

## · 食品安全与食源性疾病 ·

## 中国居民膳食中农药残留的研究

赵云峰 吴永宁 王绪卿 高俊全 陈君石

**【摘要】** 目的 探讨中国居民膳食中农药残留的变化趋势。方法 采用总膳食研究,通过对全国四个区域代表性混合食物样品的调查,了解各类食物样品中农药残留量,根据食物消费量,获得我国居民膳食农药残留摄入量,并与允许摄入量比较,对于污染的食物样品进一步溯源性分析。结果 我国居民 2000 年每人每天膳食有机氯农药六六六(HCH)总摄入量为 $3.11 \mu\text{g}$ ,滴滴涕(DDT)总摄入量不足 FAO/WHO 农药残留联席会议(2000)提出的每日摄入耐受量(PTDI)( $0.01 \text{ mg/kg bw}$ )的 1%。与 1990 年相比,2000 年我国居民从动物性食品中摄入的 HCH 有所增加,主要来自北方一区 and 南方二区水产类样品中林丹的污染。2000 年中国总膳食研究在谷类、蔬菜和水果三类食物的混合样品中均未检出有机磷农药残留。结论 我国居民 2000 年膳食农药残留摄入量处于低水平,且有机磷农药的滥用现象得到了明显的改善。

**【关键词】** 总膳食研究;膳食;农药残留

**Study on of dietary pesticide residues in Chinese residents** ZHAO Yun-feng, WU Yong-ning, WANG Xu-qing, GAO Jun-quan, CHEN Jun-shi. Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China

**【Abstract】 Objectives** To investigate the change of pesticide residues in Chinese dietary through analysis on results of the pesticide residues in the Chinese total diet study carried out the first in 1990. **Methods** Organochlorine, such as HCH and DDT of 9 groups and 15 organophosphorus pesticide residues of 3 groups in four regions of China were determined by gas chromatography-electron capture detector (GC-ECD) and gas chromatography-flame photometric detector (GC-FPD) respectively. According to the amount of pesticide residues in various foods and the amount of food consumption in different areas, we calculated the amount of dietary intake of pesticide residues, then compared with the acceptable daily intake (ADI) or provisional tolerable daily intake (PTDI). The contaminated samples were validated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Results**

Results showed that the total dietary daily intake of HCH per person was decreasing from  $5.04 \mu\text{g}$  in 1990 to  $3.11 \mu\text{g}$  in 2000, where as the total dietary daily intake of DDT per person was decreasing from  $20.47 \mu\text{g}$  in 1990 to  $2.15 \mu\text{g}$  in 2000. The result was less than 1 percent difference of PTDI ( $0.01 \text{ mg/kg bw}$ ) established by the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues (JMPR) in 2000. Compared to the results in 1990, the intake of HCH from animal foods increased a little, due to the contaminated of aquatic products by Lindan in the second Southern region and the first Northern region. None of the organophosphorus pesticide residues analyzed were detected in cereals, vegetables and fruits. **Conclusion** The intake level of pesticide residues in Chinese dietary in 2000 was considered to be low, and the abuse of organophosphorus pesticide seemed to be under effective control.

**【Key words】** Total diet study; Dietary; Pesticide residues

食品中农药残留量和膳食农药摄入水平备受世界性关注。总膳食研究(total diet study)是评价膳食农药残留总摄入量的有效方法。在世界卫生组织(WHO)的指导和鼓励下,我国于 1990 年首次开展

了中国总膳食研究<sup>[1]</sup>,此后又于 1992 年<sup>[2]</sup>和 2000 年开展了此项工作。我国总膳食研究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,获得的资料可全面评价我国膳食安全性和营养质量。本研究通过对 1990~2000 年的三次中国总膳食研究中农药残留检测结果的分析<sup>[3,4]</sup>,探讨我国居民膳食中农药残留的变化趋势。

基金项目 科技部“十五”攻关项目资助(2001BA804A10)

作者单位:100050 北京,中国疾病预防控制中心营养与食品安全所

## 材料与方 法

1. 样品采集及聚类 :2000 年总膳食研究的区域、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、保存条件参照两次总膳食研究方法<sup>[1,2]</sup>。2000 年总膳食研究中保留了各省的聚类样品。

2. 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>。

3. 有机磷农药残留测定方法 :采用气相色谱-火焰光度检测器(GC-FPD)测定<sup>[6]</sup>。

4. 林丹的确证分析方法 :采用气相色谱-质谱法(GC-MS)检测<sup>[7]</sup>。

## 结 果

1. 有机氯农药残留 :食品是人体接触有机氯农药六六六(HCH)和滴滴涕(DDT)的主要途径。食品中有机氯农药残留监测和人群膳食摄入量评价一直是我国食品安全领域的重要问题。

(1)我国不同时期各类食物中 HCH 和 DDT 残留量的比较 :将总膳食研究中各类烹调后食物样品的 HCH 和 DDT 残留量测定结果,按照烹调的生熟比例转换为生原料食品的 HCH 和 DDT 残留量。表 1 为不同时期各类食品中 HCH 和 DDT 残留量。与 20 世纪 70 年代调查结果相比,1990 年和 1992 年各类食品中 HCH 和 DDT 残留水平明显下降,动物性食品降幅显著。1990 年,肉类、蛋类、水产类和乳类中 HCH 残留量分别为 70 年代残留水平的 1.0%、2.2%、0.7% 和 1.9%;肉类、蛋类、水产类和乳类中 DDT 残留量分别为 70 年代残留水平的 26.2%、10.0%、9.7% 和 11.6%。与 1990 年和 1992 年结果相比,2000 年除水产类 HCH 残留量增加外(HCH 残

留量为 64.15  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),其他各类食物中 HCH 和 DDT 残留量降低,此与 2000 年在全国 10 个省、市(各选择 2~4 个区或县)进行的食物污染物监测结果一致<sup>[8]</sup>。2000 年肉类、蛋类中 HCH 残留量为 1990 年残留水平的 19.9%、11.8%;肉类、蛋类、水产类中 DDT 残留量为 1990 年残留水平的 4.5%、22.1%、18.2%;乳类的 HCH 和 DDT 残留量变化不大。

不同时期各类食品的残留量存在差异。1990 年,肉类、蛋类、水产类食品的 HCH 和 DDT 残留量较高。1992 年仍以肉类、蛋类和水产类食品 HCH 和 DDT 残留量较高,水果中的 DDT 也值得关注。2000 年 HCH 和 DDT 残留量以水产类为最高。究其原因,主要来自南方二区和北方一区 HCH 的高残留量。如果剔除南方二区和北方一区水产类样品中 HCH 残留,2000 年水产类 HCH 残留量为 4.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,为 1990 年水产类 HCH 残留水平的 52.7%。

与 2001 年修订的“食物中六六六残留限量标准<sup>〔9〕</sup>”和“食物中滴滴涕残留限量标准<sup>〔10〕</sup>”比较,各类食品中 HCH 和 DDT 残留量低于限量标准。水产类 HCH 占残留限量标准的 64.2%,其他各类食品 HCH 小于限量标准的 10%。虽然,北方一区水产为 HCH 残留限量(0.1  $\text{mg}/\text{kg}$ )的 170.7%,南方二区水产为 HCH 残留限量的 76.0%,但是,通过进一步分析,这两个地区水产类样品中 HCH 残留来源于林丹的污染,并非我国工业品 HCH 的残留,鉴于我国食品中 HCH 和 DDT 的实际残留水平和国际标准情况,可以看出,2001 年修订的食品中有机氯农药的残留限量标准是可行的,符合我国有机氯农药残留实际监测的需要。

(2)不同时期我国居民膳食 HCH 和 DDT 摄入量变化 :由各类食物中 HCH 和 DDT 残留量,结合

表 1 不同时期各类原料食品中 HCH 和 DDT 残留量( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )

食物 样品	HCH					DDT				
	2000 年 监测	2000 年 总膳食	1992 年 总膳食	1990 年 总膳食	1973~1978 年 调查	2000 年 监测	2000 年 总膳食	1992 年 总膳食	1990 年 总膳食	1973~1978 年 调查
谷类	5.30	1.92	5.62	3.62	146.00	25.20	1.17	1.82	0.96	24.40
蔬菜	4.80	0.89	6.31	2.20	23.40	2.90	1.02	3.10	5.59	16.20
水果	1.70	0.31	2.67	2.28	17.90	5.80	0.23	20.45	2.68	19.00
肉类	19.40	3.27	49.16	19.10	2 006.60	8.70	8.71	24.40	227.53	868.30
蛋类	5.00	1.91	47.48	18.75	861.00	7.00	8.26	28.28	40.51	406.10
水产	14.30	64.15*	13.97	8.16	1 171.90	4.50	30.49	29.45	118.97	1 227.40
乳类	0.80	1.97	4.06	2.90	152.80	32.50	1.16	2.77	2.77	23.80

\* 剔除南方二区和北方一区水产类样品中 HCH 残留,2000 年水产类 HCH 残留量为 4.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$

各地的食物消费量,计算得到各地区居民平均每人每天来自各类食物的 HCH 和 DDT 实际膳食摄入量,再计算出每人每天的膳食总摄入量以及每公斤体重的总摄入量(成年男子体重按 60 kg 计),最后得到全国平均代表值。表 2 为不同时期我国居民的 HCH 和 DDT 膳食摄入量。

表 2 不同时期我国居民膳食中 HCH 和 DDT 摄入量( $\mu\text{g}/\text{kg bw}$ )

食物及其制品	HCH			DDT		
	2000 年	1992 年	1990 年	2000 年	1992 年	1990 年
谷类	0.70	2.57	2.06	0.21	0.83	0.54
薯类	0.04	0.33	0.15	0.01	0.19	0.12
豆类	0.18	0.35	0.15	0.03	0.26	0.08
蔬菜	0.32	2.03	0.76	0.36	0.82	1.75
水果	0.05	0.35	0.29	0.01	0.38	0.27
肉类	0.21	2.23	1.04	0.52	1.12	11.64
蛋类	0.06	0.96	0.31	0.22	0.59	0.68
水产	1.45	0.39	0.24	0.72	0.71	5.37
乳类	0.13	0.07	0.04	0.07	0.03	0.03
总摄入量	3.14	9.28	5.04	2.15	4.93	20.48
X*	0.05	0.16	0.08	0.04	0.09	0.34
占 ADI (%)#				0.40	0.90	3.40

\* 成人体重按 60 kg 计, X 为总摄入量除以 60 的数值;

# FAO/WHO 农药残留联席会议(JMPR 2000)推荐的 DDT 的 PTDI 为 0.01 mg/kg bw 计算<sup>[1]</sup>

与 1990 年结果相比<sup>[3]</sup>,2000 年我国居民膳食 HCH 和 DDT 摄入继续降低,DDT 总摄入量不足 JMPR(2000)<sup>[11]</sup>推荐的暂定每日摄入耐受量(PTDI)(0.01 mg/kg bw)的 1%,降幅显著。尽管如此,并不能排除个别地区、个别食物可能发生异常的污染。例如 2000 年北方一区和南方二区水产类样品 HCH 含量处于高水平。

(3)2000 年水产类样品中  $\gamma$ -HCH 溯源性分析:按生原料样品计,南方二区和北方一区水产类的 HCH 残留量分别为 76.01  $\mu\text{g}/\text{kg}$  和 170.72  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,且  $\gamma$ -HCH 占 HCH 总残留量的比例 > 90%。为了更好地阐明这两地区水产类中 HCH 的污染原因,我们分别对南方二区(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)各省的水产类样品进行分析。结果发现南方二区湖北省的水产类样品的 HCH 残留量为 401.56  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其中  $\gamma$ -HCH 为 400.60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,占总含量的 99.8%,相当于该地区 HCH 总残留量的 88.8%;其次为四川省,占该地区 HCH 总残留量的 10.1%。北方一区黑龙江省的水产类样品的 HCH 残留量为 630.96  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,其中  $\gamma$ -HCH 为 603.56  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,占总含量的 95.7%,相当于北方一区 HCH 总残留量的 94.4%;其次为辽宁省,占

该地区总残留量的 4.4%。由此看来,湖北省和黑龙江省水产类样品中  $\gamma$ -HCH 的高含量是造成南方二区和北方一区 HCH 高残留的主要原因,也是造成 2000 年我国居民从动物性食品摄入 HCH 高于 1990 年的原因。

进一步分析水产类样品的组成,发现湖北省的水产类样品由鳊鱼、鲢鱼和虾组成,黑龙江省水产类样品由鲤鱼和鳙鱼组成。为此对两省的水产类单个品种的样品进行分析,发现湖北省鳊鱼中  $\gamma$ -HCH 为 546.40  $\mu\text{g}/\text{kg}$  超过鱼类 HCH 的 0.1 mg/kg 允许限量标准),占 HCH 总残留量的 98.3%。黑龙江省鲤鱼中  $\gamma$ -HCH 为 602.41  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,占 HCH 总残留量的 97.1%。采用气相色谱-质谱法对高含量  $\gamma$ -HCH 的鱼样品进行确证分析<sup>[7]</sup>,与 NIST 标准谱库的质谱图比较,其质谱碎片与林丹谱图匹配度 > 90%。因此,可以确证在鳊鱼和鲤鱼中检出的有机氯农药为林丹,即  $\gamma$ -HCH 单体化合物,是 HCH 各异构体中杀虫活性最强的一种。南方二区和北方一区水产中检出高含量林丹,表明有机氯农药的使用在我国还没有得到有力的控制。这是我们不能忽视的食品安全问题,也说明了长期监测有机氯农药残留的必要性。

2. 有机磷农药残留 继有机氯农药禁用后,有机磷农药成为我国最主要的一类农药,广泛施用于各类作物。该类农药化学性质不稳定,在自然界中极易分解,在作物中残留时间短,且在洗涤、加工过程和烹调中有较大程度的消减。1990 年总膳食研究对谷类、蔬菜和水果样品中有机磷农药残留进行检测,目标农药品种有敌敌畏、敌百虫、甲胺磷、乙酰甲胺磷、乐果、乙拌磷、甲基对硫磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、倍硫磷、对硫磷和亚胺硫磷等 12 种<sup>[3]</sup>。结果在四个区域的食物样品中,检出甲胺磷、敌百虫、敌敌畏、乐果和对硫磷,其中甲胺磷检出率最高,敌敌畏次之。未检出乙酰甲胺磷、杀螟硫磷、马拉硫磷、甲基对硫磷、倍硫磷、亚胺硫磷和乙拌磷。最值得关注的是高毒性的甲胺磷,在四个区域的谷类、蔬菜和水果样品中广泛检出。甲胺磷属高毒杀虫剂,农业部规定严禁在蔬菜、水果上使用。另外,在南方一区和北方一区水果样品中检出高毒性的对硫磷。上述情况表明我国广大地区存在滥用农药现象。表 3 为不同时期我国居民有机磷农药的膳食摄入量。尽管这些有机磷农药的总摄入量仅为其平均 ADI 的 8.5%,不致造成中毒,但是,甲胺磷的膳食摄入量占有有机磷农药总摄入量的 71.3%,仍是一个不容忽视的食品

安全问题。

表3 不同时期我国居民有机磷农药的  
膳食摄入量( $\mu\text{g}/\text{kg bw}$ )

农药名称	2000 年	1992 年	1990 年	ADI <sup>[1]</sup>	JMPR 最近 评价时间(年)
敌百虫	ND	-	0.048	20	2000
敌敌畏	ND	0.040	0.097	4	1993
甲胺磷	ND	0.002	0.400	4	1990
乐果	ND	0.033	0.011	2	1996
对硫磷	ND	0.015	0.005	4	1995
乙酰甲胺磷	ND	0.016	ND	30	1990
马拉硫磷	ND	0.024	ND	300	1997
亚胺硫磷	ND	0.083	ND	10	1998
杀螟硫磷	ND	ND	ND	5	2000
倍硫磷	ND	ND	ND	7	1995
乙拌磷	ND	ND	ND	0.3	1996
甲基对硫磷	ND	ND	ND	3	1995
久效磷	ND	ND	-	0.6	1993
虫螨磷	ND	ND	-	30	1992
乙硫磷	ND	ND	-	2	1990

注:ND 未检出; - 未检测

根据我国有机磷农药的使用种类,在 1990 年检测的农药品种之外,1992 年的总膳食研究增加了久效磷、虫螨磷和乙硫磷<sup>[4]</sup>。在检测的谷类、蔬菜和水果三类食物 12 个混合样品中,敌敌畏、马拉硫磷、乐果的检出样品数分别为 7 个、3 个和 3 个,个别样品还检出甲胺磷、乙酰甲胺磷、对硫磷和亚胺硫磷,检出的有机磷农药品种共 7 个。可幸的是各农药的膳食摄入量均很低,仅占 ADI 的 1% 左右或更低<sup>[11]</sup>。除南方一区谷类中敌敌畏和亚胺硫磷为我国限量标准的 63.3% 和 23.1% 外,其他各地区检出的农药残留量为我国限量标准的 0.05% ~ 5.09%。在四个区域中,南方一区检出的有机磷农药品种及膳食摄入量均为各区之首。与 1990 年相比,还检出乙酰甲胺磷、马拉硫磷和亚胺硫磷,而未检出敌百虫。值得注意的是 1990 年普遍检出的甲胺磷,1992 年只在北方一区水果中痕量检出。在 2000 年总膳食研究中,谷类、蔬菜和水果三类食物的混合样品中各种有机磷农药残留量均低于其检测限<sup>[6]</sup>,表明我国有机磷农药的滥用现象得到明显改善。但是,我国尚存在有机磷农药污染的隐患。2000 年全国食品污染物监测网资料显示,在监测的某地区粮食样品检出高含量甲基对硫磷的残留<sup>[8]</sup>。

## 结 论

本文通过对三次中国总膳食研究结果的分析,

比较了我国居民膳食中有机氯和有机磷农药残留水平和摄入量的变化。与 1990 年相比,2000 年各类食品中的 HCH 和 DDT 残留继续降低,与 2000 年全国 10 个省、市的食品污染物监测结果一致。2000 年我国居民每人每天从膳食摄入的 HCH 仅为  $3.11 \mu\text{g}$ , DDT 总摄入量不足 JMPR(2000)提出的 ADI( $0.01 \text{ mg}/\text{kg bw}$ )的 1%。

2000 年总膳食研究发现水产类是 HCH 和 DDT 膳食摄入的主要来源,其中,北方一区水产 HCH 残留量为  $158.4 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,按照生原料样品计,北方一区水产 HCH 为 2001 年修订的“食品中 HCH 残留允许量”的 170.7%。通过溯源性分析,发现湖北省和黑龙江省的水产类样品含高量  $\gamma$ -HCH 残留,是造成南方二区和北方一区水产类 HCH 高残留的主要原因。进一步溯源分析,湖北省的鳊鱼和黑龙江省的鲤鱼是  $\gamma$ -HCH 的主要贡献者。采用气相色谱-质谱法对高含量  $\gamma$ -HCH 样品的确证分析,鳊鱼和鲤鱼中检出的 HCH 为林丹。

2000 年总膳食研究中,在检测的谷类、蔬菜和水果三类食品的混合样品中均未检出有机磷农药残留。这并不意味着我国有机磷农药的管理和施用不存在问题。2000 年全国食品污染物监测网资料显示我国尚存在有机磷农药污染的隐患。因此,加强农药残留监测工作,仍是我国食品安全建设的重要内容。

## 参 考 文 献

- 1 陈君石,高俊全.1990 年中国总膳食研究.卫生研究,1993,22(增刊 1):1-12.
- 2 陈君石,高俊全.1992 年中国总膳食研究-化学污染物不同地区比较.卫生研究,1997,26:199-204.
- 3 王绪卿,林媛真,陈惠京,等.1990 年中国总膳食研究-农药残留.卫生研究,1993,22(增刊 1):21-28.
- 4 刘宏志,陈惠京,王绪卿.1992 年中国总膳食研究-农药残留.卫生研究,1997,24:356-360.
- 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.卫生研究,1991,20:34-36.
- 6 李洪波,王绪卿.食物中有有机磷农药多组分残留毛细管柱气相色谱分析方法.中华预防医学杂志,1993,27:356-359.
- 7 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.卫生研究,1998,27:425-427.
- 8 王茂起,王竹天,包大约,等.中国 2000 年食品污染物状况监测与分析.中国食品卫生杂志,2002,14:3-8.
- 9 GSWB XXXX-200X.食物中六六六允许量标准.
- 10 GSWB XXXX-200X.食物中滴滴涕允许量标准.
- 11 UNEP/ILO/WHO. International programme on chemical safety summary of toxicological evaluations performed by the Joint FAO/WHO meeting on pesticide residues. Geneva:UNEP/ILD/WHO,1992.

(收稿日期 2003-04-24)

(本文编辑:尹廉)