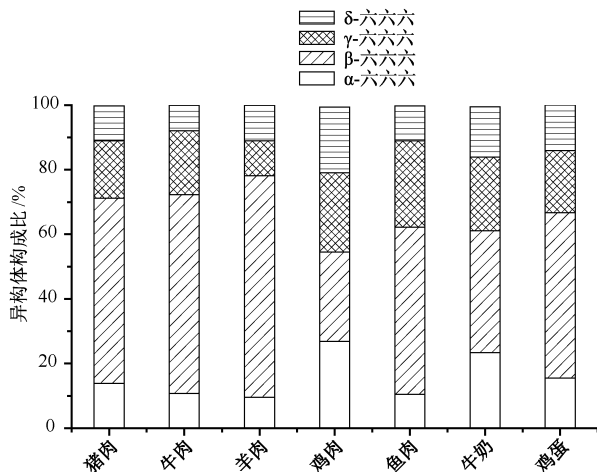


图 1 样品中六六六各异构体的残留分布

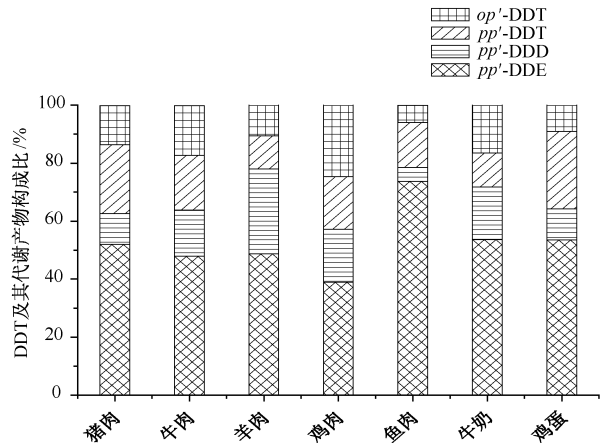


图 2 样品中 DDT 及其代谢产物的残留分布

由结果可见,在检测的样品中, β -六六六为六六六的主要残留形式,约为总残留量的 56%。 pp' -DDE 为滴滴涕的主要残留物,约为总残留量的 56%,而鱼肉中 pp' -DDE 残留量约为总量的 74%。

2.4 有机氯农药残留的安全性分析

根据表 1 的测定结果(未检出按检出限计),结合 2002 年中国居民营养与健康状况调查获得的动物性食品平均消费量和 97.5% 分位数消费量^[4,5],对有机氯农药残留的膳食安全性进行初步分析。根据 WHO 对未检出数据的推荐处理方法,当样品中未检出率大于样品数的 60% 时,未检出结果分别按

零和检出限水平进行计算^[6]。为对残留水平的安全性进行统计分析,本文的未检出以检出限进行估算。表4是根据平均消费量获得的平均暴露量(体重按60 kg计),表5是根据97.5%分位数消费量获得的极端暴露量。由结果可见,9种有机氯农药的膳食暴露均为低水平暴露。在检测的有机氯农药中,异狄氏剂的平均暴露量最高,为0.0000817mg/(kg BW·d),约为暂定允许摄入量(PTDI)的41%,

DDT平均暴露量次之,为0.0000245 mg/(kg BW·d),但仅为PTDI的0.3%。在检测的样品中,猪肉是9种有机氯农药的主要暴露食品,这与其较高的膳食消费量有关。而由表5可见,氯丹的极端暴露量最高,牛奶是持久性有机氯农药极端暴露量的主要贡献来源,约占86%。这可能与个别样品的异常检出有关。与γ-六六六急性参考剂量(ARfD)^[6]相比,其极端暴露量约为ARfD的0.35%。

表4 有机氯农药残留的平均暴露量[mg/(kg BW·d)]

残留物	猪肉	牛肉	羊肉	鱼肉	鸡肉	牛奶	鸡蛋	总量	PTDI	PTDI%
γ-六六六	0.0000014	0.0000002	0.0000001	0.0000002	0.0000009	0.0000005	0.0000005	0.0000037	ADI=0.005(2002)	0.07
六六六	0.0000081	0.0000011	0.0000010	0.0000007	0.0000032	0.0000020	0.0000024	0.0000185	0.002	0.93
六氯苯	0.0000020	0.0000002	0.0000003	0.0000003	0.0000006	0.0000010	0.0000017	0.0000061	-	-
七氯	0.0000119	0.0000035	0.0000005	0.0000012	0.0000020	0.0000016	0.0000017	0.0000223	0.0001(1994)	22.30
氯丹	0.0000066	0.0000006	0.0000005	0.0000014	0.0000022	0.0000027	0.0000029	0.0000168	0.0005(1994)	1.68
艾试剂+狄氏剂	0.0000055	0.0000027	0.0000004	0.0000010	0.0000020	0.0000023	0.0000041	0.0000179	0.0001(1994)	17.90
DDT	0.0000079	0.0000010	0.0000009	0.0000008	0.0000061	0.0000027	0.0000051	0.0000245	0.01(2000)	0.25
异狄氏剂	0.0000324	0.0000025	0.0000024	0.0000060	0.0000108	0.0000133	0.0000142	0.0000817	0.0002(1994)	40.85
灭蚊灵	0.0000018	0.0000001	0.0000002	0.0000003	0.0000006	0.0000007	0.0000007	0.0000045	-	-

注:按照GB 2763—2005及CAC规定,六六六残留物为α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六之和;DDT为pp'-DDE、pp'-DDD、pp'-DDT、op'-DDT之和;七氯为七氯、环氧七氯之和;异狄氏剂为异狄氏剂、异狄氏剂醛、异狄氏剂酮之和;氯丹为顺式氯丹、反式氯丹、氧氯丹之和;艾试剂和狄氏剂为艾氏剂和狄氏剂之和。-为无相应值。

表5 有机氯农药残留的极端暴露量[mg/(kg BW·d)]

残留物	猪肉	牛肉	羊肉	鱼肉	鸡肉	牛奶	鸡蛋	总量	ARfD	ARfD%
γ-六六六	0.000036	0.000023	0.000010	0.000003	0.000102	0.000031	0.000006	0.000211	0.06	0.35
六六六	0.000130	0.000081	0.000092	0.000030	0.000112	0.000067	0.000041	0.000552	-	-
七氯	0.000006	0.000010	0.000001	0.000019	0.000004	0.000006	0.000003	0.000049	-	-
氯丹	0.000104	0.000032	0.000052	0.000051	0.000068	0.002190	0.000051	0.002549	-	-
艾试剂+狄氏剂	0.000015	0.000003	0.000003	0.000009	0.000012	0.000015	0.000009	0.000066	-	-
DDT	0.000029	0.000765	0.000009	0.000017	0.000057	0.000029	0.000017	0.000923	-	-
异狄氏剂	0.000164	0.000055	0.000090	0.000022	0.000334	0.000172	0.000178	0.001016	-	-
灭蚊灵	0.000168	0.000053	0.000046	0.000101	0.000135	0.000179	0.000101	0.000783	-	-

注:-为无相应值。

3 讨论

我国六六六和滴滴涕禁用或限制使用已近30年,与20世纪70年代的全国性普查结果相比,六六六和滴滴涕的残留水平呈现了极为显著的下降,但是,在本次检测中,来自黑龙江哈尔滨地区的羊肉样品六六六检出量为0.1154 mg/kg,超过2005年颁布实施的GB 2763—2005《食品中农药最大残留限量》^[7]的规定,来自河南郑州地区的牛奶样品滴滴涕检出量为0.0432 mg/kg,亦超过了GB 2763—2005的规定。与国际食品法典委员会(CAC)官方网站颁布的“食品中最大农药残留限量标准”^[8]相比,分别来自河北邢台地区、黑龙江哈尔滨、湖南长沙、山西太原、新疆石河子地区的5份牛肉样品的七氯检出量超过规定(注:猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉样品中脂肪含量参照2004年中国食物成分表进行换算,分别为23.2%、14.3%、4%和20%)。

与2000年全国食品污染物监测网的结果相比(见表6)^[3],本文检测的六六六和滴滴涕残留水平无明显差异,表明我国动物性食品中六六六和滴滴涕的残留尚处于持续的消减过程中。

表6 不同时期各类动物性食品中HCH和DDT

食品种类	残留量比较(mg/kg)			
	HCH		DDT	
	本研究	2000年监测	本研究	2000年监测
肉类	0.0132	0.0194	0.0130	0.0087
蛋类	0.0071	0.005	0.0153	0.007
水产	0.0126	0.0143	0.0239	0.0045
乳类	0.0064	0.0008	0.0085	0.0325

注:本研究中肉类由猪肉、牛肉、羊肉和鸡肉组成;水产仅为鱼类样品;蛋类仅为鸡蛋样品;乳类为牛奶。

根据我国NIP规划中履约成效的评估要求,膳食暴露评估和人体负荷研究是其重要的工作内容,为有效实现评估目标,我国应进一步加强市售动物

性食品中持久性有机氯农药的监测和管理,加大样品的品种、采样范围和数量,提高采集样品的代表性,增加监测的有机氯农药组分,积累基础数据,为全面评价我国膳食中持久性有机氯农药污染状况提供可靠的技术支持。

参考文献

[1] World Health Organization. 2007 Fourth WHO-coordinated survey of human milk for persistent organic pollutants in cooperation with UNEP guidelines for developing a national protocol [EB/OL]. [2009-12-18]. <http://www.who.int/foodsafety/chem/pops/en/>.

[2] Listing of POPs in the Stockholm Convention [EB/OL]. [2009-12-18]. <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/tabid/673/language/en-US/Default.aspx>.

[3] 赵云峰,吴永宁,王绪卿,等. 中国居民膳食中农药残留的研究[J]. 中华流行病学杂志,2003,24(8):661-664.

[4] 翟凤英,杨晓光. 中国居民营养与健康状况调查报告之二: 2002 膳食与营养素摄入状况[M]. 北京:人民卫生出版社,2006:23-27.

[5] 金水高,翟凤英. 中国居民营养与健康状况调查报告之十: 2002 营养与健康状况数据集[M]. 北京:人民卫生出版社,2008:1-533.

[6] 王绪卿,吴永宁,陈君石. 食品污染监测低水平数据处理问题[J]. 中华预防医学杂志,2002,36(4):278-279.

[7] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 2763—2005 食品中最大农药残留限量[S]. 北京:中国标准出版社,2005.

[8] Codex Alimentarius Commission. Official standards [EB/OL]. [2010-02-20]. http://www.codexalimentarius.net/mrls/pestdes/jsp/pest_q-e.jsp.

《中国食品卫生杂志》编委会名单

主任委员:严卫星

副主任委员:陈君石 刘秀梅

委员:

- | | | | | | |
|---------|---------|----------|---------|---------|----------|
| 陈国忠(福建) | 陈君石(北京) | 丛黎明(浙江) | 戴昌芳(广东) | 邓峰(广东) | 高卫平(陕西) |
| 高志贤(天津) | 顾清(天津) | 顾振华(上海) | 关联欣(山西) | 郭红卫(上海) | 郭丽霞(山西) |
| 郭子侠(北京) | 郝敬贡(新疆) | 胡小红(湖南) | 胡晓抒(江苏) | 黄建生(北京) | 姬红蓉(青海) |
| 稽超(北京) | 计融(北京) | 金培刚(浙江) | 金少华(安徽) | 李宁(北京) | 李蓉(北京) |
| 李援(辽宁) | 李冠儒(辽宁) | 李西云(云南) | 李小芳(北京) | 林玲(四川) | 林升清(福建) |
| 刘华(陕西) | 刘玮(江西) | 刘毅(北京) | 刘秀梅(北京) | 刘砚亭(天津) | 罗雪云(北京) |
| 马福海(宁夏) | 南庆贤(北京) | 倪方(北京) | 钱蔚(广东) | 石阶平(北京) | 孙长颢(黑龙江) |
| 孙秀发(湖北) | 唐细良(湖南) | 唐振柱(广西) | 田惠光(天津) | 涂晓明(北京) | 汪思顺(贵州) |
| 王历(新疆) | 王跃进(河北) | 王竹天(北京) | 魏海春(海南) | 吴雯卿(甘肃) | 吴永宁(北京) |
| 徐海滨(北京) | 严隽德(江苏) | 严卫星(北京) | 杨钧(青海) | 杨国柱(吉林) | 杨明亮(湖北) |
| 杨小玲(重庆) | 叶玲霞(安徽) | 易国勤(湖北) | 于国防(山东) | 张丁(河南) | 张理(山东) |
| 张强(甘肃) | 张立实(四川) | 张连仲(内蒙古) | 张荣安(河北) | 张伟平(河南) | 张永慧(广东) |
| 赵生银(宁夏) | 周树南(江苏) | 周双桥(辽宁) | | | |