

不同产地牦牛肉中农残和兽残的含量比较

尹志娜^{1*}, 赵雯玮^{2*}, 王珊珊², 朱肖翔², 朱红波², 曹叶伟², 谭宇凡¹, 范雪莹¹, 罗小菊¹, 龙泰华¹

(1. 广东药科大学公共卫生学院, 广东广州 510006) (2. 西藏自治区食品药品检验研究院, 西藏拉萨 850000)

摘要: 为了解西藏自然放牧牦牛肉与广州市本地牛肉的农药和兽药残留状况, 对其营养价值做客观分析和评价, 该实验选取广州市和西藏地区的不同牛肉样本, 根据国标方法对几个重要抗生素和农药残留进行测定, 并对结果进行统计学分析。结果表明, 该次样品检测的几种指标皆未超过国家标准, 但是藏区牦牛样本农药和兽药残留量均显著低于广州本地牛肉样本。而广州本地散养黄牛肉样品中农药残留含量水平与西藏地区牦牛样本一致。以上实验结果与荧光定量 PCR 检测结果进行对照, 农药残留和兽药残留检测结果与牦牛真伪匹配度高达 91.67%, 可以作为西藏地区自然放牧牦牛肉真伪检测的依据。同时可说明, 从食品安全角度分析, 西藏牦牛的营养价值显著优于本地普通饲养牛肉, 但与自然放牧的本地黄牛肉的营养价值相近。该研究为居民膳食营养与安全评估提供参考依据。

关键词: 牦牛肉; 农药残留; 兽药残留; 分析检测

文章编号: 1673-9078(2023)11-279-285

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.11.1134

Comparison of Pesticide and Veterinary Drug Residues in Yak Meat Samples from Different Producing Areas

YIN Zhina^{1*}, ZHAO Wenwei^{2*}, WANG Shanshan², ZHU Xiaoxiang², ZHU Hongbo², CAO Yewei², TAN Yufan¹,
FAN Xueying¹, LUO Xiaoju¹, LONG Taihua¹

(1. College of Public Health, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)

(2. Tibetan Food and Drug Inspection and Research Institute, Lhasa 850000, China)

Abstract: To assess the levels of pesticide and veterinary drug residues in meat obtained from naturally grazing yaks in Tibet and local beef in Guangzhou and objectively analyze and evaluate their nutritional values, different samples of meat produced in Guangzhou and Tibetan regions were analyzed. Using national standard methods, the levels of selected important antibiotics and pesticide residues were measured, accordingly establishing that levels of none of the evaluated indicators in the samples exceeded national standards. However, comparative analyses revealed that the pesticide and veterinary drug residues detected in yak samples from Tibet were significantly lower than those measured in local beef samples from Guangzhou. Moreover, the levels of pesticide residues in beef samples obtained from local, free-grazing cattle in Guangzhou were found to be consistent with those detected in Tibetan yak meat samples. Comparison of the aforementioned findings with data obtained using real-time fluorescence quantitative PCR revealed a high level of consistency (91.67%) between the detected levels of pesticide and veterinary drug residues and the authenticity of yak meat. These findings indicate that residue detection data can serve as a basis for verifying the authenticity of meat derived from naturally grazing yaks in Tibet. Additionally, in terms of food safety, it was established that while the nutritional value of Tibetan yak meat is significantly superior to that of standard locally farmed beef, it is comparable to that of beef obtained from local free-grazing cattle. These findings will thus provide a reference for the assessment of dietary nutrition and food safety for human consumption.

引文格式:

尹志娜, 赵雯玮, 王珊珊, 等. 不同产地牦牛肉中农残和兽残的含量比较[J]. 现代食品科技, 2023, 39(11): 279-285

YIN Zhina, ZHAO Wenwei, WANG Shanshan, et al. Comparison of pesticide and veterinary drug residues in yak meat samples from different producing areas [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(11): 279-285

收稿日期: 2022-09-08

基金项目: 西藏自治区科技计划项目 (XZ202001ZY0058G); 西藏自治区食品药品检验研究院科研项目 (XZSYJY-YJKYXM-2020-02); 广东省医学自然科学基金项目 (B2021312); 广东省教育厅创新强校项目 (2018GkQNCX047); 广东省教育厅“创新强校工程”项目 (2019GCZX012)

作者简介: 尹志娜 (1983-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品安全检验与食品营养成分分析, E-mail: yinzhina@gdpu.edu.cn

通讯作者: 赵雯玮 (1978-), 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 食品科学, E-mail: 24491675@qq.com

Key words: yak meat; beef; pesticide residue; veterinary drug residue; analysis and detection

牦牛 (yak) 因其能够适应极端恶劣的条件, 如寒冷和缺氧, 长期以来一直是高原山区畜牧业的主要畜类资源之一。我国的牦牛资源非常丰富, 占全世界牦牛总数的 95% 以上, 主要分布于甘肃青海、四川阿坝、西藏自治区等拥有高山地貌的地区^[1]。牦牛肉蛋白质和微量元素含量丰富^[2], 必需氨基酸的得分与联合国粮农组织和 WHO 推荐的氨基酸模式接近^[3]。同时牦牛生长于绿色无污染天然放牧环境, 几乎不含有害成分, 具有极好的营养价值, 又因特殊地理环境产量极低, 故被誉为牛肉之冠, 价格昂贵^[4]。大量的投机者以甘肃集中舍饲牦牛或普通牛肉甚至是其他肉源冒充牦牛肉或者牦牛制品获利, 导致牦牛肉及其产品成为廉价物品。假冒伪劣牦牛肉及其制品营养与真实牦牛肉相差甚远 (图 1)。西藏牦牛肉形象骤降, 直接或间接对西藏特色产品对外输出产生的经济价值造成巨大影响。目前已经有相应的荧光定量 PCR 的方法能够精确识别真假牦牛肉以及是否掺入其他源性成分。但西藏特殊地域环境导致本地大多为小规模的散养企业, 高成本的荧光定量 PCR 方法无法有效落地和推

广。同时, 此法只能判定样品是否为牦牛肉, 无法判定其是否属于西藏无污染散牧牦牛肉及其制品。

饲料中含有大量的农作物剩余材料, 如谷壳, 麸皮或秸秆等。农耕过程中所使用农药会随着饲料进入动物体内^[5]。同时, 为了提高出栏率, 缩短饲养周期, 集约养殖过程中抗生素的滥用和乱用, 直接导致我国市场上兽药残留超标产品层出不穷。而大量的研究表明农药和兽药残留与各种疾病的发生具有显著相关性。指引中国居民正确选择健康优质的食品, 是提高国民健康水平的重要举措。本课题选择了几种典型的农药和兽药作为检测对象, 根据现有国家标准方法, 对采集的西藏和广州地区的牦牛肉样品进行检测和分析^[6,7], 并讨论其是否可以辅助荧光定量 PCR 鉴定真假藏区散养牦牛肉及制品, 或具有同等营养价值产品。

1 材料与方法

1.1 样品采集信息

样品采集信息见表 1 所示。

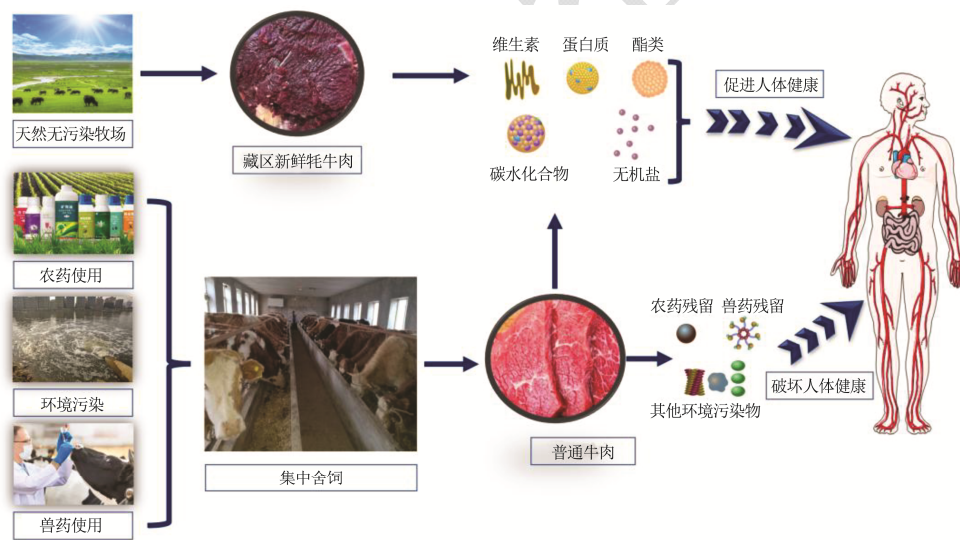


图 1 牦牛肉与普通牛肉营养价值对比

Fig.1 Comparison of nutritional value between yak beef and common beef

表 1 样品编号与采集地信息表

Table 1 Sample number and collection site information table

序号	购买地点	备注	序号	购买地点	备注
1	日喀则市谢通门县查布乡查布村	牦牛肉	7	广州市海珠区某菜市场	牦牛肉
2	拉萨市当雄县	牦牛肉	8	广州市海珠区某菜市场	牦牛肉
3	那曲市强布村	牦牛肉	9	天河区某超市	普通牛肉
4	拉萨市菜市场	牦牛肉	10	天河区某超市	普通牛肉
5	日喀则市谢通门县查布乡查布村	风干牦牛肉	11	越秀区某超市	普通牛肉
6	拉萨市菜市场	牦牛肉	12	番禺区某超市	普通牛肉

1.2 原料与试剂

丙酮、木酒精、乙腈、正己烷、1-丙醇,液相色谱级;乙酸铵溶液、乙酸乙酯、三氟乙酸,分析纯;EDTA-McIlvaine 缓冲液;甲砒霉素、氟苯尼考、氯霉素标准物质;土霉素、四环素、金霉素以及强力霉素标准品,购自阿拉丁试剂有限公司。动物组织核酸提取试剂盒(批号:70089),广东深圳澳东检验检测科技有限公司。

1.3 主要仪器设备

SCIEX 4000 Q TRAP 液相色谱-串联质谱仪,爱博才思;3K15 离心机,北京博励;ME204E/02 电子天平,广州东南科创;N50 超微量紫外分光光度计,德国 Implen Nano Photometer;7900 实时荧光 PCR 仪,ABI 公司;高速台式冷冻离心机,奥豪斯;LC20ADXR 凝胶渗透色谱仪,岛津;旋转蒸发器、均质器、氮气吹干仪、带有柱后衍生反应装置和荧光检测器(FLD)的液相色谱仪、高速匀浆机、涡旋振荡器、氮吹仪。

1.4 试验方法

毒死蜱,多菌灵和乐果含量测定:根据 GB/T 20772-2008 方法进行检验。

克百威含量测定:根据 GB/T 23200.112-2018 方法进行检验。

双甲脒含量测定:根据农业部 781 号公告-8-2006 方法进行检验。

四环素类含量测定:根据 GB/T 21317-2007 方法进行检验。

氯霉素类含量测定:根据 GB/T 22338-2008 方法进行检验。

1.5 牦牛源性成分检测

用核酸试剂盒提取核酸后以三重定量 PCR 试剂盒对牦牛肉源性成分进行检测。反应体系:检测管中核酸扩增反应液 v2, 20 μ L; 牛源性反应液, 2 μ L; HS-Taq 酶, 1 μ L; 样品 DNA, 2 μ L。阳性对照管中核酸扩增反应液 v2, 20 μ L; 牛源性反应液, 2 μ L; HS-Taq 酶, 1 μ L; 牛源性阳性对照, 2 μ L。阴性对照管中核酸扩增反应液 v2, 20 μ L; 牛源性反应液, 2 μ L; HS-Taq 酶, 1 μ L; 阴性对照液, 2 μ L。

扩增步骤参数:预变性温度 95 $^{\circ}$ C, 3 min; 变性温度 95 $^{\circ}$ C, 5 s; 退火/延伸 60 $^{\circ}$ C, 40 s; 40 个循环。荧光信号采集设置于退火/延伸时。对于多通道荧光 PCR 检测仪,黄牛源性选择荧光素 FAM 作为信号采

集通道,而牦牛源性则选择荧光素 ROX 为信号采集通道,淬灭基团选 None,染料校正选 None。

1.6 数据分析

所有实验至少重复 3 次,实验结果用平均值 \pm 标准差表示。采用 Origin 8.0 软件作图,SPSS 19.0 进行 one-way ANOVA 单因素分析, $P < 0.05$ 表示差异显著, $P < 0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与讨论

2.1 五种农药检测

实验结果显示(表 2),12 份随机样本均为检出克百威和双甲脒。克百威是广谱、高效、低残留、高毒性的氨基甲酸酯类杀虫、杀螨、杀线虫剂,在土壤半衰期为 30~60 d,常用于谷类和豆类农作物^[8,9]。因谷豆加工过程中的副产物,如麸皮,稻糠,豆粕及秸秆等是动物饲料的主要成分^[10-12],故其可通过饲料喂养进入养殖动物体内,而动物屠宰前农药残留未降解或未被代谢出体外,就会导致肉制品中农药残留超标^[13]。通过表 2 可知,本地普通饲养牛肉和西藏自然放牧牦牛肉中无克百威检出。分析原因主要有:(1)现代化饲料制作多应用发酵技术^[14],发酵过程中克百威可能被生物降解^[15];(2)喷洒在植物中的农药自然环境中被微生物降解^[16-18];(3)进入动物体内后随着新陈代谢排出体外^[19];(4)可能积蓄于肌肉以外部位^[19]。双甲脒广谱性杀螨剂,主要用于果树、棉花、蔬菜等作物防治螨类,还可用于牛、羊等牲畜防治蜱螨。本实验并未检测到双甲脒成分,分析原因可能为国家对此类毒性较强的农药监管力度增大,其使用越来越规范。如严格按照休药期时间停止用药。能不用此类农药尽量不用,采用毒性较弱,环境友好性更好的农药种类替代。

经检测,乐果、多菌灵和毒死蜱三种农药检测结果均未超过国家标准。藏区样本 1~6 号和广州样本 8 号均未检出。广州采集的 7 号和 9~12 号样本有不同程度的检出量。分别为:9 号样品毒死蜱含量为 50.44 μ g/kg;多菌灵含量为 0.68 μ g/kg;乐果含量为 7.64 μ g/kg。10 号样品毒死蜱含量为 38.87 μ g/kg;多菌灵含量为 0.59 μ g/kg;乐果含量为 4.94 μ g/kg。11 号样品毒死蜱含量为 41.10 μ g/kg;多菌灵含量为 0.58 μ g/kg;乐果含量为 7.29 μ g/kg。12 号样品经毒死蜱含量为 60.91 μ g/kg;多菌灵含量为 0.76 μ g/kg;乐果含量为 6.23 μ g/kg。目前中外研究报道,尚未发现有关西藏牦牛肉与内地饲养牛肉的兽药残对比分析探讨,只有少

量关于不同在肉制品中农药残留的对比分析,如李华等^[20]用多壁碳纳米管-气相色谱检测了市售的猪、牛、羊肉肉制品的11种有机磷农药。其中敌敌畏、乙酰甲胺磷、氧化乐果、治螟磷、乐果、马拉硫磷、毒死蜱、水胺硫磷、杀扑磷、三唑磷、亚胺硫磷含量分别为0.10、0.19、0.06、0.10、0.05、0.08、0.05、0.12、0.02、0.01、0.04 mg/kg。与本实验结果对比可知,毒死蜱结果吻合,但乐果含量相差10倍。毒死蜱是检测出的残留含量最大的农药,推测有以下几点原因:首先,毒死蜱在中国推广和使用是当时的市场急需取代诸如甲胺磷、甲基对硫磷等高度禁用农药。由于禁用通告的出现,大量低毒的农药纷纷在市场上占据份额。毒死蜱的登记品种就从2006年的215个,到2010年的1100个,以每年约10%的速度递增^[10]。其次,毒死蜱的化学结构决定了它的强疏水性,当使用毒死蜱后,可能通过径流等途径污染水环境,还可迅速从水中析出从而富集在土壤中,影响生态环境。由于毒死蜱高效低毒的特性,它已经成为全球使用最广泛的杀虫剂之一,全球都有它的踪迹。这些因素导致了毒死蜱的检出率

居高不下。毒死蜱作为高效农药,常作为农作物的农药使用,而副产物如麸皮、秸秆等残留会以饲料进入动物体内。

2.2 抗生素检测

抗生素是畜禽养殖过程中常用的兽药。本实验对牛肉样本中几种四环素类和氯霉素类抗生素的残留量做了检测。结果如表3所示:12份样本氯霉素均无检出,说明我国对抗生素滥用乱用的治理收到显著效果。1~6号样本均无甲砒霉素、氟苯尼考、金霉素和强力霉素残留,7~12号样本均有上述抗生素残留。土霉素除了1、5、6号样本没有残留,其余均有不同程度的残留。而四环素除了2、3、5、10、11号样本,其余均有少量残留。从整体上看,除土霉素和四环素外,其余几种抗生素的1至6号样本和7至12号样本有明显差异性。1至5号样本是来自西藏拉萨市、那曲市、日喀市的放牧牛肉。而6至12号样本是舍饲饲养的牛肉,说明舍饲方法的牛肉抗生素含量比西藏牦牛肉含量高。

表2 不同牛肉样本中毒死蜱、多菌灵和乐果含量结果

Table 2 Results of pyrifos, carbendazim and dimethoate content in different beef samples

农药种类	藏区牦牛样品编号						广州本地样本编号					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
乐果	0	0	0	0	0	0	4.24±0.08 ^b	0 ^a	7.64±0.74 ^e	4.94±0.05 ^c	7.29±0.14 ^e	6.23±0.11 ^d
多菌灵	0	0	0	0	0	0	0.56±0.04 ^b	0 ^a	0.68±0.05 ^c	0.59±0.02 ^b	0.58±0.04 ^b	0.76±0.03 ^d
毒死蜱	0	0	0	0	0	0	32.17±0.60 ^b	0 ^a	50.44±0.50 ^e	38.87±0.13 ^c	41.10±0.68 ^d	60.90±0.37 ^f
克百威	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
双甲脒	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

注: 同列数据, 不同肩标字母代表差异显著 ($P < 0.05$), 相同肩标字母代表差异不显著 ($P > 0.05$)。表3同。

表3 不同样本抗生素检测结果

Table 3 Antibiotic detection results of different samples

样品编号	氯霉素	甲砒霉素	氟苯尼考	土霉素	四环素	金霉素	强力霉素
1.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	1.38±0.16 ^b	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
2.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	3.90±0.31 ^c	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
3.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	5.77±0.22 ^d	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
4.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	2.62±0.32 ^b	1.58±0.06 ^{bc}	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
5.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
6.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a	3.46±0.18 ^d	0.00±0.00 ^a	0.00±0.00 ^a
7.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	1.94±0.08 ^b	13.20±0.59 ^c	43.09±0.50 ^e	2.08±0.18 ^c	0.72±0.03 ^b	1.39±0.15 ^b
8.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	15.45±0.29 ^f	80.32±0.32 ^d	80.03±1.06 ⁱ	27.56±0.90 ^f	21.60±0.92 ^e	1.51±0.07 ^b
9.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	5.62±0.37 ^d	1.93±0.40 ^b	55.78±0.39 ^h	9.26±0.28 ^e	0.00±0.00 ^a	15.25±0.68 ^c
10.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	5.64±0.40 ^d	89.11±0.79 ^f	17.59±0.06 ^f	0.00±0.00 ^a	22.87±0.35 ^f	2.78±0.18 ^c
11.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	8.50±0.25 ^e	80.69±0.34 ^d	8.89±0.50 ^e	0.00±0.00 ^a	11.10±0.51 ^d	10.58±0.37 ^d
12.0 (n=3)	0.00±0.00 ^a	2.56±0.11 ^c	82.58±0.07 ^e	5.81±0.48 ^d	1.69±0.17 ^{bc}	5.69±0.24 ^c	18.74±0.29 ^f

表4 实时荧光 PCR 检测鉴定表

Table 4 Real-time PCR detection and identification table

样品编号	阳性对照	阴性对照	1	2	3	4	5
CT 值	FAM 23.09 ROX 28.66	未检出 CT 值	18.2±2.19	17.15±1.11	16.98±1.05	18.46±1.54	17.34±2.54
判定结果	--	--	牦牛	牦牛	牦牛	牦牛	牦牛
样品编号	6	7	8	9	10	11	12
CT 值	16.77±3.12	15.51±1.97	14.61±2.43	12.6±1.55	13.55±1.21	15.66±3.01	14.42±2.52
判定结果	牦牛	黄牛	黄牛	黄牛	黄牛	黄牛	黄牛

西藏位于我国的西北部，地域辽阔，毗邻高原，平均海拔高，早晚温差大，阳光充足，其中拉萨市更是有“日光城”的美名。西藏牦牛肉的食用高不仅体现在优质的蛋白质和微量元素丰富，同时，几乎不含有农药残留和兽药残留，也是其促进人体健康的主要原因。而集中饲养的牛肉为了提高出栏率，往往人为添加到饲料或者直接注射各种化学成分，如抗生素。抗生素残留的原因一般如下：一是中小型养殖场的养殖户的防疫意识不够，防疫设备不齐全，消毒没有做到位，环境条件简陋恶劣等因素，增加肉牛患病的风险。如冬季时，气温低、牛舍卫生脏乱、肉牛的保暖措施不到位，免疫力下降，大肠杆菌、沙门菌等入侵胃肠道，就会引起胃肠道疾病，常用到抗生素给予治疗。二是部分中小型养殖场没有配备兽医、有经验的养殖人员或者兽医的资质不够、专业知识不牢固，在牛群发生疾病或者出现严重传染病时盲目使用抗生素，类似药物剂量使用不准确、给药的途径错误或者搭配药物不当等，进而促进、加重畜禽的感染程度和引起药物代谢不彻底，在牛体内的各个脏器慢慢蓄积。三是四环素类兽用抗生素作用明显、价格低廉、来源易得，有时为了不减缓初生牛犊的成长速度，很多的养殖户会在饲料中添加土霉素、金霉素等抗生素促进牛成长。但对比7和8号样本，来自同一市场的一种普通黄牛，一种品牌优质黄牛，两者的抗生素均有明显的差异性。品牌黄牛中的抗生素多于普通黄牛。原因可能是该品牌的黄牛养殖过程中使用添加了抗生素的饲料，来预防医治疾病和促进黄牛成长，保障黄牛的健康，提高产量。

2.3 牦牛源性成分检测结

已知1~6号采自西藏地区，7~12号采自广州地区。通过三重荧光定量PCR检测方法得到（如表4和图2所示）：1~6号为牦牛肉，7~12号为黄牛肉。实验结果发现，8号样品虽然为黄牛源的伪牦牛肉，但是三种农药参留量同样未检出，且为同等营养价值的绿色无污染养殖的优质黄牛肉。经来源追溯，其为潮汕某牧场散养黄牛肉。其生长环境也属于绿色无污染放牧

环境，价格为160~180元/kg，与牦牛肉的市价相近。其余的肉制品三种农药参留量基本与牦牛肉真伪性结果一致。以三种农药参留作为预判断牛肉是否为西藏自然放牧牦牛肉的吻合率达到91.67%，对于评估优质牛肉，吻合率达到100%，因此此方法不会对绿色产品的等级造成影响。以上结果说明农药残留的检测对牛肉的品级和种类分类具有一定的参考价值。即达到农药残留未检出标准的产品，一般被认为其为质量较好的产品。人工饲养的黄牛中由于饲养方式和饲料来源的不同，牛肉中检出的农药含量也各不相同。8号样品为品牌优质黄牛肉，其中所有农药的残留含量均为超出检出限，说明科学使用农药，给肉牛提供清洁的饲养环境，这些都可以使牛肉中的农药残留降到很低的标准。现今肉牛养殖场的大小不一，分布不均，管理起来也难以面面俱到。品牌的肉牛饲养通常在大规模的养殖场进行。养殖场的批准需要当地环境部门的批准，要进行非常严格的生态环境审核。对空气、水质和土壤等都需要进行理化检验，才能确定是否适宜作为养殖场。除了环境部门的参与，当地的畜牧部门也会参与养殖场的设立。依据实际情况和肉牛养殖产业的现状，因地制宜制定肉牛不同生长发育阶段的养殖管理方案，下发给养殖户要求严格执行。

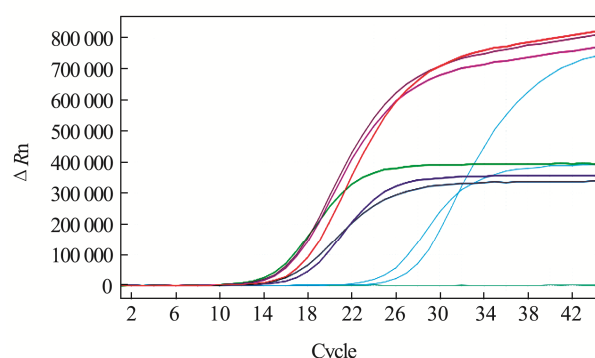


图2 牛肉鉴别实时荧光 PCR 荧光曲线

Fig.2 Fluorescence curve of real-time PCR for beef identification

通过实验可知目前市售的牛肉制品的农药残留量和兽药残留量基本属于安全级别，即符合国家标准的残留标准。但是跟其他国家比较我国标准对于剂量的

要求是比较低的。以毒死蜱为例,我国与CAC要求的MRL值一致,为1 mg/kg,日本的MRL值为中国的一半0.5 mg/kg,欧盟的限量标准最低为0.05 mg/kg。随着我国农药残留和兽药残留检测方法的更新和管理制度与手段的提升,农药和兽药的残留标准线可以向发达国家发展。

本实验中毒死蜱的检出率为41.7%,检出范围为32.11~61.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。1~6号藏区牦牛样品和8号优质黄牛的毒死蜱残留含量低于检出限。含量最高的是12号伪牦牛制品(实为水牛),60.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本实验的几种农药和兽药残留国家标准限量^[21,22]:毒死蜱、多菌灵、乐果、克百威、双甲脒、氯霉素、甲磺霉素、氟苯尼考、土霉素、四环素、金霉素、强力霉素含量分别为:1、0.05、0.05、0.05、0.05、0、0.05、0.2、0.2、0.2、0.2、0.1 mg/kg。CAC标准对氟苯尼考、土霉素、四环素、金霉素限量要求均为0.4 mg/kg。7、9、10、11、12号样品的检出含量均符合国家标准MRL和CAC标准MRL所规定的1.00 mg/kg,但高于日本的最大残留限量 0.5×10^{-6} 。9号样品和12号样品高于欧盟MRL规定的0.05 mg/kg。5种超过检出限的样品的国家标准的人体每日容许摄入量(ADI),长期摄入会对人体造成损害。本实验中多菌灵检出率为41.7%,检出范围为0.53~0.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。1~6号藏区牦牛样品和8号优质黄牛的多菌灵残留含量低于检出限。含量最高的是12号伪牦牛制品(实为水牛)0.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。7、9、10、11、12号样品的检出含量均符合国家标准MRL和CAC标准所规定的0.05 mg/kg以及欧盟标准MRL所规定的0.1 mg/kg,但高于日本的最大残留限量0.1 mg/kg。本实验中乐果检出率为41.7%,检出范围为4.18~8.12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。1~6号藏区牦牛样品和8号优质黄牛的乐果残留含量低于检出限。含量最高的是11号普通黄牛7.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。7、9、10、11、12号样品的检出含量均符合国家标准MRL和CAC标准所规定的0.05 mg/kg。欧盟标准MRL为禁止检出,5种样品高于国家标准的人体每日容许摄入量和日本的最大残留限量0.05 mg/kg。不同地区或者国家的农药残留限量标准可以在一定程度上反映出法律水平或者当地的农业生产制度与条件。其中CAC标准是被各国普遍认可的标准。克百威和双甲脒在我国与欧盟的MRLs中都为0.05 mg/kg,其中双甲脒含量仍高于日本的MRL为0.09 mg/kg^[23,24]。由于荧光定量PCR法对于仪器、实验条件和操作人员的要求比较高,成本比较大,西藏牦天然牦牛肉和饲料牦牛肉以及其他伪牦牛的区别存在很大难度。本实验测定的几种农药残留和兽药残留或许可作为辅助鉴别西藏自然放牧牦牛真假的参考依据。

3 结论

牦牛于自然无污染高原环境放牧,其肉制品营养价值极高,且基本无农药和兽药残留检出,对人体健康具有非常好的促进作用。以荧光定量PCR方法显示1~6号为西藏牦牛样本,其农药残留结果与样本是否属于西藏牦牛样本吻合。本实验所测几种农药残留和兽药残留可以对牦牛肉掺假的监管提供现实参考依据。

参考文献

- [1] Zheng Y C, Lin Y Q, Yue Y, et al. Expression profiles of myostatin and calpastatin genes and analysis of shear force and intramuscular fat content of yak longissimus muscle [J]. Czech Journal of Animal Science, 2011, 56(12): 544-550.
- [2] Kulyar M, Yao W Y, Ding Y M, et al. Bioactive potential of yak's milk and its products; pathophysiological and molecular role as an immune booster in antibiotic resistance [J]. Food Bioscience, 2021, 39: 9.
- [3] 王琳琳,陈炼红.麦注牦牛肉和高山牦牛肉品质差异性的比较分析[J].西南民族大学学报(自然科学版),2019,45(5):449-457.
- [4] 刘晓畅,张寿,孙宝忠,等.牦牛肉品质特性研究进展[J].肉类研究,2020,34(11):78-83.
- [5] Nougadère A, Sirot V, Cravedi J-P, et al. Dietary exposure to pesticide residues and associated health risks in infants and young children - Results of the French infant total diet study [J]. Environment International, 2020, 137:105529.
- [6] 戴廷灿,倪永年,卢普滨等.我国农药残留检测技术现状[J].农药,2004,9:389-393.
- [7] 戴红梅,邓媛英,张辰,等.毒死蜱暴露对健康危害研究进展[J].中国公共卫生,2016,32(7):995-998.
- [8] 周宁,何新强,许文彪.液相色谱法测定农药克百威含量[J].分析化学,1995,2:237.
- [9] 苏明明,张旭东,那晗,等.凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用快速测定大豆中克百威、乙草胺、甲草胺、异丙甲草胺、氟乐灵的残留量[J].质谱学报,2012,33(1):37-41.
- [10] 王芳,徐元君,牛俊丽,等.体外产气法评价反刍动物饲料营养价值的研究[J].中国畜牧兽医,2016,43(1):76-83.
- [11] 张永根.玉米 DDGS 作为反刍动物能量或蛋白饲料原料的营养价值[J].饲料工业,2010,S2:92-97.
- [12] 武月雷,陈忠法,王佳莹.油茶籽粕反刍动物饲料化利用价值初探[J].中国粮油学报,2017,32(10):111-117.
- [13] 欧阳静怡,肖海斌.鸭肉中克百威和西维因的同步荧光光谱解析及定量分析[J].分析试验室,2014,33(2):167-170.
- [14] 管武太,F Driehuis, P Van Wikselaar.酸制剂对黑麦草青贮饲料发酵品质和微生物菌群的影响[J].华南农业大学学报,

- 2002,1:63-66.
- [15] Sma B, Wza B, Zla B, et al. Carbofuran toxicity and its microbial degradation in contaminated environments [J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127419
- [16] Park Haeseong, Seo Sun Il, Lim Ji-Hwan, et al. Screening of carbofuran-degrading bacteria *Chryseobacterium* sp. BSC2-3 and unveiling the change in metabolome during carbofuran degradation [J]. *Metabolites*, 2022, 12(3): 219
- [17] Arunachalam K, Lakshmanan M J B O E C, Toxicology. Translocation, accumulation and persistence of carbofuran in paddy, ground nut, and cotton [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1982, 28(2): 230-238.
- [18] Venkateswarlu K, Sethunathan N. Degradation of carbofuran by *Azospirillum lipoferum* and *Streptomyces* spp. isolated from flooded alluvial soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1984, 33(1): 556-560.
- [19] Abass K, Reponen P, Alsanie W F, et al. Metabolic profiling and *in vitro-in vivo* extrapolation of furathiocarb in mammalian hepatic microsomes [J]. *Toxicology Reports*, 2022, 9: 750-758.
- [20] 李华,姜巧娟.多壁碳纳米管-气相色谱检测猪、牛、羊肉中11种有机磷农药残留[J].*食品研究与开发*,2019,40(6):174-178.
- [21] GB 31650-2019,食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量[S].
- [22] GB 2763-2021,食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
- [23] Xu M L, Gao Y, Han X X, et al. Detection of pesticide residues in food using surface-enhanced Raman spectroscopy: A review [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(32): 6719-6726.
- [24] Schmidtbleek F, Marchal M M. Comparing regulatory regimes for pesticide control in 22 countries: Toward a new generation of pesticide regulation [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1993, 17(3): 262-281.