

外源物质在食品加工过程中的变化与安全性

徐振林, 雷红涛, 王 弘, 沈玉栋, 杨金易, 孙远明*

(广东省食品质量安全重点实验室, 华南农业大学食品学院, 广州 510642)

摘 要: 许多农药、兽药、毒素、食品添加剂、重金属、环境污染物等外源物质不但本身有一定毒性, 污染食品后对人体造成危害, 而且在食品加工过程中也会发生变化而导致食品的二次污染, 可能分解为毒性更强的物质, 或与食品内源组分发生反应产生新的有害物质, 或与其他物质之间存在毒性协同增强作用等。实际上, 大量的外源物质在食品加工过程中的变化与安全性问题尚未研究。本文对该领域的研究进展进行了综述, 期望引起相关研究者的重视。

关键词: 食品; 加工; 外源物质; 安全

Transformation and safety of exogenous chemical compounds during food processing

XU Zhen-Lin, LEI Hong-Tao, WANG Hong, SHEN Yu-Dong, YANG Jin-Yi, SUN Yuan-Ming*

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Food Quality and Safety, College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

ABSTRACT: The residues of exogenous chemical compounds such as pesticides, veterinary drugs, mycotoxins, food additives, heavy metals and environmental pollutants in foods are harmful to human health. Moreover, some compounds may transform to new noxious substance during food processing and result in second contaminant. For example, some compounds may degrade during food processing and form noxious degradation products, and some may react with food components to form new noxious substance and some may result in synergistic effect with other noxious substance. These problems have not been received full attention. Therefore, current trends on the transformation of exogenous chemical compounds during food processing and the safety of transformation products were summarized in this review.

KEY WORDS: food; processing; exogenous chemical compounds; safety

1 引 言

食品中的外源物质是指由原料或环境的污染而带入的或在食品加工过程中人为添加的物质, 包括农药、兽药、食品添加剂、重金属、生物毒素等各种不同来源途径的化合物。据统计, 目前已知的来源物质多达 500 万种以上, 其中至少 6 万种已经进

入人们的日常生产和生活^[1]。在过去几十年内, 由外源物质引起的食品安全问题已经引起了世界各国广泛的重视, 有关食品中外源物质的毒理学特性、风险评估、检测方法及残留限量标准成为研究的重点和热点^[2]。

近年来, 许多学者逐渐开始关注外源物质在食品加工与烹饪过程中发生变化而引起的食品二次污

基金项目: 国家自然科学基金项目(31271865)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题(2012CB720803)

*通讯作者: 孙远明, 博士, 教授, 研究领域: 食品安全与营养。E-mail: ymsun@scau.edu.cn

染问题^[3-5], 这些由外源物质发生变化引起的食品安全问题可能比外源物质本身引起的食品安全问题更为严重。即使是食品中外源物质残留量未超过 MRL(maximum residue level)或其本身不具有毒性或毒性较低, 它们在食品加工过程中也有可能因为发生变化而产生新的安全性问题。

目前, 已有研究表明外源物质在食品加工与烹饪过程中潜在的安全性问题主要包括: (1) 外源物质发生降解产生毒性更强的有害物; (2) 不同外源物质之间存在毒性协同增强作用; (3) 外源物质与食品组分发生相互作用产生有害物质; (4) 不同加工方式会产生不同安全性问题。

2 外源物质的降解及其降解产物的安全性

外源物质在一些特定的食品加工条件下(如高温、光照或酸性水溶液等)容易降解, 其降解产物可能表现出比原物质更强的毒性, 其中以农药最具有代表性^[3]。农药毒死蜱(chlorpyrifos)在偏碱性水溶液或光照条件下可以发生代谢产生比其毒性强 3000 倍的氧化毒死蜱(chlorpyrifos-oxon)或毒性强数倍的 3,5,6-三氯-2-吡啶酚(3,5,6-trichloro-2-pyridinol, TCP)^[6-10]。随着研究的进一步深入, 目前已经发现有多种农药的代谢产物比原药毒性更强(见表 1)。Belfroid 等认为^[18], 从理论上讲, 超过 50%的三嗪类(triazines)、氨基甲酸酯类(carbamates)、苯氧基丙酸

类(phenoxypyropionic acids)的代谢物比其农药本身可能具有相似或更高的毒性; 50%以下的合成除虫菊酯类(synthenic pyrethroids)、有机磷农药(organophosphorus pesticides)和二硫代氨基甲酸酯(dithiocarbamates)的代谢物也需要进行风险评估。目前, 国外已经开始关注由农药分解代谢产生代谢物的风险评估问题, 例如欧盟已经制定了涕灭威(aldicarb)、敌草隆(diuron)、氟虫腈(fipronil)及马拉硫磷(malathion)等农药代谢物的 MRL^[19]。

在食品添加剂中, 不乏化学性质活泼的过氧化剂和苯酚衍生物等, 这些物质在高温、高压、搅拌、干燥等多种加工条件下很可能自身发生分解生成毒性更大的物质。例如, 在我国面粉加工业中已经使用了 20 多年的过氧化苯甲酰(benzoyl peroxide, BPO)加入到面粉中后, 与面粉的水分在空气和酶的作用下, 释放出活性氧和两分子苯甲酸。分解后的苯甲酸却残留在面粉中并随着食品进入人体, 长期过量食用会对肝脏造成严重的损害^[20,21]。而且, 如果 BPO 混合不匀, 制成的食品在加热过程中会产生苯环基, 苯环基不稳定, 易形成苯、联苯、苯酚, 这些都有毒性, 对人体健康产生不良影响^[22]。所幸的是, 这一使用了二十多年的面粉增白剂于 2010 年 5 月 19 日被卫生部叫停。另外一个例子是抗氧化剂特丁基对苯二酚(tert-butylhydroquinone, TBHQ), 广泛用于食用油脂, 能阻止或延迟油脂氧化变质。然而, 一般储存和烹饪

表 1 比原药具有更高毒性的部分农药代谢物
Table 1 Degradation products that showed higher toxicity than its parental pesticides

农药	代谢物	代谢物毒性	文献
马拉硫磷	马拉氧磷	比原药毒性高 6 倍	Tsuda <i>et al.</i> ^[11] Aker <i>et al.</i> ^[12]
二嗪磷	重氮氧磷 2-异丙基-6-甲基-4-嘧啶醇	比原药毒性高 20 倍 遗传毒性高于原药	Tsuda <i>et al.</i> ^[11] Colovic <i>et al.</i> ^[13]
百菌清	4-羟基-2,5,6-三氯间苯二氰 4-乙酰氯苯胺	比原药毒性更高, 更稳定	Chaves <i>et al.</i> ^[14]
除虫脲	4-氯苯胺 N-甲基-4 间氯苯胺	代谢物具有致癌性	Rodríguez <i>et al.</i> ^[15]
涕灭威	涕灭威亚砷	比原药毒性更高	Foran <i>et al.</i> ^[16]
甲基硫菌灵	多菌灵	比原药毒性高 20 倍	Sinclair <i>et al.</i> ^[17]
乙酰甲胺磷	甲胺磷	比原药毒性高 98 倍	Sinclair <i>et al.</i> ^[17]
戊炔草胺	2-(3,5-二氯苯基)-4,4-二甲基-5-亚甲基-唑啉	比原药毒性高 10 倍	Sinclair <i>et al.</i> ^[17]
呋线威	克百威	比原药毒性更高	Belfroid <i>et al.</i> ^[18]
2,4-滴丙酸	2,4-二氯苯酚 4-氯邻苯二酚	比原药毒性更高	Belfroid <i>et al.</i> ^[18]

条件下, TBHQ 容易氧化成特丁基对苯醌(*tert*-butylquinone, TBQ)。研究发现, TBHQ 及其代谢物 TBQ 均对人体单核细胞性白血病 U937 细胞具有毒性, 而且后者的毒性更强^[23]。

3 外源物质之间的毒性协同增强效应

由于同一种食品中可能同时存在多种外源物质, 这些外源物质可能存在毒性协同增强效应。在这种情况下, 即使每一种外源物质的残留量符合 MRL 标准, 食品的安全性也不能得到保障。Cáceres 等^[10]研究毒死蜱、TCP 以及毒死蜱和 TCP 的混合物对水虱的毒性, 结果发现其对水虱的半致死量(LD_{50})分别为 0.24, 0.20, 0.08 $\mu\text{g/L}$, 说明毒死蜱与 TCP 共存条件下具有毒性协同效应, 其联合毒性比毒死蜱和 TCP 单独作用时提高近 30 倍。马拉硫磷本身对哺乳动物毒性较低, 但是当马拉硫磷与对硫磷共存时, 其对哺乳动物的毒性显著提高^[24]。Laetz 等人^[25]的研究同样得出不同农药共存时存在毒性增强作用, 共存农药的联合毒性比相同浓度的单一农药更强的结论。

食品在储存及加工过程中容易受到微生物污染, 许多微生物在生长过程中会产生毒素。通常情况下, 加热、高温、辐照等加工方式能降低毒素含量, 但通常情况下毒素比较稳定, 通过加工过程很难完全消除^[26], 有些毒素共存时具有毒性协同增强效应^[27]。例如, Huff 等人研究发现黄曲霉毒素 B1(AFB1)和赭曲

霉毒素(OTA)、T-2 毒素共存时对肉仔鸡均有毒性增强作用^[28,29]。D'Mello 等人^[30]和 Speijers 等人^[27]研究均发现伏马毒素 B1(FB1)和脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)共存时对猪存在毒性协同增强作用。Pedrosa 和 Borutova 总结了几种常见毒素之间的毒性相互作用(如图 1 所示), 有些毒素共存时会发生毒性协同增强作用(synergistic effect, 如图中实线), 而另一些毒素共存时则会发生毒性相加作用(additive effect, 如图中虚线)^[31]。

食品中残留的农药与食品添加剂、食品添加剂与食品添加剂之间也可能存在相互作用而产生增强的毒害作用。Krishnamurthy 等人^[32]研究发现, 马拉硫磷和硝酸钠共存时对蝌蚪具有毒性协同增强作用。Banerjee 等人^[33]研究发现山梨酸和亚硝酸盐共存时对小鼠具有毒性协同增强作用, 其原因可能是山梨酸和亚硝酸盐发生反应, 生成致畸产物 1,4-二硝基-2-甲基吡咯(NMP)和乙硝胺(ENA)(如图 2 所示)^[34]。

4 外源物质与食品组分反应产物的安全性

食品中外源物质也可能与食品自身组分发生反应, 有些反应所得的产物具有潜在的毒性。2006 年 3 月, 英国食品标准局调查发现, 多种软饮料存在苯含量超标问题。随后, 许多学者通过对市场上的食品和饮料进行调查分析, 也都发现了存在苯超标的问题^[35-38]。我国学者陈志峰等应用顶空气相色谱质谱法测定了市售 15

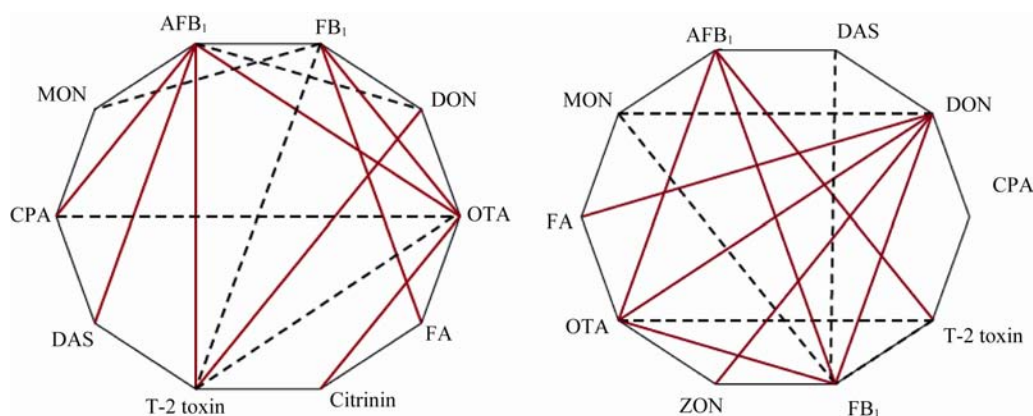


图 1 不同毒素之间对家禽(左)和猪(右)的相互作用(实线表示协同作用, 虚线表示相加作用; AFB1-黄曲霉毒素 B1; OTA-赭曲霉毒素 A; DAS-二醋酸熏草镰刀菌烯醇(舍性毒素); FB1-伏马毒素 B1; ZON-玉米烯酮; CPA-桔青霉素; DON-脱氧雪腐镰刀菌烯醇(呕吐毒素); FA-镰孢菌素; MON-串珠镰刀菌素; citrinin-橘霉素; T-2 toxin-T-2 毒素)^[31]

Fig. 1 Synergistic and additive effects of mycotoxins in poultry (left) and in pigs (right) (real line: synergistic effect; dash line: additive effect; AFB1- flatoxin B1; FB1-Fumonisin B1; DON-Deoxynivalenol; OTA-Ochratoxin A; ZON-Zearalenone; FA-Fusaric acid; DAS-Diacetoxyscirpenol; CPA-Cyclopiazonic acid; MON-Moniliformin)^[31]

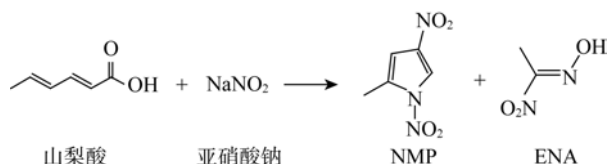
图 2 山梨酸与亚硝酸钠反应生成 NMP 和 ENA 示意图^[34]

Fig. 2 Reaction of sorbic acid with sodium nitrite to form 1, 4-dinitro-2-methylpyrrole (NMP) and ethylnitrolic acid (ENA)^[34]

种软饮料中的微量苯, 结果在果汁和含乳饮料中未检出, 而标识含维生素 C 和苯甲酸(钠)的碳酸饮料苯检出量在 0.3~1.3 $\mu\text{g/L}$ ^[39]。由于苯是一种高毒性、对人体有致癌作用的化学物质, 这个事情的发生引起

社会强烈关注。其实早在 1993 年, Gardner 和 Lawrence 研究就指出, 在维生素 C、过渡金属离子如 Cu(II)、Fe(III)、Fe(II)存在条件下, 苯甲酸易受羟基自由基进攻而发生脱羧反应生成苯^[40]。因此, 软饮料中苯超标是由同时存在于饮料中的苯甲酸(钠)和维生素 C 反应而生成的。

Lawrence 和 Yuan 进一步研究发现, 甜味剂天门冬酰苯丙氨酸甲酯(aspartame)在水溶液中存在维生素 C 和 Cu(II) 或 Fe(III) 离子的情况下会生成具有一定毒性的苯甲醛(benzaldehyde), 其可能形成的机制如图 3 所示^[41]。

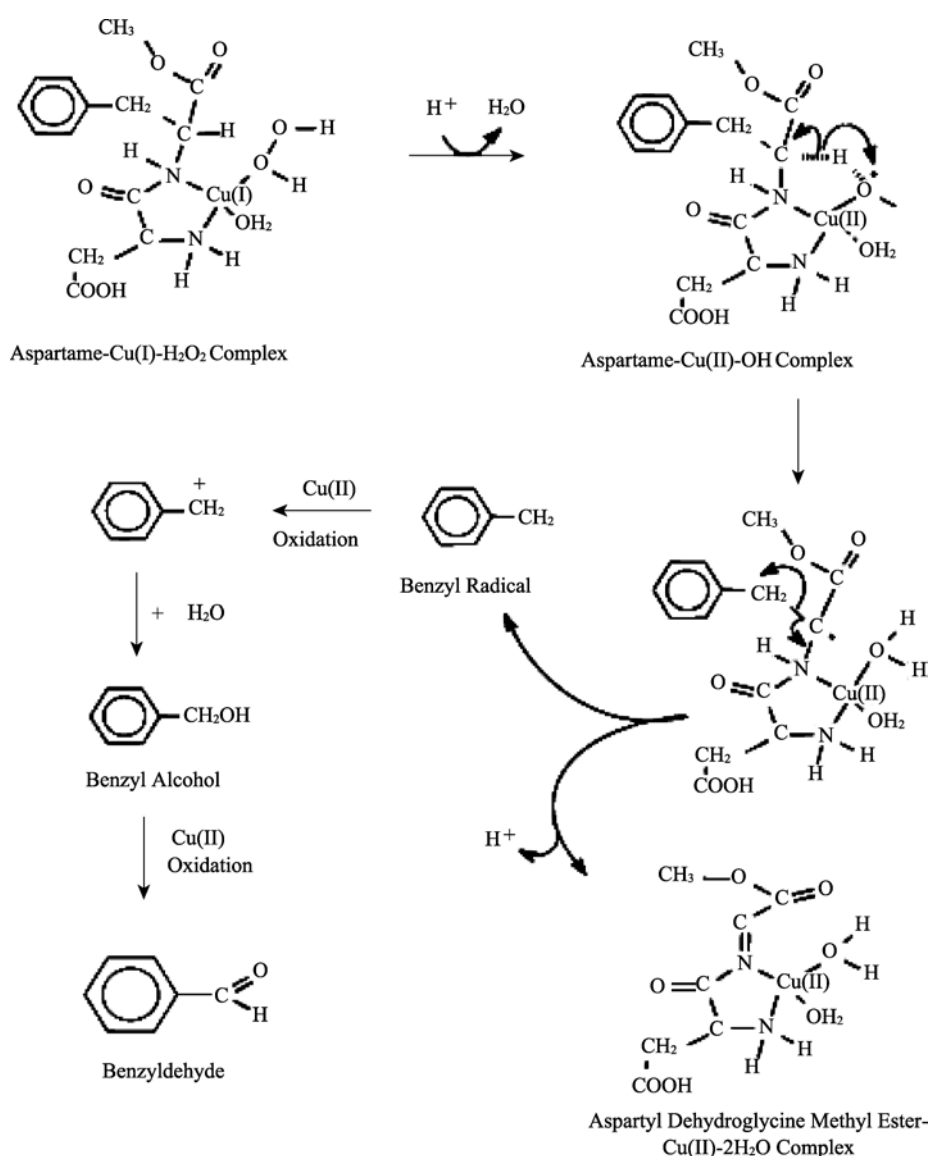
图 3 天门冬酰苯丙氨酸甲酯在维生素 C 水溶液中生成苯甲醛的机理^[41]

Fig. 3 Proposed reaction mechanism for benzaldehyde formation from aspartame in the presence of ascorbic acid and transition metal catalyst^[41]

山梨酸钾作为常用防腐剂广泛应用于各种食品中,其本身不存在致癌或致突变性^[42]。不过,当山梨酸钾与维生素C和铁盐共存时,其可能会发生反应产生具有致突变性的产物。Kitanoa等人^[43]采用Ames test和Rec-assay的方法研究山梨酸钾与维生素C及各种铁盐三者共存后产物的致突变性。结果显示,当山梨酸钾与维生素C及Fe-EDTA共存时,产物的致突变性较强。他们推测维生素C与铁盐作用生成过氧化氢,它能将山梨酸钾氧化成具有生物毒性的物质。

5 不同加工方式对外源物质安全性的影响

食品加工方式多种多样,不同加工方式如高温、高压、冷冻、脱水、光照等对外源物质引起的安全性问题不尽相同。目前,大部分研究主要集中在不同加工处理方式对外源物质的消除情况。Kaushik等人^[5]综述了10多种不同食品加工方式对食品中农药消除的影响,结果显示大多数加工方式可以大幅降低农药的残留量,特别是清洗、去皮和蒸煮等方式对农药去除率最大。不过,有一些食品加工方式则会使食品中的有害外源物质浓度升高。例如,Bae等人^[44]和Signes等人^[45]研究都发现,大米经过蒸煮后其重金属无机砷(As)的含量都有升高。Burger等人^[46]研究发现鱼经过油炸后其汞(Hg)的含量显著升高。这些有害物的浓度升高与水污染或水分蒸发导致其浓度升高有关^[4]。

除了研究不同加工方式对外源物质含量的影响外,有研究者已开始关注不同加工方式对外源物质产生的安全性影响。例如,Kaushik等人^[47]在鹰嘴豆中添加一定浓度的农药毒死蜱,采用不同的加工方式加工后测定毒死蜱及其降解产物氧化毒死蜱和TCP的含量,结果发现浸泡、发酵及普通蒸煮的鹰嘴豆没有检测到氧化毒死蜱和TCP,但高压蒸煮和微波蒸煮的鹰嘴豆中检测到了比原药毒性更强的代谢物氧化毒死蜱和TCP,说明不同加工方式会引发不同食品安全性问题。Orejuela等人^[48]研究发现氨基甲酸酯农药在富含抗氧化剂的食品中(如果酱等)不容易发生代谢,其原因可能在于氨基甲酸酯类农药在食品中主要通过氧化机理进行分解代谢^[49]。

6 展望

由外源物质引起的食品安全问题已经引起广泛重视,随着相关法律法规的制定与完善以及执法力

度的不断加大,这些问题将进一步得到控制。然而,由于环境的污染以及现代食品工业的需求,许多外源物质都不可避免地因残留或被添加而带入食品,这些外源物质在食品加工过程中引发的二次污染而导致的食品安全问题尚未引起足够的重视。已有研究表明:许多由外源物质在加工过程中引起的变化如分解代谢为毒性更强的物质、不同物质之间存在毒性协同增强作用或与食品内源组分发生反应而产生有害新物质等将引发更为严重的食品安全问题,必须加以严重关注。目前这方面的研究主要存在两大问题:(1)相关的研究还很少。譬如,虽然目前在许多食品中都检测到了氧化毒死蜱和TCP的残留^[47,50,51],但是其形成的机制、与加工方式的相关性以及食品中的最大残留限量(MRL)等仍未有深入研究。在农药代谢物安全性研究方面,目前常用的化学农药超过1400多种^[52],而代谢物的安全性已有研究的不到100种^[3],其他外源物质如兽药、环境污染物、添加剂等的代谢物安全性研究则更少。(2)相关研究不够深入。以农药毒死蜱及其代谢产物氧化毒死蜱和TCP为例,最早研究其代谢物的安全性是从环境领域开始的,在发现其代谢物具有更高毒性后,许多学者开始建立食品中氧化毒死蜱和TCP的检测方法,并发现有部分食品中存在上述2种代谢物残留。但是,哪种加工工艺更容易导致氧化毒死蜱和TCP的残留?其残留量的高低与食品组分是否存在一定的规律?其残留量的安全性评价(风险评估)等均未有相关研究。

由于食品组分复杂,加工工艺多样,加上外源物质种类繁多,目前对外源物质在加工过程中的变化及安全性的研究才刚刚开始,该领域的研究工作将是一项长期而艰巨的任务。今后除继续深入已有的相关研究外,还需重点研究:(1)具有潜在风险的外源物质在不同食品中、不同加工条件下的分解代谢变化规律与机制;(2)其分解代谢物或新生物的检测方法;(3)外源物质及其分解代谢物或新生物与其他成分的相互作用;(4)其分解代谢物或新生物的安全性评价(风险评估);(5)外源物质在加工过程中变化及其风险的调控。

致 谢

本论文在撰写过程中得到了国家自然科学基金委生命科学部六处杨新泉处长的指导,特此表示感谢。

参考文献

- [1] 姜力, 文学忠, 钟雯. 兽药残留与食品安全[J]. 吉林畜牧兽医, 2011, 32 (5): 1-6.
- [2] 严卫星, 丁晓雯 (主编). 食品毒理学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2009.
- [3] Vidal JLM, Plaza-Bolaños P, Romero-González R, *et al.* Determination of pesticide transformation products: A review of extraction and detection methods[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216: 6767-6788.
- [4] Domingo JL. Influence of cooking processes on the concentrations of toxic metal and various organic environmental pollutants in food: a review of the published literature[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2010, 51: 29-37.
- [5] Kaushik G, Satya S, Naik SN. Food processing a tool to pesticide residue dissipation—A review[J]. Food Res Int, 2009, 42: 26-40.
- [6] Caldwell J, Huston DH, Paulson GD. Intermediary Xenobiotic Metabolism; Methodology, Mechanisms, and Significance[M]. Taylor and Francis: Basingstoke, UK, 1989, 99.
- [7] Duirk SE, Collette TW. Degradation of chlorpyrifos in aqueous chlorine solutions: pathways, kinetics and modeling [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 546-551.
- [8] Muscarella DE, Keown JF, Bloam SE. Evaluation of the genotoxic and embryotoxic potential of chlorpyrifos and its metabolites in vivo and in vitro [J]. Environ Mutagen, 1984, 6: 13-23.
- [9] Baskaran S, Kookana RS, Naidu R. Contrasting behaviour of chlorpyrifos and its primary metabolite, TCP (3,5,6-trichloro-2-pyridinol), with depth in soil profiles[J]. Aust J Soil Res, 2003, 41: 749-760.
- [10] Cáceres T, He W, Naidu R, *et al.* Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone and in combination to *Daphnia carinata*: the influence of microbial degradation in natural water [J]. Water Res, 2007, 41: 4497-4503.
- [11] Tsuda T, Kojima M, Harada H, *et al.* Acute toxicity, accumulation and excretion of organophosphorous insecticides and their oxidation products in killifish[J]. Chemosphere, 1997, 35: 939-949.
- [12] Aker WG, Hu X, Wang P, *et al.* Comparing the relative toxicity of malathion and malaoxon in blue catfish *Ictalurus furcatus* [J]. Environ Toxicol, 2008, 23: 548-554.
- [13] Colovic M, Krstic D, Petrovic S, *et al.* Toxic effects of diazinon and its photodegradation products[J]. Toxicol Lett, 2010, 193: 9-18.
- [14] Chaves A, Shea D, Daneshmand D. Analysis of chlorothalonil and degradation products in soil and water by GC/MS and LC/MS [J]. Chemosphere, 2008, 71: 629-638.
- [15] Rodríguez E, Barrio R J, Goicolea A, *et al.* Determination of diflufenbureon and its main metabolites in forestry matrices by liquid chromatography with on-line diode-array and electrochemical detection[J]. Anal Chim Acta, 1999, 384: 63-70.
- [16] Foran JA, Germuska PJ, Delfino JJ. Acute toxicity of aldicarb, aldicarb sulfoxide, and aldicarb sulfone to *Daphnia laevis*[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1985, 35: 546-550.
- [17] Sinclair CJ, Boxall ABA. Ecotoxicity of Transformation Products. In: Hutzinger O, Barceló, Kostianoy A. (Ed.) The Handbook of Environmental Chemistry[M]. New York: Springer, 2009, pp187-188.
- [18] Belfroid AC, van Drunen M, Beek MA, *et al.* Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems[J]. Sci Total Environ, 1998, 222: 167-183.
- [19] EU, Commission Directive 2001/39/EC of 23 May 2001 amending the Annexes to Council Directives 86/362/EEC, 86/363/EEC and 90/642/EEC on the fixing of maximum levels for pesticide residues in and on cereals, foodstuffs of animal origin and certain products of plant origin, including fruit and vegetables respectively, Off. J. Eur. Commun., L 148/70, 1.6.2001.
- [20] 郭光美, 王未肖, 高磊红. 面粉增白剂过氧化苯甲酰特性与检测方法[J]. 粮食与油脂, 2003, (1): 43-44.
- [21] Saiz AI, Manrique GD, Fritz R. Determination of benzoyl peroxide and benzoic acid levels by HPLC during wheat flour bleaching process[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49, 98-102.
- [22] 杨华梅. 面粉中过氧化苯甲酰检测方法的研究进展[J]. 面粉通讯, 2007, (6): 41-42.
- [23] Okuboa T, Yokoyama Y, Kanob K, *et al.* Cell death induced by the phenolic antioxidant tert-butylhydroquinone and its metabolite tert-butylquinone in human monocytic leukemia U937 cells [J]. Food Chem Toxicol, 2003, 41: 679-688.
- [24] Stenersen J. Translocation and degradation of pesticides, in: Chemical Pesticides, Mode of Action and Toxicology[M]. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [25] Laetz CA, Baldwin DH, Collier TK, *et al.* The synergistic toxicity of pesticide mixtures: implications for risk assessment and the conservation of endangered pacific salmon[J]. Environ Health Persp, 2009, 117: 348-353.
- [26] Bullerman LB, Bianchini A. Stability of mycotoxins during food processing[J]. Int J Food Microbiol, 2007, 119, 140-146.
- [27] Speijers GJA, Speijers MHM. Combined toxic effects of mycotoxins[J]. Toxicol Lett, 2004, 153: 91-98.
- [28] Huff WE, Kubena LF, Harvey RB. Progression of ochratoxinosis in broiler chickens[J]. Poult Sci, 1988, 67: 1139-1146.
- [29] Huff WE, Kubena LF, Harvey RB, *et al.* Mycotoxin interactions in poultry and swine[J]. J Anim Sci, 1988, 66: 2351-2355.
- [30] D'Mello JPF, Placinta CM, Macdonald AMC. Fusarium my-

- cotoxins: a review of global implications for animal health, welfare and productivity[J]. *Anim Feed Sci Tech*, 1999, 80: 183–205.
- [31] Pedrosa K, Borutova R. Synergistic effects between mycotoxins [J]. *Biomim Newsletter*, 2011, 9, No. 94.
- [32] Krishnamurthy SV, Smith GR. Combined effects of malathion and nitrate on early growth, abnormalities, and mortality of wood frog (*Rana sylvatica*) tadpoles[J]. *Ecotoxicology*, 2011, 20: 1361–1367.
- [33] Banerjee TS, Giri AK. Effects of sorbic acid and sorbic acid-nitrite in vivo on bone marrow chromosomes of mice [J]. *Toxicol Lett*, 1986, 31: 101–106.
- [34] Pérez-Prior MT, Manso JA, Gómez-Bombarelli, *et al.* Reactivity of some products formed by the reaction of sorbic acid with sodium nitrite: decomposition of 1,4-dinitro-2-methylpyrrole and ethylnitrolic acid[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 11824–11829.
- [35] Fabietti F, Delise M, Bocca AP. Investigation into the benzene and toluene content of soft drinks[J]. *Food Control*, 2001, 12: 505–509.
- [36] Survey of benzene in soft drinks. <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis0606.pdf> (2007-02-15).
- [37] Cao XL, Casey V, Seaman S, *et al.* Determination of benzene in soft drinks and other beverages by isotope dilution headspace gas chromatography/mass spectrometry[J]. *J AOAC Int*, 2007, 90: 479–484.
- [38] Poucke CV, Detavernier C, Bocxlaer JFV, *et al.* Monitoring the benzene contents in soft drinks using headspace gas chromatography-mass spectrometry: A survey of the situation on the belgian market[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 4504–4510.
- [39] 陈志锋, 孙利, 储晓刚, 等. 顶空气相色谱质谱法测定软饮料中的微量苯[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(9): 1033–1035.
- [40] Gardner LK, Lawrence GD. Benzene production from decarboxylation of benzoic acid in the presence of ascorbic acid and a transition-metal catalyst[J]. *J Agric Food Chem*, 1993, 41: 693–695.
- [41] Lawrence GD, Yuan D. Benzaldehyde Formation from Aspartame in the Presence of Ascorbic Acid and Transition Metal Catalyst[J]. *J Agric Food Chem*, 1996, 44: 3461–3466.
- [42] Münzner R, Guigas C, Renner HW. Re-examination of potassium sorbate and sodium sorbate for possible genotoxic potential [J]. *Food Chem Toxicol*, 1990, 28: 397–401.
- [43] Kitano K, Fukukawab T, Ohtsujib Y, *et al.* Mutagenicity and DNA-damaging activity caused by decomposed products of potassium sorbate reacting with ascorbic acid in the presence of Fe salt[J]. *Food Chem Toxicol*, 2002, 40: 1589–1594.
- [44] Bae M, Watanabe C, Inaoka T, *et al.* Arsenic in cooked rice in Bangladesh[J]. *Lancet*, 2002, 360: 1839–1840.
- [45] Signes A, Mitra K, Burló F, *et al.* Contribution of water and cooked rice to an estimation of the dietary intake of inorganic arsenic in a rural village of West Bengal, India[J]. *Food Add Contam*, 2008, 25: 41–50.
- [46] Burger J, Dixon C, Boring CS, *et al.* Effect of deep frying fish on risk from mercury[J]. *J Toxicol Environ Health Part A*, 2003, 66: 817–828.
- [47] Kaushik G, Naik SN, Satya S. Effect of domestic processing on nutrients and pesticide residues in chickpea[J]. *Mediterr J Nutr Metab*, 2012, 5: 21–30.
- [48] Orejuela E, Silva M. Monitoring some phenoxy-type N-methylcarbamate pesticide residues in fruit juices using high-performance liquid chromatography with peroxyoxalate-chemiluminescence detection [J]. *J Chromatogr A*, 2003, 1007: 197–201.
- [49] Careri M, Elviri L, Mangia A, *et al.* Rapid method for determination of chlormequat residues in tomato products by ion-exchange liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2002, 16: 1821–1826.
- [50] Randhawa MA, Anjum FM, Ahmed A, *et al.* Field incurred chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol residues in fresh and processed vegetables[J]. *Food Chem*, 2007, 103: 1016–1023.
- [51] Byrne SL, Pinkerton SL. The effect of cooking on chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol levels in chlorpyrifos-fortified produce for use in refining dietary exposure[J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 7567–7573.
- [52] Calza P, Medana C, Baiocchi C, *et al.* Identification of degradation products by adopting GC or HPLC/MS techniques[J]. *Curr Anal Chem*, 2005, 1: 267–285.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



徐振林, 男, 博士后, 助理研究员, 主要从事食品安全与检测技术研究。

E-mail: jallent@163.com



孙远明, 男, 博士, 教授(二级), 主要从事食品安全与食品营养研究。

E-mail: ymsun@scau.edu.cn