

## 风险监测

## 我国部分地区腌腊肉制品中有机磷农药含量调查

贺巍巍, 荫硕焱, 杨大进

(国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

**摘要:**目的 为掌握我国腌腊肉制品中违法添加有机磷农药的状况。方法 依据随机抽样原则, 2013年在全国9省市的餐饮店、农贸市场、商店超市和网店采集腌腊肉制品共863份, 通过气相色谱-质谱法(GC-MS)对12种有机磷农药残留进行检测。结果 全国863份样品的有机磷农药总检出率为4.40%(38/863), 其中敌敌畏检出率最高, 为4.17%(36/863), 且存在同一样品同时检出多种有机磷农药的情况; 采样地区中云南的检出率最高, 为24.27%(25/103), 且农贸市场中有机磷农药检出率高于8%。结论 市售腌腊肉制品中存在违法添加有机磷农药的情况, 且以敌敌畏和敌百虫较为严重。

**关键词:**腌腊肉; 有机磷; 农药; 违法添加; 食品安全

中图分类号: R155 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2016)05-0667-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2016.05.024

### Investigation and analysis of organic phosphorus pesticides residue in cured meat products in 9 provinces

HE Wei-wei, YIN Shuo-yan, YANG Da-jin

(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

**Abstract: Objective** To investigate 12 organic phosphorus pesticides residue in cured meat products in parts of China based on gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). **Methods** With random sampling method, a total of 863 samples of cured meat products were collected from small restaurants, supermarkets, farmers' markets and online shops in 9 provinces. All samples were detected by GC-MS. **Results** 38 samples (4.40%) were detected organic phosphorus pesticides, and most of them was dichlorvos (4.17%). In addition, multiple organic phosphorus pesticides were detected in some samples. The highest detection rate was 24.27% from Yunnan Province. The highest detection rate was from farmers' markets and in bulk. **Conclusion** Organic phosphorus pesticides were detected in cured meat products in China, especially dichlorvos and dipterex.

**Key words:** Cured meats; organ phosphorus; pesticides; illegal to add; food safety

腌腊肉制品是指畜禽原料肉通过加盐(或盐卤)和香辛料进行腌制,并在适宜的温度条件下经过风干、成熟等工艺,最终形成具有独特腌腊风味的产品<sup>[1-2]</sup>,其传统的制作工艺和方式使得我国多数传统腌腊肉制品仍处较低发展水平。以致在经济利益的驱使下,生产过程中使用部分农药用于灭鼠驱虫和防腐。例如,近年来的“毒火腿”、“毒腊肉”事件,即为了驱赶蚊蝇而在生产过程中使用敌敌畏等高毒农药,给消费者健康带来危害,为食品安全埋下隐患<sup>[3-4]</sup>。因此,2009年5月和2011年1月,原卫生部在公布的

《食品中可能违法添加的非食用物质名单(第三批)》<sup>[5]</sup>和《食品中可能违法添加的非食用物质名单(第五批)》<sup>[6]</sup>中先后规定,腌腊肉制品中禁止使用敌敌畏和敌百虫进行驱虫和防腐。

有机磷农药是目前品种最多,用途最广的一类杀虫剂,但其毒性高、易残留等特性也会对人体健康造成一定危害<sup>[7]</sup>。因此,本文针对我国传统腌腊肉制品中有机磷农药残留状况进行调查,在我国9个省市开展腌腊肉制品中敌敌畏、敌百虫、三唑磷、乐果、毒死蜱、杀螟硫磷、乙硫磷、乙酰甲胺磷、丙溴磷、马拉硫磷、亚胺硫磷和氧化乐果等12种有机磷农药残留的检测与分析,以掌握我国腌腊肉制品中有机磷农药使用现状,为开展监管提供必要依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品采集

收稿日期:2016-03-22

基金项目:国家科技支撑计划课题(2015BAK36B04)

作者简介:贺巍巍 女 助理研究员 研究方向为食品安全风险监控 E-mail:heweiwei@cfsa.net.cn

通信作者:杨大进 男 研究员 研究方向为化学分析 E-mail:yangdajin@cfsa.net.cn

于2013年在北京(26份)、上海(100份)、江苏(122份)、浙江(184份)、福建(80份)、湖北(89份)、湖南(101份)、广东(58份)和云南(103份)9个省市采集餐饮店、商店超市、农贸市场和网店的市售腌腊肉制品(包括腊肉、火腿、咸肉等)样品<sup>[8]</sup>,共863份。

### 1.1.2 主要仪器与试剂

Agilent 6890-5973 气相色谱-质谱仪(配有电子轰击源 EI, 美国 Agilent)、石墨化碳黑固相萃取柱(ENVI-Carb, 250 mg, 6 ml)、凝胶净化柱(Bio Beads S-X3, 内径 700 mm × 25 mm)、电子天平(感量 0.000 1 g)、均质器、旋转蒸发器。

丙酮、二氯甲烷、环己烷、乙酸乙酯和正己烷均为残留级,氯化钠和无水硫酸钠为分析纯,12种有机磷农药标准品(纯度 ≥ 95%, 德国 Dr. Ehrenstorfer),试验用水为 GB/T 6682—2008《分析实验室用水规格和试验方法》<sup>[9]</sup>规定的一级水。

## 1.2 方法<sup>[10]</sup>

### 1.2.1 标准溶液配制

分别准确称取适量12种有机磷农药标准品,用丙酮分别配制成浓度为100~1 000 μg/ml的标准储备溶液。根据需要再用丙酮逐级稀释成适用浓度的系列混合标准工作溶液。

### 1.2.2 样品前处理

采集样品可食部分约1 kg,捣碎充分、均匀,装入洁净容器,于-18℃保存。在抽样及制样操作过程中防止样品受到污染或发生残留物含量的变化。

提取:称取解冻后的样品20 g(精确到0.01 g)于250 ml具塞锥形瓶中,加入20 ml水和100 ml丙酮,均质提取3 min。将提取液过滤,残渣再用50 ml丙酮重复提取一次,合并滤液于250 ml浓缩瓶中,于40℃水浴中浓缩至约20 ml。将浓缩提取液转移至250 ml分液漏斗中,加入150 ml 5%氯化钠水溶液和50 ml二氯甲烷,振摇3 min,静置分层,收集二氯甲烷相。水相再用50 ml二氯甲烷重复提取两次,合并二氯甲烷相。经无水硫酸钠脱水,收集于250 ml浓缩瓶中,于40℃水浴中浓缩至近干。加入10 ml环己烷-乙酸乙酯(1:1, V/V)溶解残渣,用0.45 μm滤膜过滤,待凝胶色谱(GPC)净化。

GPC净化:取10 ml待净化液进行GPC净化,用乙酸乙酯-环己烷(1:1, V/V)以4.7 ml/min流速洗脱,收集23~31 min区间的组分,于40℃下旋转蒸发至近干,并用2 ml乙酸乙酯-正己烷(1:1, V/V)溶解残渣,待固相萃取(SPE)净化。

SPE净化:将石墨化碳黑固相萃取柱用6 ml乙酸乙酯-正己烷(1:1, V/V)预淋洗,弃去淋洗液,将

2 ml待净化液倾入连接柱中,并用3 ml乙酸乙酯-正己烷(1:1, V/V)分3次洗涤浓缩瓶,将洗涤液倾入石墨化碳黑固相萃取柱中,再用12 ml乙酸乙酯-正己烷(1:1, V/V)洗脱,收集上述洗脱液至浓缩瓶中,于40℃水浴中旋转蒸发至近干,用乙酸乙酯溶解并定容至1.0 ml,供气相色谱-质谱(GC-MS)测定和确证。

### 1.2.3 仪器条件

DB-5MS 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);柱温:50℃保持2 min,以30℃/min速率程序升温至180℃保持10 min,再升温至270℃保持10 min;进样口温度280℃;色谱-质谱接口温度270℃;载气:氦气(纯度 ≥ 99.999%, 流速1.2 ml/min);进样量1 μl;进样方式:无分流进样,1.5 min后开阀;电离方式:电子轰击离子源(EI);电离能量70 eV;测定方式:离子监测方式;溶剂延迟5 min;离子源温度150℃;四级杆温度200℃。

### 1.2.4 样品测定

根据样液被测物含量情况,选定浓度相近的标准工作溶液,对标准工作溶液与样液等体积穿插进样测定,标准工作溶液和待测样液中每种有机磷农药的响应值均在仪器检测的线性范围内。

### 1.2.5 质量控制

按照2013年国家食品安全风险监测工作手册<sup>[8]</sup>中相应操作程序,承担监测工作的各实验室均通过了由国家食品安全风险评估中心组织实验室检测方法技术培训和盲样考核,调查数据均由各单位审核后进行分析处理,可靠性和完整性均符合调查要求<sup>[11]</sup>。

## 1.3 统计学分析

应用SPSS 19.0软件对数据进行统计分析,农药品种、地区、采样环节和包装类型检出水平差异采用 $\chi^2$ 检验,以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

## 2 结果与分析

### 2.1 腌腊肉制品中12种有机磷农药检出率比较

调查结果显示,所采集的863份样品中,有38份样品检出有机磷农药,样品总检出率为4.40%(38/863)。调查的12种有机磷农药中,除丙溴磷、马拉硫磷、亚胺硫磷、氧化乐果外,其余8种均有检出,以敌敌畏检出率最高,为4.17%(36/863),敌百虫和三唑磷次之,分别为2.34%(17/728)和1.97%(17/863),其余5种农药品种检出率范围在0.12%~0.93%之间,见表1。各种农药检出率差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

在38份阳性样品中存在同时检出多种有机磷

表1 腌腊肉制品中12种有机磷农药残留检测结果

Table 1 Results of 12 organ-phosphorus pesticides in cured meat products

农药品种	检出数/份	检出率/%	含量范围/(mg/kg)
敌敌畏	36	4.17(36/863)	0.005 3~25.0
敌百虫	17	2.34(17/728)	0.036 0~0.384
三唑磷	17	1.97(17/863)	0.037 0~0.120
乐果	8	0.93(8/863)	0.042 0~0.047 0
毒死蜱	2	0.23(2/863)	0.028 0~0.029 0
杀螟硫磷	2	0.23(2/863)	0.037 7~0.643
乙硫磷	2	0.23(2/863)	0.016 0
乙酰甲胺磷	1	0.12(1/863)	0.061 0
丙溴磷	0	0.00(0/863)	ND*
马拉硫磷	0	0.00(0/863)	ND*
亚胺硫磷	0	0.00(0/837)	ND*
氧化乐果	0	0.00(0/863)	ND*

注: \* 检出限为0.01 mg/kg;部分样品未做敌百虫和亚胺硫磷检测

农药的情况,其中,同时检出5种有机磷农药的有3份,同时检出4种的有2份,同时检出3种的有8份,同时检出2种的有13份,仅检出1种的有12份,且根据表2结果显示,同时检出多种有机磷农药的样品大多采自云南。

表2 我国9省市腌腊肉制品中12种有机磷农药残留检测结果

Table 2 Results of 12 organ-phosphorus pesticides in cured meat products in 9 provinces

采集地区	检出数/份	检出率/%	检出农药/种
北京	0	0.00(0/26)	0
上海	0	0.00(0/100)	0
江苏	3	2.46(3/122)	1
浙江	0	0.00(0/184)	0
福建	0	0.00(0/80)	0
湖北	3	3.37(3/89)	2
湖南	7	6.93(7/101)	3
广东	0	0.00(0/58)	0
云南	25	24.27(25/103)	6
合计	38	4.40(38/863)	8

注:表中检出农药种类有重叠

## 2.2 腌腊肉制品中检出的8种有机磷农药含量比较

如图1和表1结果所示,在检出的8种有机磷农药中,乐果、毒死蜱、乙硫磷和乙酰甲胺磷的检测值均在0.01~0.1 mg/kg之间;仅敌敌畏存在检测值高于1 mg/kg的情况,占其检出样品的2.78%(1/36);检测值范围在0.1~1 mg/kg的农药有敌敌畏、敌百虫、三唑磷和杀螟硫磷,分别占各自检出样品的比例为16.67%(6/36)、41.18%(7/17)、11.76%(2/17)和50.00%(1/2)。

## 2.3 不同地区腌腊肉制品中检测结果比较

如表2结果所示,采自北京、上海、浙江、福建和广东5省市的样品中均未检出12种有机磷农药。在检出的38份样品中,云南有25份检出,检出率最高,

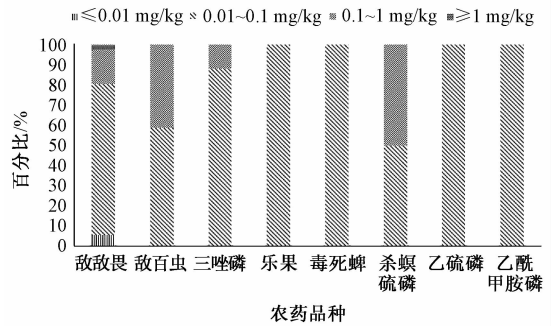


图1 腌腊肉制品中检出的8种有机磷农药含量分布  
Figure 1 Distribution of detected 8 organ-phosphorus pesticides in cured meat products

为24.27%(25/103);湖北有7份检出,检出率为6.93%(7/101);湖北和江苏各有3份样品检出,检出率分别为3.37%(3/89)和2.46%(3/122)。各采样地区农药检出率差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

## 2.4 不同采样环节腌腊肉制品中检测结果比较

如表3所示,检出样品采自农贸市场、商店超市和网店,检出率分别为8.19%(28/342)、1.67%(7/420)和3.19%(3/94),表明采自农贸市场的腌腊肉制品样品有机磷农药检出率最高,各采样环节农药检出率差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

表3 不同采样环节腌腊肉制品中12种有机磷农药残留检测结果

Table 3 Results of 12 organ-phosphorus pesticides in cured meat products in different sampling places

采样环节	样品数/份	检出数/份	检出率/%
餐饮店	7	0	0
农贸市场	342	28	8.19
商店超市	420	7	1.67
网店	94	3	3.19
合计	863	38	4.40

## 2.5 不同包装类型腌腊肉制品检测结果比较

不同包装类型调查结果显示,检出的38份样品包括5份定型包装样品和33份散装样品,检出率分别为1.40%(5/356)和6.51%(33/507),散装样品的有机磷农药检出率高于定型包装样品,差异有统计学意义( $P < 0.05$ )。

## 3 讨论

通常,消费者所熟知的腌腊肉制品中不合格问题主要包括:微生物指标超标;超量(或超范围)使用食品添加剂;油脂变质而导致的酸价、过氧化值和羰基价超标等<sup>[11-12]</sup>。随着经济不断发展,传统腌腊肉制品产业发展不均衡,部分商品发展水平较低,一些不法商贩在腌腊肉制品的生产加工过程中为了驱虫和防腐而使用有机磷农药。有机磷农药是一类使用广泛、效果显著、价格低廉、经济高效的

杀虫剂,经济成本低。随着“毒火腿”、“毒腊肉”等食品安全事件的曝光,腌肉制品中有机磷农药残留问题已引起社会广泛关注<sup>[13-14]</sup>。敌敌畏和敌百虫于2009年5月和2011年1月分别被列入《食品中可能违法添加的非食用物质名单》第三批和第五批中。因此开展腌腊肉制品中违法添加的有机磷农药残留调查意义重大,掌握我国腌腊肉制品中有机磷农药的实际使用状况,并为监管提供依据。

经2013年全国9省市调查结果表明,腌腊肉制品中违法添加敌敌畏等有机磷农药的现象是存在的,而且敌敌畏、敌百虫、三唑磷和杀螟硫磷均出现残留量大于0.1 mg/kg现象。其中尤其采自云南当地腌腊肉制品违法添加有机磷农药现象较为严重。因此建议腌腊肉制品的监管工作应持续进行,监管角度应从大中型企业向小型企业或作坊式生产类型倾斜,还应重点加强农贸市场、散装样品以及网购样品的监测力度,从而降低公众健康风险,促进我国食品安全工作的可持续发展。

## 参考文献

- [1] 周光宏. 肉品加工学[M]. 北京:中国农业出版社,2008.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 19480—2009 肉与肉制品术语[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [3] 王虎虎,刘登勇,徐幸莲,等. 我国传统腌腊肉制品产业现状及发展趋势[J]. 肉类研究,2013,27(9):36-40.
- [4] 聂晓武. 试论准为食品安全来买单——关于闹事炮制毒火腿、毒腊肉事件的评论[J]. 青年与社会,2013,538(10):299.
- [5] 中华人民共和国卫生部. 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第三批)[A]. 2009-05-27.
- [6] 中华人民共和国卫生部. 食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第五批)(整顿办函〔2011〕1号)[A]. 2011-01-03.
- [7] 马瑾,潘根兴,万洪富,等. 有机磷农药的残留、毒性及前景展望[J]. 生态环境,2003,12(2):213-215.
- [8] 杨大进,李宁. 2013年国家食品污染物和有害因素风险监测工作手册[M]. 北京:中国质检出版社,中国标准出版社,2012.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 0123—2010 进出口动物源食品中有机磷农药残留量检测方法 气相色谱-质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
- [11] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB/T 2730—2005 腌腊肉制品卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
- [12] 珍果腊肠两度检出不合格 天然生晒腊肉易酸价超标[N/OL]. 广州日报,2013-04-11 [2015-02-19]. <http://shipin.people.com.cn/n/2013/0411/c215731-21100288.html>.
- [13] 腌腊肉制品产品质量抽查三成不合格[J]. 农产品市场周刊,2005(38):29.
- [14] 广东东莞“毒腊肉”事件 10名疑犯被抓承认犯罪[N/OL]. 广州日报,2011-11-07 [2015-02-19]. <http://haiwai.people.com.cn/GB/232580/233162/16159900.html>.

## 欢迎订阅 2017 年《中国媒介生物学及控制杂志》

《中国媒介生物学及控制杂志》是由中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会主管、中国疾病预防控制中心主办的国家级专业期刊。本刊为中国科技核心期刊(国家科技部中国科技论文统计源期刊)、中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊。刊载内容:媒介生物(鼠类、蚊类、蝇类、蜚蠊、蚤类、蜱类等)的分类学、生物学、生态学等;媒介生物的监测与控制技术,媒介生物的控制药剂与器械;媒介生物传染病的媒介效能、病原检测技术及预防控制技术;卫生杀虫的新技术、新方法、新成果、新产品、新信息等。

**栏目设置:**述评、专家论坛、论著、综述、生物学与生态学、疾病控制、抗药性监测、调查研究、政策与标准、经验交流、PCO专栏、创卫达标等。

**读者对象:**疾病控制、爱国卫生、植保、林保、草原保护、交通部门、灭鼠和卫生杀虫药械生产厂家及科研单位、大专院校、临床医院等各个层次专业人员。热诚欢迎广大专业人员订阅,欢迎投稿。

本刊为国际标准 A4 开本,刊号:CN 13-1142/R,ISSN 1003-8280。本刊由中国邮政集团公司廊坊市分公司发行,全国各地邮局订购,邮发代号:18-265;每期定价 15 元,全年 90 元。亦可与本刊编辑部联系(挂号邮寄每期加收 3 元,合计 108 元)。

地址:北京市昌平区昌百路 155 号(传染病所),邮编:102206,《中国媒介生物学及控制杂志》编辑部。  
电话/传真:010-58900731 E-mail:bingmei@icdc.cn 网址:<http://www.bmsw.net.cn>