

市售鲜活鱼虾中兽药残留检测与分析

宋阳威,王云飞,赵轩,房超,孙慧宇
(徐州出入境检验检疫局,江苏 徐州 221000)

摘要: 建立水产品中4种兽药残留检测方法,并对市售水产品进行检测,为食品安全监管提供参考依据。随机采集市售鲜活鱼虾121份,检测氯霉素、硝基呋喃类及其代谢物、孔雀石绿和恩诺沙星。121份鲜活鱼虾合格率89.26%。禁用药物中氯霉素没有检出,孔雀石绿(含隐性孔雀石绿)和硝基呋喃类及其代谢物有不同程度的检出,其中孔雀石绿的检出率较高,达到7.44%(9/121),最高检出值为621.6 μg/kg;限量使用药物恩诺沙星检出率高达87.5%(49/56),但超标率仅为3.57%(2/56)。经过多年管控治理,氯霉素和硝基呋喃类药物已基本检测不到,限用药物恩诺沙星超标率也较低,但是廉价高效的孔雀石绿仍有检出,有必要加强监测和监管。

关键词: 市售;鱼虾;兽药残留;检测;分析

Determination and Analysis of Veterinary Drug Residue in Fresh Fish and Shrimp Sold in Some City

SONG Yang-wei, WANG Yun-fei, ZHAO Xuan, FANG Chao, SUN Hui-yu

(Xuzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xuzhou 221000, Jiangsu, China)

Abstract: Methods for 4 veterinary drugs residue in aquatic products were established, aquatic products on market were determined for food safety supervision. A total of 121 fresh fish and shrimp were collected Randomly, the residues of chloramphenicol, nitrofurans, malachite green and enrofloxacin were determined. The qualified rate of fresh fish and shrimp was 89.26 % ;Chloramphenicol was not determined in banned veterinary drugs, nitrofurans and malachite green were determined by different degrees, the detection rate of malachite green was higher and it was 7.44 % (9/121), the highest detection value was 621.6 μg/kg; The detection rate of enrofloxacin was 87.5 % (49/56) in limited drugs, but the rate of exceed was only 3.57 % (2/56). After yeers of control, it was hard to detect the residue of chloramphenicol and nitrofurans, enrofloxacin had the lower standard exceeding ratio, but the cheap and effective malachite green was still determined, and it was necessary to strengthen the monitoring and management.

Key words: sold in some city; fish and shrimp; veterinary drugs residue; determination; analysis

引文格式:

宋阳威,王云飞,赵轩,等.市售鲜活鱼虾中兽药残留检测与分析[J].食品研究与开发,2019,40(5):203-208

SONG Yangwei, WANG Yunfei, ZHAO Xuan, et al. Determination and Analysis of Veterinary Drug Residue in Fresh Fish and Shrimp Sold in Some City[J].Food Research and Development, 2019, 40(5):203-208

鱼虾等水产品含有丰富的蛋白质,易为人体吸收,且脂肪含量低,已成为我国居民获取动物蛋白的重要来源。但因兽药残留超标事件频发,我国水产品安全质量曾深受国内外诟病,对居民食用水产品也构

成严重的健康风险^[1]。目前,鱼虾中兽药残留检测的常用检测方法有快速检测试剂盒法、酶联免疫法、液相色谱法、液相色谱仪质谱法等。快速检测试剂盒方法,检测周期短,但是灵敏度和特异性低。酶联免疫法特异性强,但是方法较繁琐,成本较高。气相色谱质谱法,检测项目覆盖面低。液相色谱质谱法,灵敏度高,覆盖面广,因此本次检测分析采用液相色谱质谱法,为了解徐州市鲜活鱼虾中药物残留情况,于2017年对市区

基金项目:徐州市科技公共服务平台建设项目(KC16JP205)

作者简介:宋阳威(1978—),男(汉),高级兽医师,本科,研究方向:动物产品质量与安全。

农贸市场销售的鲜活鱼虾进行了随机抽样检测,并改进了前处理方法,提高了检测效率。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

API4000 型液相串联质谱仪 (liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry, LC-MS/MS): 美国 AB 公司;3-30KS 低温高速离心机: 北京博励行仪器有限公司;SHA-B 恒温水浴振荡器: 常州亿通分析仪器制造有限公司;GM200 粉碎机: 德国 RETSCH 弗尔德(上海)仪器设备有限公司;R300 旋转蒸发器: 瑞士步琦有限公司;N-EVAP 氮吹浓缩仪: 美国 organomation 公司。

氯霉素标准品(chloramphenicol,CAP),纯度 98.5%;呋喃西林(nitrofurazone,SEM)、呋喃唑酮(furazolidone,AZO)、呋喃它酮(furaltadone,AMOZ)标准品,纯度 99%;呋喃妥因(nitrofurantoin,AHD)标准品,纯度 98.4%;孔雀石绿标准品(malachite green,MG)、隐性孔雀石绿(leucomalachite green,LMG),纯度 95.8%、恩诺沙星标准品(enrofloxacin,ENR),纯度 99.0%;德国 Dr. E 公司;氯霉素-d5 标准品(chloramphenicol-d5,CAP-d5),纯度 98.6%、硝基呋喃类代谢物同位素混合内标溶液,氘、碳-13、氮-15 标记的硝基呋喃类代谢物同位素标准品 AOZ-D4、AMOZ-D5、AHD-13C3、SEM-13C15N2、孔雀石绿(malachite green-D5,MG-D5)、隐性孔雀石绿内标物(leucomalachite green-D6,LMG-D6)、恩诺沙星内标(enrofloxacin-D5,ENR-D5):德国 Witega 公司。

1.2 样品采集

1.2.1 采集点和采集方法

2017 年 3 月~11 月在徐州市区各大农贸市场随机采集鲜活鱼虾 121 份。主要采集常见的鲫鱼、鲤鱼、黄颡鱼、黑鱼、罗非鱼、鳊鱼、加州鲈鱼、草鱼、鳙鱼、沼虾和罗氏虾等 11 种鱼虾。样品由专业技术人员采集,采集时均为鲜活状态。

1.2.2 检测项目

121 份鱼虾均检测了孔雀石绿,其中 65 份还检测了氯霉素、硝基呋喃类及其代谢物等禁用药物,另外 56 份检测了限量使用药物恩诺沙星。

1.3 分析方法

1.3.1 样品制备

样品中取出有代表性样品约 500 g,取可食部分用粉碎机搅碎;将粉碎的样品混合均匀,均分成两份,分别装入洁净容器作为待测样,密封,在-18℃条件下保存。

1.3.2 前处理操作

1.3.2.1 氯霉素

称取 5 g 样品(精确到 0.01 g)于 50 mL 具塞离心管中,加入 CAP-d5 内标溶液,加入 20 mL 乙酸乙酯,高速均质 2 min,超声 10 min,然后以 3 500 r/min 离心 5 min,收集上清液,于 45℃下旋转蒸发至近干,然后依次加入 4 mL 正己烷和 5.0 mL 水溶解,并转移至 10 mL 试管中。振荡 1 min 后离心,弃去有机相,取 1 mL 水相,过滤膜(0.45 μm)后上机测定。

1.3.2.2 硝基呋喃类

称取 2 g 样品(精确到 0.01 g)于 25 mL 干净玻璃离心管中,加入同位素内标混合液,150 μL 邻硝基苯甲醛(50 mmol/L),5 mL 水和 0.5 mL~1.5 mL 盐酸(1 mol/L),调节 pH < 2。漩涡振荡 15 s 后,避光保存在 37℃水浴中,振荡过夜(约 16 h)。取出离心管,冷却至室温,根据基质加入 1 mL~3 mL 磷酸氢二钾(1 mol/L),精确调节 pH 值为 7.0~7.5。加入 8 mL 乙酸乙酯,涡旋 20 s,2 500 r/min 离心 5 min~10 min。将上层清液转移至 10 mL 干净玻璃试管中,40℃氮吹至干。用 1 mL 甲醇水溶液(1:9,体积比)定容后,过滤膜(0.22 μm)后上机测定。

1.3.2.3 孔雀石绿

称取 5 g 样品(精确到 0.01 g),加入 MG-D5、LMG-D6 内标溶液,先加入孔雀石绿快速检测前处理试剂盒中的提取液 1(液体 20.0 mL),用匀浆机以 8 000 r/min 速度均质 30 s,再加入提取液 2(固体粉末),振荡 1 min,4 000 r/min 离心 5 min,取上清液 10.0 mL 于鸡心瓶中,再加入异丙醇 10 mL,50 mL 中,再水浴旋转蒸干,残留物用 2.5 mL 流动相溶解,溶解液放入 2.5 mL 离心管中,8 000 r/min,离心 5 min,过滤膜(0.45 μm)后上机测定。

1.3.2.4 恩诺沙星

称取 5 g 样品(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中,加入 ENR-D5 内标溶液,用 15 mL 含 1%乙酸的乙腈溶液 15℃以下超声提取 5 min,15℃以下 3 500 r/min 离心 5 min,收集上清液于另一洁净的离心管中。重复上述提取步骤 1 次,合并上清液,加入 15 mL 正己烷,混合 1 min,于 15℃以下 3 500 r/min 离心 5 min,弃去正己烷层。将下层乙腈转移入 100 mL 平底烧瓶中,加入 5 mL 异丙醇,混合均匀,于 45℃减压蒸发至干。用 5.0 mL 流动相溶解残渣,并转移至 15 mL 离心管中,加入 5 mL 正己烷,混合 1 min,于 15℃以下 3 500 r/min 离心 5 min,弃去上层正己烷,下层过滤膜(0.45 μm)后上机测定。

1.3.3 色谱条件

1.3.3.1 氯霉素

色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C18 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温:25 ℃;流速:0.5 mL/min;进样量:25 μL;流动相:A相为甲醇,B相为水;梯度洗脱程序:0~2 min,A相保持30%;2.0 min~3.5 min,A相从30%线性升至90%,保持3.5 min;0.1 min内,A相降至30%,保持至4 min;质谱参数:采用电喷雾离子源(electrospray ionization,ESI),负离子扫描模式(ESI⁻),多反应监测(multiple reaction monitoring,MRM);离子源喷雾电压:-4 500 V;离子源温度550 ℃。MRM监测离子对、去簇电压(declustering potential,DP)、碰撞电压(collision energy,CE)。

1.3.3.2 硝基呋喃类

色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C18 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温:25 ℃;流速:0.5 mL/min;进样量:25 μL;流动相:A相为甲醇,B相为醋酸铵水溶液(1.0 mmol/L,加入0.02%的甲酸);梯度洗脱程序:0~2 min,A相保持10%;2.0 min~3.5 min,A相从10%线性升至90%,保持3.2 min;0.1 min内,A相降至10%,保持至10 min;质谱参数:采用电喷雾离子源(ESI),正离子扫描模式(ESI⁺),多反应监测(MRM);离子源喷雾电压:5 500 V;离子源温度600 ℃。MRM监测离子对、去簇电压(DP)、碰撞电压(CE)。

1.3.3.3 孔雀石绿

色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C18 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温:35 ℃;流速:0.6 mL/min;进样量:25 μL;流动相:A相为乙腈,B相为5 mmol/L乙酸铵水溶液(用冰乙酸调节pH值为4.5,过0.2 μm微孔滤膜);梯度洗脱程序:0~5.0 min,A相保持为85%;5.0 min~7.0 min,A相从85%线性升至95%,保持5 min,0.2 min内,A相降至85%,保持3.8 min;质谱参数:采用电喷雾离子源(ESI),正离子扫描模式(ESI⁺),多反应监测(MRM);离子源喷雾电压5 500 V;离子源温度550 ℃。MRM监测离子对、去簇电压(DP)、碰撞电压(CE)。

1.3.3.4 恩诺沙星

色谱柱:Agilent Eclipse XDB-C18 色谱柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm);柱温:30 ℃;流速:0.6 mL/min;进样量:25 μL;流动相:A相为含0.1%甲酸的水溶液,B相为含0.1%甲酸的乙腈;梯度洗脱程序:0~5.5 min,A相从87%线性降至10%,保持2 min。在0.1 min内,A相升至87%,并保持6.4 min;质谱参数:采用电喷雾离子源(ESI),正离子扫描模式(ESI⁺),多反应监测

(MRM);离子源喷雾电压5 500 V;离子源温度550 ℃。MRM监测离子对、去簇电压(DP)、碰撞电压(CE)见表1。

表1 4种兽药检测的最优质谱条件

Table 1 Optimized MRM conditions for four veterinary drugs

待测物	母离子	子离子	去簇电压/V	碰撞电压/V
CAP	320.8	151.8*	-80	-17
		256.8		-25
CAP-d ₅	326.1	156.9	-80	-25
SEM	209.2	192.1	60	17
		166.3*		16
AOZ	236.1	104.1	66	32
AHD	249.1	133.9*	66	19
		134.1*		31
AMAZ	335.2	262.2	74	25
AMAZ	335.2	291.3*	74	19
		291.3*		19
SEM- ¹³ C ¹⁵ N ₂	212.2	168.2	60	15
AOZ-D ₄	240.1	134.1	66	19
AHD- ¹³ C ₃	252.0	134.1	66	19
AMAZ	340.1	296.1	74	19
MG	329.2	208.1	111	47
		313.2*		48
LMG	331.2	239.1*	111	42
		316.2		30
MG-D ₅	334.2	318.2	111	49
LMG-D ₆	337.3	240.1	106	41
ENR	360.1	342.1	75	25
		316.2*		35
ENR-D ₅	365.0	321.2	75	29

注:*表示定量离子。

1.4 检测结果判定依据

依据农业部公告235号、560号。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及检出限

采用内标法进行定量,在标准系列溶液中加入同位素混合内标(与样品中内标体积相同),按上述试验步骤操作,以浓度 c (ng/mL)为横坐标,峰面积比 X (标准峰与内标峰面积之比)为纵坐标,绘制标准曲线,线性回归方程、相关系数和检出限见表2。

2.2 加标回收率和精密度试验

以阴性样品作为测试样品,在检出限浓度、2倍检出限浓度、5倍检出限浓度3个水平上进行添加回收试验,并按照上述方法进行提取、净化和测定,在相同条件下每个水平作6个平行样,所得到的回收率和相

表 2 4 种兽药的线性方程及检出限、定量限

Table 2 Linear equations, LOD and LOQ for four veterinary drugs

待测物	线性方程	相关系数	检出限/(ng/mL)	定量限/(ng/mL)
CAP	$c=0.2457X-0.0013$	0.9994	0.05	0.1
SEM	$c=0.232X+0.1030$	0.9992	0.5	1.0
AOZ	$c=0.172X+0.0071$	0.9995	0.5	1.0
AHD	$c=0.167X+0.0049$	0.9997	0.5	1.0
AMAZ	$c=0.0529X+0.0202$	0.9975	0.5	1.0
MG	$c=0.126X+0.00921$	0.9999	0.2	0.5
LMG	$c=0.0601X+0.0452$	0.9997	0.2	0.5
ENR	$c=4790X-632$	0.9995	0.5	1.0

表 3 4 种兽药加标回收率和相对标准偏差

Table 3 Recoveries and RSD for four veterinary drugs

待测物	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均测定值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%	RSD/%
CAP	0.05	0.036	72.0	1.1
	0.1	0.088	87.6	1.7
	0.25	0.201	80.3	2.9
SEM	0.5	0.430	86.1	6.9
	1.0	0.801	80.1	10.1
	2.0	1.732	86.6	6.6
AOZ	0.5	0.412	82.4	8.1
	1.0	0.902	90.2	8.9
	2.0	1.722	86.1	6.7
AHD	0.5	0.420	84.1	6.6
	1.0	0.858	85.8	9.3
	2.0	1.820	91.0	7.1

表 4 2017 年 4 种兽药残留的检出情况

Table 4 Detection of four veterinary drugs in 2017

药物	标准限量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	样品数	检出范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出数	检出率/%	超标数	超标率/%
氯霉素	不得检出	65	<0.1	<0.1	0	0	0	0
硝基呋喃类代谢物	不得检出	65	<0.1~1.68	1.23	2	3.08	2	3.08
孔雀石绿	不得检出	121	<0.5~621.6	73.0	9	7.44	9	7.44
恩诺沙星	100	56	<1.0~294.2	28.7	49	87.5	2	3.57

高,值得引起相关部门注意。具体情况见表 4。

2.4 鲜活鱼虾中不同月份孔雀石绿检出情况

表 5 不同月份孔雀石绿检出情况

Table 5 Detection of malachite green in different month

月份	样品数	检出范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出数	检出率/%
3	3	ND	ND	0	0
4	4	ND	ND	0	0
5	10	ND	ND	0	0

续表 3 4 种兽药加标回收率和相对标准偏差

Continue table 3 Recoveries and RSD for four veterinary drugs

待测物	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均测定值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%	RSD/%
AMAZ	0.5	0.457	91.4	7.9
	1.0	0.890	89.0	4.9
	2.0	1.648	82.4	9.1
MG	0.2	0.213	106.4	2.7
	0.4	0.410	102.6	2.8
	1.0	1.030	103.0	2.4
LMG	0.2	0.191	95.6	2.6
	0.4	0.389	97.2	2.7
	1.0	1.003	100.3	2.5
ENR	0.5	0.402	80.4	2.33
	1.0	0.897	89.7	10.1
	2.5	1.890	75.6	8.0

对标准偏差见表 3。

2.3 2017 年市售鲜活鱼虾药物残留情况

121 份鲜活鱼虾中,合格 108 份,合格率 89.26%。禁用药物中氯霉素没有检出;孔雀石绿(含隐性孔雀石绿)和硝基呋喃类及其代谢物有不同程度的检出,其中孔雀石绿的检出情况最为严重,检出率为 7.44%(9/121),最高检出值为 621.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$;限量使用药物恩诺沙星检出率高达 87.5%(49/56),但超标率仅为 3.57%(2/56)。由此可见,经过多年管控治理,氯霉素和硝基呋喃类药物已基本检测不到,限用药物恩诺沙星超标率也较低,但是廉价高效的孔雀石绿检出率仍比较

续表 5 不同月份孔雀石绿检出情况

Continue table 5 Detection of malachite green in different month

月份	样品数	检出范围/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出数	检出率/%
6	11	ND~1.92	1.92	1	9.10
8	43	1.2~621.6	93.4	7	16.28
9	29	1.5	1.5	1	3.45
11	21	ND	ND	0	0

注:ND 表示未检出。

不同月份孔雀石绿检出情况见表5。

从表5看出,在3月~5月和11月的38份(占样品总数的31.40%)样品中未检测到孔雀石绿;6月和9月的检出率分别为9.10%(1/11)和3.45%(1/29),最高检出值为1.92 μg/kg;8月检出率高达16.28%(7/43),最高检出值高达621.6 μg/kg,其余检出值均低于15.6 μg/kg。

孔雀石绿主要用于预防和治理养殖及运输过程中高发的水霉病、鳃霉病和小瓜虫^[2],也是简便高效的制霉剂和运输消毒剂^[3],用量约在2 mg/kg到67 mg/kg之间^[4]。银旭红等^[5]对鲫鱼以0.5 mg/kg浓度孔雀石绿进行药浴3 d,停药后前7 d孔雀石绿快速代谢,前14 d隐性孔雀石绿快速代谢。至21 d,肌肉中孔雀石绿降解率约为99.35%,残留量为17.29 μg/kg。据此推断,绝大部分市售活鱼是在用药后至少21 d后上市,实际休药时间可能更长。水霉病和小瓜虫病常发生在4月至6月^[6],因此3月~5月基本检测不到孔雀石绿,8月检出率则高达16.28%,检出值为621.6 μg/kg的鱼,则可能是用孔雀石绿消毒运输器具。

2.5 不同种类间孔雀石绿检出率的比较

共采集9种淡水鱼样品119份,沼虾和罗氏虾各1份。其中有6种鱼检出孔雀石绿,说明孔雀石绿在淡水鱼的养殖中使用范围仍较广。鳊鱼检出率最高,达25.00%(1/4),黄颡鱼其次,达16.67%(3/18),鳊鱼和罗非鱼检出率均为12.50%(1/8),黑鱼检出率为7.14%(1/14),鲫鱼检出率为6.06%(2/33)。黄颡鱼是徐州市市场上常见的淡水鱼,其检出率较高,与其主要疾病(黄颡鱼红头病、黄颡鱼细菌性烂鳃病、肠炎病和车轮虫病)均在4月~7月间流行相吻合^[7],具体见表6。

表6 不同水产品中孔雀石绿检出情况

Table 6 Detection of malachite green in different species of aquatic products

种类	样品数	阳性样品数	阳性率/%
鲫鱼	33	2	6.06
鲤鱼	22	0	0
黄颡鱼	18	3	16.67
黑鱼	14	1	7.14
鳊鱼	8	1	12.5
罗非鱼	8	1	12.5
加州鲈鱼	7	0	0
草鱼	5	0	0
鳙鱼	4	1	25
虾	2	0	0

2.6 不同种类间硝基呋喃类及其代谢物检出情况

经对63份活鱼和2份活虾检测硝基呋喃类及其

代谢物,鱼中均未检出,仅有的2份活虾中(沼虾和罗氏虾)均检出呋喃西林代谢物,含量分别为0.78 μg/kg和1.68 μg/kg。但有研究表明,呋喃西林代谢物存在非外源性来源,倪永付等^[8]对来自出口备案养殖场未使用过硝基呋喃类药物的小青虾进行检测后发现,虾壳和虾肉中均能检测到呋喃西林代谢物,平均含量分别为25.2 μg/kg和2.2 μg/kg,据此推断虾肉中的呋喃西林代谢物是由虾壳产生并转化而来。何伊娜等^[9]对浙江284份养殖虾蟹进行呋喃西林代谢物检测,发现青虾和沼虾检出率为100%,平均含量分别为7.88 μg/kg和1.63 μg/kg,因此推断虾类本身就含有呋喃西林代谢物。据此推断,本次沼虾和罗氏虾中检出的呋喃西林应该是非外源性,说明硝基呋喃类药物的非法使用已基本得到控制。

2.7 不同月份恩诺沙星检出情况

在4月~9月共采集9种活鱼样品56份(鲫鱼14份,鲤鱼10份,黄颡鱼9份,黑鱼9份,罗非鱼3份,鳊鱼3份,加州鲈鱼3份,鳙鱼3份,鲢鱼3份),9种鱼均检出恩诺沙星,说明恩诺沙星在水产养殖中广泛使用。4月没有检出,5月检出率为71.43%,6月检出率为80.0%,8月~9月检出率高达95%以上,说明在水产养殖中几乎都使用恩诺沙星防治疾病,尤其是在水温较高季节,见表7。

表7 不同月份恩诺沙星检出情况

Table 7 Detection of enrofloxacin in different month

月份	样品数	检出范围/(μg/kg)	均值/(μg/kg)	检出数	检出率/%
4	2	ND	ND	0	0
5	7	ND~154.6	25.24	5	71.43
6	5	ND~20	6.96	4	80.0
8	40	ND~294.2	27.59	38	95.0
9	2	1.7~89.5	45.6	2	100.0

注:ND表示未检出。

在对草鱼体内恩诺沙星及其代谢物的残留消除规律进行试验研究,发现22 d后草鱼体内恩诺沙星及其代谢物残留量消除至100 μg/kg以下,49 d后则检测不到目标物质(检测低限6 μg/kg)。本次调查检测超标率只有3.57%,说明大部分养殖户能够严格遵守休药期的规定。

3 结论

研究建立水产品中氯霉素、硝基呋喃类及其代谢物、孔雀石绿和恩诺沙星等4种兽药残留的LC-MS/MS检测方法。4种方法定量限在0.1 μg/kg~1 μg/kg,回

收率范围在 72%~106.4% 之间,相对标准偏差均小于 10.1,所建立的方法能够满足检测水产品中上述 4 种兽药残留的需要。

应用建立的检测方法对市售鲜活鱼虾进行随机抽检结果显示,氯霉素和硝基呋喃类药物等药物已基本检测不到,说明在徐州这些禁用药物管控良好。限量使用药物恩诺沙星虽然在水产养殖中普遍使用,但绝大多数能严格遵守休药期规定,基本能保障居民食品安全。但是廉价、高效、易得的工业染料孔雀石绿仍在一定范围和程度上使用,这为相关监督管理部门有针对性加强监管提供参考。

4 讨论

4.1 呋喃西林代谢物检测的科学性

沼虾和罗氏虾等甲壳类水产品体内含有内源性的呋喃西林代谢物氨基脲已得到证实,在实际检测中也得到验证。但国内食品监管部门和出入境检验检疫等部门对该类产品中呋喃西林及其代谢物仍规定为不得检出,这势必会存在大量假阳性的问题,严重影响监督抽检的结果判定,如何减少内源性氨基脲对检测结果的影响值得引起科研检测机构关注,如何科学设置检测限也值得引起相关监督部门的重视。

4.2 孔雀石绿使用管控的加强

孔雀石绿是价格极其低廉又极易购得的化工品,在水产养殖和运输中防治疾病效果非常好,且简单易操作,因此虽经十多年管控,但仍屡禁不止。这需要国家相关监管部门加大监督抽检范围和频次,加严处罚措施和力度。

4.3 恩诺沙星使用管控的展望

恩诺沙星是喹诺酮类化合物第三代产品—氟喹诺酮类药物的一种,大量研究结果证实恩诺沙星具有高度的抗菌活性,几乎对嗜水气单胞菌、荧光假单胞菌、弧菌、链球菌、巴德氏菌、爱德华氏菌等水生动物所有的病原菌都表现出较强的抗菌作用^[9]。喹诺酮类药物

具有对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌均有效,尤其是对革兰氏阴性菌作用强的特点,水生动物细菌性疾病大多为革兰氏阴性菌,表明恩诺沙星适合水生动物细菌性疾病的防治。

恩诺沙星在动物体内代谢为环丙沙星,环丙沙星曾是一种人兽共用药,人类如长期摄入含有环丙沙星的食物,会导致致病菌对环丙沙星的抗药性,因此环丙沙星已经被列为禁用兽药和渔药。恩诺沙星在水产动物体内有较长的半衰期,且其代谢产物环丙沙星对人体危害较大,目前国际趋势为使用于人体之抑菌剂应避免使用于畜禽动物及水产动物,以避免因用药残留而衍生细菌产生抗药性的问题。因此,恩诺沙星被列为禁用渔药只是时间问题^[11]。

参考文献:

- [1] 潘煜辰,郑羿,施敬文,等.我国水产品质量安全管理现状与发展建议[J].食品安全质量检测学报,2014,5(7): 2272-2278
- [2] 汪铁铭.孔雀石绿防治水霉病有特效[J].内陆水产,1994,4(4): 25
- [3] 肖启东.简便高效的鱼种消毒法[J].渔业致富指南,2000,24(7): 21
- [4] 张澜澜,李桂伟,花丽茹,等.禁用兽药—孔雀石绿[J].黑龙江水产,2015(1): 43-44
- [5] 银旭红,谢世红,徐节华,等.孔雀石绿及其代谢物隐性孔雀石绿在鲫鱼组织中的分布及消除情况研究[J].江西水产科技,2016,3(7): 24-28
- [6] 饶毅,周智勇,徐先栋,等.大宗淡水鱼小瓜虫病的流行病学调查[J].江西水产科技,2013,4(14): 35-37
- [7] 周琼,王晓东,黄颡鱼主要疾病及其防治[J].科学养鱼,2012,9(9): 92
- [8] 倪永付,朱莉萍,王勇,等.微山湖小青虾各部分呋喃西林代谢物含量测定[J].食品与发酵科技,2011,48(1): 86-88
- [9] 何依娜,严忠雍,张小军,等.浙江养殖虾蟹类呋喃西林代谢物含量现状分析[J].广州化工,2017,45(11): 144-146
- [10] 杨先乐,陆承平,战文斌,等.新编鱼药手册[M].北京:中国农业出版社,2005: 208-209
- [11] 宋红波,吴光红,沈美芳,等.恩诺沙星在水产品中残留的风险评估[J].渔业现代化,2008,35(5): 39-42

收稿日期:2018-08-10

进行伟大斗争、建设伟大工程、
推进伟大事业、实现伟大梦想。