

鸭蛋中的氟苯尼考药物残留的检测及调查研究

朱玲玲¹, 陈剑伟², 陈 慧¹, 陈召桂^{1*}

(1 浙江五芳斋实业股份有限公司, 嘉兴 314031; 2. 浙江省检验检疫科学技术研究院嘉兴分院, 嘉兴 314031)

摘 要: 目的 对氟苯尼考(florfenicol, FFC)在鸭蛋中的残留情况做初步的调查研究。**方法** 针对浙江南部、福建北部、广东南部、湖北中部、江西东部、河南东部的六大区域的鸭蛋采用 GB/T 22338-2008 《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》规定的方法进行氟苯尼考的药残检测。**结果** 标准曲线相关系数为: $r=0.9996$, 方法准确。以该方法测定每个地区 6 组鸭蛋样品, 6 组咸鸭蛋样品, 共计 12 组样品, 其中以河南东部出产的鸭蛋为原料制成的咸鸭蛋检出氟苯尼考残留量为: $1.44 \mu\text{g/kg}$, 其余样品未检出。**结论** 氟苯尼考在鸭蛋中会造成一定程度的残留, 仍需通过严格的养殖现场管理控制用药, 并且通过鸭蛋的定期抽检来监测指标的变化。

关键词: 氟苯尼考; 鸭蛋; 兽药残留; 液相色谱-质谱串联

Detection and investigation of florfenicol residues in duck eggs

ZHU Ling-Lin¹, CHEN Jian-Wei², CHEN Hui¹, CHEN Zhao-Gui^{1*}

(1. Zhejiang Wufangzhai Industrial Co., LTD., Jiaxing 314031, China; 2. Jiaxing Branch, Zhejiang Institute of Inspection and Quarantine Science and Technology, Jiaxing 314031, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the residues of florfenicol (FFC) in duck eggs. **Methods** Flubenicol residues were detected in duck eggs from six regions: southern Zhejiang, northern Fujian, southern Guangdong, central Hubei, eastern Jiangxi and eastern Henan. The method specified in GB/T 22338-2008 *Determination of Chloramphenicol Residues in Food of Animal Origin* was adopted. **Results** The correlation coefficient of standard curve was $r=0.9996$, and the method was accurate. The method was used to determine 6 groups of duck eggs and 6 groups of salted duck eggs in each area. Among 12 groups of samples, the residue of florfenicol in salted duck eggs made from duck eggs from Eastern of Henan was $1.44 \mu\text{g/kg}$, while the rest of the samples were not detected. **Conclusion** Flufenicol can cause residues in duck eggs to a certain extent. It is still necessary to control the use of drugs through strict management of the farming site, and monitor the changes of indicators through regular sampling of duck eggs.

KEY WORDS: florfenicol; duck eggs; veterinary drug residues; liquid chromatography-tandem mass spectrometry

1 引 言

氟苯尼考, 也称氟甲砜霉素, 是甲砜霉素的单氟衍生物, 具有抗菌活性强、毒副作用小、吸收迅速、体内分布广泛、半衰期长以及不易产生耐药性等特性, 兽医临床中

被应用在细菌性疾病和支原体感染^[1]。较多用于鸡、猪、牛、鱼等动物, 对鸭的应用研究与报道较少。中华人民共和国农业部公告第 235 号中指出, 氟苯尼考在家禽产蛋期禁止使用。且国家食品安全监督抽查计划(2019 版)中, 氟苯尼考作为鲜蛋的抽检项目之一。

*通讯作者: 陈召桂, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: zhaoguichen0421@126.com

*Corresponding author: CHEN Shao-Gui, Master, Senior Engineer, Zhejiang Wufangzhai Industrial Co., LTD., Jiaxing 314031, China. E-mail: zhaoguichen0421@126.com

我国蛋鸭养殖生产目前仍以传统的圈养模式为主导, 约占蛋鸭养殖总量的 95%, 蛋鸭笼养、蛋鸭网床养殖等新型养殖模式在全国各地均有生产实践, 共约占蛋鸭养殖总量的 5%^[2]。动物服用抗生素后不能被其完全吸收, 有 40%~90% 的母体药物成分被患病动物最终以排泄物的形式排放到环境中, 并且有些药物代谢物排放到环境后再转化成母体成分, 进入到生态环境中, 从而对土壤、水体等生态环境产生不良影响, 进一步通过食物链对生态环境产生毒害作用^[3]。同时, 传统的圈养模式大部分依靠半开放水域, 水体环境较为复杂, 氟苯尼考在水产品中的使用也会使得水体中抗生素累积, 破坏生态环境^[4-6], 引起在饲养过程中被蛋鸭摄入, 使鸭蛋及其制品中药物的残留的风险上升。同时, 由于氟苯尼考消除半衰期长的特性和部分在临床中使用不规范的情况, 氟苯尼考仍有残留在鲜鸭蛋中的情况, 且在咸鸭蛋的生产过程中经腌制、高温灭菌任无法消除^[7], 经咸鸭蛋产品或咸鸭蛋副产品被消费者食用而摄入。与早期的酰胺醇类药物相比, 氟苯尼考虽不会引起再生障碍性贫血, 但却能够可逆性地抑制红细胞生成, 且具有胚胎毒性, 因此动物性组织中残留的氟苯尼考或其代谢物氟苯尼考胺会对消费者的健康造成巨大威胁^[8]。

国内市场对鸭蛋药物残留研究较少, 本研究中的鸭蛋蛋源地主要以浙江、福建、广东、湖北、江西、河南六大产区为主, 采用色谱质谱串联法^[9]对鸭蛋以及鸭蛋制品中的氯霉素及氟苯尼考残留量做定量检测并分析其结果。以期制定企业产品标准、行业标准等提供依据, 为制定相关产品的食品质量安全风险监测指标提供方向。

2 材料与方法

2.1 材料、试剂与仪器

2.1.1 实验样品与抽样方案

实验样品以来自浙江南部、福建北部、广东南部、湖北中部、江西东部、河南东部的 6 大区域的鸭蛋为主, 及以这 6 大产区的鸭蛋经生产加工制成的咸鸭蛋。根据产区不同分为 6 组, 每组包含鸭蛋与咸鸭蛋 2 种样品。

在浙江南部、福建北部、广东南部、湖北中部、江西东部、河南东部 6 个区域的咸鸭蛋加工厂家中随机抽取鸭蛋与咸鸭蛋, 由于生产厂家均为自有规模化养殖场或与养殖场有固定合作模式, 故本次实验结果更能体现该 6 大区域中养殖场产出的鸭蛋兽药残留情况。

2.1.2 实验试剂

甲醇、乙腈、丙酮、正丙醇、正己烷(色谱纯, OMNI CHEM 公司); 氟甲砜霉素(氟苯尼考)标准物质(100 mL/L, 环保部标准样品研究所); 乙酸铵(分析纯 AR, 西陇科学股份有限公司); LC-Si 硅胶小柱(C₁₈, Supelclean 公司)。

2.1.3 实验设备

SIL-30AC 液相色谱仪(日本岛津仪器公司); 串联

4000Q-TRAP 质谱仪(美国 AB Sciex 公司); JRI300-SH 均质器、Vortex 旋涡混合器(上海沪析公司); RE-52A 旋转蒸发器(上海亚荣公司); ME104E 分析天平(梅特勒公司); LC-Si 硅胶小柱(Supelclean 公司)。

2.2 实验方法

根据 GB/T 22338-2008《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》^[9]中的液相色谱-质谱法来测定。

样品前处理

取 5 个蛋, 去壳, 混匀, 装入洁净的容器内备用。称样 5 g 于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 乙腈, 匀浆, 离心 2 min(8000 r/min 4 °C), 上清液转移至另一离心管中加入 15 mL 乙腈饱和的正己烷, 涡旋振荡 5 min, 离心 2 min(8000 r/min 4 °C), 收集乙腈层, 加入 5 mL 正丙醇, 旋转蒸发近干, 加 5 mL 丙酮-正己烷(1:9, 体积比)溶解残渣。

2.2.1 样品净化

残渣溶解液过 LC-Si 硅胶小柱, 5 mL(丙酮:正己烷=1:9)活化, 弃去流出液, 5 mL(丙酮:正己烷=6:4)洗脱, 收集洗脱液于 15 mL 离心管中, 40 °C 以下氮吹至近干, 1 mL 水定容, 过 0.45 μm 水相滤膜, 待测。

2.2.2 色谱条件

色谱柱: XDB-C₁₈, (3 mm×100 mm, 1.8 μm), 柱温: 30 °C, 流速: 1 mL/min, 进样量: 10 μL, 流动相: A 相: 5 mmol/L 乙酸铵(甲醇:水=1:9, 体积比), B 相: 5 mmol/L 乙酸铵(甲醇:水=9:1, 体积比), 洗脱梯度见表 1。

表 1 洗脱梯度
Table 1 Elution gradient

时间/min	A 相/%	B 相/%
0	95	5
4	5	95
6	5	95
6.01	95	5
8	95	5

2.2.3 质谱条件

离子源: 电喷雾离子源, 扫描方式: 负离子扫描, 检测方式: 多重反应监测(multiple response monitoring, MRM), 离子源温度: 525 °C, 点喷雾电压: -4500 V, 雾化气: 60 psi, 气帘气: 40 psi, 辅助加热气: 60 psi, 离子对及碰撞气能量和去簇电压见表 2。

3 结果与分析

本次实验对 6 个批次, 每批次分为 2 鸭蛋与咸鸭蛋两组, 共计 12 组样品, 参考既有的标准检测方法进行定量分析, 实验样本的抽样地点为鸭蛋及其制品的消费集中区域,

这些区域中鸭蛋的产蛋到其制品的生产的产品链相对较为发达^[10], 产品需求量相对较大, 故药物残留的风险也较高, 在多种兽药中, 氟苯尼考在禽蛋制品中的残留风险较高^[11,12], 故本文对氟苯尼考的残留情况做初步调查分析。

在本次抽样及定量分析的结果中, 对氟苯尼考残留量的定量分析实验结果仅一组检出, 样本总量为 12 组, 1 组检出, 检出率为: 8.33%。除产地为河南东部的咸鸭蛋外, 均未检出氟苯尼考残留。

不同批次不同组别均采用同一实验方法, 同时进样, 减少由实验带来的客观误差。实验结果见表 2, 图 1。

表 2 离子对、碰撞气能量和去簇电压			
Table 2 Ion pair, collision gas energy and de-clustering voltage			
药物名称	离子对(<i>m/z</i>) (母离子/子离子)	碰撞气 能量/V	去簇电压 /V
氟甲砜霉素	356.1/336.0*	-12	-81
(氟苯尼考)	356.1/185.0	-26	

注: *表示定量离子。

表 3 氟苯尼考残留检测结果
Table 3 Detection results of florfenicol residues

产地	检测结果/(μg/kg)	
	咸鸭蛋	鲜鸭蛋
浙江南部	未检出	未检出
福建北部	未检出	未检出
广东南部	未检出	未检出
湖北中部	未检出	未检出
江西东部	未检出	未检出
河南东部	1.44	未检出

咸鸭蛋中可检出则表示腌制灭菌等生产工艺不能使氟苯尼考在生产过程中被人为降解和去除。

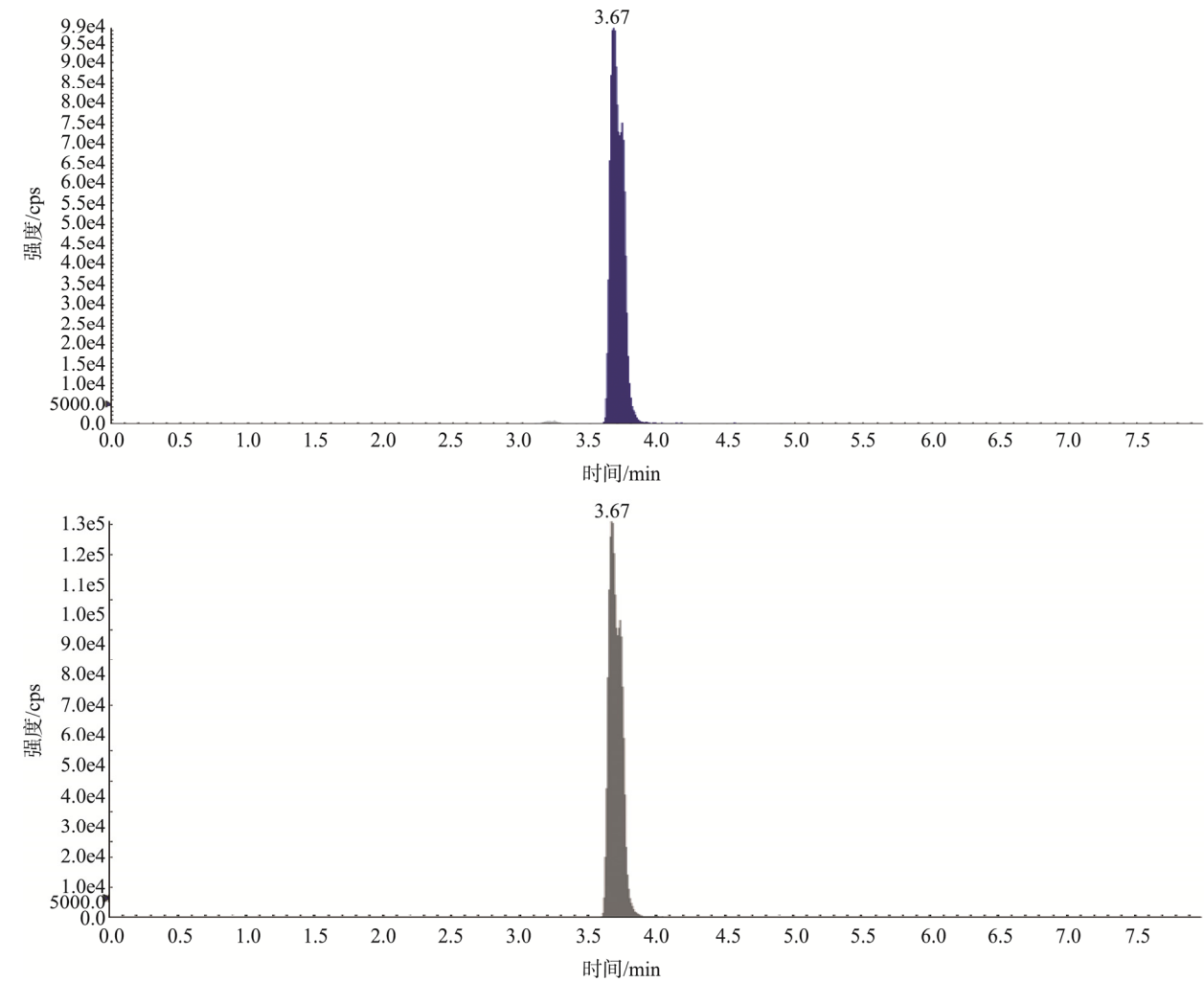


图 1 河南东部地区鸭蛋检测结果
Fig.1 Detection results of duck eggs in eastern Henan

标准曲线相关系数为: $r=0.9996$, 线性方程为: $Y=118933X+864.79$, 线性良好, 标准曲线见图 2。

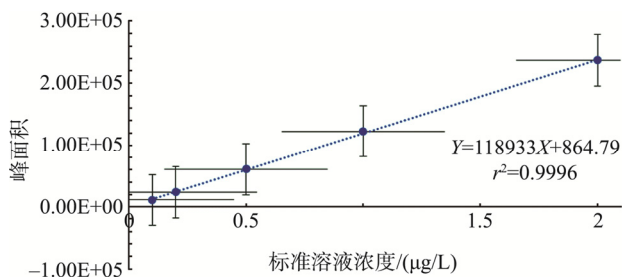


图 2 氟苯尼考标准曲线
Fig.2 Standard curve of florfenicol

4 结论与讨论

4.1 结 论

本次实验以浙江南部、福建北部、广东南部、湖北中部、江西东部、河南东部 6 大区域产出的鸭蛋及其加工衍生产品咸鸭蛋为实验对象, 实验根据 GB/T 22338-2008《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》, 标准曲线相关系数为: $r=0.9996$, 实验结果准确可信。

6 大不同产区的鸭蛋均使用同一生产加工条件生产, 且鸭蛋具有蛋壳蛋膜等天然保护层^[13], 并以鲜鸭蛋作为对照组, 可排除氟苯尼考是在生产过程中带入的可能。实验结果为, 六大区域, 每个区域样品分为鲜鸭蛋与咸鸭蛋 2 种样品, 共计 12 个批次样品, 浙江南部、福建北部、广东南部、湖北中部、江西东部产出的鸭蛋和其制成的咸鸭蛋为样品的氟苯尼考残留量均在检出限以下, 以河南东部产出的鸭蛋为原料制成的咸鸭蛋检出氟苯尼考残留量为 $1.44 \mu\text{g/kg}$ 。根据中华人民共和国农业部公告第 235 号规定, 氟苯尼考不得检出, 该批次咸鸭蛋不符合国家相关标准。

4.2 讨 论

本次实验结果显示, 在大规模养殖的前提下, 仍然存在小部分使用氟苯尼考不规范的情况出现。由于鸭子天性好水, 在我国内范围, 绝大部分规模化养殖场的鸭子均采用散养模式^[14], 暂时未出现新型的生态养鸭模式。散养鸭在天然水源或开阔区域中较容易接触病毒细菌污染源。与散养鸭相比的笼养模式, 鸭子的生活环境受人工调控, 活动范围小, 更易控制污染源^[15], 若经科学饲养则可降低对鸭子的用药, 同时也可降低鸭子的副产品中的兽药残留风险。

参考文献

- [1] 孙婷婷. 甲磺霉素和氟苯尼考在鸭体内的生物药剂学分类及药动学研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- Sun TT. Research on biopharmaceutic classification and pharmacokinetic characteristics of thiamphenicol and florfenicol in ducks [D]. Shenyang:

Shenyang Agricultural University, 2018.

- [2] 梁振华. 我国蛋鸭笼养研究现状与展望[J]. 中国家禽, 2016, 38(22): 1-4.
- Liang ZH. Research status and prospect of laying duck cage in China [J]. China Poultry, 2016, 38(22): 1-4.
- [3] 李世宏, 刘希望, 杨亚军, 等. 氟苯尼考的应用与残留研究进展[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(2): 15-17.
- Li SH, Liu XW, Yang YJ, *et al.* Research progress on application and residue of Florfenicol [J]. Anhui Agric Sci, 2019, 47(2): 15-17.
- [4] Song C, Zhang C, Fan L, *et al.* Occurrence of antibiotics and their impacts to primary productivity in Fishponds around tai lake, China [J]. Chemosphere, 2016, (161): 127-135.
- [5] Perez-Fernandez R, Cazanga V, Jeldres JA, *et al.* Plasma and tissue disposition of florfenicol in Escherichia coli lipopolysaccharide-induced endotoxaemic sheep [J]. Xenobiotica, 2016: 1-8.
- [6] Wang B, Zhao X, Xie X, *et al.* Development of an accelerated solvent extraction approach for quantitative analysis of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol, and florfenicol amine in poultry eggs [J]. Food Anal Method, 2019, 12(8): 1705-1714.
- [7] 周鹏, 李炜, 董国权. 氟苯尼考在动物疾病治疗中的应用效果[J]. 中国畜禽种业, 2019, (8): 45.
- Zhou P, Li W, Dong GQ. The effect of florfenicol in the treatment of animal diseases [J]. Chin Livest Poult Breed, 2019, (8): 45.
- [8] 刘传发, 杨帆. 动物源食品中氟苯尼考及氟苯尼考胺残留检测方法的研究进展[J]. 广东. 畜牧兽医科技, 2015, 40(3): 1-7.
- Liu CF, Yang F. Research progress in determination of florfenicol and florfenicol amine residues in animal-derived foods [J]. Guangdong J Anim Vet Sci, 2015, 40(3): 1-7.
- [9] GB/T 22338-2008 动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定 [S]. GB/T 22338-2008 Determination of multi-Residues of chloramphenicols in animal-original food [S].
- [10] 葛亚军. 2019 年上半年我国禽蛋生产形势及后期走势分析[J]. 家禽科学, 2019, (6): 3-8.
- Ge YJ. Analysis of egg production situation and trend in the first half of 2019 in China [J]. Poult Sci, 2019, (6): 3-8.
- [11] 刘崇万, 孟勇, 朱晓华, 等. 池塘养殖模式下氟苯尼考及其代谢产物在斑点叉尾鲶体内及养殖环境中残留消除及迁移行为[J]. 中国渔业质量与标准, 2019, 9(5): 30-40.
- Liu CW, Meng Y, Zhu XH, *et al.* Florfenicol and its metabolites in channel catfish and Residual elimination and migration in aquaculture environment [J]. Chin Fish Qual Stand, 2019, 9(5): 30-40.
- [12] 张梦雪, 赵义良, 苏青, 等. 水产品中磺胺类药物残留危害及常用检测方法[J]. 今日畜牧兽医, 2019, 7: 79-80.
- Zhang MX, Zhao YL, Su Q, *et al.* Harm of sulfonamides residues in aquatic products and common detection methods [J]. Today Anim Husbandry Med, 2019, 7: 79-80.
- [13] 陈力力, 申田宇, 刘金, 等. 鸡蛋贮藏期细菌污染及其对蛋品质影响的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(17): 357-363.
- Chen LL, Shen TY, Liu J, *et al.* Current status of bacterial contamination during egg storage and its effect on egg quality [J]. Food Sci, 2019, 40(17): 357-363.
- [14] 王桂香. 大棚蛋鸭养殖技术[J]. 养禽与禽病防治, 2018, (1): 16-17.
- Wang GX. Culture technology of laying duck in Greenhouse [J]. Poult

Hus Dis Control, 2018, (1): 16–17.

- [15] 赵小丽. 蛋鸭的三种生态养殖模式分析[J]. 中国家禽, 2018, 40(18): 66–68.

Zhao XL. Analysis of three ecological breeding models for laying ducks [J]. Chin Poult, 2018, 40(18): 66–68.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



朱玲琳, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: zhulinglin3217@dingtalk.com

“功能食品研究”专题征稿函

食用农产品中农药、兽药残留问题是国内外广泛关注的课题。本刊特组织“功能食品研究”专题, 征集的稿件主要围绕天然活性物质的分离、纯化、提取及综合利用; 活性物质的功能研究; 天然活性物质结构及功能活性分析; 功能食品(多糖、酚类、黄酮类、葡聚糖、蛋白质肽类)等或者您认为与本专题相关有意义的领域。该专题计划在 2020 年 4 月出版。

本刊主编吴永宁研究员与编辑部全体成员特邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 综述、研究论文和研究简报均可。请在 2020 年 2 月 15 日前通过网站或 E-mail 投稿。我们将快速处理并经审稿合格后优先发表。

同时烦请您帮忙在同事之间转发一下, 再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明专题功能食品研究):

网站: www.chinafoodj.com(备注: 投稿请登录食品安全质量检测学报主页-作者

登录-注册投稿-投稿选择“专题: 功能食品研究”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsq@126.com(备注: 功能食品研究专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部