

## 进口美国粮食中二溴乙烷残留问题及其解决

李小芳 王晓玲

(中国疾控中心营养与食品安全所,北京 100021)

**摘要:**20世纪80年代,一些美国商人将受二溴乙烷污染的粮食出口中国。为解决这一问题,卫生部责令卫生部食品卫生监督检验所牵头解决检测方法问题。检测方法解决后,1984年6月部分口岸对17条美国船的81个样品进行了检测,其中17个样品检出二溴乙烷,并且一些样品污染严重。1984年10月大连等5口岸对22条美国船的185个样品进行检验,其中49个样品中含二溴乙烷。同期未在其他国家的粮食中检出二溴乙烷。根据二溴乙烷的毒性和参考部分国家及国际组织对二溴乙烷的管理原则,确定了我国的二溴乙烷国家标准检测方法及其残留标准(原粮 10 ppb)。

**关键词:**二溴乙烷;农药残留量;粮食;国境检疫

自改革开放以后,我国食品的国际贸易不管是数量上还是从品种上都较之以前有了很大的变化,随之而来的是复杂性也较之以前增加。就食品中农药残留问题来说,在改革开放初期,一方面国际上经济发达国家农药的品种、使用、管理在不断地变化,而我国的对外信息交流渠道不通畅,不了解国际上该领域的情况;另一方面我国的食品卫生管理尚不成熟,我国当时的经济体制和政治体制既难以应对国际上的变化又难以应对我国国际贸易的飞速发展。在这样的形势下,我国食品卫生工作者,恪尽职守,以严谨的科学态度,以对人民健康、国家利益极端负责任的态度,把好进口食品的卫生关。进口美国原粮中二溴乙烷残留超标问题的处理就是其中一例。

二溴乙烷是一种强致癌剂,早在20世纪70年代动物实验(口服、吸入、皮肤涂抹)就证明其能诱发雌雄大、小鼠致命性肿瘤,是强致癌物,可导致不可逆的DNA损伤,其致突变作用的生物反应特点是没有阈值,对人也是如此。1984年美国环境保护局禁止将二溴乙烷用于土壤、粮食和加工业(磨面)并制定了残留量标准。美国各州政府也有各自的二溴乙烷残留标准,且严于美国环境保护局的标准。如佛罗里达州规定二溴乙烷残留量超过1 ppb的食品不得销售。

1984年3月,卫生部食品卫生监督检验所(以下简称卫生部食检所)接到中国粮油进出口总公司第一次函,函告由美国进口的粮食受二溴乙烷(EDB)污染。卫生部食检所收到报告后上报卫生部,卫生部对于这一问题非常重视,责令由卫生部食

检所牵头解决检测方法的问题。

卫生部食检所与秦皇岛食检所、大连食检所共同就我国现有的条件和需要,在AOAC第13版(1980年)粮食中熏蒸剂的检验方法的基础上,就二溴乙烷的检验方法,在气相色谱的条件、灵敏度及回收率方面进行了摸索,6月中旬方法建立完毕,形成我国粮食中二溴乙烷的一个检验方法。方法的最低检出限为1 ppb,能够满足粮食中二溴乙烷检测的需要。

6月22日,在卫生部食检所召开了有国家商检局、商业部、粮油进出口总公司等单位参加的座谈会,介绍了适合我国国情的检验方法。与会者一致认为我国的粮食中的二溴乙烷的残留量标准待收集到我国对美粮EDB残留量的检测数据后再定比较合适。

6月23日,卫生部食检所发文给各口岸食检所,要求检测进口美粮中EDB的残留量。至9月11日,共收到17条美国船81个样品的检验结果。其中7批美国船的17个样品检出EDB,残留量分别为3.05、4.39、5.63、8.30、8.70、12.71、14.18、16.66、16.90、20.83 ppb。与此同时,一些口岸食检所还检验了从澳大利亚、阿根廷、加拿大、日本进口的小麦和面粉,均未检出EDB。商检局也对美粮的EDB残留进行了检测,但由于方法不一样,结果也不一样,最高检出量为37.2 ppb。从检验结果来看,进口的美国粮食中不但存在EDB污染,而且有些情况还很严重。

1984年9月10日,对外经济贸易部在与卫生部、农牧渔业部、商业部的会签稿中介绍了美苏粮食

贸易中二溴乙烷残留问题的解决方案,美国向苏联出口粮食时要出具二溴乙烷残留证书。联邦德国在国际粮食贸易中的态度,谷物及其粮食制品中的二溴乙烷的最高残留量不得超过 10 ppb。美国国内的污染状况(摘译自美国环境保护局)二溴乙烷的检出率,原粮中为 29.5%~75.2%,磨碎的谷物制品为 17.4%~69.5%,即食谷物制品(面包等)为 6.0%~21.7%。建议:“一、鉴于此事涉及部门较多,拟请国务院一位领导同志出面召集卫生、商业、农牧渔业部和经贸部等单位共同研究应采取什么措施,包括对美做出什么反应。二、由卫生部、商业部、农牧渔业部和经贸部等单位联合组成一个专家工作组,更加准确地测定美粮中二溴乙烷的残留量,研究有关技术问题,把工作建立在牢固的科学基础上。三、由卫生部和国家商检局联合制定并发布进口粮食二溴乙烷的暂行限量规定,作为对外谈判的法令依据。四、据美商反映我国出口蜂蜜中也含有二溴乙烷。经初步了解,可能是有的省用地方外汇进口过此种药物。为防患于未然,由经贸部、卫生部、农牧渔业部和商业部等单位联合发文,禁止进口/销售、使用二溴乙烷。”

9月11日卫生部食检所接商检局关于美粮残留 EDB 的会签稿后,向国务院上报了卫生部门的有关工作,并提出了 4 点建议:“1. 请立即与美国交涉,保留索赔权;2. 请商检局和商业部粮食部门对美粮也进行检验,并及时互相交流经验,统一方法;3. 过去卫生部门未能及时得到进口粮的有关情报,往往使我们措手不及,陷于被动,如虫螨磷、杀螟硫磷等。这一次由于粮油进出口总公司及时提供了有关 EDB 的情报,使我们所能及时布置任务、研究方法、解决问题,说明信息的作用已得到了应有的重视,盼望今后仍能按六部颁发的《进口食品卫生管理试行办法》中第三款(应为条,作者注)执行。4. 二十多年来我部迄未定期派出人员赴各国了解该国出口粮食的卫生情况,为此使卫生部门不了解国际动态以及该国的检验方法及残留标准等等,使工作受到影响。据了解,对于我国出口的食品,进口国常派员来我国及时了解情况。为此我卫生系统是否也应定期派员赴各出口国了解情况。”

10月19日国家财经领导小组办公会议就美粮中二溴乙烷问题决定,由卫生部牵头,与经贸部、轻工业部、商业部、农牧渔业部、城乡建设环境保护部等共同商量,于11月底之前制定出我国粮食中二溴乙烷的允许残留量标准及检验方法,报卫生部批准后严格执行。卫生部决定11月6日在卫生部食检所召开讨论会,请环保部等12个部门派代表参

加,参加者携带收集到的二溴乙烷毒性评价资料及分析方法资料。

11月6日的会议参加人员16人,来自商业部粮食贮运局、科技司、粮油食品检验站、国家商检局、中国粮油进出口总公司、中国环境科学院标准室、卫生部防疫司食品处和卫生部食品卫生监督检验所。首先由卫生部食检所介绍了卫生部门的工作进展。自6月份卫生部门拿出检验方法后,很快推广至各口岸卫生防疫站,要求将美粮中 EDB 残留量作为必检项目。至10月收到大连、秦皇岛、湛江、天津、广州食品卫生检验所报来的检验结果,共检验美国进口粮船22艘,185个样品,其中136个样品未检出,占73.51%,24个产品检出量为1~5 ppb,占12.97%,5~10 ppb的5个样品,占2.7%,10~20 ppb的10个样品,占5.4%,20~30 ppb的4个样品,占2.16%,200~300 ppb的1个样品,占0.54%,300~400 ppb的3个样品,占1.62%,400~500 ppb的1个,占0.54%,500 ppb以上的1个,占0.54%。其他国家的粮食中均未检出 EDB。从以上结果看,美粮中确有 EDB 残留,有6个样品高达200 ppb以上,最高的一个为512.2 ppb,多数是在30 ppb以下,绝大多数未检出。若以5 ppb为允许残留限度,有160个样品,占总数的86.48%。若以10 ppb为允许限度,有165个样品,占89.18%。超过10 ppb的有20个样品,占10.82%。其次卫生部食检所介绍了国际上关于二溴乙烷的管理状况,FAO/WHO对EDB的指导限量为原粮20 ppm,即食谷物制品0.01 ppm,原农作物产品(大豆)0.001 ppm。美国EPA制定的允许残留量为原粮900 ppb,半成品粮150 ppb,成品粮、直接食用食品为30 ppb,1984年4~5月FDA开始执行EPA建立的允许残留量。最后介绍了卫生系统用的检测方法“提取法”(AOAC改良法)。商检局首先介绍了他们收集到的材料,联邦德国10 ppb(1984年订),苏联95 ppb。然后介绍了商检局的检验方法。商检系统的检验方法是SGS法(蒸馏法),该法与卫生部门的方法的不同之处是前处理方法不同。会议认为,为适合我国的条件,对样品的前处理,提取法和蒸馏法可并列使用。

但为统一对外,应统一方法。定于11月12日下午2点在卫生部食检所,商业部、商检总局与卫生部食检所搞检验的同志一起统一方法。

根据各部介绍的情况,会议一致认为,因为EDB的致畸、致癌、致突变作用已经被证实,所以EDB的使用,其残留量宜严不宜松,定为粮食小于或等于10 ppb。与会人员深感在进出口贸易上管理被动。

会后中国进出口总公司来电话,认为联邦德国

和日本虽定标准为 10、50 ppb,但并未公开执行,请卫生部门考虑在毒性评价资料不足的情况下,我国公布 EDB 的允许残留量为 10 PPb 是否会造成我国被动。而且积极请美商与我所同志于 11 月 8 日座谈关于 EDB 的事宜,答应提供美国有关 EDB 的毒性评价资料。11 月我国的 EDB 残留标准制定完成,残留标准:原粮 10 ppb。国家标准检测方法:第一法:AOAC14 版,1984 年方法;第二法:SGS 蒸馏法。绝对检测限度为 1 ppb。鼓励各单位改进方法,但发生争执时用第一法。我国的标准之所以制定 10 ppb,是参考了美国 EPA 提供的资料,含 EDB 的原粮经磨粉加工可减少 74%左右的残留,食物经烹调,EDB 损失约 82%左右。我国人民的膳食组成中粮食占主要部分,因此对 EDB 在粮食及其制品中的残留应严格控制。又则,自 1984 年 7 月到 10 月的 4 个月,我国检测了 22 艘美国粮船,185 个样品,EDB 残留量在 10 ppb 以下的有 165 个,占总样品数的 89.18%。若以船只计算,4 艘船检出的 EDB 残留量超过 10 ppb,占总船数的 18.18%,因此卫生部门认为我国制定的标准是合适的。鉴于 EDB 对人体的有毒、有害性,后来国际上普遍禁止使用。现在我国已不再检测粮食中的 EDB。

二溴乙烷事件从发现到解决,历时 9 个月,在参考国际资料、摸索方法、调查研究、分析国情之后,制定出了我国的标准。这在当时杜绝了部分美国商人将其国内的不合格产品向我国倾销,保护了我国人民的身体健康,维护了国家的尊严与利益,在今天仍有着重要的意义。站在今天的角度回顾这一事件,可以深切地感觉到,我国在国际贸易方面已经取得了多么大的进步。当时所收集的资料基本都是美国的,一方面是美国在这方面做了较多的工作,另一方面也与我国当时不是 CAC 成员,信息渠道不通畅有直接的关系。当时的信息不通畅给我国的卫生监督工作带来很大的被动性,就农药残留的监督来说,由于很少得到国外的信息,不了解国际上农药研究、使用、管理的情况,一些国际上已经不用或很少使用的农药我国还在监测,而国外已经更新的农药品种我国又不能立即掌握,从而要么漏检了国外正在使用的农药,要么虽然知道,但我国没有检验方法,没有标准,十分被动。如,1983 年,上海食检所在接待澳大利亚小麦代表团后才知道,澳大利亚的小麦已不使用马拉硫磷,而是使用杀螟松和生物除虫菊酯。上海食检所函告卫生部食检所后,卫生部门才知道。后来了解到上海和秦皇岛食检所也都检出了杀螟松,由于我国当时没有杀螟松的卫生标准,上海便按马拉硫磷放行了。1983 年 6 月 6 日上海食检所以

气相色谱法检验阿根廷小麦时,发现农药出峰时间不象马拉硫磷,由于无标准品核对,送到卫生部食检所,卫生部食检所确定为杀螟松。当年 9 月 10 日和 10 月 18 日秦皇岛又先后送检样品到卫生部食检所,自送检的阿根廷小麦中检出杀螟松,且有的含量高达 60 ppm。

当时我国国内在对外贸易的管理上的一些不协调之处,使这种被动局面加剧。如当时卫生部、外贸部等六部颁发的《进口食品卫生管理试行办法的通知》((80)卫防字 51 号)的第二、第三条规定:外贸部门向外商定货时,必须按照我国规定的食品卫生标准和卫生要求签定合同。其合同文本抄送卫生部,中国医学科学院食品卫生检验所及有关进货口岸食品卫生检验所,并应尽量向食品输出国索取他们使用我国规定以外的农药、添加剂、熏蒸剂等与食品卫生有关的品种、标准、资料,向卫生部门提供。但在实际工作中,这条规定难以实行。1983 年年初广州食检所发现法国进口小麦有机磷农药超标,但当时不知道是什么农药,到 3 月 10 日送卫生部食检所检验,多方寻找各种有机磷标准品核对,才鉴定为虫螨磷,并计算出含量。同年 4 月 4 日、6 月 19 日上海和秦皇岛食检所先后向卫生部食检所送检法国小麦,均含虫螨磷。在 5 月秦皇岛全国进口食品会议上,提到虫螨磷的事,大连食检所反映他们早已发现,不知是什么农药,多次找船方谈话方知是虫螨磷,由于检验规定中无此项目,故没有检验。另外,检验项目中有有机磷只检验马拉硫磷(以前签定合同只许用马拉硫磷,就是防出口国乱用农药,我国漏检,造成对人体健康的危害)且为比色法,有些有机磷农药与此试剂不显色,因此虫螨磷、杀螟松有些港口就漏检了。

这些事件发生之后,卫生部食检所向各口岸所发放了标准品,各口岸也都能自检。但又出现了新的问题:(1)我国尚没有粮食中杀螟松和虫螨磷的允许残留量标准,如按 FAO/WHO 的标准执行,与六部委的规定有矛盾,如不按 FAO/WHO 的标准,粮食已运往了国内许多地方,准不准许食用?(2)如按 FAO/WHO 标准,怎样处理超标的粮食?如何签证?

就以上问题卫生部食检所提出 2 点意见:(1)卫生部应强调执行六部委的通知,外贸部门必须将签定的合同副本抄送卫生部、卫生部食检所和有关进货口岸食检所,并应尽量提供情报资料,否则卫生部门可以拒检。拒出签证。(2)外贸部门和外商签定合同时,如所用的农药、添加剂、熏蒸剂等是我国规定以外的品种,应先征求卫生部和卫生部食检所的意见,提出妥善的检验方法和处理方法,然后再签定

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