

2017~2019 年昆明市市售食用鱼中几种 违禁药物分析

师 真, 赵俊丽, 李文廷, 梁志坚, 马晓年, 赵 丽^{1*}

(昆明市疾病预防控制中心, 昆明 650228)

摘 要: **目的** 了解 2017~2019 年昆明市市售食用鱼中违禁药物残留状况。**方法** 2017~2019 年随机采集市售食用鱼 142 份, 按照《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》检测违禁药物残留, 几种违禁药物都不得检出。**结果** 142 件样品中违禁药物添加检出 62 件, 检出率 39.4%(56 件)。孔雀石绿和隐形孔雀石绿, 硝基呋喃代谢物, 喹乙醇及其代谢物检出率分别为 2.8%(4 件), 28.2%(40 件), 8.4%(12 件), 检出率最高的是硝基呋喃代谢物。违禁药物检出率最高的是鳙鱼, 其次是泥鳅。**结论** 昆明市市售食用鱼存在不同程度的违禁药物使用情况, 建议相关部门加大监管力度。

关键词: 孔雀石绿; 硝基呋喃代谢物; 喹乙醇; 3-甲基-喹噁啉-2-羧酸

Analysis of several illegal drugs in edible fish sold in Kunming in 2017-2019

SHI Zhen, ZHAO Jun-Li, LI Wen-Ting, LIANG Zhi-Jian, MA Xiao-Nian, ZHAO Li^{*}

(Kunming Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650228, China)

ABSTRACT: Objective To understand the illegal drug residues status in edible fish sold in Kunming from 2017 to 2019. **Methods** Total of 142 commercial fish samples were randomly collected from 2017 to 2019, and the drug residues were detected according to *The national food pollution and risk monitoring manual of harmful factors*. Several illegal drugs could not be detected. **Results** A total of 62 of 142 samples were detected by adding illegal drugs, the detection rate was 39.4% (56). The detection rates of malachite green and invisible malachite green, nitrofurans metabolites, olaquinox and its metabolites were 2.8% (4), 28.2% (40), 8.4% (12), respectively. The highest detection rate was nitrofurans metabolites. The highest detection rate of illegal drugs was eel, followed by loach. **Conclusion** There are different degrees of use of illegal drugs in the edible fish sold in Kunming. It is suggested that the relevant departments should strengthen the supervision.

KEY WORDS: malachite green; nitrofurans metabolites; olaquinox; 3-methyl-quinoxaline-2-carboxylic acid

1 引 言

食用鱼是常见肉类来源之一, 主要来源于人工喂养。鱼类生长过程中经常会使用多种兽药以防病促生

长。近年来, 食用鱼中违禁药物检出问题屡有发生, 引起人们的高度重视。2005 年 3 月, 重庆市查获 600 多只含有孔雀石绿的甲鱼。2006 年 11 月, 山东省 3 家企业在水产养殖过程中违规使用了孔雀石绿、硝基呋喃类等

基金项目: 昆明市卫生健康委科研项目(2017-21-01-009)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of Kunming Health Committee (2017-21-01-009)

*通讯作者: 赵丽, 理化检验中级技师, 主要研究方向为水和食品中有机污染物检测。E-mail: 417640514@qq.com

*Corresponding author: ZHAO Li, Technician, Kunming Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650228, China. E-mail: 417640514@qq.com

违禁兽药。2006 年, 成都市抽取了 10 个桂花鱼样本(其中市场环节 6 个)送检, 其中 3 个样本检出孔雀石绿残留。2009 年 3 月, 中央电视台《每周质量报告》报道, 江苏省连云港市鲤鱼饲料因含有喹乙醇, 造成当地养殖鲤鱼大量死亡。2013 年 5 月, 佛山查出水产鱼类中非法添加了孔雀石绿。2017 年“3.15”曝光喹乙醇过量添加引起的鱼类大量死亡事件。以上这些案例中涉及到的非法添加药物对人体危害很大。

孔雀石绿是杀菌和杀寄生虫的化学制剂。硝基呋喃类药物和喹乙醇曾广泛应用于水产养殖业。研究发现, 孔雀石绿^[1-3]、硝基呋喃类药物^[4]、具有潜在的致癌、致畸、致突变的作用。喹乙醇在动物体内有明显蓄积毒性、免疫毒性和遗传毒性^[5,6]。孔雀石绿在养殖业中的使用未得到美国食品与药物管理局的认可, 欧盟法案 2002 /675 /EC 规定动物源性食品中孔雀石绿和无色孔雀石绿残留总量限制为 2 倍动物源性, 2006 年日本的肯定列表也明确规定在进口水产品中不得检出孔雀石绿残留。我国在农业行业标准 NY 5071-2002《无公害食品鱼药使用准则》^[7]及农业部 235 号公告中将孔雀石绿列为禁用药物^[8]。中国卫生部于 2010 年 3 月 22 日将硝基呋喃类药物呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥因、呋喃西林列入可能违法添加的非食用物质黑名单。2019 年 12 月 27 日, 硝基呋喃被列入食品动物中禁止使用的药品及其它化合物清单。农业部在 2001 年第 168 号公告中禁止喹乙醇用于家禽及水产养殖。《中国兽药典》(2005 版)^[9]也明确规定, 喹乙醇被禁止用于家禽及水产养殖。农业部第 2638 号公告^[10]规定, 2019 年 5 月 1 日起全面停止在食用动物中使用喹乙醇兽药。但由于没有低廉有效的替代品, 孔雀石绿、硝基呋喃类药物、喹乙醇在水产养殖中的使用屡禁不止。因此有必要对食用鱼中的违禁药物添加状况进行广泛调查研究。研究发现, 上述违禁药物进入鱼体内后, 会快速代谢生成代谢产物, 违禁药物含量以违禁药物或其代谢物含量检测计算。孔雀石绿代谢成脂溶性的隐性孔雀石绿, 含量以孔雀石绿及其代谢物共同计算; 硝基呋喃类原型药代谢物与蛋白质结合相对稳定, 含量以硝基呋喃代谢物计算; 喹乙醇主要代谢物是 3-甲基-喹噁啉-2-羧酸(methyl-3-quinoxaline-2-carboxylic acid, MQCA), 含量以喹乙醇及 MQCA 共同计算。

本文针对 2017~2019 年昆明市场上常见食用鱼, 采用高效液相色谱-质谱联用的方法检测了 9 种常见食用鱼中孔雀石绿及其代谢物, 硝基呋喃代谢物, 喹乙醇及其代谢物等违禁药品含量, 并详细分析了 9 种不同常见食用鱼类中的违禁药物含量和种类, 为昆明市场上食用鱼的安全性提供实验室数据, 同时对不同鱼类中违禁药物添加种类和含量进行分析, 为养殖鱼类的有效监管提供方向和目标。

2 材料与方法

2.1 样品来源

在昆明所辖各县区人流量大的市场和超市采样, 共采集 142 件新鲜鱼类样品。样品种类为: 黑鱼 17 件, 鳊鱼 15 件, 鲤鱼 16 件, 多宝鱼 14 件, 罗非鱼 15 件, 泥鳅 20 件, 鳙鱼 15 件, 黄辣丁 15 件, 草鱼 15 件。所有样品刮鳞去骨后, 将可食用背肌和腹肌部分打成肉泥, -20 ℃低温冷冻保存。样品信息详见表 1。

表 1 食用鱼采样信息
Table 1 Sampling information of edible fish

品种	2017 年数量/件	2018 年数量/件	2019 年数量/件
黑鱼	10	5	2
鳊鱼	10	5	0
鲤鱼	11	5	0
多宝鱼	9	5	0
罗非鱼	10	5	0
泥鳅	0	10	10
鳙鱼	0	10	5
黄辣丁	2	10	3
草鱼	10	5	0

2.2 检测及评价方法

按照《国家食品污染和有害因素风险监测工作手册》检测, 评价依据为 2002 年农业部发布的 193 号公告《食品动物禁用的兽药及其它化合物清单》^[11], 其中明确禁止食品动物生产中使用孔雀石绿、硝基呋喃类药物。《中国兽药典》(2005 版)禁止喹乙醇用于家禽、水产动物以及 35 kg 以上的猪, 2018 年我国农业部第 2638 号公告规定, 2019 年 5 月 1 日起全面停止在食用动物中使用喹乙醇兽药。

2.3 检测内容

孔雀石绿(2 种): 孔雀石绿(malachite green, MG)、隐性孔雀石绿(leucomalachite green, LMG); 硝基呋喃代谢物(4 种): 呋喃它酮(furaltadone)、呋喃西林(nitrofurazone)、呋喃妥因(nitrofurantoin)、呋喃唑酮(furazolidone)的代谢物 3-氨基-5-吗啉甲基-2-恶唑烷酮(3-Amino-5-morpholinomethyl-2-oxazolidinone, AMOZ)、氨基脲(semicardazide, SEM)、1-氨基乙内酰脲(1-Aminohydantoin, AHD)、3-氨基-2-恶唑烷酮(3-Amino-2-oxazolidinone, AOZ); 喹乙醇及其代谢物(2 种): 喹乙醇(olaquinox, OLA)、喹乙醇主要代谢物 MQCA。

2.4 分析质量保证

通过空白样品加标回收实验控制分析质量,所有检出样品结果复检。测定过程中随机抽取 10%样品进行平行测定,保证整个实验过程质量可控。

3 结果与分析

3.1 食用鱼中 3 类药物残留检测情况

2017~2019 年,昆明市共抽检常见食用鱼 142 件。其中 MG 和 LMG 在 2017 和 2018 年均有检出,检出率 2.8%;硝基呋喃代谢物 3 年都有检出,检出率 28.2%;喹乙醇及其代谢物 MQCA 在 2017 和 2018 年均有检出,检出率 8.4%(表 2)。由表 2 可见,硝基呋喃类 2018 年和 2019 年检出率很高,主要检出超标的是鳙鱼和泥鳅。

3.2 食用鱼中不同种类药物残留检测结果

2017~2018 年昆明市市售食用鱼中检测违禁药物残留结果,如表 3 所示。其中,孔雀石绿类检出 LMG;硝基呋喃类检出 AMOZ 和 SEM;喹乙醇类检出 MQCA。MG 和 OLA 未检出的原因可能是由于代谢和光照影响,已转化为 LMG 和 MQCA。

3.3 不同种类食用鱼中的违禁药物残留情况

2017~2019 年,昆明市抽检的 9 个品种 142 件食用鱼样品中,检出违禁药物残留的有 52 件,总检出率 36.6%。9 中鱼类中均有违禁药物检出,检出率鳙鱼>泥鳅>鳊鱼>黑鱼>罗非鱼>鲤鱼>多宝鱼>草鱼>黄辣丁。鳙鱼和泥鳅的检出率最高(表 4)。

4 结论与讨论

142 件样品中, LG 和 LMG 检出率 2.8%;硝基呋喃代谢物检出率 28.2%;喹乙醇及其代谢物 MQCA 检出率 8.4%,与国内其它地方的违禁药物的检出率基本一致^[12-15]。其中,孔雀石绿类和喹乙醇类只在 2017 和 2018 年度有检出,2019 未检出,可能由于连续几年的食品安全监管力度的加大,违禁药物使用范围在不断减小。但 2019 年采样基数不足,详细了解违禁药物使用范围仍需扩大采样规模。硝基呋喃类 3 年均有检出,整体呈降低趋势。2018 年硝基呋喃检出率较 2017 年大幅度提高,是因为采样品种有较大变化,2018 年采样品种增加了鳙鱼和泥鳅,这 2 种鱼的硝基呋喃检出率非常高,影响了 2018 年硝基呋喃的检出率。

表 2 2017~2019 年食用鱼中 3 类违禁药物残留情况
Table 2 3 kinds of illegal drug residues in food fish from 2017 to 2019

年份	样品数/件	孔雀石绿类		硝基呋喃类		喹乙醇类	
		检出数/件	检出率/%	检出数/件	检出率/%	检出数/件	检出率/%
2017	62	3	4.8	6	9.7	10	16.1
2018	60	1	1.7	29(其中 17 件鳙鱼、泥鳅)	48.3	2	3.3
2019	20	0	0	4(其中 4 件鳙鱼、泥鳅)	20.0	0	0

表 3 2017~2019 年食用鱼中不同种类违禁药物检测结果
Table 3 Test results of different kinds of illegal drugs in food fish from 2017 to 2019

药物类型	药物名称	样品数/件	范围/(μg/kg)	检出数/件	检出率/%
孔雀石绿类	MG	142	ND	0	0
	LMG	142	ND~1.05	4	2.8
	AMOZ	142	ND~30.44	34	23.9
硝基呋喃类	AHD	142	ND	0	0
	SEM	142	ND~6.38	14	9.9
	AOZ	142	ND	0	0
喹乙醇类	OLA	142	ND	0	0
	MQCA	142	ND~33.00	12	8.5

注: ND 表示未检出。

表 4 不同品种食用鱼中违禁药物检测结果
Table 4 Test results of illegal drugs in different kinds of food fish

品种	样品数	检出数/件	检出率/%
鳊鱼	15	10	66.7
泥鳅	20	13	65.0
鳙鱼	15	6	40.0
黑鱼	17	6	35.3
罗非鱼	15	5	33.3
鲤鱼	16	4	25.0
多宝鱼	14	3	21.4
草鱼	15	3	20.0
黄辣丁	15	2	13.3

142 件样品中, 大型超市采样 13 件, 农贸市场采样 129 件, 检测结果无太大差异。但由于大型超市采样占比过低, 准确判断超市和市场结果差异仍需扩大采样范围。

不同品种鱼中, 鳊鱼、泥鳅的检出率接近 2/3, 鳙鱼、黑鱼、罗非鱼的检出率高于 1/3, 鲤鱼、多宝鱼、草鱼的检出率高于 1/5, 黄辣丁检出率高于 1/10, 可能与不同品种鱼的抗病能力、生长周期不同有关, 如进一步判定检出率差异原因, 还需进一步检测鱼类养殖过程中使用的饲料和药物。

综上所述, 2017~2019 年昆明市市售食用鱼存在不同程度的违禁药物残留, 存在食品安全风险。3 年期间监测的食用鱼采样品种变动较大, 每个品种数量有限, 没能做到大量监测, 导致本次数据统计对真实反映昆明市市售食用鱼违禁药物残留情况有一定局限性, 但本次检测依然反映出一些问题。因此, 提出以下建议: (1)加强违禁药物的销售源头管理, 加强鱼饲料中非法添加的管理。(2)有关部门加大宣传教育力度, 提高养殖者的规范用药意识, 尤其是违法添加药物的宣传力度要加大。(3)加大监测、监管力度, 对昆明市售食用鱼违禁药物进行长期、连续的监测, 并不断根据实际情况不断更新违禁药物品种, 健全食用鱼类质量监督制度, 保障广大群众食品安全。

参考文献

[1] Bergwerff AA, Kuiper RV, Scherpenisse P. Persistence of residues of malachite green in juvenile eels (*Anguilla anguilla*) [J]. *Aquaculture*, 2004, 233(1/4): 55–63.

[2] 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, 24(5): 24–28.

Yin XH, Xie SH, Xu JB, *et al.* Distribution and elimination of malachite green and its metabolite recessive malachite green in *carassius auratus* [J].

Jiangxi Fish Sci Technol, 2016, 24(5): 24–28.

[3] 李永生, 刘艳辉. 禁用药物孔雀石绿的毒性、危害及控制措施[J]. *吉林水利*, 2010, (5): 100–102.

Li YS, Liu YH. Toxicity, harm and control measures of malachite green [J]. *Jilin Water Res*, 2010, (5): 100–102.

[4] 胡红芹, 张坤. 饲料中药物残留及其检测方法研究进展[J]. *农产品加工*, 2017, (4): 65–67, 70.

Hu HQ, Zhang K. Research progress of drug residues in feeds and their detection methods [J]. *Acad Period Farm Prod Process*, 2017, (4): 65–67, 70.

[5] Liu ZY, Sun ZL. The metabolism of carbadox, olaquinox, mequinox, quinocetone, and cyadox: an overview [J]. *Med Chem*, 2013, 9(8): 1017–1027.

[6] Vicente E, Villar R, Perez-Silanes S, *et al.* Quinoxaline 1,4-Di-N-oxide and the potential for treating tuberculosis [J]. *Infect Disord*, 2011, 11(2): 196–204.

[7] NY 5071-2002 无公害食品渔用药物使用准则[S].

NY 5071-2002 Guidelines for the use of pollution-free food and fishery drugs [S].

[8] 农业部. 中华人民共和国农业部公告第 235 号[EB/OL]. [2002-12-24]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/nybz/200803/t20080304_1028649.htm

Ministry of Agriculture. Notice No. 235 of the ministry of agriculture of the People's Republic of China [EB/OL]. [2002-12-24]. http://jiuban.moa.gov.cn/zwllm/nybz/200803/t20080304_1028649.htm

[9] 中国兽药典委员会. 中华人民共和国兽药典[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.

Chinese Veterinary Pharmacopoeia Commission. Veterinary medicine code of the people's Republic of China [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.

[10] 农业部. 中华人民共和国农业部第 2638 号公告: 停止在食品动物中使用唑乙醇、氨苯胂酸、洛克沙肿等 3 种兽药[M]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

Ministry of Agriculture. Notice No. 2638 of the ministry of agriculture of the People's Republic of China: Discontinue the use of three veterinary drugs in food animals, such as quinoline ethanol, aminobenzarson and roxarsone [M]. Beijing: China Standards Press, 2018.

[11] 农业部. 中华人民共和国农业部第 193 号公告: 食品动物禁用的兽药及其它化合物清单[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.

Ministry of Agriculture. Notice No. 193 of the ministry of agriculture of the People's Republic of China: List of veterinary drugs and other compounds prohibited in food animals [M]. Beijing: China Standards Press, 2002.

[12] 郑翌, 顾宇翔, 林琳, 等. 2016~2018 年上海市水产品抽检情况分析和建议[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(21): 7177–7183.

Zheng Y, Gu YX, Lin L, *et al.* Analysis and suggestion of sampling inspection of aquatic products in Shanghai from 2016 to 2018 [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(21): 7177–7183.

[13] 齐春艳, 汪廷彩, 曾雪芳, 等. 2018 年广东省六地市餐饮服务业水产品兽药残留监测结果分析[J]. *食品安全导刊*, 2019, (27): 147–149.

Qi CY, Wang TC, Zeng XF, *et al.* Analysis of monitoring results of veterinary drug residues in aquatic products of catering service industry in

Liudi City, Guangdong province in 2018 [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (27): 147-149.

- [14] 吕冰峰, 刘敏, 邢书霞. 2018 年水产品国家食品安全监督抽检结果分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(17): 5699-5705.

Lv BF, Liu M, Xing SX. Results analysis of the national food safety supervision and sampling inspection on aquatic products in 2018 [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(17): 5699-5705.

- [15] 向敏荣, 王舟. 深圳市 2014-2018 年市售淡水产品兽药残留分析[J]. 中国热带医学, 2019, 19(12): 1137-1140.

Xiang MR, Wang Z. Veterinary drug residues in freshwater products sold in Shenzhen, 2014- 2018 [J]. China Trop Med, 2019, 19(12): 1137-1140.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介

师 真, 理化检验中级技师, 主要研究方向为水和食品中有机污染物检测。

E-mail: 403908568@qq.com

赵 丽, 理化检验中级技师, 主要研究方向为水和食品中有机污染物检测。

E-mail: 417640514@qq.com

“功能食品与营养活性物质”专题征稿函

功能性食品由于其特殊的营养和保健功能, 越来越得到国内外广泛关注。

鉴于此, 本刊特别策划了“功能食品与营养活性物质”专题, 围绕功能性食品的营养研究、开发应用、安全质量控制及活性物质等问题展开讨论, 计划在 2020 年 5~6 月出版。之前也组织过类似的专题, 由南昌大学食品科学与技术国家重点实验室副主任邓泽元教授担任专题主编, 成效很不错, 很多研究人员积极参与进来。

鉴于您在该领域的成就, 学报主编国家食品安全风险评估中心吴永宁研究员及编辑部全体成员特别邀请有关食品领域研究人员为本专题撰写稿件, 以期进一步提升该专题的学术质量和影响力。综述及研究论文均可, 请在 2020 年 05 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, 希望您能够推荐该领域的相关专家并提供电话和 E-mail。再次感谢您的关怀与支持!

投稿方式(注明 2020 专题:功能食品与营养活性物质):

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“2020 专题:功能食品与营养活性物质”)

邮箱投稿: E-mail: jfoodsqa@126.com(备注: 2020 专题:功能食品与营养活性物质专题投稿)

《食品安全质量检测学报》编辑部