论著

2000 - 2005 年广东省食品化学污染物网络监测与危害分析

邓 梁春穗 黄伟雄 李 海 许秀敏 胡曙光 陈 范山湖 龙朝阳 吕 梁红洁 琳 芬 梁旭霞 钟志雄 高燕红 鲁 (广东省疾病预防控制中心, 广东 广州 510300)

摘 要:目的 掌握广东省主要食品中化学污染的现状。方法 自 2000 年起每年分上下半年在全省各监测网点 抽检各类食品,开展农药残留、金属污染物、食品添加剂、霉菌毒素等 80 多项化学污染物监测工作。结果 连续 6 年的监测共获得43 976个检验数据。对照相关标准,广东省主要食物中铅、镉含量合格率分别为 91.6%和 89.6%,其中皮蛋、蔬菜中铅含量以及虾蛄、干食用菌、猪肾脏和大米中镉含量的合格率较低。蔬菜、水果中有机磷检出率和超标率分别为 10.0%和 8.6%,与 10年前相比有明显下降。氯氰菊酯在各类蔬菜中的检出率为 21.7%~31.8%,表明近年拟除虫菊酯农药的使用较普遍。部分加工食品中甜味剂、防腐剂超标情况严重,其中陈皮、话梅等蜜饯中甜蜜素超标率为 44.4%,酱菜中糖精钠、甜蜜素、山梨酸、苯甲酸的超标率均较高。熟肉制品中违规添加柠檬黄、日落黄和胭脂红较普遍。散装酱油中的氯丙醇检出量很高。结论 县镇农贸市场销售的加工食品化学污染问题应引起重视。

关键词:食品;食品污染;化学;计算机通信网络;危险性评估

Monitoring and Risk Assessment of Chemical Pollution of Foods in Guangdong During 2000 - 2005 DENG Feng , LIANG Chun-sui , HUANG Wei-xiong , LI Hai , XU Xiu-min , HU Shu-guang , CHEN Ming , FAN Shan-hu , LONG Chao-yang , L $\ddot{\mathbf{U}}$ Fen , LIANG Xu-xia , LIANG Hong-jie , ZHONG Zhi-xiong , GAO Yan-hong , LU Lin

(Guangdong Provincial Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Guangzhou 510300, China)

Abstract: Objective To understand the situation of chemical contamination of foods in Guangdong Province. **Method** Different kinds of food samples were collected from each monitoring spots in Guangdong in summer and fall since 2000. More than 80 items were examined for pesticide residues, metal contaminants, food additives and fungus toxin. **Results** A total of 43 976 test data had been gained during the 6 years. The rates of qualified samples which met the national hygienic standard of lead and cadmium in foods were 91.6% and 89.6% respectively. The lead levels in samples of preserved eggs and vegetables and cadmium levels in samples of squilla dry germ, pig kidney and rice were proved having lower rates of qualification. In samples of vegetable and fruit, the detection rate of organophosphorous pesticide residues was 10.0% and 8.6% of the samples exceeded the tolerance limit both lower than those recorded 10 years ago. The detection rate of cypermethrin residues in various kinds of vegetables ranged 21.7% ~ 31.8%, indicating that the use of pyrethrins was more widespread in recent years. Sweet flavor and antiseptic additives in some processed foods exceeded the standard limit seriously. Sodium cyclamate in 44.4% of preserved fruits, such as salted orange peel and hua-mei, exceeded the standard limit. High rates of saccharin, sodium cyclamate, sorbic acid and benzoic acid in samples of pickled vegetables were going beyond the standard limit. Illegally adding tartrazine, sunset yellow and poncea in cooked meat products was a popular practice. High content of chloropropanol was found in part of bulk sauce. **Conclusion** Close attention should be paid to the problem of chemical contamination of the processed food sold in the township bazaars of Guangdong.

Key word: Food; Food Contamination; Chemistry; Computer Communication Networks; Risk Assessment

食品污染导致的食品安全问题是关系到人民健康的重大公共卫生问题,为全面了解广东省食品中化学污染物的污染状况和动态变化,从 2000 年开

始,根据广东省的自然地理位置、生态环境状况和经济发展水平,在全省各地建立了食品污染物定期监测网点,每年的上、下半年在各网点采集主要食品,开展农药残留、金属污染物、食品添加剂、霉菌毒素等检测工作,连续6年的网点监测共获得监测数据43976项次,对广东省各类食品中化学污染状况有了初步的掌握。该监测工作为政府相关部门制定食

基金项目: 国家"十五"重大科技专项(2001BA804A32 - 11 - 3, 2001BA804A36)

作者简介:邓 峰 男 主任医师

品安全对策,构建食品安全体系提供了科学依据[1]。 现将全省食品中化学污染物监测数据统计与结果分 析报告如下。

1 材料与方法

1.1 监测网点的建立

从 2000 年起选择湛江、澄海、仁化、番禺、宝安、 增城、始兴、海丰、河源、清新和阳东为广东省常年定 期监测网点(图1)。以上11个网点分布于广东省 的东、西、南、北、中,分为大中城市(5个网点)和县 级城镇(6个网点),包括山区、丘陵、平原及沿海地 区,有发达工业区(2个网点),工农业地区(4个网 点)和以农业为主的地区(5个网点)[2]。



图 1 2000 - 2005 年广东疾病预防控制中心在 全省建立的食品化学污染物监测网点

1.2 样品采集与检测

每年分上、下半年在各网点主要农贸市场、副食 品商店和超级市场采集当地生产和销售的有代表性 的食品,包括大米、面粉、豆类、鲜肉类、猪肾、鲜蛋、 皮蛋、海产鱼、海虾蟹、海产贝类、淡水鱼、蔬菜、水 果、牛奶、乳酸饮料、果汁饮料、碳酸饮料、酒类、食用 干菌、陈皮话梅类蜜饯、酱菜、熟肉制品、酱油、食醋、 发酵豆制品等,开展了农药残留、金属污染物、食品 添加剂、霉菌毒素等的监测。参照 GB/T 5009 -2003 食品卫生检验方法理化部分及当前国内外权威机构 推荐方法开展检测工作[3-7]。

1.3 食品化学污染物监测项目

- 1.3.1 有机磷农药 敌百虫、敌敌畏、甲胺磷、乙酰 甲胺磷、甲拌磷、氧化乐果、内吸磷、二嗪农、乐果、久 效磷、皮蝇磷、毒死蜱、甲基对硫磷、倍硫磷、杀螟硫 磷、马拉硫磷、对硫磷、甲基异硫磷、喹硫磷、水胺硫 磷、杀扑磷、辛硫磷、乙硫磷、三硫磷、甲基嘧啶硫磷、 异吸硫磷、异稻瘟净、磷胺、速灭磷、特丁硫磷、灭线 磷、苯线磷、蝇毒磷。
- 1.3.2 拟除虫菊酯农药 氯氰菊酯、氰戊菊酯、溴 **氰菊酯、氯菊酯、氟氯氰菊酯。**

- 1.3.3 氨基甲酸酯农药 抗蚜威、仲丁威、克百威、 异丙威、恶虫威、灭多威、速灭威、甲萘威。
- 1.3.4 有机磷氯农药 三氯杀螨醇、- HCH、-HCH, - HCH, - HCH, P, P - DDE, P, P -DDD, O, P - DDT, P, P - DDT
- 1.3.5 金属污染物 铅、镉、汞、砷。
- 1.3.6 食品添加剂 糖精钠、甜蜜素、乙酰磺胺酸 钾、环己基氨基磺酸钠、苯甲酸、山梨酸、苋菜红、胭 脂红、赤藓红、诱惑红、柠檬黄、日落黄、靛蓝、亮蓝。 1.3.7 其它污染物 黄曲霉毒素(B₁、B₂、G₁、G₂), 展青霉素、丙烯酰胺、氯丙醇、亚硝酸盐、硝酸盐、磷、 氟、二氧化硫、甲醛、杂醇油。

1.4 主要仪器设备

色谱类 美国 Agilent HP - 5890 型、HP - 5890 A型、6890 N型和日本岛津 CC - 2010型气相色谱 仪。美国 Agilent HP - 1100 型、美国 Waters 600 型和 美国戴安 Summit HPLE 液相色谱仪,美国戴安 DX-100 型和 ICS - 2500 型离子色谱仪。

光谱类 日本日立 Z-5000 型原子吸收光谱仪, 澳大利亚 Varia Spectr AA 220 E 型石墨炉原子吸收光 谱仪:北京吉大 ASF - 930 型原子荧光光度计、德国 Spectro CIROS 120 ROP 型电感耦合等离子发射光谱 仪:意大利 Milestone DMA 80 型测汞仪:日本岛津 UV - 2501 型和 UV - 2550 型紫外可见分光光度计。

质谱类 美国 Agilent HP5972 型和 5973M 型气 相质谱联用仪;日本岛津 QP2010 型气相质谱联用 仪。美国 Agilent 1 100 L型液相质谱联用仪。美国 Agilent 7500 型等离子体质谱仪。

1.5 实验室质量控制

在开展监测工作的同时,参加了由中国疾病预 防控制中心营养与食品安全所组织的全国食品化学 污染物监测网络实验室间质量控制考核。参加了英 国农业、渔业、食品部中央实验室食品分析专业水平 考核(FAPAS),考核的检验项目包括有机磷农药、有 机氯农药、金属污染物、合成色素、甜味剂、防腐剂、 霉菌毒素等 30 多项。通过参加质控考核,提高了检 测水平,保证了分析数据的准确性。

2 结果

2.1 金属污染物监测

2000 - 2005 年在各监测网点采集了大米、面粉、 肉类、蛋类、海产品、蔬菜、水果等主要食物2700多 份。采用流动实验室与当地实验室相结合的方式开 展样品消解等前处理工作,并立即将样品消化液送 回广东省疾病预防控制中心实验室,应用氢化物原 子荧光法、石墨炉原子吸收法和电感耦合等离子质 谱法测定铅、镉、砷、汞的含量[8,9]。

2.1.1 食品中铅含量

2000 - 2005 年在全省监测网点采集各类食品 1 926份,铅含量平均合格率为 91.7%,其中果汁饮料、海虾、食用菌、海产鱼、海蟹等食品中铅含量合格率均高于 98%。监测 90份豆类样品中铅含量均值为 0.090 mg/kg,范围 0.020~0.410 mg/kg,对照 CB 2763—2005食品中污染物限量标准,由于豆类铅

的限量指标从 0.8 mg/kg下调至 0.2 mg/kg,合格率亦从 100%下降至 87.1%。大米、面粉、肉类等主要食物铅的限量指标也下调至 0.2 mg/kg,但合格率并没有明显下降。值得注意的问题是皮蛋中铅含量超标严重,在广东省各地采集皮蛋共 129份,铅含量 0.02~334.0 mg/kg,均值为 9.400 mg/kg。对照 GB 2749—2003 限量指标 2.0 mg/kg,皮蛋中铅含量合格率仅为 48.8%,见表 1。

= 1	今杨市机本县测宁社用
表 1	食物中铅含量测定结果

样品名称	份数	含量范围 (mg/kg)	均值 (mg/kg)	标准限量 (mg/kg)	合格率 (%)
 果汁饮料	40	0.01 ~ 0.020	0.020	0.05	100.0
海虾	63	0.02 ~ 0.255	0.068	0.5	100.0
鲜食用菌	30	0.02 ~ 0.730	0. 122	1.0	100.0
鲜蛋	35	0.02 ~ 1.850	0. 179		/
海产鱼	164	0.02 ~ 0.513	0.096	0.5	99.4
干食用菌	46	0.02 ~ 2.950	0. 351	2.0	98.7
海蟹	49	0.02 ~ 0.816	0.098	0.5	98.0
猪肾脏	100	0.02 ~ 1.010	0. 144	0.5	98.0
虾蛄	38	0.02 ~ 1.460	0. 165	0.5	97.4
面粉及制品	100	0.02 ~ 0.781	0.091	0.2	96.0
大米	290	0.02 ~ 0.959	0.083	0.2	95.9
海产贝类	163	0.02 ~ 1.840	0. 238	1.0	95.2
水果	128	0.02 ~ 1.120	0.067	0.1	93.5
鲜肉类	57	0.01 ~ 0.088	0.022	0.05	92.9
牛奶	140	0.02 ~ 0.750	0. 101	0.2	91.8
叶类蔬菜	146	0.01 ~ 1.020	0. 160	0.3	88. 4
豆类	101	0.02 ~ 0.410	0.090	0.2	87. 1
其他蔬菜	77	0.01 ~ 0.360	0.072	0.1	85.6
皮蛋	129	0.02 ~ 334.0	9.400	2.0	48.8
合计	1926	0.01 ~ 334.0	0.749	0.05 ~ 2.0	91.7

注:"-"表示无国家标准;"/"表示无法判定。

2.1.2 食品中镉含量

对照 GB 2763—2005 限量标准,2000 - 2005 年检测的2 045份各类食品中镉含量平均合格率为89.7%。其中鲜蛋、面粉、皮蛋、鲜肉类、海鱼、豆类、海虾等食品中镉含量合格率高于98%。而虾蛄、干食用菌、猪肾中镉含量合格率较低,分别为26.3%、32.3%和55.0%,详见表2。

2.2 食品添加剂

2003 - 2005 年在各监测网点采集碳酸饮料、果汁饮料、乳饮料、口服液、葡萄酒、话梅、陈皮等蜜饯、酱菜类、瓜子、酱油、食醋、发酵性豆制品、熟肉制品660 多份,开展食品添加剂检测工作,共获得2 780个检验数据。

2.2.1 甜味剂

食品样品中糖精钠、甜蜜素和安赛蜜的平均检 出率分别为 41.7 %、46.5 %和 21.2 %。表明广东省 加工食品中甜味剂使用较为普遍。陈皮、话梅类蜜 饯中糖精钠和甜蜜素的检出率最高,分别为71.4%和83.8%。对照 CB 2760—1996 食品添加剂使用卫生标准,果汁饮料、酱菜、碳酸饮料、陈皮话梅类的糖精钠和甜蜜素超标率均高于10%,其中碳酸饮料和陈皮话梅类中甜蜜素超标率分别为20.0%和44.4%。乳酸饮料中安赛蜜检出率高达65.5%,详见表3~5。

2.2.2 防腐剂

在各监测网点采集的加工食品中苯甲酸和山梨酸的平均检出率分别为 36.1%和 27.1%,发酵性豆制品、酱菜、碳酸饮料和酱油中苯甲酸的检出率分别为 37.5%、60.0%、73.5%和 78.9%;乳酸饮料、酱菜、葡萄酒中山梨酸的检出率分别为 44.8%、54.5%和 60.0%,对照 GB 2760—1996,加工食品中苯甲酸和山梨酸的超标率分别为 4.7%和 2.6%,酱菜中苯甲酸和山梨酸超标率最高,分别为 16.7%和 12.1%。详见表 6、7。

表 2 各类食物中镉含量测定结果

样品名称	份数	含量范围(mg/kg)	均值(mg/kg)	标准限量(mg/kg)	合格率(%)
鲜蛋	35	0.002 ~ 0.013	0.003	0.05	100.0
面粉	139	0.002 ~ 0.088	0.020	0.1	100.0
果汁饮料	15	0.001 ~ 0.002	0.002	-	/
牛奶	57	0.001 ~ 0.003	0.002	-	/
鲜肉类	141	0.002 ~ 0.190	0.011	0.1	99.2
皮蛋	129	0.002 ~ 0.066	0.004	0.05	99.2
豆类	101	0.002 ~ 3.440	0.029	0.2	98.9
海虾	63	0.002 ~ 0.697	0.021	0.5	98.4
海产鱼	165	0.002 ~ 0.529	0.014	0.1	98.2
其他蔬菜	77	0.001 ~ 0.089	0.012	0.05	97.4
水果	128	0.001 ~ 0.176	0.011	0.05	96. 1
牛奶	57	0.010 ~ 0.088	0.022	0.05	92.9
鲜肉类	140	$0.020 \sim 0.750$	0. 101	0.2	91.8
海蟹	48	0.002 ~ 1.660	0. 128	0.5	95.8
叶类蔬菜	145	0.001 ~ 0.430	0.059	0.2	94.7
鲜食用菌	30	0.002 ~ 0.557	0.053	0.2	93.3
海产贝类	165	0.002 ~ 17.45	0. 546	1.0	91.7
大米	393	0.002 ~ 1.660	0. 126	0.2	85.8
猪肾脏	100	0. 100 ~ 61. 820	3. 130	1.0	55.0
干食用菌	76	0.002 ~ 11.49	0.877	0.2	32.9
虾蛄	38	0.002 ~ 8.710	1.950	0.5	26.3
合计	2045	0.001 ~ 61.82	0.371	0.05 ~ 1.0	89.7

注:"-"表示无国家标准,"/"表示无法判定。

表 3 加工食品中糖精钠的检验结果

样品名称	份数	检出数	检出率(%)	检出范围(g/kg)	超标率(%)	国标限量(g/kg)
葡萄酒	15	2	13.3	0.028 ~ 0.033	0.0	0. 15
乳酸饮料	29	5	17.2	0.008 ~ 0.083	0.0	0.15
果汁饮料	54	13	24. 1	0.010 ~ 0.750	13.0	0.15
酱菜	72	22	30. 6	0.032 ~ 0.800	14. 3	0.15
碳酸饮料	49	18	36.7	0.032 ~ 1.180	16.7	0.15
陈皮话梅类	105	75	71.4	0.033 ~ 14.200	11.4	5.0
合计	324	135	41.7	0.008 ~ 14.200	11.7	

表 4 加工食品中甜蜜素检测结果

样品名称	份数	检出数	检出率(%)	检出范围(g/kg)	超标率(%)	国标限量(g/kg)
乳酸饮料	20	3	15.0	0.110 ~ 0.361	0.0	0.65
酱菜	55	18	32.7	0.271 ~ 6.600	14. 5	0.65
果汁饮料	49	19	38.8	0.100 ~ 1.830	12. 2	0.65
葡萄酒	15	6	40.0	0. 140 ~ 1.450	13.3	0.65
碳酸饮料	50	22	44. 0	0.083 ~ 2.480	20.0	0.65
陈皮话梅类	54	45	83.3	0.440 ~ 30.500	44. 4	8.0
合计	243	113	46. 5	0.083 ~ 30.500	20. 6	

表 5 加工食品中安赛蜜检测结果

样品名称	份数	检出数	检出率(%)	检出范围(g/kg)	超标率(%)	国标限量(g/kg)
碳酸饮料	35	3	8.6	0.027 ~ 0.240	0.0	0. 15
酱菜	54	5	9.3	0.012 ~ 0.115	0.0	0. 15
葡萄酒	15	2	13.3	0.010 ~ 0.032	/	-
陈皮话梅类	52	10	19. 2	0.020 ~ 0.098	/	-
果汁饮料	32	7	21.9	0.055 ~ 0.423	3.1	0. 15
乳酸饮料	29	19	65.5	0.008 ~ 0.402	/	-
合计	217	46	21.2	0.008 ~ 0.423	0.5	

注:"-"表示无国家标准,"/"表示无法判定。

± 6	加工食品中苯甲酸的检测结果	
বহ ৩	加工良四甲本甲酸的检测结果	

样品名称	份数	检出数	检出率(%)	检出范围(g/kg)	超标率(%)	国标限量(g/kg)
乳酸饮料	29	1	3.4	0.071	3.4	0.03
葡萄酒	15	2	13.3	0.083 ~ 0.370	0.0	0.8
熟肉制品	21	3	14.3	0.014 ~ 0.024	/	-
果汁饮料	50	11	22.0	0.073 ~ 0.369	0.0	1
食醋	62	18	29.0	0.013 ~ 1.500	3.2	1
发酵性豆制品	16	6	37.5	0.014 ~ 0.080	/	-
酱菜	66	40	60. 6	0.051 ~ 1.960	16.7	0.5
碳酸饮料	49	36	73.5	0.060 ~ 0.188	0.0	0.2
酱油	71	56	78.9	0.066 ~ 1.120	7.0	1
合计	380	173	36. 1	0.013 ~ 1.960	4.7	

注:"- '表示无国家标准,"/'表示无法判定。

表 7 加工食品中山梨酸的检测结果

样品名称	份数	检出数	检出率(%)	检出范围(g/kg)	超标率(%)	国标限量(g/kg)
熟肉制品	21	0	0.0		0.0	0.075
碳酸饮料	49	4	8. 2	0.072 ~ 0.080	0.0	0.2
发酵性豆制品	16	2	12.5	0.058 ~ 0.180	0.0	1.0
食醋	62	9	14. 5	0.043 ~ 1.300	3.2	1.0
果汁饮料	50	9	18.0	0.028 ~ 0.367	0.0	0.5
酱油	71	21	29.8	0.026 ~ 0.662	0.0	1.0
乳酸饮料	29	13	44. 8	0.073 ~ 0.680	0.0	1.0
酱菜	66	36	54. 5	0.007 ~ 1.700	12. 1	0.5
葡萄酒	15	9	60.0	0.006 ~ 0.401	0.0	0.6
合计	380	103	27. 1	0.006 ~ 1.700	2. 6	

注:"/"表示没有检出数据。

2.2.3 合成色素

测定各类加工食品中人工合成色素,碳酸饮料、果冻和熟肉制品中检出率较高,果汁饮料和乳酸饮料检出率很低。2004-2005年从各监测网点农贸市场、酒家饭店采集烧鹅、烧鸭、白切鸡、熟鸡爪、鸡翅、鸡腿、肉灌肠、卤猪肉等熟肉制品47份,其中21份检出合成色素,检出率为44.7%,检出的人工合成色素有柠檬黄、日落黄、胭脂红3种(表8),而苋菜红、赤藓红、诱惑红、靛蓝、亮蓝5种常用色素未检出。

表 8 47 份熟肉制品中合成色素检测结果

		WOUTH OFFICIAL I A		
色素	检出份数	检出均值 (g/kg)	检出范围 (g/kg)	检出率 (%)
柠檬黄	16	0. 0285 ±0. 0192	0.0019 ±0.0621	34. 0
日落黄	8	0.0513 ±0.1040	0.0071 ±0.1660	17.0
胭脂红	8	0.0390 ±0.0494	0.0011 ±0.3230	17.0

2.3 农药残留量

2000 - 2005 年每年分上、下半年在各监测网点 采集各类食物,主要是蔬菜和水果样品,开展有机 磷、有机氯、氨基甲酸酯和拟除虫菊酯共49 种农药 的检测。采集的蔬菜、水果包括:(1) 叶类蔬菜:白 菜、大白菜、卷心菜、菜心、苋菜、生菜、空心菜、油麦 菜、韭菜、西洋菜等;(2)豆类蔬菜:豆角、玉豆、荷兰 豆等 ; (3) 果类蔬菜 :黄瓜、茄子、青椒等 ; (4) 花菜 :西 兰花、椰菜花等;(5)鲜食用菌:冬菇、木耳、草菇、鸡 髀菇、茶树菇等:(6)水果:香蕉、李子、杨桃、柑、桔 子、西瓜、桃子、荔枝等。广东地处亚热带,气候潮湿 炎热,蔬菜、水果等食品常温下难以长时间保存,加 上部分农药在蔬菜水果中降解较快,为客观反映广 东省蔬菜、水果中农药的使用情况,保证痕量农残分 析结果的可靠性,试样前处理工作在当地疾病预防 控制中心实验室进行,提取净化后,试样液在低温保 存条件下立即送到广东省疾病预防控制中心实验室 进行气相色谱法和气相色谱质谱法检测[10],在1周 内完成从采样到检测的全部工作。蔬菜、水果中 4 类农药残留量的总检出率和总超标率分别为 13.0%和4.7%,见表9[11]。

2.3.1 有机磷农药残留

在各监测网点主要农贸市场和超级市场采集各 类蔬菜、水果样品,开展有机磷农药残留量的检测工 作。检测项目从 2000 年的 24 种增加至 2005 年的

表 9	各监测网点采集的蔬菜、	、水果中农药残留量检测情况

农药类型	检测份数	检出份数	检出率(%)	超标份数	超标率(%)
有机磷农药	951	98	10.3	81	8.5
六六六、滴滴涕	287	32	11.1	5	1.7
三氯杀螨醇	215	11	5. 1	0	0.0
氨基甲酸酯农药	333	18	5.4	10	3.0
拟除虫菊酯农药	408	126	30.9	7	1.7
合计	2194	285	13.0	103	4.7

33 种,共获得27 360个实验数据,占化学污染物监测总实验数据的 62.2 %。连续 6 年监测蔬菜、水果中有机磷农药残留量的检出率和超标率均值分别为

10.3%和8.5%,见表10。与10年前本实验室的监数据相比较,近年广东省有机磷农药的使用呈明显下降趋势[12]。

表 10 2000 - 2005 年蔬菜水果中有机磷检测情况

年份	份数	检出项数	检出率(%)	含量范围	超标数	超标率(%)
2000 - 2002	287	30	10.5	0.020 ~ 126.2	18	6.3
2003	160	16	10.0	0.037 ~ 347.0	12	7.5
2004	249	38	15.3	0.046 ~ 5.360	38	15.3
2005	255	14	5.5	0.073 ~ 7.700	13	5. 1
合计	951	98	10.3	0.020 ~ 347.0	81	8.5

2.3.2 有机氯农药残留

287 份蔬菜、水果中六六六、滴滴涕的总检出率为 11.1%,对照 GB 2763—2005 食品中农药最大残留限量标准,总超标率为 1.7%。215 份蔬菜、水果中三氯杀螨醇的检出率为 5.1%,检出范围 0.011~0.140 mg/kg。蔬菜、水果中三氯杀螨醇检测结果均低于 GB 2763—2005 规定的 1 mg/kg限量值,合格率为 100%。60 份果类蔬菜中有 7 份检出三氯杀螨醇,检出率为 11.7%,检出范围 0.011~0.074 mg/kg。2.3.3 氨基甲酸酯农药残留

2003 - 2005 年检测 333 份各类蔬菜、水果样品,对照 CB 2763—2005,氨基甲酸酯的检出率和超标率分别 5.4%和 3.0%,在检测的 8 种氨基甲酸酯农药中检出抗蚜威、仲丁威、克百威、异丙威、恶虫威、灭多威,速灭威和甲萘威未检出。其中 23 份花菜样品中有 2 份检出仲丁威 (0.016 mg/kg和 0.48 mg/kg),2份检出克百威 (1.2 mg/kg和 1.7 mg/kg),1 份检出异

丙威(0.13 mg/kg)和1份检出恶虫威(0.93 mg/kg), 花菜中氨基甲酸酯的检出率为26.1%,水果中氨基 甲酸酯的检出率为12.5%。

2.3.4 拟除虫菊酯农药残留

2004 - 2005 年采集蔬菜水果样品 408 份,检测 拟除虫菊酯农药残留量,拟除虫菊酯的检出率为 30.9%,对照 GB 2763—2005,超标率为 1.9%。各类蔬菜、水果中农药残留的检出率以拟除虫菊酯最高, 氯氰菊酯、氰戊菊酯、氯菊酯、氟氰菊酯、溴氰菊酯 5 种农药均有检出,详见表 11。

检测结果表明,目前广东省普遍使用的拟除虫菊酯主要是氯氰菊酯和氰戊菊酯,而溴氰菊酯、氯菊酯和氟氯氰菊酯使用较少。氯氰菊酯在豆类蔬菜、果类蔬菜和叶类蔬菜中的检出率都较高,分别为38.1%,23.5%和18.4%,氰戊菊酯在叶类蔬菜中的检出率为15.1%,而在水果中拟除虫菊酯检出率较低,详见表12。

表 11 408 份蔬菜、水果中各种拟除虫菊酯检出情况

农药名称	检出份数	检出率,%	检出范围 ,mg/kg	国标限量值 ,mg/kg	超标份数	超标率(%)
氯氰菊酯	76	18.60	0.012 ~ 1.110	0.2~2	5	1.20
氰戊菊酯	40	9.80	0.010 ~ 1.180	0.2~0.5	2	0.49
溴氰菊酯	4	0.98	0.013 ~ 0.027	0.05 ~ 0.5	0	0.00
氯菊酯	3	0.74	0.110 ~ 0.160	1~2	0	0.00
氟氯氰菊酯	3	0.74	0.013 ~ 0.037	0.1~0.5	0	0.00
合计	126	30. 9	0.010 ~ 1.180	0.05 ~ 2	7	1.70

氰戊菊酯 氢氰菊酯 样品分类 样品份数 检出<u>率(%)</u> 检出份数 检出范围(mg/kg) 检出份数 检出范围(mg/kg) 检出率(%) 花菜 23 0 0.0 1 4.4 0.049 水果 40 1 2.5 0.0263 7.5 $0.019 \sim 0.230$ 鲜食用菌 22 2 9.1 $0.010 \sim 0.011$ 0 0 / 叶类蔬菜 179 33 18.4 $0.015 \sim 0.890$ 27 15.1 $0.010 \sim 1.180$ 果类蔬菜 102 24 23.5 $0.012 \sim 1.110$ 6 5.9 $0.012 \sim 0.135$ 豆类蔬菜 42 16 38.1 $0.020 \sim 0.430$ 3 7.1 $0.020 \sim 0.190$ 合计 76 18.6 $0.010 \sim 1.110$ 9.8 $0.010 \sim 1.180$

表 12 蔬菜、水果中氯氰菊酯和氰戊菊酯的检出情况

注:"/"表示没有检出数据。

2.4 其他化学污染物

2004 - 2005 年在各监测网点采集酱油、蒸馏酒、葡萄酒、啤酒、鲜肉、熟肉、酱菜、瓜子、果脯、花生、食用菌等样品,测定黄曲霉毒素(B₁、B₂、G₁、G₂)、展青霉素、丙烯酰胺、氯丙醇、甲醛、杂醇油、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、二氧化硫等项目。对照 CB 2760—1996 标准,各类食品中二氧化硫残留量合格率为76%,对照 CB 14891—1994 标准,酱菜和熟肉制品中亚硝酸盐测定的合格率分别为100%和90%。

2.4.1 酱油中三氯丙醇

2001 - 2005 年在各监测网点采集瓶装和散装酱油共 91 份,采用气相色谱质谱法测定酱油中氯丙醇 (3 - MCPD) [13,14],其中 52 份样品中氯丙醇含量低于 0.005 mg/kg的定量检测限,有 39 份样品检出氯丙醇,检出率为 42.9 %,含量全部超过欧盟规定的 0.02 mg/kg限量值,均值为 3.60 mg/kg。

2.4.2 冬菇中甲醛

2004 - 2005 年采集干食用菌 36 份,采用乙酰丙酮 - 分光光度法和气相色谱法同时检测甲醛含量,全部样品均检出甲醛,含量 7.4~919 mg/kg,干食用菌中甲醛含量波动较大,但干冬菇中甲醛含量明显

高于其他干食用菌,检测 15 份干木耳,干茶树菇等样品,甲醛含量 $7.4 \sim 40.5 \text{ mg/kg}$,21 份干冬菇中甲醛含量 $102 \sim 919 \text{ mg/kg}$ 。

3 讨论

3.1 皮蛋中铅含量

在所监测的各类食品中,皮蛋铅含量最高,但不同地区抽检的皮蛋中铅含量差异较大,连续6年在粤东地区的汕头市、澄海市、海丰县、河源市等监测网点抽检28份皮蛋测定铅含量均值为0.35 mg/kg,明显低于全省监测均值,合格率为96.4%。而同期在粤北、粤西和广州地区抽检的皮蛋铅合格率仅为16.0%、27.3%和38.5%(表13)。皮蛋中铅主要来源于腌制过程配料中加入的氧化铅,通过蛋壳渗入皮蛋内使铅含量增加。据调查,各地农贸市场销售的散装皮蛋大多是县镇规模较小的作坊式加工厂生产。另外值得注意的是部分超市销售的标识"无铅"的包装皮蛋经检测也有铅超标现象。不少包装皮蛋由外省输入。由于皮蛋中铅含量严重超标,对人体健康造成危害,因此从皮蛋加工生产的源头加强卫生监督管理十分必要。

表 13	不同采样地点皮蛋中铅含量测定结果
------	------------------

采样地点	地理位置	检测份数	含量范围(mg/kg)	均值(mg/kg)	合格率(%)
韶关市 仁化县 始兴县	广东北部	25	0.074 ~ 58.50	14. 550	16.0
湛江市 赤坎区 霞山区	广东西部	22	0.02 ~ 39.60	7.820	27.3
汕头市 澄海区 海丰县 沙源市	广东东部	28	0.02 ~ 4.290	0.350	96.4
深圳市 宝安区 珠海市	广东南部	15	0.02 ~ 8.070	1.400	73.3
广州市 增城 番禺 海珠区	广东中部	39	0.02 ~ 334.0	16. 580	38. 5
合计		129	0.02 ~ 334.0	9.400	48. 8

3.2 大米中镉的含量

连续 6 年采集大米样品 393 份,检测镉含量范围 $0.002 \sim 1.660$ mg/kg,均值为 0.126 mg/kg,合格率仅为 85.8%。而同期检测 139 份面粉中镉含量均值为 0.020 mg/kg,合格率为 100%,详见表 2。广东大

米中镉含量约为面粉的 6 倍。2000 年FAO/WHO食品添加剂联合专家委员会(JECFA) 制定镉的周暂行允许摄入量(PTWI) 为 7 µg/kg BW,即每人每日镉 的允许摄入量为 60 µg。广东居民以大米为主食,若按每人每日食大米 0.3~0.4 kg 计,单食用大米一项已

接近允许摄入量的 63 % ~ 84 %。与全国大米中镉含量监测数据比较^[15],广东省大米中镉含量明显偏高,但广东省大米的来源途径较多,有国外进口大米、外省输入大米和本地自产大米。为了解广东省本地自产大米镉含量情况,目前正在广东省各地的大米产区开展专项调查,从农户中直接采集本地自产大米,通过检测掌握广东省自产大米中镉含量的变化趋势及地区差异。

3.3 虾蛄中镉含量

GB 2762 —2005 中没有规定海产贝类、虾蟹类镉限量指标,参考农业部行业标准 NY 5073 —2002,虾蟹类镉限量指标为 0.5 mg/kg。2000 - 2005 年在广东省沿海各网点分上下半年采集海产虾蟹类样品 149 份,测定镉含量均值为 0.573 mg/kg,范围 0.002~8.710 g/kg,合格率为 78.2 %。值得注意的是虾蛄镉含量远高于其他海虾。2002 - 2005 年在各监测网点采集 38 份虾蛄样品,测定镉含量范围均值 1.950 g/kg,远高于0.5 mg/kg限量指标,详见表 14。

表 14 海产虾蟹中镉、铅含量测定结果

					—————————————————————————————————————			
样品名称	份数	含量范围(mg/kg)	均值(mg/kg)	合格率(%)	 份数	含量范围 (mg/kg)	均值(mg/kg)	合格率(%)
海虾	63	0.002 ~ 0.697	0.021	98.4	63	0.02 ~ 0.255	0.068	100.0
海蟹	48	0.002 ~ 1.660	0. 128	95.8	49	0.02 ~ 0.816	0.098	98.0
虾蛄	38	0.002 ~ 8.710	1.950	26.3	38	0.02 ~ 1.460	0. 165	97.4
虾蟹类	149	0.002 ~ 8.710	0. 573	78. 2	150	0.02 ~ 1.460	0. 102	98.7

3.4 干食用菌中镉含量

CB 2762 —2005 规定食用菌中镉的限量指标为 0.2 mg/kg,但没有说明干品还是鲜品。检测结果显示,干食用菌中镉含量远高于鲜食用菌。若干菌和鲜菌 同以 0.2 mg/kg 指标评价,鲜菌合格率为 90.9 %,而干菌合格率仅为 32.3 %(见表 2)。鲜食用菌水分含量很高,可达 90 %左右,鲜食用菌干燥后因失去大量水分而使镉含量相对增高,今后在标

准修订中应参考铅的指标按鲜品和干品分别制定镉的限量指标。干冬菇中镉含量均值比干木耳、干茶树菇等其他干菌高约 10 倍,按照 CB 2762—2005 限量标准 0.2 mg/kg进行评价,干冬菇中镉含量合格率仅为 8.2 %。由于干冬菇中镉含量远高于其他干食用菌,建议标准修订时应考虑将干冬菇与其他干食用菌分开单列指标(见表 15)。

表 15 干冬菇与其他食用干菌中镉含量测定结果比较

样品	份数	含量范围(mg/kg)	均值(mg/kg)	国标限量(mg/kg)	合格率(%)
干冬菇	49	0.002 ~ 11.49	1. 284	0.2	8. 2
其他干菌	27	0.002 ~ 0.465	0. 140	0.2	77.8
干食用菌类	76	0.002 ~ 11.49	0. 877	0.2	32.9

3.5 加工食品中的甜味剂

从各监测网点采集的陈皮、话梅类蜜饯全部为广东省本地产品,除糖精钠和甜蜜素超标率高之外,还存在蜜饯中同时添加 2 种甜味剂等问题。广东省蜜饯生产主要集中在县级企业,广东蜜饯中糖精钠和甜蜜素加入量较高,但主要作用不是增加甜味,而是风味和口感^[16]。监测的酱菜类也为广东本地产品,其生产情况和加工条件亦基本相似,大多为乡镇企业生产。许多边远县镇农贸市场自产自销的散装酱菜中添加剂使用随意性很大,超标率亦很高。这些酱菜销售范围很窄,又无任何标识,当地县级食品检验机构也较少开展散装加工食品中添加剂的检测工作,使得存在的问题不易暴露。

3.6 有机磷农药

在各监测网点采集的蔬菜、水果中检出的有机 磷农药包括甲胺磷、敌百虫、二嗪农、敌敌畏、乙酰甲

胺磷、对硫磷、乐果等 16 种,详见表 16。值得注意的是毒性最高、严禁在蔬菜、水果中使用的甲胺磷农药检出最多,在 98 份检出有机磷农药残留的样品中,有 30 份是甲胺磷农药,甲胺磷含量 0.018 ~7.300 mg/kg,由农药引发的食物中毒主要是甲胺磷中毒,虽然近年广东省因甲胺磷引起的食物中毒明显减少,但由于甲胺磷在农业生产中还大量使用,仍为食物中毒的隐患。

3.7 拟除虫菊酯农药

在 4 类农药中拟除虫菊酯在蔬菜和水果中的检出率最高,达 30.9%,表明目前广东省普遍使用该类农药。拟除虫菊酯是上世纪 70~80 年代研制生产的新型农药,由于具有广谱、高效、抗药性小等优点,在蔬菜、水果中残留量较低,检出范围为 0.10~1.180 mg/kg,而有机磷农药的检出范围为 0.018~347.0 mg/kg。但拟除虫菊酯对鱼类毒性特高,广东

表 16 蔬菜水果中有机磷农药检出品情况比较

农药名称	检出份数	占总检出量 比率(%)	检出范围 (mg/kg)
甲胺磷	30	30. 6	0.018 ~ 7.300
敌百虫	12	12.3	0.064 ~ 347.000
二嗪农	11	11.2	0.020 ~ 81.800
敌敌畏	9	9. 2	0.082 ~ 11.400
乙酰甲胺磷	9	9. 2	1.570 ~ 126.200
对硫磷	6	6. 1	0.050 ~ 15.700
乐果	4	4. 1	0.070 ~ 3.890
其他有机磷	17	17.3	0.073 ~ 5.470
合计	98	100.0	0.018 ~ 347.000

注:其他检出的有机磷包括甲基嘧啶硫磷、异吸硫磷、乙硫磷、三硫 磷、甲基异硫磷、内吸磷、毒死蜱、皮蝇磷、久效磷。

省近年已多次发生因拟除虫菊酯农药导致养殖鱼类 大规模死亡的事件。

3.8 酱油中氯丙醇的监测

在所检测的酱油样品中,县镇农贸集市的散装 酱油氯丙醇检出率和测定值都较高,最高含量达 64.8 mg/kg。在农贸集市采集的酱油原料中氯丙醇 含量亦较高。采自超级市场和副食品店的品牌瓶装 酱油氯丙醇检出率相对较低,但也存在相同企业生 产同品牌的不同种酱油氯丙醇含量差别较大的问 题,这应该与酱油生产加工方式不同有关,采用酸水 解蛋白生产的酱油中氯丙醇污染问题较为严重。

3.9 冬菇中甲醛的调查

为了解冬菇中甲醛的来源,2005年3月前往始 兴县山区的种植农户和生产基地进行现场调查,始 兴县是广东省冬菇主要产地之一,目前该县各地生 产冬菇主要是采用原木培植和培养基培植两种方 式。现场采集鲜冬菇、干冬菇以及冬菇培养基,经检 测表明冬菇培养基甲醛含量极低,鲜冬菇中甲醛含 量经干燥失重折算的结果与直接检测干冬菇的结果 基本一致,表明鲜冬菇在加工成干冬菇的过程中甲 醛含量没有明显增加,干冬菇中甲醛含量高,并不是 加工过程中人为加入造成的污染。食品中甲醛污染 问题是食品安全与公共卫生关注的热点,近年有关 天然食物本身含有甲醛的报道不少,这些食物中甲 醛的形成机理、背景值范围以及如何鉴别人为加入 甲醛等问题都需进一步调查研究。

4 结语

食品化学污染物监测工作是一项基础性科研工 作,也是一项技术难度较大的痕量分析工作。提高 全省食品化学污染物检测技术水平,保证分析数据 的准确性和代表性,从而客观反映全省食品安全现 状,是今后做好食品化学污染物监测的工作重点和 努力方向。全面掌握食品化学污染物的含量水平和 变化规律,对于构建食品安全预警体系,保障人民群 众的健康,争取我国在 CAC (Codex Alimentarias Commission) 标准起草中的有利地位,促进食品经济 的可持续发展等方面都是十分必要的。

参考文献

- [1] 王竹天. 食品污染物监测及其健康影响评价的研究简介[J]. 中 国食品卫生杂志,2004,16(2):99-103.
- [2] 中华人民共和国卫生部. 卫生部关于建立和完善全国食品污染 物监测网的通知[J]. 中国食品卫生杂志,2002,14(6):35-38.
- [3] LAW W S, KNBANP, ZHAO J H, et al. Determination of vitamin C and preservatives in beverage by conventional capillary eletrophoresis and microchip eletrophoresis with capacitively coupled comtactless conductivty detection [J]. Electrophoresis, 2005, 26 (24): 4648-4655.
- [4] XIULAN S, XIAO LIAN Z, JIAN T, et al. Preparation of gold-labeled antibody probe and its use in immurochromatography assay for detection of aflatioxin B[J]. Int J Food Microbiol, 2005, 99(2):185-194.
- [5] JOHANNA SABINE BECKER, HANS-JOAEHIM DIETZE. Inorganic trace analysis by mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 1998 .1475-1506.
- [6] 傅武胜,吴永宁,赵云峰,等.稳定同位素稀释技术结合 CC-MS 测定酱油中的多种组分氯丙醇的研究 [J]. 中国食品卫生杂 志, 2004,16(4):284-294.
- [7] FRANCESCO CUBADDA, ANDREA RAGGI, ANTONELLA TESTONI, et al. Multielemental analysis of food and agricultural matrixes by inductively coupled piasma-mass spectrometry[J]. Journal of AOAC international, 2002,85(1):113-121.
- [8] 高健会,葛宝坤,黄国明,等. 密闭压力消化 ICP-MS 同时测定 食品中多种元素的方法[J]. 中国卫生检验杂志,2004,14(3): 348-350.
- [9] DEMIROXUF B, SALDAMLI I, GURSELF B, et al. Determination of some metals which are important for food quality control in bread[J]. Journal of Cereal Science, 2003, 37:171-177.
- [10] LIHP, LIGL, JENJF. The screening of organophoshorus, organochlorine and synthetic pyrethroid pesticides residues in beef fat by tandem solid-phase extraction technique [J]. Journal of Food and Drug Aanlysis, 2003, 11(3):258-265.
- [11] 赵云峰,吴永宁,王绪卿,等.广东省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.
- [12] 梁春穗、邓峰、黄伟雄,等. 广东省食物化学污染物的网点监测 与动态分析 [J]. 中国食品卫生杂志,2003,15(5):395-398.
- [13] Joint FAO/WHO Expert committee on Food Additives. Summary of the Fifty seventh Meeting of jioint FAO/WHO Expert committee on Food addifives [R]. Rome FAO/WHO:2001,20-24.
- [14] 范山湖,黄伟雄,梁春穗. CC-MS 检测调味品中氯丙醇的同位 素内标应用研究[J]. 中华医学实践杂志,2006,5(2):214-215.
- [15] 王茂起、王竹天、包大跃,等.中国2000年食品污染状况监测 分析 [J]. 中国食品卫生杂志,2002,14(2):3-8.
- [16] 孙平.食品添加剂使用手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2004

[收稿日期:2006-10-20]

中图分类号:R15: X836 文献标识码:A 文章编号:1004 - 8456(2007)01 - 0001 - 09