

烟台市动物源性食品中硝基呋喃的污染状况调查

董峰光*, 王朝霞, 宫春波, 邢玉芳, 孙月琳

(烟台市疾病预防控制中心食品营养科, 烟台 264003)

摘要: 目的 对烟台市动物源性食品中硝基呋喃的污染状况进行调查, 了解烟台市动物源性食品中硝基呋喃的污染情况。**方法** 采用随机采样的方法, 于2012~2017年于烟台辖区内养殖环节、运输环节、流通环节和餐饮环节, 共采集动物源性食品样本250份, 采用液相色谱-串联质谱法定量检测硝基呋喃类药物残留。**结果** 烟台市售动物源性食品中硝基呋喃类药物总检出率为1.6%(4/250)。双壳类和鱼类水产品中有硝基呋喃代谢物检出, 检出率分别为5%(2/40)和2.47%(2/81), 甲壳类水产品、畜肉类、禽肉类和蛋类中硝基呋喃代谢物均未检出。4种硝基呋喃代谢物中3-氨基-2-恶唑烷基酮(3-amino-2-oxazole alkone, AOZ)的检出率最高(1.2%, 3/250)。**结论** 烟台市动物源性食品中硝基呋喃污染总体较轻, 但在一定程度上存在硝基呋喃的残留, 应加强监督管理, 保障食品安全。

关键词: 硝基呋喃; 动物源性食品; 污染; 调查

Investigation on nitrofurans contamination in animal derived food in Yantai city

DONG Feng-Guang*, WANG Zhao-Xia, GONG Chun-Bo, XING Yu-Fang, SUN Yue-Lin

(Food Nutrition Department, Yantai Center for Disease Control and Prevention, Yantai 264003, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the pollution of nitrofurans in animal derived food in Yantai, and to understand the pollution of nitrofurans in animal derived foods in Yantai. **Methods** Totally 250 animal derived food samples were collected in Yantai city from breeding section, transport links, intermediate links and catering links during 2012 to 2017 according to the principle of random sampling. The samples were determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** The positive rate of nitrofurans metabolites was 1.6% (4/250). Nitrofurans metabolite was detected in bivalve and fish with the detection rates of 5%(2/40) and 2.47%(2/81), respectively. Nitrofurans metabolite was not detected in crustacea, livestock meat, poultry meat and eggs. The detection rate of 3-amino-2-oxazole alkone (AOZ) was the highest among all metabolites which was 1.2%(3/250). **Conclusion** The animal derived food in Yantai is slightly polluted by nitrofurans. Some animal derived food is contaminated by nitrofurans. Therefore, supervision and inspection should be strengthened in food production to ensure food safety.

KEY WORDS: nitrofurans; animal derived food; contamination; investigation

基金项目: 2017年度山东省医药卫生科技发展计划项目(2017WS395)、2017年烟台市科学技术发展重点研发计划项目(2017WS118)

Fund: Supported by the Medicine Natural and Science Foundation of Shandong in 2017 (2017WS395) and the Natural and Science Foundation of Yantai in 2017(2017WS118).

*通讯作者: 董峰光, 主管技师, 主要研究方向为食品安全、食品卫生检验。E-mail: veradfg@163.com

*Corresponding author: DONG Feng-Guang, Technician, Food Nutrition Department, Yantai Center for Disease Control and Prevention, No.17, Fuhou Road, Laishan District, Yantai 264003, China. E-mail: veradfg@163.com

1 引言

硝基呋喃类药物作为一种广谱性抗生素,曾广泛应用于畜禽及水产养殖业^[1]。近几年研究证明,硝基呋喃类药物及其代谢物具有致癌、致畸、致突变等作用^[2-4],欧盟禁止将其用于食用动物养殖中^[5]。但是不论饲料中还是食品中均能检出硝基呋喃代谢物残留^[6,7]。研究表明,硝基呋喃类药物在动物体内代谢很快,检测动物组织中硝基呋喃原药不足以反映其真实的残留水平。呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢产物分别为5-甲基吗啉-3-氨基-2-恶唑烷基酮(3-amino-5-morpholinomethyl-2-oxazolidinone, AMOZ)、氨基脲(semicarbazide, SEM)、1-氨基-2-内酰胺(1-aminohydantoin, AHD)、3-氨基-2-恶唑烷基酮(3-amino-2-oxazolidinone, AOZ),各类代谢产物能与蛋白质结合,可长期稳定存在于动物体内,故通常以测定其代谢物的方式来监控硝基呋喃类药物在动物体内的含量^[8]。

本研究采用液相色谱-串联质谱法,对随机采集的250份烟台市动物源性食品进行了硝基呋喃类代谢物的检测,以期掌握硝基呋喃类药物残留的情况,为强化监管以及风险控制提供依据。

2 材料与方法

2.1 样品来源

按照烟台行政区域划分,设置12个监测点,采用随机采样的方法,于2012年3月~2017年11月在养殖环节、运输环节、流通环节、餐饮环节,共采集250份样本,其中鱼类81份、甲壳类42份、双壳类40份、畜肉类30份、禽肉35份、蛋类22份。样本随采随检,于2017年12月将数据进行汇总。

2.2 仪器与试剂

Agilent6460液相色谱-串联质谱仪(配有电喷雾离子源ESI,美国Agilent公司);OA-SYS™ N-EVAP™ 112氮吹仪(美国Organomation公司);VISIPREP 24™ DL固相萃取仪(美国Supelco公司);CR21N高速离心机(日本Hitachi公司);GENIE-20涡旋混匀器(美国Vortex公司)。标准物质:呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因(纯度均为99.0%,德国Dr. Ehrenstorfer GmbH公司);甲醇、乙腈、乙酸乙酯(色谱纯,美国Millipore公司);盐酸、无水硫酸钠、正己烷(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);氢氧化钠(分析纯,上海市计量测试技术研究院);氨水(分析纯,烟台三和化学试剂有限公司);一级试验用水。

2.3 检测方法与评价标准

硝基呋喃代谢物依据《2013年国家食品污染和有害

因素风险工作手册》^[9]中兽药及违禁药物检测的标准操作程序的方法要求,采用液相色谱-串联质谱法进行检测。

2.3.1 试样制备

将鱼虾等水产品去鳞、去皮、沿背脊取肌肉,猪肉、牛肉和肌肉去筋,充分绞碎,匀质。分出500g作为试样,试样置于-20℃以下避光保存。

2.3.2 试样衍生化、提取及净化

称取已匀浆的样品1g(精确到0.01g),置于50mL离心管中,依次加入20μL 4种硝基呋喃代谢产物内标物混合标准溶液,10mL盐酸溶液,100μL 2-NBA衍生剂。涡旋混匀后,将离心管置于37℃恒温摇床中避光放置过夜(约16h)。取出离心管并冷却至室温,用氢氧化钠溶液调节pH=7.4±0.2。再以10000r/min的速度,在4℃下离心10min,取上清液进行固相萃取净化。

将提取液通过预先活化过的HLB固相萃取柱,再用5mL超纯水淋洗小柱后抽干。用5mL乙酸乙酯洗脱小柱,洗脱液在氮气流下吹干,用乙腈/水溶液(10:90, V: V)定容至1.0mL,过0.22μm微孔滤膜后待上机测定。

2.3.3 仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC® BEH C₁₈(2.1mm×100mm, 1.7μm);柱温:35℃;流动相:A:5mmol/L乙酸铵溶液(含0.1%甲酸),B:乙腈;进样量:10μL。

(2)质谱条件

电离源:电喷雾离子源,ESI+;毛细管电压:3.5kV;离子源温度:150℃;脱溶剂气温度:500℃;脱溶剂气流量:800L/h;锥孔反吹气流量(50L/h);检测方式:多离子反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)。

样本合格与否判定依据参照卫生部《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》^[10],对检验结果进行评价。

2.4 质量控制

采用内标法分析样品中硝基呋喃类代谢物的含量,通过基质加标、样品空白、试剂空白和平行样品进行质量控制和保证。硝基呋喃类代谢物添加浓度在5.0~100ng/mL时呈良好的线性关系,检测限为0.5μg/kg,定量限为1.5μg/kg,添加5.0μg/kg时回收率为92%~115%。

3 结果与分析

3.1 不同样品中硝基呋喃代谢物的检出情况

硝基呋喃代谢物的总检出率为1.60%(4/250),仅在水产品中有检出,畜肉、禽肉和蛋类中均未检出。不同种类水产品的硝基呋喃代谢物的污染情况不同,鱼类和双壳类水产品中有检出,甲壳类水产品中未检出。鱼类和双壳类水产品中检出了AOZ、SEM和AHD,总检出率分别为

2.47%(2/81)和 5.00%(2/40)。详见表 1。

表 1 不同种类动物源性食品中硝基呋喃的检出情况

Table 1 Detection results of nitrofurans in different kinds of animal derived samples

样品种类	样品数(份)	检出数(份)	检出率(%)	检出类型
鱼类	81	2	2.47	AOZ
甲壳类	42	0	0	ND
双壳类	40	2	5.00	SEM、AOZ、AHD(其中 1 份样本存在 2 种硝基呋喃代谢物检出)
畜肉	30	0	0	ND
禽肉	35	0	0	ND
蛋类	22	0	0	ND

注: ND 表示未检出

3.2 不同年份动物源性食品中硝基呋喃类代谢物监测状况分析

2014 年的动物源性食品样品中硝基呋喃类代谢物检出率为 20%(2/10), 2016 年的动物源性食品样品中硝基呋喃类代谢物为 6.67%(2/30), 2012 年、2013 年、2017 年均未检出。2015 年未进行相关检测。将 2014 年动物源性食品样品中硝基呋喃类代谢物检出情况与 2016 年进行比较发现, 2 年之间有显著差异($\chi^2 = 0.37, P < 0.05$)。

3.3 不同监测点动物源性食品中硝基呋喃类代谢物监测状况分析

12 个监测点中, 仅 4 个监测点的样品存在硝基呋喃类代谢物检出, 检出率分别为 2.08%(1/48)、5.88%(1/17)、4.76%(1/21)和 3.70%(1/27), 其余 8 个监测点的样品均无硝基呋喃类代谢物检出。

3.4 4 种硝基呋喃代谢物的检出情况

4 种硝基呋喃代谢物的检出限均为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 其中 AOZ 的检出率最高, 为 1.20%(3/250), 占总检出份数的

60.00%(3/5), 其次为 SEM 和 AHD, 检出率均为 0.40%(1/250), 均占总检出份数的 20.00%(1/5), AMOZ 未检出。详见表 2 和表 3。

表 2 4 种硝基呋喃代谢物的检出情况

Table 2 Detection results of nitrofurans metabolites in different aquatic products samples

名称	检出数/份	检出率(%)	含量($\mu\text{g}/\text{kg}$)
AOZ	3	1.20(3/250)	80.50、64.50、1.70
SEM	1	0.40(1/250)	2.10
AHD	1	0.40(1/250)	2.40

注: 其中 1 份样本存在 2 种硝基呋喃代谢物检出

3.5 不同采样环节检出情况

在各采样环节中, 仅流通环节(农贸市场和商店)样品存在硝基呋喃代谢物检出, 检出率分别为 1.61%(2/124)和 2.33%(2/86)。养殖环节(23 份)、运输环节(7 份)和餐饮环节(10 份)样品均无硝基呋喃代谢物检出。

4 结论

食品中硝基呋喃抗生素残留除了会导致人群相关的健康问题, 还会导致产品召回、被拒入境等影响经济发展的问題^[11]。故对其开展监测非常重要。现有的文献基本是针对某地区某一类食品进行了硝基呋喃代谢物残留的监测, 如湖北地区监测了虾^[12]、肉类^[13]、广东省监测了鱼类^[14]中的硝基呋喃; 或是某一年的监测, 如 2013 年江苏省^[15]、2013 年陕西省^[16]均进行了监测, 缺少对某地区某时间跨度内全部动物源性食品的监测分析。本文研究了 2012~2017 年烟台市动物源性食品的硝基呋喃污染总体情况, 时间跨度较长, 涉及的食品品种较齐全。

2016 年烟台市动物源性食品中硝基呋喃代谢物的总检出率为 6.67%(2/30), 远低于山东省 2016 年水产品中硝基呋喃 19.20%(48/250)的检出率。2016 年烟台市监测的样品中, AOZ、SEM 和 AHD 的检出率均为 3.33% (1/30), 除

表 3 AOZ、SEM 和 AHD 在不同种类动物源性食品中的具体检出情况

Table 3 Detection results of AOZ, SEM and AHD in different kinds of animal derived samples

名称	样品数(份)	AOZ			SEM			AHD		
		检出数(份)	检出率(%)	含量范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出数(份)	检出率(%)	含量范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出数(份)	检出率(%)	含量范围($\mu\text{g}/\text{kg}$)
鱼类	81	2	2.47	ND~80.50	0	0	ND	0	0	ND
甲壳类	42	0	0	ND	0	0	ND	0	0	ND
双壳类	40	1	2.50	ND~1.70	1	0	ND~2.10	1	0	ND~2.40
畜肉	30	0	0	ND	0	0	ND	0	0	ND
禽肉	35	0	0	ND	0	0	ND	0	0	ND
蛋类	22	0	0	ND	0	0	ND	0	0	ND

注: ND 表示未检出

AOZ略高于山东省2016年AOZ的检出率2.01%外,SEM和AHD远低于山东省监测结果的7.60%和10.53%。提示烟台市动物源性食品总体安全状况较好。

不同年份中,仅2014年和2016年存在硝基呋喃类代谢物检出,每年检出2份样品,其余年份无检出。12个监测点中,仅4个监测点的样品有检出,每个监测点检出1份样品。其余监测点无检出。因检出数量较少,数据不具有代表性。建议继续加强烟台市动物源性食品中硝基呋喃的监测。

各采样环节中,仅流通环节(农贸市场和商店)样品存在硝基呋喃代谢物检出,其余采样环节样品如养殖环节、运输环节、餐饮环节样品均无硝基呋喃代谢物检出。证明烟台动物源性食品中残留的硝基呋喃代谢物来源于养殖环节的违规使用的可能性不大,而流通环节的样品存在产地无法溯源的问题。建议加强产品溯源,以利于及时发现食品安全隐患,对硝基呋喃类药物滥用情况进行追踪溯源。

总体看来,烟台市动物源性食品中虽然存在硝基呋喃滥用的情况,但情况并不严重。相关部门应该对生产环节和销售环节的鱼类和双壳类水产品进行硝基呋喃类药物的检查,调查和了解生产环节和销售环节是否存在硝基呋喃类药物违规滥用的问题;强化养殖环节的监管,杜绝违规药物在食品动物中的使用,杜绝残留禁用药物的食品流向市场。

参考文献

- [1] 宋利军,于晖,程鑫,等.液相色谱-串联质谱法检测动物性食品中硝基呋喃代谢产物的残留[J].中国卫生检验杂志,2017,27(3):321-323.
Song LJ, Yu H, Cheng X, et al. Determination of nitrofurans metabolites in animal derived food [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 27(3): 321-323.
- [2] Ramos F, Santos L, Barbosa J. Nitrofurans veterinary drug residues in chicken eggs [M]// Egg Innovations and Strategies for Improvements, 2017.
- [3] Hanaki E, Hayashi M, Matsumoto M. Delamanid is not metabolized by *Salmonella* or human nitroreductases: A possible mechanism for the lack of mutagenicity [J]. Regul Toxicol Pharm, 2017, 84: 1-8.
- [4] 周贻兵,吴坤,李磊,等.UPLC-MS/MS法测定鱼肉中硝基呋喃代谢物残留量[J].食品研究与开发,2016,37(10):159-164.
Zhou YB, Wu K, Li L, et al. Determination metabolite residue of nitrofurans in fish by UPLC-MS/MS [J]. Food Res Dev, 2016, 37(10): 159-164.
- [5] Fernando R, Munasinghe DMS, Gunasena ARC, et al. Determination of nitrofurans metabolites in shrimp muscle by liquid chromatography-photo diode array detection [J]. Food Control, 2017, 72(B): 300-305.
- [6] Vales AC, Molognoni L, Souza NCD, et al. Development, validation and different approaches for the measurement uncertainty of a multi-class veterinary drugs residues LC-MS method for feeds [J]. J Chromatogr B, 2017, 1053: 48.
- [7] Park MS, Kim KT, Kang JS. Development of an analytical method for detecting nitrofurans in bee pollen by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2017, 1046: 172.
- [8] Hassan MN, Rahman M, Hossain MB, et al. Monitoring the presence of

chloramphenicol and nitrofurans metabolites in cultured prawn, shrimp and feed in the Southwest coastal region of Bangladesh [J]. Egypt J Aquat Res, 2013, 39(1): 51-58.

- [9] 杨大进,李宁.2013年国家食品污染和有害因素风险工作手册[M].北京:中国质检出版社,2013.
Yang DJ, Li N Handbook on national food pollution and hazardous factors, 2013 [M]. Beijing: China Quality Press, 2013.
- [10] 国家卫生计生委食品安全标准与监测评估司.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名单(第1-5批汇总)[EB/OL]. [2011-04-22]. <http://www.nhfp.gov.cn/sps/s7892/201406/38e5c8a5361548688d93ed05ac9731a.shtml>
Food safety standards and monitoring and evaluation division of the national health and family planning commission. List of non-edible substances and volatile food additives that may be illegally added to food (batch 1-5) [EB/OL]. [2011-04-22]. <http://www.nhfp.gov.cn/sps/s7892/201406/38e5c8a5361548688d93ed05ac9731a.shtml>
- [11] Points J, Burns DT, Walker MJ. Forensic issues in the analysis of trace nitrofurans veterinary residues in food of animal origin [J]. Food Control, 2015, 50: 92-103.
- [12] 闻胜,熊碧,黄常刚,等.2013~2015年湖北地区虾中硝基呋喃代谢物残留的监测分析[J].食品安全质量检测学报,2017,8(1):336-340.
Wen S, Xiong B, Huang CG, et al. Monitoring and analysis of nitrofurans metabolites residues in shrimp of Hubei area in 2013-2015 [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(1): 336-340.
- [13] 黄常刚,吴晓旻,梁高道,等.肉类及其制品中硝基呋喃类代谢物残留结果分析[J].中国卫生检验杂志,2015,25(17):2872-2874.
Huang CG, Wu XM, Liang GD, et al. Analysis of the detection results of nitrofurans metabolites residues in meat and meat products [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(17): 2872-2874.
- [14] 刘书贵,尹怡,单奇,等.广东省鳊鱼和杂交鳊中孔雀石绿和硝基呋喃残留调查及暴露评估[J].中国食品卫生杂志,2015,27(5):553-558.
Liu SG, Yin Y, Shan Q, et al. Residual levels of malachite green and nitrofurans metabolites in farmed fish from Guangdong and exposure assessment [J]. Chin J Food Hyg, 2015, 27(5): 553-558.
- [15] 杨华梅,杭莉,黄为红,等.2013年江苏省动物源性食品中硝基呋喃代谢物残留量调查[J].卫生研究,2014,43(6):1013-1014,1021.
Yang HM, Hang L, Huang WH, et al. The investigation on nitrofurans contamination in foods of animal origin of Jiangsu Province in 2013 [J]. J Hyg Res, 2014, 43(6): 1013-1014, 1021.
- [16] 王敏娟,聂晓玲,胡佳薇,等.2013年陕西省动物源性食品中硝基呋喃的污染状况调查[J].中国食品卫生杂志,2015,27(6):691-695.
Wang MJ, Nie XL, Hu JW, et al. The investigation on nitrofurans contamination in foods of animal origin of Shaanxi province in 2013 [J]. Chin J Food Hyg, 2015, 27(6): 691-695.

(责任编辑:姜 珊)

作者简介



董峰光,主管技师,主要研究方向为食品安全、食品卫生检验。

E-mail: veradfg@163.com