

广东省市售鳊和鲢体内孔雀石绿与硝基呋喃类及其代谢物残留现状研究

康海宁¹, 何洪劣², 叶刚¹, 林黎¹, 王晓玮³, 栾天罡^{2,3}, 林里^{2*}

(1. 深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心 深圳市食品安全检测技术研发重点实验室, 深圳 518045;
2. 中山大学生命科学学院, 水产品安全教育部重点实验室, 广州 510275; 3. 中山大学海洋学院, 广州 510275)

摘要: **目的** 研究广东省市售鳊和鲢体内孔雀石绿(malachite green, MG)与硝基呋喃类(nitrofurans, NFs)及其代谢物残留现状。**方法** 111份鳊和鲢样品分别购自广州、深圳、佛山、中山、汕头和茂名等地, 采用高效液相色谱-串联质谱法检测孔雀石绿与硝基呋喃类及其代谢物。**结果** 孔雀石绿及其代谢物检出率和硝基呋喃类代谢物检出率分别为33%和14%; 孔雀石绿残留主要是隐色孔雀石绿, 硝基呋喃类残留主要为氨基脲和3-氨基-2-恶唑烷酮; 中山鳊鱼中孔雀石绿和氨基脲检出率最高, 分别为83%和50%, 佛山鲢体内隐色孔雀石绿检出率为20%; 批发市场鳊中孔雀石绿检出率为38%, 零售市场高达71%。**结论** 孔雀石绿及其代谢物检出率高于硝基呋喃类代谢物检出率。孔雀石绿残留主要以其代谢物隐色孔雀石绿形式存在, 4种硝基呋喃药物中呋喃唑酮和呋喃西林使用更为普遍。中山和佛山是传统的水产养殖发达地区, 孔雀石绿和硝基呋喃类代谢物残留水平相对其他采样点更加严重。与批发市场相比, 零售市场鳊鱼孔雀石绿残留检出率更高, 应当重点关注。

关键词: 鳊; 鲢; 孔雀石绿; 硝基呋喃; 残留

Investigation of malachite green and nitrofurans residues in *Siniperca chuatsi* (mandarin fish) and *Ctenopharyngodon idella* (grass carp) from markets in Guangdong

KANG Hai-Ning¹, HE Hong-Lie², YE Gang¹, LIN Li¹, WANG Xiao-Wei³,
LUAN Tian-Gang^{2,3}, LIN Li^{2*}

(1. Key Laboratory of Detection Technology R & D on Food Safety, Food Inspection and Quarantine Center, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China; 2. School of Life Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 3. School of Marine Science, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT: Objective To determine the levels of malachite green (MG) and nitrofurans (NFs) residues in *Siniperca chuatsi* and *Ctenopharyngodon idella* in Guangdong. **Methods** A total of 111 *Siniperca chuatsi* and *Ctenopharyngodon idella* samples were collected in Guangzhou, Shenzhen, Foshan, Zhongshan, Shantou and Maoming,

基金项目: 国家质检总局科技计划项目(2012IK186)、广东省海洋渔业局水产品质量安全专项资金项目计划(粤海渔函[2011]1088号)、国家科技支撑计划项目(2012BAK08B01)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Project of the General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (2012IK186), Administration of Ocean and Fisheries of Guangdong Province ([2011]1088) and the National Key Technology Research and Development Program (2012BAK08B01)

*通讯作者: 林里, 博士, 副教授, 中山大学生命科学学院, 从事环境化学研究。E-mail: linl@mail.sysu.edu.cn

*Corresponding author: LIN Li, Ph.D, Associate Professor, School of Life Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China. E-mail: linl@mail.sysu.edu.cn.

Guangdong province. The concentration of malachite green and nitrofurans residues were quantified by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). **Results** The detection rates of MG and nitrofurans residues were 33% and 14%. MG residues were mainly leucomalachite green (LMG), and the major nitrofurans residues were semicarbazid (SEM) and 3-amino-2-oxazolidinone (AOZ). The detection rates of MG and SEM in *Siniperca chuatsi* of Zhongshan were the highest, 83% and 50% respectively. The highest detection rate of LMG in *Ctenopharyngodon idella* appeared in Foshan, which was 20%. The detection rate of malachite green in *Siniperca chuatsi* in retail markets was 71%, but in wholesales was 38%. **Conclusion** The detection rate of MG residues was much higher than that of nitrofurans residues. MG residues in fish was mainly its metabolite LMG, and the major residues of NFs were SEM and AOZ. As the traditional aquaculture bases in Guangdong, Zhongshan and Foshan had more serious situation than other sampling places. The detection rate of malachite green in *Siniperca chuatsi* of retail markets was much higher than that in wholesales, so the management agencies should pay more attention to this situation.

KEY WORDS: *Siniperca chuatsi*; *Ctenopharyngodon idella*; malachite green; nitrofurans; residues

1 引言

孔雀石绿(malachite green, MG)是一种人工合成的三苯甲烷类染料,为具有深绿色金属光泽的结晶体,易溶于水和甲醇,溶液呈蓝绿色^[1]。自 19 世纪 30 年代开始,因其对真菌、寄生虫感染具有较好的杀灭效果,且价格便宜,容易获得,因此被广泛应用于水产养殖中水霉病、烂鳃病和小瓜虫病等的防治^[2]。随着研究的深入,发现用药后孔雀石绿能够迅速被鱼体吸收并分布到不同的组织,主要代谢产物为隐色孔雀石绿(leucomalachite green, LMG)。孔雀石绿及隐色孔雀石绿在生物体内长期蓄积,具有致突变、致癌、致畸形等不良反应,危害食用者的健康^[3]。欧美等许多国家已禁止孔雀石绿用于水产养殖。我国也于 2002 年将孔雀石绿列入《食用动物禁用的兽药及其它化合物清单》^[4]中,禁止其用于所有食用动物的养殖。

硝基呋喃类药物(nitrofurans, NFs)是一类重要的广谱抗菌药物,具有 5-硝基呋喃基本结构,主要包括呋喃唑酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃它酮等 4 种常用药物,研究表明硝基呋喃母体药物进入动物体内会迅速降解,在生物体内分别代谢产生 3-氨基-2-恶唑烷酮(3-amino-2-oxazolidinone, AOZ)、氨基脲(semicarbazid, SEM)、1-氨基-乙内酰脲(1-aminohydantoin, AHD)和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷(5-morpholino-3-amino-2-oxazolidinone, AMOZ),因此在检测硝基呋喃类药物残留时主要检

测其代谢物^[5]。19 世纪 40 年代开始,硝基呋喃类药物就作为兽药广泛应用,主要用于防治细菌感染等疾病^[6]。研究发现硝基呋喃类药物及其代谢物具有致癌、致突变等不良反应,因此欧盟和美国分别在 1995 年和 2002 年禁止该类药物用于食源性动物的养殖^[7,8]。我国在 2002 年将硝基呋喃类药物列入《食用动物禁用的兽药及其它化合物清单》^[4],禁止其用于所有的食品动物中,并在 2003 年将水产品中硝基呋喃类代谢物纳入了残留监控计划。

广东省是渔业大省,2012 年水产品总产量 790 万吨,占全国总产量 13%,其中淡水养殖产量 344 万吨,居全国第 2 位。鳊,俗称桂花鱼,肉食性鱼类,为我国名优水产品。2012 年全省鳊鱼产量 10 万吨,占全国总产量的 36%,居全国第 1 位,是全国最大的鳊养殖和出口地。鲢,又称草鱼,是传统四大家鱼之一,2012 年广东省产量为 67 万吨,仅次于湖北省,居全国第 2 位^[9]。

虽然孔雀石绿和硝基呋喃类药物被禁用多年,但是因其低廉的价格和显著的效果,仍然存在违规使用情况。2005 年 8 月,福建、江西及安徽等地出口的鳊鱼被检出孔雀石绿残留,造成巨大损失;2006 年 2 月宁波某公司出口的冻烤鳊由于检出硝基呋喃类代谢物 AOZ 超标而遭到日本当面退货,损失高达 50 多万美元^[10];2012 年 4 月,广州黄沙水产批发市场所售鳊鱼中检出孔雀石绿残留;2013 年 9 月,深圳食品安全监管局在罗湖水产批发市场上抽检的 11 个批次水产品中,有 6 个批次检出孔雀石绿。

本研究通过对来自广东省 6 个市 32 个市场的 111 份鳊和鲢样本抽样分析, 研究了广东省鳊和鲢体内孔雀石绿与硝基呋喃类及其代谢物的残留状况。一方面有助于提高广东省鳊和鲢养殖的质量和安全性, 同时, 对于加强水产品安全监管, 指导养殖户安全用药等, 具有较高的理论指导意义, 有利于促进广东省以至全国水产品安全现状得到改善, 进而提升我国水产品的国际声誉和竞争力, 促进全国水产养殖业的健康、可持续发展。

2 材料与方法

2.1 主要仪器与试剂

2.1.1 仪器

Waters Acquity Quattro Premier XE 液质联用仪(美国 Waters 公司); BUCHI R-215 型旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI 公司); Sartorius CPA423S 电子精密天平(德国 Sartorius 公司); Sigma 3-18k 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司); 漩涡振荡器(德国 Heidolph 公司); THZ-300 C 恒温培养摇床(上海五九自动化设备有限公司); Turbovap LV 型全自动浓缩仪(美国 Caliper 公司); Thermo Fisher Revco PLUS 超低温冰箱(美国 Thermo 公司)。

2.1.2 试剂

孔雀石绿、隐色孔雀石绿标准品及同位素内标氘代孔雀石绿(MG- d_5)、氘代隐色孔雀石绿(LMG- d_6), 均购自 Dr.Ehrenstorfer GmbH 公司; 3-氨基-2-恶唑烷酮、氨基脲、1-氨基-乙内酰脲和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷标准品及内标 AOZ- d_4 、 $^{13}C^{15}N$ -SEM、 ^{13}C -AHD 和 AMOZ- d_5 , 购自 Sigma 公司; 乙腈、甲醇、正己烷和乙酸乙酯(色谱纯); 邻硝基苯甲醛(优级纯)。

2.2 样品采集与预处理

2.2.1 样品采集

鳊和鲢作为广东省重要的淡水养殖品种, 为了使样品采集点更具代表性, 依据《广东统计年鉴 2012》^[11], 首先分析了广东各经济区域 2011 年水产品产量, 数据显示, 广东省水产品养殖主要集中在粤西、珠三角和粤东沿海地区, 产量分别达到全省水产品产量的 39%、39%和 18%。进一步分析广东各市 2011 年淡水养殖产量, 发现粤西地区产量最高的是茂名市, 为 33.97 万吨。珠三角地区, 淡水养殖产量

较高的地区依次为佛山、肇庆、中山、广州。汕头市 2011 年淡水养殖产量是 6.86 万吨, 是粤东地区最高的^[11]。深圳市虽然不是重要的水产养殖地, 但是作为广东省内重要城市, 调查两种药物在当地的残留水平同样具有重要的现实意义。因此, 综合以上数据, 最终确定了广州、深圳、佛山、中山、汕头和茂名等 6 个市作为样品采集点。选取 32 个市场, 其中 8 个批发市场, 24 个零售市场, 采取随机采样方式, 共采集鳊 51 尾, 鲢 60 尾。采集的鲜活鱼样用冷藏箱冰块保冷, 迅速运回实验室, 进行后续的处理。各采样点采样情况见表 1。

表 1 各采样点样品采集统计
Table 1 Statistics of each sampling places

采样点	市场(个)		样品数量(尾)	
	批发	零售	鳊	鲢
广州	3	8	18	19
深圳	2	5	5	7
佛山	2	1	10	10
中山	1	2	6	6
汕头	-	4	10	6
茂名	-	4	2	12
合计	32		51	60

2.2.2 样品前处理

生物样品运回实验室立即进行处理, 去除鱼鳞、皮, 沿背脊取肌肉并分割成小块, 用搅拌机绞碎均质, 密封袋密封盛放, 放于 -80 °C 冷冻保存。肌肉样品的前处理方法, 参照国家标准《GB/T 19857-2005 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定》^[12]和《GB/T 21311-2007 动物源性食品中硝基呋喃类药物代谢物残留量检测方法高效液相色谱/串联质谱法》^[13]中前处理方法进行适当优化。

孔雀石绿测定前处理: 准确称取 5 g 已捣碎均质样品于 50 mL 离心管中, 加入 5 g 酸性氧化铝, 加入浓度为 100 μ g/L 混合内标标准溶液 100 μ L, 加入 20 mL 乙腈, 摇匀后振荡提取 5 min, 然后 9500 r/min 离心 5 min, 取 8 mL 上清液转移至鸡心瓶中, 45 °C 旋转蒸发近干, 残渣加 2 mL 定容液, 超声振荡 5 min, 样液经 0.2 μ m 有机相微孔滤膜过滤后供高效液相色谱串联质谱测定。

硝基呋喃类测定前处理: 准确称取已捣碎均质

样品 1 g 放入离心管, 加入 5 mL 浓度为 0.2 mol/L 的盐酸溶液, 加入 20 $\mu\text{g/L}$ 混合内标标准溶液 100 μL , 加入衍生化试剂邻硝基苯甲醛溶液 100 μL , 振荡摇匀, 置 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温摇床中过夜(16 h)反应。之后取出样品, 冷却至室温, 加入 500 μL 浓度为 0.3 mol/L 的 Na_3PO_4 缓冲溶液, 用 2 mol/L 的氢氧化钠调 pH 至 7, 再加入 5 mL 的乙酸乙酯, 充分振荡 10 min, 进行提取, 9500 r/min 离心 5 min, 收集乙酸乙酯层, 残留物加乙酸乙酯重复提取离心一次, 合并两次的上清液。上清液在 45 $^{\circ}\text{C}$ 下用氮气吹干, 残渣加 1 mL 定容液定容。再加入 2 mL 正己烷除脂, 充分振荡混匀, 离心, 除去上层正己烷, 下层溶液过 0.2 μm 的水相微孔滤膜, 收集滤液供高效液相色谱-串联质谱测定。

2.3 检测方法

2.3.1 孔雀石绿及其代谢物的检测

对于鱼体背脊肌肉中孔雀石绿及其代谢物隐色孔雀石绿浓度的测定, 参照国家标准《GB/T 19857-2005 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定中的高效液相色谱-串联质谱法》^[12], 并适当优化后进行测定。

2.3.1.1 色谱与质谱条件

色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} 柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm); 流动相: 乙腈-乙酸铵溶液(5 mmol/L, 含 0.05% 甲酸); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 10 μL ; 离子源: 电喷雾离子源 ESI, 正离子; 扫描方式: 多反应监测 MRM; 监测离子对: 孔雀石绿 m/z 329/208、329/313(定量), 隐色孔雀石绿 m/z 331/239、331/316(定量), 氘代孔雀石绿 m/z 334/318(定量), 氘代隐色孔雀石绿 m/z 337/240(定量); 内标法定量。

2.3.1.2 标准曲线线性和回收率实验

孔雀石绿、隐色孔雀石绿、氘代孔雀石绿、氘代隐色孔雀石绿标准品, 用乙腈分别配制成 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准储备液, 在使用时用乙腈稀释成标准品浓度分别为 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作溶液, 做 HPLC-MS/MS 分析。以测得的标准品与其内标峰面积的比值为 Y 轴, 孔雀石绿和隐色孔雀石绿浓度为 X 轴, 绘制标准曲线, 求出回归方程和相关系数。在空白鱼肉组织中加入孔雀石绿和隐色孔雀石绿标准溶液, 制得 0.5 和 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 两个浓度的样品, 按照样品预处理方法处理后进行检测, 做回收率实验, 每个浓度水平做 7 次平行。

2.3.2 硝基咪唑类及其代谢物的检测

主要检测 4 种常见硝基咪唑类药物的代谢物 3-氨基-2-恶唑烷酮、氨基脲、1-氨基-乙内酰胺和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷。按照国家标准《GB/T 21311-2007 动物源性食品中硝基咪唑类药物代谢物残留量检测方法高效液相色谱/串联质谱法中高效液相色谱-串联质谱法》^[13], 适当优化后进行测定。

2.3.2.1 色谱与质谱条件

色谱柱: Thermo Hypersil Gold C_{18} 柱(100 mm \times 2.1 mm, 1.9 μm); 流动相: 甲醇-乙酸铵溶液(5 mmol/L, 含 0.05% 甲酸); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 10 μL ; 离子源: 电喷雾离子源 ESI, 正离子; 扫描方式: 选择离子监测 SRM; 监测离子对: 3-氨基-2-恶唑烷酮 m/z 为 236/104、236/134(定量), 氨基脲 m/z 为 209/192、209/166(定量), 1-氨基-乙内酰胺 m/z 为 249/104、249/134(定量), 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷 m/z 为 335/262、335/291(定量), AOZ- d_4 m/z 为 240/134(定量), $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -SEM m/z 为 212/168(定量), ^{13}C -AHD m/z 为 252/134(定量), AMOZ- d_5 m/z 为 340/296(定量); 内标法定量。

2.3.2.2 标准曲线线性和回收率实验

3-氨基-2-恶唑烷酮、氨基脲、1-氨基-乙内酰胺和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷标准品分别用甲醇溶解, 并逐步稀释, 配置成浓度分别为 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 和 20.0 $\mu\text{g/L}$ 的混合标准工作溶液, 加入到空白鱼肉组织中, 经处理后上机测定, 以标准品峰面积与其内标峰面积的比值为 Y 轴, 浓度为 X 轴, 绘制标准曲线, 求回归方程和相关系数。在空白鱼肉组织中加入 3-氨基-2-恶唑烷酮、氨基脲、1-氨基-乙内酰胺和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷标准溶液, 制得浓度在 0.5 和 1.0 $\mu\text{g/kg}$ 两个水平的样品, 预处理后检测, 做回收率实验, 每个浓度水平做 7 次平行。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线及回收率

分别以孔雀石绿和隐色孔雀石绿标准品峰面积与其内标峰面积比值作为 Y , 与浓度 X 做标准曲线, 得到孔雀石绿回归方程为 $Y=0.3353X+0.0182$ ($R=0.997$), 隐色孔雀石绿回归方程为 $Y=0.9211X+0.0530$ ($R=0.9984$), 说明在浓度为 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 孔雀石绿和隐色孔雀石绿的浓度和色谱峰面积呈良

好的线性相关。孔雀石绿和隐色孔雀石绿的检出限均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 低于检出限判定为未检出。在 0.5 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下, 孔雀石绿的回收率为 97%~98%, 隐色孔雀石绿回收率为 80%~83%, 符合农业部公布的《兽药残留试验技术规范(试行)》^[14]的要求(50%~120%)。

以 3-氨基-2-恶唑烷酮、氨基脲、1-氨基-乙内酰胺和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷标准品峰面积与内标峰面积比值作为 Y , 与浓度 X 做标准曲线, 得到回归方程分别为 $Y=0.4596X-0.0147(R=0.9997)$, $Y=0.4525X+0.0601(R=0.9967)$, $Y=0.5326X-0.0439(R=0.9968)$, $Y=0.4120X+0.0457(R=0.9942)$, 说明在浓度为 0.5~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内, 四种标准物质浓度与色谱峰面积线性关系良好, 检出限均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 低于检出限则认为未检出。在 0.5 和 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下, 3-氨基-2-恶唑烷酮、氨基脲、1-氨基-乙内酰胺和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷的回收率分别为 103%~104%, 94%~96%, 90%~108%, 89%~97%, 均符合《兽药残留试验技术规范(试行)》^[14]的要求。

3.2 各采样点孔雀石绿与硝基呋喃类及其代谢物检出分析

对 111 份鳊和鲢样品进行孔雀石绿与硝基呋喃类及其代谢物残留分析, 结果显示 37 份样品检出孔雀石绿及其代谢物隐色孔雀石绿, 检出率为 33%, 其中孔雀石绿检出 2 份, 隐色孔雀石绿检出 28 份, 另有

7 份孔雀石绿和隐色孔雀石绿同时检出, 说明孔雀石绿残留主要为隐色孔雀石绿。16 份样品中检出硝基呋喃类代谢物, 检出率为 14%, 其中, 氨基脲残留 7 份, 3-氨基-2-恶唑烷酮残留 9 份, 1-氨基-乙内酰胺和 5-吗啉基甲基-3-氨基-2-恶唑烷则未检出, 说明在 4 类硝基呋喃药物中, 呋喃唑酮和呋喃西林的使用更加普遍。袁秀娟等^[15]对宁夏自治区售鱼类中禁用药物调查分析, 得到孔雀石绿检出率 4%, 隐色孔雀石绿检出率 10%, 硝基呋喃及其代谢物检出率 4%, 与其相比, 广东省两类药物的检出率更高。

对比各采样点孔雀石绿与硝基呋喃类及其代谢物检出浓度和检出率(表 2), 可以发现, 中山市鳊体内孔雀石绿和氨基脲的检出率最高, 分别为 83%和 50%; 崔松林^[16]在 2013 年对辽宁省餐饮业淡水鱼孔雀石绿残留量调查发现残留量主要集中在 10 ng/g , 本研究中隐色孔雀石绿最高平均检出浓度出现在中山市, 为 63 ng/g , 说明中山市孔雀石绿残留现状依旧较为严重, 应当加强监管力度。3-氨基-2-恶唑烷酮和氨基脲的最高平均检出浓度分别为 52 ng/g 和 1.0 ng/g , 有研究^[17]对汕头出口牛蛙腿抽检得到呋喃唑酮和呋喃西林代谢物浓度范围分别为 0.9~3.0 ng/g 和 0.6~1.5 ng/g , 本研究调查结果则远远高于上述浓度范围, 说明虽然硝基呋喃类药物检出率不高, 但是却有较高的检出浓度, 对食用者健康具有较大的威胁。

表 2 各采样点孔雀石绿与硝基呋喃类代谢物检出浓度范围(ng/g)、平均浓度(ng/g)及检出率(%)

Table 2 Concentration range (ng/g), mean concentration and detection rate (%) of malachite green and notrofurans residues of sampling sites

采样点	孔雀石绿		隐色孔雀石绿		氨基脲		3-氨基-2-恶唑烷酮	
	鳊	鲢	鳊	鲢	鳊	鲢	鳊	鲢
广州	0.5~8.8 8.8(6.0%)	ND	0.86~18 2.8(76%)	8.9~13 11(16%)	0.78~1.3 1.0(11%)	ND	46~57 52(11%)	0.5~2.5 2.5(5%)
深圳	ND	ND	0.75~9.5 5.1(40%)	ND	ND	ND	0.5~7.0 7.0(20%)	ND
佛山	ND	ND	0.5~3.6 3.6(10%)	8.6~10.6 10(20%)	0.53~0.55 0.54(20%)	ND	2.2~3.1 2.6(30%)	ND
中山	1.4~12 5.0(83%)	ND	42~102 63(67%)	ND	0.55~0.79 0.66(50%)	ND	ND	27~54 40(33%)
汕头	0.89~4.5 2.7(20%)	ND	0.76~83 11(70%)	ND	ND	ND	ND	ND
茂名	0.5~0.66 0.66(50%)	ND	1.8~5.0 3.4(100%)	0.5~1.74 1.7(8.0%)	ND	ND	ND	ND

ND 表示未检出。

中山市和佛山市虽然是广东省重要的水产品养殖基地,调查数据却显示两市区的药物残留状况相对于其他地区更为严重,这可能是因为水产养殖历史悠久的地区,其病害发生率往往也更高,导致防病治病用药的增加。另外,当前广东水产品生产主要以家庭散户养殖为主,从业人员素质普遍不高,守法意识淡薄,为追求短期利润,容易出现渔药滥用情况,危害水产品质量安全^[18]。因此,监管部门一方面要加大对主要水产养殖地区的监管力度,同时也应加强宣传,引导养殖户合法、合理用药。

3.3 不同类型市场孔雀石绿和硝基呋喃类药物残留状况

采集样品时,根据市场规模大小及主要消费群体,将市场分为批发和零售两类。对比两种类型市场鳊和鲢体内药物残留数据(表3),鳊体内孔雀石绿及其代谢物的检出率在批发和零售市场具有明显差异,其中批发市场孔雀石绿检出率为38%,零售市场则高达71%,说明零售市场鳊鱼孔雀石绿残留更加严重。在实地调查中,发现大型批发市场水产品流通速度很快,基本上运抵当天即可分销至下游市场,而对于零售市场,水产品销售则相对滞缓,很多经营者为了保证水产品尤其是鳊这类经济价值较高鱼类长时间鲜活,降低损失,在暂养时会使用孔雀石绿,另外运输过程中也存在使用孔雀石绿的问题,这些都可能是造成零售市场鳊体内孔雀石绿检出率远高于批发市场检出率的原因。

表3 不同类型市场孔雀石绿和硝基呋喃类残留检出率
Table 3 The detection rates of malachite green and nitrofurans residues in different markets

鱼种	孔雀石绿		硝基呋喃	
	批发(%)	零售(%)	批发(%)	零售(%)
鳊	38	71	31	32
鲢	12.0	9.3	5.9	4.7

4 结论

通过对来自广东省6个市区32个市场的111份鳊和鲢样品中孔雀石绿与硝基呋喃类及其代谢物进行分析,发现两类药物在广东省仍然具有较高的检出水平,与硝基呋喃类药物相比,孔雀石绿残留状况更加严重;孔雀石绿在鱼体内主要以其代谢物隐色

孔雀石绿形式存在,硝基呋喃类残留主要是呋喃唑酮、呋喃西林的代谢物3-氨基-2-恶唑烷酮和氨基脲,在实际监管中应当重点监测;加强中山市、佛山市等传统水产养殖基地的监管,建立标准化健康养殖示范场,加大宣传力度,指导养殖户安全用药;与批发市场相比,零售市场鳊样品中孔雀石绿残留更加严重,建议监管部门加强对超市、农贸市场等零售市场的监管,确保水产品的食用安全。

参考文献

- [1] Srivastava S, Sinha R, Roy D. Toxicological effects of malachite green [J]. *Aquat Toxicol*, 2004, 66: 319-329.
- [2] Alderman DJ. Malachite green: a review [J]. *J Fish Dis*, 1985, 8: 289-298.
- [3] Fallah AA, Barani A. Determination of malachite green residues in farmed rainbow trout in Iran [J]. *Food Control*, 2014, 40: 100-105.
- [4] 中华人民共和国农业部公告第235号. 动物性食品中首要最高残留限量[Z]. 中华人民共和国农业部, 2002. The Bulletin No.235 Issued by Agricultural Ministry of the People's Republic of China. Maximum Residue Limits (MRL) for Veterinarychemicals in Animal Tissues [Z]. Agricultural Ministry of the People's Republic of China, 2002.
- [5] Chu PS, Lopez MI, Abraham A, *et al.* Residue depletion of nitrofurans and their tissue-bound metabolites in channel catfish (*Ictalurus punctatus*) after oral dosing [J]. *J Agr Food Chem*, 2008, 56: 8030-8034.
- [6] Paul MF, Paul HE, Bender RC, *et al.* Studies on the distribution and excretion of certain nitrofurans [J]. *Antibiot Chem other*, 1960, 10: 287-302.
- [7] Commission Regulation (EC) No. 1442/95 [Z]. Official J European Communities, No.L143, 26-30. 1995.
- [8] Federal Register. Topical Nitrofurans; Extralabel Animal Drug Use; Order of Prohibition [Z]. *Fed Regist*, 2002, 67: 5470-5471.
- [9] 农业部渔业局. 中国渔业统计年鉴 2013[M]. 北京: 中国农业出版社, 2013, 36-38. Administration of Ocean and Fisheries of the Ministry of Agriculture of China. China fishery statistical year book 2013 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2013: 36-38.
- [10] 戴欣, 李改娟. 水产品中硝基呋喃类药物残留的危害、影响以及控制分析 [J]. *吉林水利*, 2011, 9: 61-62. Dai X, Li GJ. The hazard, influence and control analysis of nitrofurans residues in aquatic [J]. *Jilin Water Resour*, 2011, 09: 61-62.
- [11] 广东省统计局, 国家统计局广东调查总队. 广东统计年鉴 2012 [M]. 北京: 中国统计出版社, 2013: 11-25.

- Guangdong Bureau of Statistics, Survey Office of the National Bureau of Statistics in Guangdong. Guangdong statistical year book 2012 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2013: 11–25.
- [12] GB/T 19857-2005 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定 [S]. GB/T 19857-2005 Determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic product [S].
- [13] GB/T 21311-2007 动物源性食品中硝基呋喃类药物代谢物残留量检测方法高效液相色谱-串联质谱法[S]. GB/T 21311-2007 Determination of residues of nitrofuran metabolites in foodstuffs of animal origin—HPLC-MS/MS method [S].
- [14] 中华人民共和国农业部. 兽药残留试验技术规范(试行)[Z]. 农牧发[2003] 1 号. Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Test technical specification of residues of veterinary drug (pilot edition) [Z]. The NO. 1 document of Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [2003].
- [15] 袁秀娟, 张艳红, 刘吉祥, 等. 宁夏市售鱼类中禁用药物的调查与分析[J]. 宁夏医学杂志, 2013, 35 (10): 980–981. Yuan XJ, Zhang YH, Liu JX, *et al.* Investigation and analysis of prohibited drugs in aquatic of Ningxia [J]. Ningxia Med J, 2013, 35 (10): 980–981.
- [16] 崔松林. 辽宁省淡水鱼中孔雀石绿残留量检测 [J]. 安徽农业科学, 2014, 42 (13): 3916–3917. Cui SL. Investigation on the residue of malachite green in freshwater fish in Liaoning province [J]. J Anhui Agr Sci, 2014, 42 (13): 3916–3917.
- [17] 肖德雄, 郭奕亮, 杨燕忠, 等. 2002~2006 年汕头出口牛蛙腿药残调查 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (11): 1360–1362. Xiao DX, Guo YL, Yang YZ, *et al.* Survey on the drug residues of exporting bullfrog legs in Shantou from year 2002 to 2006 [J]. Chinese J Health Lab Technol, 2006, 16(11): 1360–1362.
- [18] 田兴国, 吕建秋, 崔建勋, 等. 广东水产品质量安全现状、问题与发展战略 [J]. 广东农业科学, 2012, 22: 224–226. Tian XG, LV JQ, Cui JX, *et al.* The status, problems and development strategy of aquatic products quality and safety in Guangdong [J]. Guangdong Agr Sci, 2012, 22: 224–226.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



康海宁, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。
E-mail: hnkang1105@sina.com



林里, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境化学研究。
E-mail: linl@mail.sysu.edu.cn