

## 2000 年湖北省膳食样品有机氯农药六六六和 DDT 残留溯源分析

赵云峰<sup>1</sup> 袁宗辉<sup>2</sup> 吴永宁<sup>1</sup>

(1. 中国疾控中心营养与食品安全所,北京 100050;2. 华中农业大学动物医学院,武汉 430070)

**摘要:**为了解湖北省食品中有机氯农药六六六和 DDT 残留情况,对 2000 年湖北省总膳食中的单个食品进行了分析及溯源,发现鳊鱼 HCH(六六六)残留量为 555.88  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其中  $\gamma$ -HCH 占 HCH 异构体构成比例的 98.29%;鸭蛋中 DDT 残留量为 541.78  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,以  $pp$ -DDE 为主要存在形式。鳊鱼中 HCH 和鸭蛋中 DDT 的残留量均超过新提出的食物中 HCH 和 DDT 允许限量修订标准。此溯源结果提示违规使用林丹的现象依然存在。

**关键词:**杀虫药,有机氯;林丹;膳食;农药残留量

### The identification analysis of contamination source of organochlorine pesticides in 2000 total diet study of Hubei Province

Zhao Yunfeng, Yuan Zonghui, Wu Yongning

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100050)

**Abstract:** The contamination source of HCH and DDT in Hubei Province was identified by analyzing individual sample through tracing pooled and individual samples in 2000 total diet study. The result showed that the residue level of HCH in bream (*Megalobrama amblycephala*) was 555.88  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , while  $\gamma$ -HCH contributed to 98.29% of the total HCHs residues. Meanwhile, it was also found that the residue level of DDT in duck egg was 541.78  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , while  $pp$ -DDE was the only dominant component. The residue levels of HCH of the bream and DDT of the duck egg exceeded the maximum residue limits (MRLs) of HCH and DDT in foods newly revised and proposal. The illegal use of lindane was implied after the tracing identification study in typical area in Hubei Province.

**Key Words:** Insecticides, Organochlorine; Lindane; Diet; Pesticide Residues

第 3 次中国总膳食研究的有机氯农药残留结果表明,我国居民膳食摄入的六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)主要来自动物性食品。<sup>[1]</sup>由于南方二区(湖北省、四川省、广西壮族自治区)和北方一区(黑龙江省、辽宁省、河北省)水产类样品高水平 HCH 残留以及南方二区蛋类和水产类样品的 DDT 高于其它各区的残留,所以对 2000 年总膳食样品进行了溯源分析,结果发现南方二区的湖北省水产样品是造成 2000 年总膳食水产类样品 HCH 高残留的主要来源。<sup>[2]</sup>为进一步阐明膳食中 HCH 和 DDT 的污染原因,对湖北省 2000 年总膳食研究中代表性单个食品

进行了溯源分析,旨在为菜篮子膳食安全性评价提供背景资料的同时,为农药安全使用的危险性管理提供线索。

### 1 材料与方法

1.1 试剂 丙酮、石油醚(沸程 30 ~ 60 °C),分析纯(重蒸);正己烷,农残级;氯化钠、无水硫酸钠,分析纯;浓硫酸,保证试剂。

1.2 有机氯农药标准品  $\gamma$ -六六六、 $\delta$ -六六六、 $\epsilon$ -六六六、 $pp$ -DDT、 $op$ -DDT、 $pp$ -DDE、 $pp$ -DDD。

1.3 仪器 气相色谱仪-电子捕获检测器(GC-

基金项目:国家重点基础研究专项(2003CB415001)

作者简介:赵云峰 男 副研究员

通讯作者:吴永宁 男 研究员

This work was supported by the National Basic Research Program, China. (2003CB415001)

5A,岛津公司);气相色谱-质谱联用仪(MD-800, Fison公司)。

1.4 样品 2000年湖北省总膳食研究中的聚类样品。样品采集地点、膳食组成、食物聚类、烹调加工、样品制备及运输、保存条件与前两次总膳食研究方法相同。<sup>[3,4]</sup>

### 1.5 测定方法

1.5.1 有机氯农药残留测定方法 采用气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)测定。<sup>[5]</sup>色谱条件 OV-17 填充柱,柱温 185,进样口温度 220,检测器温度 225,载气为高纯氮,流速为 110 mL/min。

1.5.2 有机氯农药的确证分析 采用气相色谱-质谱法(GC-MS)检测。<sup>[6]</sup>色谱条件 DB-5ms 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口 230,传输线温度 265;柱温程序 90 保持 1 min,以 10 /min速度升至 150,再以 4 /min 的速度升至 265,并保持 5 min;载气 氦气,柱前压 6 psi、不分流进样 1 μL。质谱参数 电子轰击源(EI),能量 70 eV、离子源温度 200、分析器(电子倍增器)电压 350 V、溶剂延迟 8 min,质谱采集时间 8~20 min。

1.5.3 样品提取与净化<sup>[5]</sup> 称取样品匀浆 5 g,加蒸馏水 35 mL,摇匀,加重蒸丙酮 80 mL,振摇 30 min,加氯化钠 12 g,振摇溶解后,加重蒸石油醚(沸点 30~60)60 mL,振摇 30 min,静置分层,取有机层 90 mL,加无水硫酸钠,放置过夜。量取提取液 70 mL,于 50 水浴中旋转蒸发至近干,用正己烷溶解残渣并洗涤蒸馏瓶,将溶液转移至 5 mL 刻度试管

中,用正己烷定容至刻度。提取液用浓硫酸净化,离心,取上清液进行测定。

1.5.4 样品的组成 中国总膳食研究采用混合食物样品法。各省将在 3 个点采集的食物分类,以食物消费量按比例混合,经烹调加工,成为 1 个省的样品。依据膳食组成,将所有消费的食物归纳为 13 类:谷类、豆类、薯类、蔬菜、水果、肉、蛋、水产、乳类、糖、饮料、酒类和调味品,各类食物样品包括其相应的制品。<sup>[3]</sup>

## 2 结果与讨论

2.1 2000年湖北省膳食样品 HCH、DDT 残留量为进行污染来源的溯源性分析,2000年中国总膳食研究保存了各省聚类的食物样品。表 1 为 2000年湖北省总膳食研究中部分单个样品 HCH、DDT 残留量。

表 1 结果显示,植物性食物中均未检出 DDT 残留,HCH 为低水平残留。在动物性食物中,除鳊鱼的 HCH 残留总量为 555.88 μg/kg,鸭蛋的 DDT 残留总量为 541.78 μg/kg 外,其它各类食物 HCH 和 DDT 均为低水平残留。与新提出“食物中六六六残留限量标准”和“食物中滴滴涕残留限量标准”修订标准相比,<sup>[9]</sup>鳊鱼占 HCH 允许残留量(鱼类和蛋类为 0.10 mg/kg)的 556%,鸭蛋占 DDT 允许残留限量(蛋类为 0.10 mg/kg)的 542%,如果按照生原料比例进行换算,结果将更为严重,这是相当突出的食品安全问题。

表 1 湖北省膳食样品中 HCH、DDT 各异构体的含量

μg/kg

样品	HCH					DDT				
	- HCH	- HCH	- HCH	- HCH	总量	pp - DDE	op - DDT	pp - DDD	pp - DDT	总量
籼米饭	0.17	-	0.20	-	0.37	-	-	-	-	-
馒头	0.33	0.29	0.26	-	0.88	-	-	-	-	-
煮玉米	0.21	0.21	0.24	-	0.66	-	-	-	-	-
炒茄子	0.68	-	0.36	-	1.04	-	-	-	-	-
炒豆角	0.53	0.18	0.22	-	0.83	-	-	-	-	-
炒笋瓜	0.41	0.14	0.23	-	0.78	-	-	-	-	-
炒西红柿	0.32	-	0.17	-	0.49	-	-	-	-	-
炒油白菜	0.57	0.16	0.28	-	1.01	-	-	-	-	-
炒芹菜	0.53	0.19	0.25	-	0.97	-	-	-	-	-
炒青椒	0.42	0.09	0.18	-	0.69	-	-	-	-	-
拌黄瓜	0.23	0.10	0.08	-	0.41	-	-	-	-	-
红烧肉	1.41	-	0.81	-	2.23	39.48	-	-	-	39.48
卤肉	2.08	-	2.05	-	4.13	4.87	-	-	-	4.87
猪肝	1.04	2.48	0.89	-	4.41	-	-	-	-	-
炒鸡肉	0.98	-	0.84	-	1.81	-	-	-	-	-
炒鸡蛋	1.25	-	0.68	-	1.93	5.30	-	-	-	5.30
鸭蛋	-	2.33	0.78	-	3.11	433.77	-	30.50	77.51	541.78
皮蛋	1.04	2.40	1.26	-	4.70	4.27	-	-	-	4.27
鳊鱼	9.48	-	546.40	-	555.88	11.40	-	-	-	11.40
红烧鱼	-	-	0.01	-	0.01	0.21	-	-	-	0.21
虾	-	0.003	0.002	-	0.005	0.02	-	-	-	0.02
鲜奶	1.46	1.71	0.81	-	3.98	4.75	-	-	-	4.75

注:“-”为未检出。

## 2.2 与 2000 年总膳食研究结果的比较 总膳食研究(total diet study) 又称菜篮子研究,是评价膳食营

养与安全的有效方法。美国早在 1961 年开始总膳食研究,以后陆续有英国、加拿大、日本、新西兰和荷兰等 10 余个发达国家开展此项工作。<sup>[7]</sup>在 WHO 的指导和鼓励下,我国于 1990 年首次成功地开展了中国总膳食研究,<sup>[3]</sup>为发展中国家开创了总膳食研究的典范。此后我国又于 1992 年和 2000 年开展了这项工作。<sup>[1,4]</sup>

中国总膳食研究将全国划分为 4 个大区,在每个大区内选择 3 个省、市、自治区。南方一区选择江西省、福建省、上海市,南方二区选择湖北省、四川省、广西壮族自治区,北方一区选择黑龙江省、辽宁省、河北省,北方二区选择河南省、陕西省、宁夏回族自治区。在每个省、市、自治区各选 3 个调查点,其中 2 个农村点,1 个城市点。调查抽样范围覆盖了全国主要的地理区域,人口约为全国城乡总人口的 50%,其样本代表了全国的膳食组成。<sup>[3]</sup>2000 年总膳食研究结果表明,<sup>[1]</sup>我国居民每人每天膳食 HCH 总摄入量为 3.11  $\mu\text{g}$ ,DDT 总摄入量为 2.15  $\mu\text{g}$ ,不足联合国粮农组织/世界卫生组织农药残留联合会议(Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, JMPR)(2000 年)<sup>[8]</sup>提出的 PIDI(0.01 mg/(kg BW·d))的 1%。但是,这并不能排除个别地区、个别食物的异常污染。南方二区水产类样品的 HCH 残留量为 75.99  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,水产类和蛋类样品的 DDT 残留量分别为 68.87  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 26.72  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。通过对南方二区水产类样品 HCH 和 DDT 残留的溯源性分析,湖北省水产类样品 HCH 残留总量为 401.56  $\mu\text{g}/\text{kg}$ (其中,  $\gamma$ -HCH 含量为 400.60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),为该地区 HCH 含量的 88.8%。该省的水产类样品 DDT 残留全部为 *pp*-DDE 形式,残留量为 154.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,占南方二区 DDT 总量的 68.9%。<sup>[2]</sup>表 1 反映了湖北省鳊鱼 HCH 和鸭蛋 DDT 对总膳食样品的残留贡献率。图 1、图 2 为鳊鱼 HCH 和鸭蛋 DDT 残留量与 2000 年总膳食研究结果的比较。鳊鱼中 HCH 分别为全国和南方二区水产类样品 HCH 残留量的 8.7 和 7.3 倍;鸭蛋中 DDT 残留分别为全国和南方二区蛋类样品 DDT 残留量的 65.6 和 20.3 倍。

**2.3 鳊鱼中  $\gamma$ -HCH 的 GC-MS 确证分析** 从鳊鱼 HCH 和鸭蛋 DDT 残留的各异构体构成来看,鳊鱼中为高比例的  $\gamma$ -HCH 残留,占总残留量的 98.29%;鸭蛋则主要为 *pp*-DDE 残留,占总残留量的 80.06%。在 DDT 各残留组分中,*pp*-DDE 是食品中 DDT 的主要残留存在形式。<sup>[9]</sup>表 1 中鸭蛋的 *pp*-DDE 残留符合 DDT 代谢转化规律。而鳊鱼  $\gamma$ -HCH 的残留与我国工业品六六六中各异构体的构成比例及六六六的残留规律不一致。

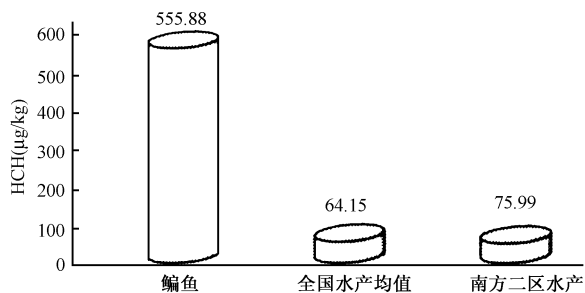


图 1 HCH 的残留量比较

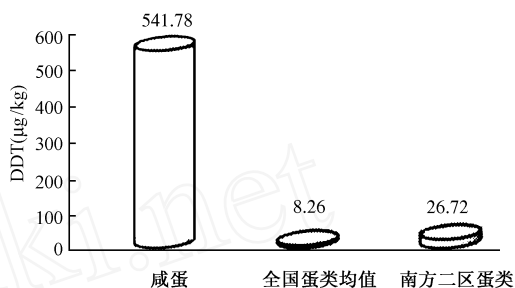


图 2 DDT 的残留量比较

表 1 中鳊鱼的 HCH 残留以  $\gamma$ -HCH 为主体,这说明污染不是使用我国工业品六六六造成的,可能是由于使用  $\gamma$ -HCH 单体(林丹)造成的。为对鳊鱼中  $\gamma$ -HCH 高残留进行确证分析,采用 GC-MS 方法对鳊鱼样品进行全扫描质谱采集。<sup>[6]</sup>在其质谱图上,主要的裂解碎片为  $m/z$ 181(基峰)、183、109、111、217、219。进行 NIST 标准谱库检索,与林丹标准质谱图的匹配度大于 90%。此结果显示,在我国某些地区很可能存在林丹违规使用的现象,进而造成林丹在环境中残留,并随着生物富积作用,构成对我国食物链的威胁。

林丹为 HCH 的单体  $\gamma$ -HCH。1983 年我国停止生产 HCH 和 DDT 后,虽然某些农药研制单位曾试图采用 HCH 的有效体生产林丹,以林丹代替工业品 HCH,但是我所研究揭示了林丹的肾脏毒性,<sup>[10]</sup>因此我国未大规模发展林丹的生产。其使用仅限于荒滩飞蝗、竹蝗以及小麦吸浆虫害严重地区的防治。在国际上,一直将林丹列入严格管理的名单中,并严格规定了其在农副产品中的残留限量。欧盟委员会已于 2001 年下半年撤消林丹的登记,并规定至 2002 年 6 月 20 日停止库存林丹的使用。欧盟动物性食品中 HCH 残留限量标准(Council Directive 86/363/EEC of 24 July 1986; 300L0081, 2000 年修订)针对使用林丹导致  $\gamma$ -HCH 和  $\delta$ -HCH 残留,分别制定了林丹、 $\gamma$ -HCH 和  $\delta$ -HCH 限量要求,规定林丹在肉及其制品(以脂肪计)、乳及其制品、蛋及其制品(去壳)的限量标准分别为 1、0.008、0.1 mg/kg,鱼及

[下转第 464 页]

合同,以避免因无标准、无标准品和无检验方法而无法处理。

当时虽然已知 EDB 是强致癌剂,但由于没有国际标准,我国也不是国际食品法典组织的成员,所以我国政府在既要保障我国人民的身体健康,又要考虑到与美贸易中美方的可接受性的情况下,在制定我国的标准前,先调查了美粮中 EDB 残留的水平,调查发现 89.18% 的美粮在 10 ppb 以下。10 ppb 的标准尽管美方有意见,但由于中方有科学依据,且大

部分美粮在 10 ppb 以下,所以尽管后来美方提出我国的粮食中二溴乙烷的允许残留量太严,要求放松,但卫生部不同意,美方也就按中国标准执行了。至此 EDB 事件顺利解决。

如今我国已加入 WTO,我国政府承诺在食品的国际贸易中遵守有关国际协议和标准,我国在一个历史时期存在的进口原粮农药残留的问题也随之解决了。

[收稿日期:2003 - 10 - 15]

中图分类号:R15 文献标识码:C 文章编号:1004 - 8456(2004)05 - 0461 - 04

[上接第 399 页]

其制品未制定标准,欧盟已于 2002 年 6 月禁止林丹的使用。

3 结语 食品是人体接触 HCH 和 DDT 的主要途径,HCH 和 DDT 残留是人们关注的重点。斯德哥尔摩公约规定的 12 种优先控制的持久性有机污染物(POPs)中 DDT 为重要监测内容之一。尽管我国自 1983 年已停止生产 HCH 和 DDT,但是,过去长期大量使用造成了 HCH 和 DDT 残留,并且由于林丹的违规使用,使得食品中 HCH 和 DDT 的残留监测和人群膳食摄入量评价仍然是我国食品安全领域的重要关注内容。

#### 参考文献:

- [1] 赵云峰,吴永宁,王绪卿,等. 我国居民膳食中农药残留的研究[J]. 中华流行病学杂志,2003,4(8):661—663.
- [2] 赵云峰,李敬光,封锦芳,等. 2000 年中国总膳食样品中有机氯农药污染的溯源研究[J]. 卫生研究,2004,33:4,459—461.

- [3] 陈君石,高俊全. 1990 年中国总膳食研究[J]. 卫生研究,1993,22(增刊 1):1—12.
- [4] 刘宏志,陈惠京,王绪卿. 1992 年中国总膳食研究 - 农药残留[J]. 卫生研究,1997,24(6):356—360.
- [5] 林媛真,陈惠京,冯燕,等. 总膳食研究中有机氯农药残留量测定方法[J]. 卫生研究,1991,20(3):34—36.
- [6] 赵云峰,陈建民,王绪卿. 有机氯农药多残留 GC - MS 分析方法研究[J]. 卫生研究,1998,27(6):425—427.
- [7] Pennington J A T, Gunderson E L. History of the Food and Drug Administration's total diet study - 1961 to 1987[J]. J Assoc Off Anal Chem, 1987,70:771.
- [8] UNEP/ILO/WHO. International programme on chemical safety summary of toxicological evaluations performed by the Joint FAO/WHO meeting on pesticide residues[Z]. Geneva: UNEP/ILO/WHO,2000.
- [9] 吴永宁,主编. 现代食品安全科学[M]. 北京:化学工业出版社,2003,72.
- [10] Wang Xuqing, Chen Junshi. Toxicology studies on some pesticides in foods. The third China-Japan symposium on pesticide[M]. 1986,266—278.

[收稿日期:2004 - 04 - 24]

中图分类号:R15;TQ450.263;TQ453.21 文献标识码:A 文章编号:1004 - 8456(2004)05 - 0397 - 04