

2020年西安市淡水鱼中兽药残留质量分析

张凡¹, 董曼曼¹, 李国薇², 贾寒冰¹, 张亚锋^{1*}

(1. 西安市食品药品检验所, 西安 710054; 2. 富平县检验检测中心, 渭南 711700)

摘要: **目的** 分析2020年西安市淡水鱼中的兽药残留情况。**方法** 在西安市不同区域随机抽取淡水鱼242批次, 采用液相色谱-串联质谱法检测淡水鱼中孔雀石绿、隐色孔雀石绿、氯霉素、硝基呋喃类、地西洋及喹诺酮类等10种兽药残留, 并对实验数据进行分析。**结果** 242批次淡水鱼中共有24批次不合格, 不合格率为9.9%, 不合格项目涵盖恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)、氧氟沙星、地西洋、呋喃唑酮代谢物等, 不合格淡水鱼品种涉及泥鳅、鲫鱼、鲤鱼、黑鱼、鲈鱼、草鱼。**结论** 西安市淡水鱼存在部分兽药残留, 需要加强对喹诺酮类和硝基呋喃类药物, 尤其是地西洋等禁用药物在生产、销售和使用过程的管理。

关键词: 淡水鱼; 兽药残留; 实验数据; 质量分析

Analysis of veterinary drug residues quality of freshwater fish in Xi'an in 2020

ZHANG Fan¹, DONG Man-Man¹, LI Guo-Wei², JIA Han-Bing¹, ZHANG Ya-Feng^{1*}

(1. Xi'an Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710054, China;
2. Fuping County Inspection and Testing Center, Weinan 711700, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the veterinary drug residues in freshwater fish in Xi'an in 2020. **Methods** A total of 242 batches of freshwater fish were randomly selected from different regions in Xi'an. The residues of 10 veterinary drugs such as malachite green, leucomalachite green, chloramphenicol, nitrofurans, diazepam and quinolones in freshwater fish were detected by liquid chromatography-tandem mass spectrometry and the experimental data were analyzed. **Results** A total of 24 batches of 242 freshwater fish were found to be unqualified, with the unqualified rate of 9.9%. The unqualified items included enrofloxacin (calculated based on the sum of enrofloxacin and ciprofloxacin), ofloxacin, diazepam, and furazolidone metabolites. The unqualified freshwater fish varieties included loach, crucian carp, carp, snakehead, bass and grass carp. **Conclusion** There are some veterinary drug residues in freshwater fish in Xi'an, so it is necessary to strengthen the management of quinolones and nitrofurans, especially diazepam and other banned drugs in the process of production, sale and use.

KEY WORDS: freshwater fish; veterinary drug residues; experimental data; quality analysis

基金项目: 食品安全风险物质筛查检测服务平台建设项目(2019PT-22)

Fund: Supported by the Construction of Food Safety Risk Substance Screening and Testing Service Platform (2019PT-22)

*通信作者: 张亚锋, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为药品与食品质量分析。E-mail: 27327242@qq.com

*Corresponding author: ZHANG Ya-Feng, Master, Associate Chief Pharmacist, Xi'an Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710054, China. E-mail: 27327242@qq.com

0 引言

目前,我国在畜牧养殖方面使用较多的兽药有喹诺酮类、磺胺类等^[1-2],兽药在防控动物相关疾病方面起到了无法替代的作用。由于经济利益的驱使,在养殖业中一直存在滥用药物的问题^[3-5]。

孔雀石绿是一种合成的三苯甲烷类工业染料,因其具有消毒和杀菌作用,曾在水产养殖和运输过程中作为驱虫剂和杀菌剂使用,以防治鱼类水霉病、烂腮病及寄生虫病,延长鱼类的存活时间^[6]。氯霉素作为一种高效广谱抗生素,被广泛应用于水产养殖中细菌性疾病的预防和治疗^[7]。硝基呋喃类药物是一种化学合成类广谱抗菌素,曾广泛应用于水产养殖中,以治疗胃肠道等细菌性疾病,研究表明硝基呋喃类药物进入动物体内会迅速降解,水产品中代谢和残留主要有呋喃唑酮和呋喃西林^[8]。地西洋是一种苯二氮卓类中枢神经系统镇静剂,被用于水产养殖和运输过程中,降低水产品对外界的感知能力和新陈代谢,减少对水产品的伤害,提高存活率^[9]。喹诺酮类药物是一类人工合成的抗生素类药物,对革兰氏阴性菌和阳性菌、支原体、衣原体等有抗菌作用^[10],由于价格低廉、使用方便,常被用于水产养殖中的病害防治。

兽药的滥用易造成动物源食品中有害物质的残留,不仅对人体造成致癌、致畸、致突变等危害,而且对畜牧业的发展以及生态环境也造成极大危害^[11-16],动物源食品中的兽药残留已逐渐成为全世界关注的焦点。因此,严格

监控动物源性食品中的兽药残留具有重要意义。本研究对 2020 年西安市淡水鱼中的 10 种兽药残留情况进行汇总和分析,拟让消费者更好地了解目前市售淡水鱼中兽药残留的具体情况,警醒经营者提高文明守法意识,同时也为监管部门提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 样品来源

根据《国家食品安全监督抽检实施细则(2020 年版)》^[17]的规定和《西安市 2020 年食品安全监督抽检计划》要求,2020 年 3 月至 11 月,在西安市各行政区内的农贸市场、商店、超市等流通环节随机抽取草鱼、鲈鱼、黑鱼、鲫鱼等淡水鱼 242 份,采样后立即密封,样品采取冷链运输,到达实验室后冷冻保存,供检测使用。

1.2 实验方法

2020 年淡水鱼主要检测孔雀石绿(以孔雀石绿与隐色孔雀石绿之和计)、氯霉素、硝基呋喃类(呋喃唑酮代谢物、呋喃西林代谢物)、喹诺酮类[恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)、氧氟沙星、诺氟沙星]以及地西洋共 10 个项目。具体检验依据和判断依据见表 1。每批样品同时做平行实验、空白实验、质控样和加标回收测定,以确保数据的重现性、准确性和可追溯性。质控要求按照 GB/T 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》执行。

表 1 淡水鱼检验依据和判定依据
Table 1 Inspection basis and the judgment basis of freshwater fish

检验项目	检验依据	判定依据
孔雀石绿(以孔雀石绿与隐色孔雀石绿之和计)	GB/T 19857—2005《水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定》	农业农村部公告第 250 号 食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单 ^[18]
氯霉素	GB/T 22338—2008《动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定》	农业农村部公告第 250 号 食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单
呋喃唑酮代谢物	农业部 783 号公告-1-2006 水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法 ^[19]	农业农村部公告第 250 号 食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单
呋喃西林代谢物	农业部 783 号公告-1-2006 水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法	农业农村部公告第 250 号 食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单
地西洋	SN/T 3235—2012《出口动物源食品中多类禁用药物残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》	GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》
恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)	GB/T 20366—2006《动物源产品中喹诺酮类残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》	GB 31650—2019《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》
氧氟沙星	GB/T 20366—2006	农业部公告第 2292 号 发布在食品动物中停止使用洛美沙星、培氟沙星、氧氟沙星、诺氟沙星 4 种兽药的决定 ^[20]
诺氟沙星	GB/T 20366—2006	农业部公告第 2292 号 发布在食品动物中停止使用洛美沙星、培氟沙星、氧氟沙星、诺氟沙星 4 种兽药的决定

2 结果与分析

2.1 不同区域的兽药残留情况

西安市位于内陆, 由于饮食习惯和地域差异的原因, 对淡水鱼的需求量较大。西安为陕西省省会, 人口众多, 但由于辖区较多, 人口较分散, 所以本研究考察了西安市 14 个区域淡水鱼中兽药残留的情况, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 2020 年西安市淡水鱼兽药残留监测项目总体不合格率为 9.9%, 涉及不合格区域较多, 且不同区域兽药残留情况差异较大。

2.2 不同淡水鱼中兽药残留的质量分析

本研究对 2020 年西安市随机抽取的 242 份淡水鱼品种进行数据统计, 结果如表 3 所示。

2.3 淡水鱼中不同兽药残留的质量分析

本研究对 2020 年西安市淡水鱼的监督抽检结果进行数据统计, 结果如表 4 所示。242 批次淡水鱼中, 218 批次均合格, 且孔雀石绿(以孔雀石绿与隐色孔雀石绿之和计)、氯霉素、呋喃西林代谢物、诺氟沙星等项目均合格, 但有 24 批次不合格, 总体不合格率为 9.9%, 不合格率相对较高。其中地西洋的检出浓度大于检测限, 根据 GB 31650—2019 规定, 地西洋属于允许治疗作用, 但不得在动物性食品中检出的兽药, 被判定为不合格, 在不合格项目中占比高达 50%; 恩诺沙星和氧氟沙星属于喹诺酮类药物, 恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)的检出浓度范围为 258~600 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 已超出 GB 31650—2019 规定限量(恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)限量为 $\leq 100 \mu\text{g}/\text{kg}$), 同时氧氟沙星的检出浓度大于检测限, 根据农业部公告第 2292 号禁止使用氧氟沙星的规定, 被判定为不合格, 则喹诺酮类药物在不合格项目中占比为 20.1%; 氧氟沙星的检出浓度大于检测限, 农业部公告第 2292 号

明确规定禁止使用氧氟沙星, 在不合格项目中占比为 20.1%; 呋喃唑酮是一种硝基呋喃类药物, 检出浓度大于检测限, 农业农村部公告第 250 号规定禁止使用硝基呋喃类, 被判定为不合格, 在不合格项目中占比为 4.17%。地西洋等兽药不合格率较高的原因, 可能是以上兽药价格低廉, 且治疗效果良好, 被不法商家在养殖或销售过程中过量使用或违规添加。

表 2 西安市不同区域淡水鱼兽药残留情况
Table 2 Residues of veterinary drugs in freshwater fish in different areas of Xi'an

区域	总批次	不合格批次	合格率/%	不合格率/%
雁塔区	37	3	91.9	8.1
未央区	35	6	82.9	17.1
碑林区	29	2	93.1	6.9
莲湖区	23	1	95.7	4.3
灞灞生态区	22	0	0	0
高新区	21	6	71.4	28.6
新城区	20	3	85	15
经济技术开发区	16	0	100	0
长安区	12	2	83.3	16.7
高陵区	10	0	100	0
灞桥区	8	0	100	0
临潼	4	1	75	25
西咸新区	3	0	100	0
蓝田	2	0	100	0
合计	242	24	90.1	9.9

表 3 不同淡水鱼中兽药残留的检测结果
Table 3 Detection results of veterinary drug residues in different freshwater fish

淡水鱼	批次	不合格批次	合格率/%	不合格率/%	不合格项目
草鱼	60	2	96.7	3.3	地西洋
鲈鱼	46	3	93.5	6.5	恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)
黑鱼	36	7	80.6	19.4	恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)、氧氟沙星、呋喃唑酮代谢物
鲫鱼	31	0	100	0	/
鲤鱼	25	8	68.0	32.0	地西洋
罗非鱼	9	2	77.8	22.2	地西洋
泥鳅	7	0	100	0	/
桂鱼	5	2	60.0	40.0	恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)
黄辣丁	5	0	100	0	/
其他淡水鱼	4	0	100	0	/
	14	0	100	0	/

表 4 淡水鱼中不同兽药残留的检测结果
Table 4 The detection results of different veterinary drug residues in freshwater fish

检验项目	标准限量	检测限 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出浓度范围 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	总批次	不合格批次	合格率 /%	不合格率 /%
孔雀石绿(以孔雀石绿与隐色孔雀石绿之和计)	不得使用	0.5	/	242	0	100	0
氯霉素	不得使用	0.1	/	242	0	100	0
呋喃唑酮代谢物	不得使用	0.25	1.12	242	1	99.59	0.41
呋喃西林代谢物	不得使用	0.25	/	242	0	100	0
地西泮	不得检出	0.5	1.16~19.6	242	12	95.04	4.96
恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)	$\leq 100 \text{ g}/\text{kg}$	恩诺沙星: 0.5; 环丙沙星: 0.1	258~600	242	6	97.52	2.48
氧氟沙星	不得使用	0.1	1.66~13.2	242	5	97.93	2.07
诺氟沙星	不得使用	0.1	/	242	0	100	0

3 结论与讨论

2020年西安市14个区域随机抽取的242份淡水鱼中,不合格淡水鱼涉及8个区域,不合格淡水鱼品种涉及泥鳅、鲫鱼、鲤鱼、黑鱼、鲈鱼、草鱼,不合格项目有地西泮、恩诺沙星(以恩诺沙星与环丙沙星之和计)、氧氟沙星、呋喃唑酮代谢物。由此可知,淡水鱼中依然存在兽药残留问题。

针对西安市淡水鱼兽药残留的问题,有关部门应加强监管,让消费者都能吃上安全放心的食物。建议加强兽药的生产、销售管理,严厉查处违法生产、销售禁用兽药行为,并加大监管力度,从源头对兽药的违禁行为加以控制;加强兽药的使用管理,强化淡水鱼的养殖、运输、流通环节的监控和管理;加强宣传教育,提高养殖过程中的安全用药意识,禁止饲料中添加违禁兽药,严格把控从生产到销售的每一个环节,严厉打击水产品暂养期间使用禁用兽药及化合物等违法行为;建立完善兽药残留监控追溯体系,建立简单、灵敏、安全的快速检测技术,培训并提高基层检测人员的技术能力。

参考文献

- [1] 张石云, 宋超, 陈家长. 喹诺酮类抗生素在水产养殖中应用的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(3): 32-36.
ZHANG SY, SONG C, CHEN JC. Research progress of application of quinolones antibacterial drugs in aquaculture [J]. Jiangsu Agric Sci, 2019, 47(3): 32-36.
- [2] 王雪峰, 魏光强, 范江平, 等. 水产品中3种磺胺类药物和孔雀石绿的检测分析研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(21): 5709-5715.
WANG XF, WEI GQ, FAN JP, et al. Optimization of pretreatment and test conditions for the detection of 3 kinds of sulfonamides and malachite green in aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2018, 9(21): 5709-5715.
- [3] 宋安华, 梁俊发, 彭程, 等. 农贸市场水产品中兽药残留快速筛查分析

[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(16): 5770-5775.

- SONG AH, LIANG JF, PENG C, et al. Rapid screening analysis of veterinary drug residue in aquatic products in agriculture trading market [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(16): 5770-5775.
- [4] VAN BTP, PIRES J, SILVESTER R, et al. Global trends in antimicrobial resistance in animals in low and middle-income countries [J]. Science, 2019, 365(6459): 1266.
 - [5] LOPEZ RA, QUIROS R. Appropriate use of antibiotics: An unmet need [J]. Ther Adv Urol, 2019, 11(17): 1-2.
 - [6] 徐向荣, 郝青, 彭加喜, 等. 水产品中残留孔雀石绿研究进展[J]. 热带海洋学报, 2013, 32(4): 97-106.
XU XR, HAO Q, PENG JX, et al. Recent studies on residual malachite green in aquatic products [J]. J Trop Oceanogr, 2013, 32(4): 97-106.
 - [7] 曹巧玲, 杨凯, 武泽新. 氯霉素的毒性作用和检测方法研究进展[J]. 职业与健康, 2013, 19(16): 2095-2097.
CAO QL, YANG K, WU ZX. Research progress of toxicity and detection methods of chloramphenicol [J]. Occup Health, 2013, 19(16): 2095-2097.
 - [8] 杨惠宇, 张惠峰. 水产品中硝基呋喃类药物及其代谢物残留检测技术的研究进展[J]. 河北渔业, 2017, 6(282): 49-53.
YANG HJ, ZHANG HF. Research progress in the determination of nitrofurans and their metabolites in aquatic products [J]. Hebei Fish, 2017, 6(282): 49-53.
 - [9] 桑丽雅, 陈笑笑, 王扬, 等. 基于免疫磁珠的胶体金免疫层析法快速检测水产品中地西泮残留[J]. 食品工业科技, 2020, 41(20): 255-260.
SANG LY, CHEN XX, WANG Y, et al. Rapid determination of diazepam in aquatic products by immunomagnetic beads-colloidal gold immunochromatography assay [J]. Sci Technol Food Ind, 2020, 41(20): 255-260.
 - [10] 赵付文, 刘志鸿, 荣小军. 水产品中喹诺酮类药物残留限量及检测技术研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2018, 8(4): 38-47.
ZHAO FW, LIU ZH, RONG XJ. The research of residue limits and detection methods of quinolones in aquatic products [J]. Chin Fish Qual Stand, 2018, 8(4): 38-47.
 - [11] 翟毓秀, 郭莹莹, 耿霞, 等. 孔雀石绿的代谢机理及生物毒性研究进展[J]. 中国海洋大学学报, 2007, 37(1): 27-32.

- ZHAI YX, GUO YY, GENG X, *et al.* Advances in studies on metabolic mechanism and bio-toxicity of malachite green [J]. *J Ocean Univ China*, 2007, 37(1): 27–32.
- [12] 缪宇腾, 郁宏燕, 陆利霞, 等. 动物源性食品中氯霉素残留检测方法进展[J]. *生物加工过程*, 2020, 18(5): 658–664.
- MIAO YT, YU HY, LU LX, *et al.* Residual detection of chloramphenicol in animal derived food [J]. *Chin J Bioprocess Eng*, 2020, 18(5): 658–664.
- [13] 丁宇琦, 朱价, 梁晶晶, 等. 动物源性食品中地西洋残留量的检测方法研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2019, 46(3): 339–344.
- DING YQ, ZHU J, LIANG JJ, *et al.* Research of methods for determination of diazepam residue in animal original food [J]. *J Zhejiang Univ (Sci Ed)*, 2019, 46(3): 339–344.
- [14] 王勇, 龚勇, 卢明华. 氟喹诺酮类药物残留检测技术研究进展[J]. *中国畜牧兽医*, 2017, 44(8): 2509–2516.
- WANG Y, GONG Y, LU MH. Research progress on detection methods of fluoroquinolones residues [J]. *China Anim Husb Vet Msd*, 2017, 44(8): 2509–2516.
- [15] 丁洪流, 代菲, 张素芳, 等. 苏州市售动物性水产品兽药残留和重金属含量调研分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(8): 2174–2180.
- DING HL, DAI F, ZHANG SF, *et al.* Investigation and analysis of veterinary drug residues and heavy metals in animal aquatic products in Suzhou [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(8): 2174–2180.
- [16] 康牧旭, 温一菲, 张雪峰, 等. 环丙沙星、恩诺沙星、磺胺二甲嘧啶串联单链抗体的制备及融合表达产物抗原特性的分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(3): 1093–1099.
- KANG MX, WEN YF, ZHANG XF, *et al.* Preparation of ciprofloxacin, enrofloxacin and sulfadimidine tandem single-chain antibodies and analysis of the antigens characteristics of the fusion expressed products [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(3): 1093–1099.
- [17] 国家食品安全监督抽检实施细则(2020年版)[Z].
Implementation rules for sampling inspection of national food safety supervision (2020 version) [Z].
- [18] 中华人民共和国农业农村部公告第 250 号. 动物性食品中兽药最高残留限量 [EB/OL]. [2020–01–06]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/202001/t20200106_6334375.htm.
- Announcement No. 250 of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Maximum residue limit of veterinary drugs in animal foods [EB/OL]. [2020–01–06]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/202001/t20200106_6334375.htm.
- [19] 农业部 783 号公告-1-2006 水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定液相色谱-串联质谱法[Z].
Announcement No.783 of the Ministry of Agriculture-1-2006 Determination of nitrofurans metabolic residues in aquatic products-LC-MS/MS method [Z].
- [20] 中华人民共和国农业部. 中华人民共和国农业部公告 2292 号[EB/OL]. [2015-09-01]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/jiuqi/201712/t20171219_6103873.htm.
- Ministry of Agriculture of People's Republic of China. Announcement No. 2292 of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China [EB/OL]. [2015-09-01]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2015/jiuqi/201712/t20171219_6103873.htm.

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介



张 凡, 工程师, 主要研究方向为食品药品检验分析。

E-mail: 512106172@qq.com



张亚锋, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为药品与食品质量分析。

E-mail: 27327242@qq.com