

山东省干海参中兽药残留和重金属污染物的现状调查

杨振东, 泮秋立, 胡明燕*, 于艳艳, 张 卉

(山东省食品药品检验研究院, 济南 250101)

摘要: 目的 了解山东省市售干海参中兽药残留和重金属污染物残留水平, 为评估干海参中兽药残留和污染物风险提供参考依据。**方法** 采集山东省内市售 100 份干海参样品, 对孔雀石绿、氯霉素、呋喃唑酮代谢物、呋喃它酮代谢物、呋喃妥因代谢物、呋喃西林代谢物、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、洛美沙星、诺氟沙星等 11 个禁限用农药以及铅、镉、甲基汞、无机砷等 4 个重金属污染物项目按食品安全国家标准规定方法进行检测。**结果** 100 份干海参样品兽药残留仅 1 份检出孔雀石绿, 其余兽药项目均为未检出; 4 个重金属污染物项目均未检出不合格样品。**结论** 市售干海参中兽药残留和重金属污染物残留水平较低, 健康风险较低。

关键词: 干海参; 兽药残留; 重金属污染物残留

Investigation of veterinary drug residues and heavy metal pollutants in dried sea cucumber in Shandong province

YANG Zhen-Dong, PAN Qiu-Li, HU Ming-Yan*, YU Yan-Yan, ZHANG Hui

(Shandong Institute of Food and Drug Control, Jinan 250101, China)

ABSTRACT: Objective To understand the levels of veterinary drug residues and heavy metal pollutants in dried sea cucumber, and provide reference for the risk assessment of veterinary drug residues and pollutants in dried sea cucumber. **Methods** 100 samples of dried sea cucumber sold in Shandong province were collected. 11 banned and restricted pesticides, including malachite green, chloramphenicol, furazolidone metabolite, furantoin metabolite, nitrofurantoin metabolite, furacillin metabolites, enrofloxacin, ofloxacin, pefloxacin, lomefloxacin, norfloxacin, and four heavy metal pollutants including lead, cadmium, methylmercury and inorganic arsenic were determined by food safety national standards for testing methods. **Results** Malachite green was detected in only one sample of 100 dried sea cucumber samples, and none of the other veterinary drug items was detected. No unqualified samples were detected in 4 heavy metal pollutant items. **Conclusion** The level of veterinary drug residues and heavy metal pollutants in dried sea cucumber is low, and the health risk is low.

KEY WORDS: dried sea cucumber; residues of veterinary drug; residue of heavy metal pollutants

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1601601)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Projects (2017YFC1601601)

*通信作者: 胡明燕, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。E-mail: 22451821@qq.com

*Corresponding author: HU Ming-Yan, Senior Engineer, Shandong Institute of Food and Drug Control, No.2749 Xinluo Street, Jinan 250101, China. E-mail: 22451821@qq.com

0 引言

海参为棘皮动物门、海参纲盾手目动物,具有较高的营养和药用价值,是我国名贵的海珍品之一^[1]。鲜海参因其体内含有自溶酶,在外部环境改变或受到污染时,会发生自溶现象;鲜参不易保存和贮藏,因此海参多被加工成各种制品,其中干海参占 60%以上,是海参产品中的主导品种^[2]。山东省濒临渤海和黄海,是我国刺参养殖的主产地^[3]。近年来有文献、媒体报道海参养殖时可能使用抗生素,另外海参体内的铅、镉、砷等重金属也往往会超过安全阈值^[4],这些残留在海参体内的物质,可能危害人体健康。但目前对海参危害物残留方面的研究和报道极少,为评价当前干海参质量安全的实际情况、保护人民群众健康安全、了解行业风险、为监管部门提供技术支撑,本研究对山东省内干海参中兽药和重金属污染物残留进行了监测。

1 材料与方法

1.1 样品来源

全部样品随机采自山东省 16 地市 23 家销售场所,包括商店、超市、集贸市场。共抽检样品 100 件,由当地市

场监管部门负责采集。

1.2 检验项目

根据行业调研和媒体报道情况,本研究对孔雀石绿、氯霉素、呋喃唑酮代谢物、呋喃它酮代谢物、呋喃妥因代谢物、呋喃西林代谢物、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星、洛美沙星、诺氟沙星等 11 个禁限用兽药以及铅、镉、甲基汞、无机砷等 4 个重金属污染物项目进行了检测。

1.3 样品制备

根据 GB 31602—2015《食品安全国家标准 干海参》附录 A 要求,每份样品随机取 2~3 只干海参,经预浸泡、清洗、水煮去除干海参附着的泥沙和嘴部石灰质,将水煮后的海参在冰箱放置一夜,用滤纸吸去表面水分,绞碎备用于污染物及兽药残留项目的检测。

1.4 检验方法

根据农业部公告和相关国家标准检测方法对项目进行检测,兽药残留均选择液相质谱方法,重金属残留均选择电感耦合等离子体质谱法,具体检测方法标准见表 1。全部检测项目均在山东省食品药品检验研究院食品中心实验室完成。

表 1 干海参监测项目
Table 1 Monitoring items for dried sea-cucumber

| 序号 | 检验项目 | 参考值 | 检验方法 |
|----|---------|------------|--|
| 1 | 孔雀石绿 | 不得检出 | GB/T 19857—2005《水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定》 |
| 2 | 氯霉素 | 不得检出 | GB/T 22338—2008《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》 |
| 3 | 呋喃唑酮代谢物 | 不得检出 | 农业部 781 号公告-4-2006 ^[5] |
| 4 | 呋喃它酮代谢物 | 不得检出 | 农业部 781 号公告-4-2006 ^[5] |
| 5 | 呋喃妥因代谢物 | 不得检出 | 农业部 781 号公告-4-2006 ^[5] |
| 6 | 呋喃西林代谢物 | 不得检出 | 农业部 781 号公告-4-2006 ^[5] |
| 7 | 恩诺沙星 | ≤100 μg/kg | 农业部 1077 号公告-1-2008 ^[6] |
| 8 | 氧氟沙星 | 不得检出 | 农业部 1077 号公告-1-2008 ^[6] |
| 9 | 培氟沙星 | 不得检出 | 农业部 1077 号公告-1-2008 ^[6] |
| 10 | 洛美沙星 | 不得检出 | 农业部 1077 号公告-1-2008 ^[6] |
| 11 | 诺氟沙星 | 不得检出 | 农业部 1077 号公告-1-2008 ^[6] |
| 12 | 铅 | ≤1.0 mg/kg | GB 5009.12—2017《食品安全国家标准 食品中铅的测定》 |
| 13 | 镉 | ≤2.0 mg/kg | GB 5009.15—2014《食品安全国家标准 食品中镉的测定》 |
| 14 | 甲基汞 | ≤0.5 mg/kg | GB 5009.17—2014《食品安全国家标准 食品中总汞及有机汞的测定》 |
| 15 | 无机砷 | ≤0.5 mg/kg | GB 5009.11—2014《食品安全国家标准 食品中总砷及无机砷的测定》 |

1.5 定量和质量控制

采用表 1 中国标方法对干海参中重金属和农药残留进行检测, 回收率在 60%~95% 之间, 相对标准偏差低于 20%。在干海参的前处理过程中, 采用清洁前处理设备, 防止交叉污染。每批次样品每个项目均设置空白对照和加标回收, 当空白对照含量低于国标方法检出限, 或回收率超出 50%~10% 范围时, 则对该批次样品进行重新检测。若被测样品溶液浓度超出国标方法规定的线性范围, 则将该样品溶液稀释后再检测测定。

1.6 判定依据

测定结果根据中华人民共和国农业部公告(第 235 号^[7]、第 560 号^[8])以及 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》加以判定, 详见表 1 中项目的参考值。检出禁用兽药或者超出最大限量标准的结果判为“不合格”。

2 结果与分析

2.1 兽药残留情况

100 批次干海参中兽药残留水平的总体超标率为 1.0%, 仅有 1 批次样品检出孔雀石绿, 其余兽药均为未检出。孔雀石绿的检出值为 9.84 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 方法检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。孔雀石绿化学名为四甲基二氨基三苯甲烷, 属三苯甲烷类染料, 曾被广泛用于预防和治疗水产动物的水霉病, 但后来因被证明具有致癌、致畸、致突变毒性, 而被多国禁用, 我国农业部也于 2002 年将其列入《食品动物禁用的兽药及其化合物清单》^[9-10]。

2.2 重金属污染物情况

100 批次干海参中重金属无不合格样品检出, 所有样品的甲基汞和总砷均为未检出, 且有检出值的样品中铅的检出值均值为 0.179 mg/kg , 镉为 0.026 mg/kg , 铅的中位值为 0.17 mg/kg 、镉为 0.0215 mg/kg 。铅、镉的均值与中位值距离标准限量值均较远, 检出率也都在 30% 以下。详见表 2。

表 2 重金属污染物检出情况
Table 2 Results of heavy metal pollutants detection

| 项目 | 检出值 | |
|---------------------------------|-----------|--------------|
| | 铅 | 镉 |
| 检出值范围/(mg/kg) | 0.10~0.33 | 0.0099~0.056 |
| 均值/(mg/kg) | 0.179 | 0.026 |
| 中位数/(mg/kg) | 0.17 | 0.0215 |
| 检出率 | 17.0% | 26.0% |
| 限量值/(mg/kg) | 1.0 | 2.0 |

3 结论与讨论

本研究主要针对干海参中兽药残留和重金属污染物, 仅发现 1 批次问题样品, 问题发现率为 1.0%, 显示目前山东省市面销售的干海参制品兽药残留、重金属污染物的安全风险较小, 安全质量状况良好。由于干海参与盐渍海参食用前需经过较长时间的发制过程, 所以对其安全指标的检测也需要针对泡发后的产品, 才能科学评价产品的安全性, 因此 GB 31602—2015 中对检测兽药残留、重金属污染物项目的样品前处理规定需煮沸 2 次、浸泡 2 d。但不排除复杂的前处理过程使水溶性的兽药和离子态重金属溶解流失, 造成检测结果偏低。但日常干海参食用时还需经过较长时间的浸泡发制过程, 由此推断干海参中兽药残留、重金属污染物残留造成的食品安全风险也低。

此外, 根据联合国粮农组织和世界卫生组织下的食品添加剂联合专家委员会(Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, JECFA)发布的重金属污染物暂定每周耐受摄入量(provisional tolerable weekly intake, PTWI), 铅的 PTWI 为 0.025 $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{bw}^{[11]}$, 根据调查中铅的检出最大值 0.33 mg/kg , 按成年人(60 kg)每日摄入 50 g 海参计算, 一周的铅摄入量约为 0.001925 $\text{mg}/\text{kg}\cdot\text{bw}$, 远低于 PTWI 值。同理, JECFA(2000)提出镉的 PTWI 为 7 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}^{[12]}$, 根据调查中镉的检出值范围为 0.0099~0.056 mg/kg , 成年人一周约摄入镉 0.058~0.327 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}$ 。铅和镉的一周摄入量均远远低于 JECFA 发布的 PTWI 值。

随着我国人民生活水平提高, 对于干海参这类营养价格高的滋补食品需求越来越多, 干海参的食用安全性也越来越成为全社会共同关注的公共卫生问题。兽药残留和重金属污染不但影响着人们的身体健康, 而且也不利于中国养殖业的健康发展和走向国际市场^[13-16]。我国目前涉及到水产品中兽药最大残留限量的标准法规主要有农业部 193 号、第 235 号公告和农业部第 2292 号公告^[17]。

对比本次调查中涉及的项目国内外技术法规规定, 我国在兽药残留和重金属残留的规定更加严格、细致^[18], 国际食品法典委员会(Codex Alimentarius Commission, CAC)、欧盟、美国对重金属残留都没有具体规定, 对兽药残留的规定也比较笼统(详见表 3)。我国与 CAC、欧盟、美国水禽产品中兽药最高残留限量指标比较分析表明, 我国共规定有最大残留限量标准的兽药 96 种, CAC 共涉及兽药 79 种^[19], 欧盟共涉及兽药 108 种, 美国共涉及兽药 87 种^[20]。制定严格用药规范的同时, 必须在畜牧生产实践中也严格规范用药, 同时制定违规处罚手段^[21], 才能有效控制干海参产品质量安全, 从而有效保障我国国民的消费安全和身体健康。

表 3 国内外干海参的质量标准限量规定
Table 3 Limitation of quality standard for dried sea-cucumber at home and abroad

| 序号 | 项目 | 中国 | CAC | 欧盟 | 美国 |
|----|---------|------------|------|--------------------|-----------------|
| 1 | 孔雀石绿 | 不得检出 | 禁止使用 | / | / |
| 2 | 氯霉素 | 不得检出 | 禁止使用 | 禁止使用 | / |
| 3 | 呋喃唑酮代谢物 | 不得检出 | 禁止使用 | | 禁止使用 |
| 4 | 呋喃它酮代谢物 | 不得检出 | / | 禁止使用(硝基呋喃类(含呋喃唑酮)) | 禁止使用 |
| 5 | 呋喃妥因代谢物 | 不得检出 | / | | 不允许有残留(其他硝基呋喃类) |
| 6 | 呋喃西林代谢物 | 不得检出 | 禁止使用 | | |
| 7 | 恩诺沙星 | ≤100 μg/kg | / | / | 禁止使用 |
| 8 | 氧氟沙星 | 不得检出 | / | / | / |
| 9 | 培氟沙星 | 不得检出 | / | / | / |
| 10 | 洛美沙星 | 不得检出 | / | / | / |
| 11 | 诺氟沙星 | 不得检出 | / | / | / |
| 12 | 铅 | ≤1.0 mg/kg | / | / | / |
| 13 | 镉 | ≤2.0 mg/kg | / | / | / |
| 14 | 甲基汞 | ≤0.5 mg/kg | / | / | / |
| 15 | 无机砷 | ≤0.5 mg/kg | / | / | / |

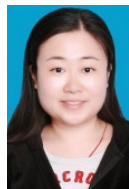
参考文献

- [1] 侯昊晨, 张芸, 孙德林, 等. 海参加工业清洁生产评价指标体系的构建[J]. 水产科学, 2020, 39(1): 129-134.
HOU HC, ZHANG Y, SUN DL, *et al.* Establishment of cleaner production assessment indicator system for sea cucumber processing industry [J]. Fish Sci, 2020, 39(1): 129-134.
- [2] 朱文嘉, 王联珠, 郭莹莹, 等. 干海参等级规格国家标准解读[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(8): 1759-1763.
ZHU WJ, WANG LZ, GUO YY, *et al.* Interpretation for grades and specifications of dried sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) national standard [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(8): 1759-1763.
- [3] 李成林, 宋爱环, 胡炜, 等. 山东省刺参养殖产业现状分析与可持续发展对策[J]. 渔业科学进展, 2010, 31(4): 126-133.
LI CL, SONG AH, HU W, *et al.* Status analysis and sustainable development strategy of sea cucumber *Apostichopus japonicus* selenka aquaculture industry in Shandong province [J]. Progress Fish Sci, 2010, 31(4): 126-133.
- [4] 罗彩华, 张永勤. 海参产品中的不安全因素及其检测方法[J]. 天津化工, 2014, 28(4): 52-55.
LUO CH, ZHANG YQ. Unsafe factors and detection methods of sea cucumber products [J]. Tianjin Chem, 2014, 28(4): 52-55.
- [5] 农业部 781 号公告-4-2006. 动物源食品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 高效液相色谱-串联质谱法[S].
Notice No.781 of the Ministry of Agriculture-4-2006. Determination of nitrofurans metabolites residues in foods of animal origin-High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [6] 农业部 1077 号公告-1-2008. 水产品中 17 种磺胺类及 15 种喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法[S].
Announcement No.1077 of the Ministry of Agriculture-1-2008. Determination of residues of 17 kinds of sulfonamides and 15 kinds of quinolones in aquatic products-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [7] 农业部 235 号公告. 动物性食品中兽药最高残留限量[S].
Ministry of Agriculture Proclamation No. 235. Maximum residue limits for veterinary drugs in food of animal origin [S].
- [8] 中华人民共和国农业农村部. 中华人民共和国农业部公告第 560 号 [EB/OL]. [2008-03-04]. http://www.moa.gov.cn/gk/zcfg/nybgz/200806/t20080606_1057240.htm.
Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. The People's Republic of China department of agriculture bulletin No. 560 [EB/OL]. [2008-03-04]. http://www.moa.gov.cn/gk/zcfg/nybgz/200806/t20080606_1057240.htm.
- [9] 华永有, 邱文倩, 周亮, 等. 市售淡水鱼中孔雀石绿及其代谢物残留量的调查研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(6): 563-566.
HUA YY, QIU WQ, ZHOU L, *et al.* Monitoring malachite green and its metabolites leumalachite green in retailed freshwater fish [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(6): 563-566.
- [10] 张旭晟, 宇盛好, 李亦奇, 等. 上海市市售 3 种鱼类中孔雀石绿和硝基呋喃化合物监测结果及膳食暴露评估[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(1): 88-92.
ZHANG XW, YU SH, LI YQ, *et al.* Result analysis and dietary risk assessment on the risk monitoring data of malachite green and nitrofurans in three kinds of fish in Shanghai [J]. Chin J Food Hyg, 2020, 32(1): 88-92.
- [11] GONZÁLEZ N, CALDERÓN J, RÚBIES A, *et al.* Dietary intake of arsenic, cadmium, mercury and lead by the population of Catalonia, Spain:

- Analysis of the temporal trend [J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 132: 110721.
- [12] FERNANDO TD, JAYAWARDENA BM, ARACHCHIGE Y. Variation of different metabolites and heavy metals in *Oryza sativa* L. related to chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka [J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125836.
- [13] 毛智琼, 金永才, 刘璇, 等. 我国与欧盟、美国、国际食品法典委员会的禽蛋抗生素类兽药残留限量标准对比分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(12): 4034-4040.
- MAO ZQ, JIN YC, LIU X, *et al.* Comparative analysis of the residue limit standards of antibiotic veterinary drugs for poultry eggs in China and CAC, EU, US [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(12): 4034-4040.
- [14] 朱晓玲, 张菊, 刘杰, 等. 湖北省水产品兽药残留状况分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(1): 69-77.
- ZHU XL, ZHANG J, LIU J, *et al.* Analysis of veterinary drug residues in aquatic products of Hubei province [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(1): 69-77.
- [15] 任源远, 韩刚, 曾昊, 等. 我国水产养殖用兽药及其他投入品安全隐患排查概况及思考[J]. *中国渔业质量与标准*, 2020, 10(5): 10-14.
- REN YY, HAN G, ZENG H, *et al.* General situation and strategy of the potential safety hazard investigation on aquaculture veterinary drugs and other inputs in China [J]. *Chin Fish Qual Stand*, 2020, 10(5): 10-14.
- [16] 戴德渊, 张学文, 钟丽红, 等. 水产养殖的危害源分析[J]. *饲料研究*, 2004, (9): 41-43.
- DAI DY, ZHANG XW, ZHONG LH, *et al.* Analysis of hazard sources of aquaculture [J]. *Feed Res*, 2004, (9): 41-43.
- [17] 李锐, 钱鸣蓉, 肖英平, 等. 国内外水禽产品中兽药残留限量标准对比分析[J]. *农产品质量与安全*, 2017, (6): 28-31.
- LI R, QIAN MR, XIAO YP, *et al.* Comparative analysis of veterinary drug residue limits in waterfowl products at home and abroad [J]. *Qual Saf Agro-Prod*, 2017, (6): 28-31.
- [18] 郑思宁, 娄静, 郑逸芳. 海峡两岸水产品兽药残留限量标准与国际标准比较及完善对策[J]. *农药学报*, 2018, 20(1): 7-16.
- ZHENG SN, LOU J, ZHENG YF. Comparison and analysis of the standards on veterinary drug residues in aquatic products among main and China, Taiwan China and international standards [J]. *Chin J Pestic Sci*, 2018, 20(1): 7-16.
- [19] CAC/MRL 02-2005 Maximum residue limits for veterinary drugs in foods [S].
- [20] 耿天霖. 国内外兽药残留限量标准差异性及技术壁垒措施研究[J]. *中国动物检疫*, 2005, (8): 42-44.
- GENG TL. Study on the differences of veterinary drug residue limits and technical barriers at home and abroad [J]. *China Anim Health Inspect*, 2005, (8): 42-44.
- [21] 陈昌福. “水产养殖用物质”如何做到“质量可控、安全有效”? [J]. *当代水产*, 2020, 45(8): 84-85.
- CHEN CF. How to achieve "quality control, safety and effectiveness" of "aquaculture materials"? [J]. *Curr Fish*, 2020, 45(8): 84-85.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



杨振东, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: zdyang777@163.com



胡明燕, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全检测。

E-mail: 22451821@qq.com