

Screening of Drug Residues of Aquatic Products in Guangzhou

Qing Li¹, Huitai Luo¹, Guanjun Lai^{1,2,3}, Xiaolan Huang¹, Huiqin Wu^{1*}

¹Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology, China National Analytical Center, Guangzhou Guangdong

²Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong

³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: *wu_hui_qin@tom.com

Received: Oct. 26th, 2015; accepted: Nov. 16th, 2015; published: Nov. 20th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Based on the method that samples were pretreated by QuEChERS sample preparation, then screened with quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry, and confirmed using triple quadrupole mass spectrometry, an investigation of veterinary residues related to 59 compounds was carried out to 52 aquatic products from Guangzhou aquaculture market. The statistics indicated that the positive samples accounted for 12 kinds from 5 species, and the positive rate was 50.0%, while 38.5% samples within these exceeded the range of the national standard, agricultural standards or trade standards. The detective content of several remarkable positive samples was given as follows: 2229 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for enrofloxacin and 228 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for trimethoprim in mud eel, 400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for leucomalachit green in Chinese perch, 45.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for hydrocortisone in jade perch, 22.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for hydrocortisone acetate in *Epinephelus maculatus*, and 21.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ for oxytetracycline in *Monetaria moneta* (Linnaeus). This survey gave us some useful information about aquatic products security of Guangzhou in some way.

Keywords

Aquatic Products, Veterinary Residues, Time-of-Flight Mass Spectrometry, Screening, Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry, Confirmation

广州市某水产市场水产品药物残留筛查

李 晴¹, 罗辉泰¹, 赖冠君^{1,2,3}, 黄晓兰¹, 吴惠勤^{1*}

*通讯作者。

文章引用: 李晴, 罗辉泰, 赖冠君, 黄晓兰, 吴惠勤. 广州市某水产市场水产品药物残留筛查[J]. 食品与营养科学, 2015, 4(4): 128-136. <http://dx.doi.org/10.12677/hjfn.2015.44018>

¹中国广州分析测试中心, 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州

²中国科学院广州化学研究所, 广东 广州

³中国科学院大学, 北京

Email: *wu_hui_qin@tom.com

收稿日期: 2015年10月26日; 录用日期: 2015年11月16日; 发布日期: 2015年11月20日

摘要

应用建立的QuEChERS样品前处理, 四级杆-飞行时间质谱筛查, 三重四极杆串联质谱确证的方法, 对广州市某大型水产市场的42种52个水产样品进行了7类59种药物残留的筛查。结果表明, 被抽查的样品中, 有5类12种药物被检出, 阳性检出率为50.0%, 不合格率为38.5%, 其中黄鳝样品检出恩诺沙星 $2229 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、甲氧苄啶 $228 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 桂花鱼检出隐性孔雀石绿 $400 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 宝石斑鱼检出氢化可的松 $45.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 花斑鱼检出醋酸氢化可的松 $22.3 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 白贝检出土霉素 $21.8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在一定范围内反映了广州水产品安全方面的有用信息。

关键词

水产品, 药物残留, 飞行时间质谱, 筛查, 三重四极杆串联质谱, 确证

1. 引言

为了保障食用的水产品的安全, 各国对水产品的药物残留都制定了相应的标准。国际食品法典委员会(CAC)CAC/MRL 2-2011 [1]兽药残留项规定达到 36 种, 欧盟(EC)No.37/2010 [2]最高残留限量做出规定的药物达到 635 种、禁用药物 10 种, 美国食品药品监督管理局(FDA)和联邦法规(CFR)第 21 卷《食品药品化妆品法》 [3]对兽药残留项的规定在 2011 年达到 94 种, 日本的肯定列表[4]对兽药残留项达到 111 种。中国农业部 235 号公告[5]是国内目前对动物源产品的兽药残留做出规定的最全面的法律文件, 涉及水产品中最高残留限量的有 19 种, 禁用药 31 种。日本和欧盟制定的标准更为严格, 也是中国水产品重要的出口贸易国, 这对中国是很大的挑战。

尽管国内外对水产品中的药物残留限量做了严格的规定, 但水产养殖业中仍存在违规使用各种药物的问题。近年来的报道显示, 水产品中药物残留问题依然严峻。

我们在前期研究工作[6]中建立了四级杆飞行时间串联质谱(Q-TOF MS)高通量筛查鱼肉中的药物残留, 用液相色谱-三重四级杆串联质谱(LC-QqQ MS)确证阳性样品的方法。本文应用该方法, 以广州某大型水产市场的常见的 42 种水产品为样本, 筛查了 7 类 59 种药物, 对阳性样品进行确证, 发现这些水产品的阳性检出率为 50.0%, 超出国家标准、行业标准或进出口标准的不合格样品达到 38.5%。

2. 材料与方法

2.1. 试验仪器与试剂

Agilent 6540B LC/Q-TOFMS 四级杆飞行时间液相色谱质谱仪(美国安捷伦公司); Agilent 1200 SL Series RRLC/6410B Triple Quad MS 快速高效液相色谱/串联四极杆质谱联用仪(美国安捷伦公司); TDZ5-WS 离心机(湖南赛特湘仪离心机仪器有限公司); DC12H 水浴式氮吹仪(上海安谱科学仪器有限公司); XW-80A 快速混匀器(海门市麒麟医用仪器厂)。

59 种标准品：孕激素类：孕酮，17 α -羟孕酮，甲羟孕酮，醋酸氯地孕酮，醋酸甲地孕酮，醋酸甲羟孕酮；雄激素类：睾酮，甲基睾酮，诺龙，丙酸睾酮，苯丙酸诺龙；糖皮质激素类：可的松，醋酸氟轻松，地塞米松，醋酸地塞米松，氢化可的松，醋酸可的松，泼尼松，氢化泼尼松，醋酸氢化可的松，纯度均大于 96.8%，购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司和美国 Sigma Aldrich 公司。四环素、土霉素、金霉素、强力霉素购于中国药品生物制品检定所；依诺沙星、氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、丹诺沙星、恩诺沙星、沙拉沙星、双氟沙星、司帕沙星、磺胺醋酰、磺胺甲噁二唑、磺胺二甲异恶唑、磺胺嘧啶、磺胺甲基异恶唑、磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺吡啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺苯吡啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺地索辛、磺胺索嘧啶、磺胺喹沙啉、磺胺甲氧哒嗪、磺胺氯哒嗪、磺胺脒、磺胺间甲氧嘧啶、甲氧苄氨嘧啶、孔雀石绿、隐性孔雀石绿、结晶紫、隐性结晶紫，购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

甲醇、乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司)、N-丙基乙二胺吸附剂(PSA)、十八烷基键合硅胶吸附剂(C18)(美国 Agela 科技公司)、无水硫酸镁(分析纯,上海阿拉丁试剂)、柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)、乙二胺四乙酸二钠(Na₂EDTA·2H₂O)、Na₂HPO₄·12H₂O、氯化钠、氢氧化钠(分析纯,广州化学试剂厂)、甲酸、乙酸铵(色谱纯,美国 Sigma-Aldrich 公司)、实验用水为自制双蒸水。

0.1 mol/L Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲溶液:称取 2.1 g 的柠檬酸用水定容成 100 mL,此浓度为 0.1 mol·L⁻¹;称取 2.84 g 磷酸氢二钠定容到 100 mL,此浓度为 0.2 mol·L⁻¹;将 62.5 mL 的 0.2 mol·L⁻¹的磷酸氢二钠溶液与 100 mL 的新配制的柠檬酸溶液混合,用 NaOH 调节 pH 为 4,再加入 6.05 g 的乙二胺四乙酸二钠,摇匀。

2.2. 标准溶液的配制

准确称量 0.005 g 的标准样品,用甲醇溶解,配制成质量浓度为 500 mg·L⁻¹的储备液,置于-18℃的冰箱中,临用时取出,待其恢复至室温时,再稀释成工作液。

2.3. 样品的前处理

2.3.1. 样品信息

将从广州某大型水产批发市场购买的 42 种 52 个水产品列表整理如表 1,采样时间为 2014 年 10 月 28 日。

2.3.2. 提取

称取 2 g 样品于 50 mL 聚四氟乙烯离心管,加入提取试剂 5 mL Na₂EDTA-McIlvaine 缓冲溶液,涡旋 2 min 匀质,然后加入 15 mL 乙腈;涡旋提取 2 min,加入盐析试剂(4 g 无水 MgSO₄和 1 g NaCl),迅速混匀放入冷水中,使其冷却。

2.3.3. 净化

取上清液 8 mL 于 15 mL 离心管中,加入净化试剂(200 mg 无水 MgSO₄, 100 mg PSA, 50 mg C18),快速涡旋 2 min,4000 r·min⁻¹离心 5 min,取上清液于 N₂下吹干,然后以 1 mL 10 mmol·L⁻¹的乙酸铵-30% 乙腈复溶,超声 30 s,过 0.22 μ m 有机滤膜,待上机分析。

2.4. Q-TOF MS 筛查条件

电喷雾离子源(ESI);正离子扫描模式;全扫描方式,扫描范围 m/z 150~550;干燥气温度:325℃;干燥气流速:8 L·min⁻¹;雾化气压力:275.8 kPa;鞘气温度:400℃;鞘气流速:11 L·min⁻¹。

Table 1. 42 aquatic products
表 1. 42 种水产品

序号	名称	序号	名称
淡水水产品		海水水产品	
1	丁贵鱼	22	白花鱼
2	海鲫	23	青斑鱼
3	白鲫	24	仓鱼
4	钳鱼	25	海底鸡
5 (1 ^a ,2 ^b)	鳊(边)鱼	26	龙趸鱼
6	海鳊(边)鱼	27	苏眉鱼
7	禾顺鱼	28	多宝鱼
8 (1 ^a ,2 ^b)	黄骨鱼	29 (1 ^a ,2 ^b)	白贝
9	宝石斑鱼	30 (1 ^a ,2 ^b)	小花甲
10	花斑鱼	31	大贵妃贝
11 (1 ^a ,2 ^b)	白鳙	32	青口
12	缩骨鱼	33 (1 ^a ,2 ^b)	蛭子
13 (1 ^a ,2 ^b)	草鲩鱼	34 (1 ^a ,2 ^b)	花螺
14	鲟龙鱼	35	元贝
15	罗非鱼	36	北极贝
16 (1 ^a ,2 ^b)	鲈鱼	37 (1 ^a ,2 ^b)	濑尿虾
17	黄鳝	38	竹节虾
18	大头鱼	39	对虾
19	桂花鱼	40	野生麻虾王
20	海鲩鱼	41	螃蟹
21	罗氏虾	42	麻虾

a, b 为分别购自不同的鱼档。

流动相 A: 0.1%甲酸-10 mmol·L⁻¹乙酸铵, 流动相 B: 0.1%甲酸-乙腈; 毛细管电压: 4000 V; 喷嘴电压: 1000 V; 碎裂电压: 120 V; 锥孔电压: 65 V; 进样量 20 μL。

2.5. LC-QqQ MS 确证条件

2.5.1. 激素类药物的测定条件[7]

色谱条件: ZORBAX Extend-C18 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm); 柱温: 30°C; 流速: 0.3 mL·min⁻¹; 进样量: 5 μL; 流动相: A 为水, B 为乙腈; 梯度洗脱程序: 0~3 min, 30%~53% B; 3~4 min, 53%~57% B; 4~6 min, 57%~62% B; 6~6.01 min, 62%~90% B; 6.01~7 min, 90%~95% B; 7~7.1 min, 95%~30% B, 保持 3 min。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI); 正离子扫描模式: 多反应监测(MRM)采集方式; 干燥气温度: 350°C; 干燥气流速: 10.0 L·min⁻¹; 雾化气压力: 275.8 kPa (40.0 psi); 毛细管电压: 5000 V; 分辨率: MS1, MS2 均为 unit。

2.5.2. 磺胺类、喹诺酮类、四环素类及三苯甲烷类药物的测定条件[8]

色谱条件: BDS Hypersil C8 色谱柱(100 mm × 2.1 mm, 2.4 μm); 柱温: 30℃; 流速: 0.3 mL·min⁻¹; 进样量: 5 μL; 流动相: A 为 0.4% (V/V)甲酸 + 10 mmol·L⁻¹ 乙酸铵溶液, B 为 0.4%(V/V)甲酸 - 乙腈; 梯度洗脱程序: 0~10 min, 10%~80% B; 10~11 min, 80%~100% B; 11~13 min, 100% B; 13~13.1 min, 100%~10% B; 13.1~16 min, 10% B。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI); 正离子扫描模式; 动态多反应监测采集方式; 干燥气温度: 350℃; 干燥气流量: 10.0 L·min⁻¹; 雾化气压力: 276 kPa; 毛细管电压: 4 kV; MS1 及 MS2 均为 unit。

3. 结果与讨论

3.1. 总体检出情况

对 52 个水产样品按照 2.3 部分处理, 用 Q-TOF MS 筛查, 然后将阳性样品按照文献[7] [8]经 QqQ MS 确认。结果表明, 阴性样品有 26 个, 占全部样品的 50%。阳性样品的检测结果见表 2, 阳性样品检出率按式(1)计算, 经计算全部样品的阳性率为 50.0%; 不合格样品按式(2)计算, 有 38.5%超出国家标准或进出口行业标准规定的 MRL, 全部合格样品占 61.5%。图 1 是阳性的禾顺鱼的 TOF 的质谱图和 QqQ 的多反应监测(MRM)图。

对不合格样品的判定依据, 首先以中国农业部 235 号公告[5]的规定为准, 其次参照国家标准检测方法(GB/T)、农业部标准或公告、进出口行业标准(SN/T)的规定进行判断。农业部 235 号公告对兽药残留的规定有 4 种情况: 1) 允许动物源食品使用, 不需要规定最高残留限量(MRL); 2) 允许动物源食品使用, 但需要制定 MRL; 3) 允许动物源食品使用, 但不允许检出; 4) 禁止动物源食品使用。氢化可的松属于

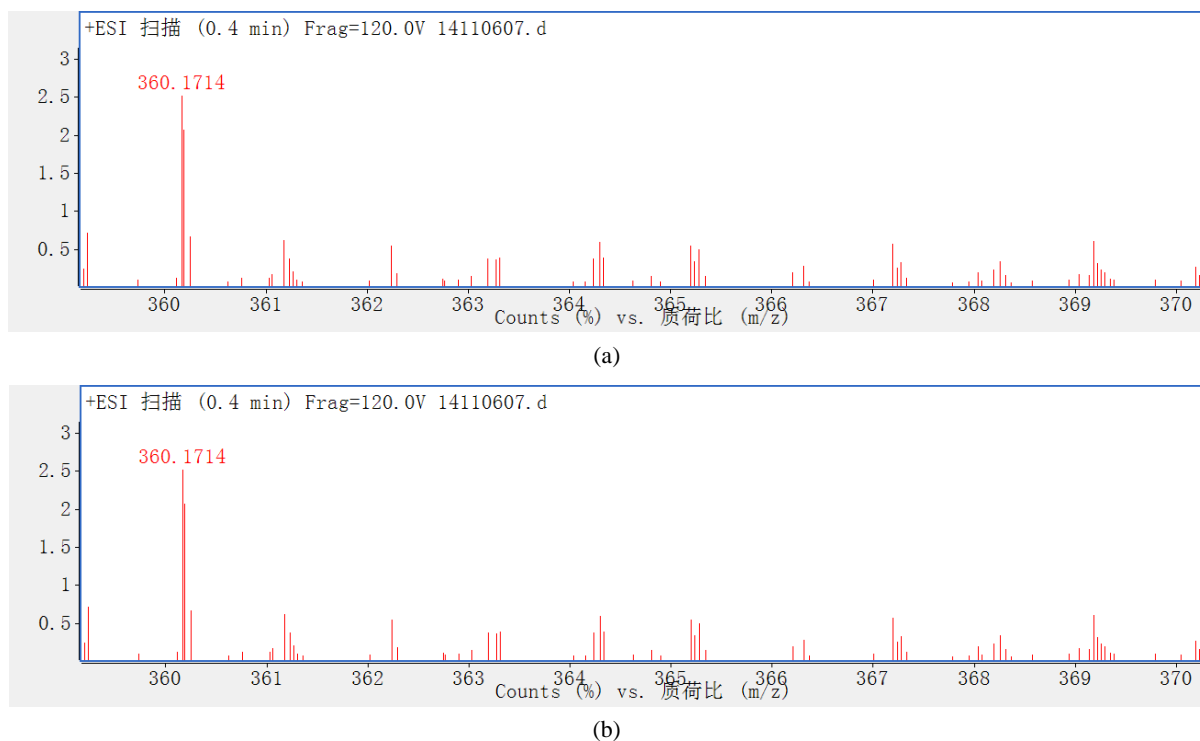


Figure 1. (a) Mass spectra of *Erythroculter ilishaeformis* by TOF mass spectrometry; (b) MRM chromatogram of *Erythroculter ilishaeformis* by QqQ mass spectrometry

图 1. (a)禾顺鱼的 TOF MS 图; (b) 禾顺鱼的 QqQ MRM 图

Table 2. Detection results of positive aquatic products
表 2. 水产品阳性样品的检测结果(单位: $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

鱼名	化合物 氢化 可的松	醋酸氢化 可的松	沙拉 沙星	氧氟 沙星	恩诺 沙星	环丙 沙星	诺氟 沙星	隐性孔 雀石绿	结晶紫	土霉素	磺胺嘧啶	甲氧苄啶
丁贵鱼	18.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
海鲫	-	-	-	-	19.8	-	-	-	-	-	-	-
钳鱼	-	-	29	-	-	-	-	-	-	-	-	-
鳊鱼-2	-	-	-	-	66.9	-	-	-	1.8	-	-	-
海鳊鱼	-	-	-	-	8.6	-	-	-	-	-	-	-
禾顺鱼	-	-	-	-	47.2	-	-	-	-	-	-	-
黄骨鱼-1	16.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
黄骨鱼-2	-	-	-	-	138	31.6	5.1	99	0.6	-	-	-
宝石斑鱼	45.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
花斑鱼	-	22.3	-	-	24.6	-	-	-	-	-	-	-
白鳙-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37
白鳙-2	-	-	-	-	229	73.4	3.5	-	-	6.8	-	-
缩骨鱼	20.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
草鲩鱼-1	13.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	-
草鲩鱼-2	22.5	-	-	-	41.2	-	-	-	0.8	-	-	-
罗非鱼	-	-	-	-	-	-	-	-	7	-	-	-
鲈鱼-1	-	-	-	-	27.3	-	-	-	-	-	-	-
鲈鱼-2	-	-	-	-	140	4.7	-	-	0.6	-	-	-
黄鳝	-	-	-	4.2	2229	495	4.9	-	-	6.5	-	228
大头鱼	-	-	-	-	30.2	-	-	-	1.6	-	-	-
桂花鱼	-	-	-	-	-	-	-	400	-	-	-	-
苏眉鱼	41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
多宝鱼	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
海鲢鱼	7.7	-	-	-	6.1	-	-	-	-	-	-	-
白贝-2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	21.8	-	-
濼尿虾-2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-

注：“-”表示未检出。

第一种，但是仅作外用；倍他米松、地塞米松、丹氟沙星、恩诺沙星、双氟沙星、土霉素、金霉素、四环素、强力霉素、磺胺二甲嘧啶、甲氧苄啶为规定最高残留限量的药物，属于第二种情况；苯丙酸诺龙、丙酸睾酮允许做治疗使用，但不允许检出，为第三种情况；氯霉素、己烯雌酚、醋酸甲孕酮、孔雀石绿、甲基睾丸酮、群勃龙禁止使用，不得检出，为第四种情况。

Table 3. Drug category distribution and unqualified rate of positive samples**表 3.** 阳性样品中检出的药物类别分布及不合格率情况

药物分类	类别 检出种类	样品数 (个)	不合格样 品数(个)	最低检出 量 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最高检出 量 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	最大残留 限量 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	判定依据	阳性样品率 %	不合格率 %
糖皮质激素(9)	2	9	9	7.7	45.3	0.75	农业部 235 号公告	17.3	17.3
喹诺酮类(11)	5	14	4	3.5	2229	30 ^a , 100 ^b ,300 ^c	农业部 235 号公告	26.9	7.7
三苯甲烷类(4)	2	9	9	0.5	400	不得检出	农业部 235 号公告	17.3	17.3
四环素类(4)	1	4	0	5	21.8	100	农业部 235 号公告	7.7	0
磺胺类(20)	2	3	1	3.1	228	50,100 ^d	农业部 235 号公告	5.8	1.9

^a沙拉沙星; ^b恩诺沙星、丹氟沙星; ^c双氟沙星; ^d甲氧苄啶。

阳性样品中检出的药物类别分布及不合格率总体情况见表 3。在筛查的 7 类 59 种药物中, 有 2 类药物未检出, 未检出药物数为 47 种; 检出药物有 12 种, 占全部检出药物的 20.3%。5 类检出的药物中, 检出种数最多的是喹诺酮类药物, 有 5 种药物被检出; 检出种数最少的是四环素类, 有 1 种药物被检出。而且, 在 5 类药物中, 喹诺酮类药物仍然是阳性样品个数最多的, 有 14 个样品; 磺胺类药物是检出个数最少的类别, 有 3 个样品。5 类药物中, 不合格率最高的是糖皮质激素和喹诺酮类; 四环素是检出的药物中不合格率最低的(0)。

$$\text{阳性率} = \frac{\text{阳性样品数}}{\text{样品总数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{不合格率} = \frac{\text{不合格样品数}}{\text{样品总数}} \times 100\% \quad (2)$$

3.2. 不同类别药物的检出情况

在筛查的 7 类 59 种药物中, 有两类药物未见检出: 孕激素和雄激素类药物。在检出的 5 类药物中, 喹诺酮类药物的阳性检出率最高, 其次为糖皮质激素和三苯甲烷类的药物, 四环素和磺胺类药物的阳性率居后; 不合格样品的统计情况是, 糖皮质激素类和三苯甲烷类药物的不合格率最高, 其次为喹诺酮类药物, 磺胺类药物不合格率较低, 四环素类全部合格。在检出的 12 种药物中, 有 3 种药物的检出的样品个数占到全部阳性样品的 84.6%, 它们是: 恩诺沙星有 13 个样品, 氢化可的松和结晶紫各有 8 个样品。

糖皮质激素药物检出的是氢化可的松和醋酸氢化可的松。氢化可的松是该类药物中阳性样品数最高药物, 检出 8 个样品, 含量范围是 7.7~45.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 15.4%, 最高检出含量是宝石斑鱼, 检出氢化可的松为 45.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。醋酸氢化可的松只有 1 个样品花斑鱼检出, 含量为 22.3 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 1.9%。比 235 号公告的 0.75 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 MRL 高, 属于不合格样品, 不合格率为 17.3%。

喹诺酮类药物检出 5 种药物, 分别是沙拉沙星、氧氟沙星、恩诺沙星、环丙沙星、诺氟沙星。恩诺沙星是该类药物中阳性样品数最高药物, 检出 13 个样品, 含量为 6.1~2229 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 25.0%, 含量特别高的几个样品是: 黄鳢的含量为 2229 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过限量值 21 倍, 白鲢-2 含量为 229 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 鲈鱼-2 的含量为 140 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 黄骨鱼-2 含量为 138 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。环丙沙星检出 4 个样品, 含量范围为 4.7~495 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 7.7%, 最高检出是黄鳢, 含量为 495 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。诺氟沙星检出 3 个样品, 含量为 3.5~5.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 5.8%。沙拉沙星检出 1 个钳鱼样品, 含量为 29 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 1.9%。氧氟沙星检出 1 个黄鳢样品, 含量为 4.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 1.9%。农业部 235 号公告规定沙拉沙星的 MRL 为 30 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 丹氟沙星、恩诺沙星的 MRL 为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 双氟沙星的 MRL 为 300 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。不合格的样品是黄骨鱼-2, 白鲢-2, 鲈鱼-2, 黄鳢(有两个不合格项恩诺沙星和环丙沙星), 据此判定喹诺酮的总体不合格率为 7.7%。

三苯甲烷类检出 2 种药物, 即隐性孔雀石绿和结晶紫。结晶紫是该类药物中阳性样品数最高药物, 检出 8 个样品, 含量值 0.5~7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 15.4%。隐性孔雀石绿检出 2 个样品, 黄骨鱼-2 检出 99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过限值 197 倍, 桂花鱼 400 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 超过限值 799 倍, 阳性率为 3.8%。GB/T 19857-2005 [9] 液相色谱-串联质谱方法规定三苯甲烷类药物的检出限 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 有 9 个样品超出, 235 号公告三苯甲烷类为不得检出, 不合格率为 17.3%。

四环素类药物有 1 种药物检出。有 4 个样品检出土霉素, 检出含量为 5.0~21.8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 7.7%。低于 GB/T 21317-2007 [10] 的 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的检出下限, 且 235 号公告对四环素类药物的 MRL 限定为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 故全部合格。

磺胺类药物检出 2 种药物为磺胺嘧啶和甲氧苄啶。草鲩鱼-1 检出磺胺嘧啶的含量 3.1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 1.9%。2 个样品检出甲氧苄啶, 分别是黄鳝 228 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、白鳝 37.05 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 阳性率为 3.8%。GB/T 22951-2008 [11] 规定的磺胺类药物的检出限为 5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 235 号公告对磺胺类药物的动物源食品中的 MRLs 的限定为 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而磺胺增效剂甲氧苄啶在鱼肉中的 MRL 为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 故此判定磺胺类药物的不合格率为 1.9%。

3.3. 从水产品的分类分析检出结果

淡水产品此次抽检 26 个样品共检出 21 个阳性样品, 阳性率 40.4%, 不合格率为 28.8%, 海水水产品 26 个样品共检出 5 个阳性样品, 阳性率 9.6%, 不合格率 9.6%。淡水水产品的阳性率要高于海水水产品。淡水鱼中价格较高的如白鳝、鲈鱼和桂花鱼都有药物检出, 特别是黄鳝居然有 6 项药物检出, 还是比较触目惊心的。市民餐桌的常见海鲜白贝、濑尿虾则仅有 1 项或 2 项药物检出, 没有超标。因此, 淡水水产品的阳性和不合格率更为突出。

4. 结论

通过已经建立的 Q-TOF MS 高通量筛查 QqQ MS 确证的技术, 对广州某水产市场的各类水产品涉及 5 类 52 种水产品进行了 7 类 59 种药物进行了残留筛查, 本次调研有 5 类 12 种药物被检出, 阳性率为 50.0%, 不合格率为 38.5%。恩诺沙星、氢化可的松和结晶紫是被检出来样品数最多的药物。

应该说明的是, 本次抽检结果只是针对广州某水产市场小范围内实施的一次药物残留筛查, 其主要目的是对前期研究的应用, 可以为评价水产市场的药物残留提供参考价值; 如果要评价广州水产市场的整体情形则需要扩大样本范围。

基金项目

感谢广东省科技厅科技计划重点项目(2012A020100002)资助。

参考文献 (References)

- [1] Codex Alimentarius Commission (2011) Maximum Residue Limits for Veterinary Drugs in Foods.
- [2] European Union (2010) Commission Regulation (EU) No 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in food stuffs of animal origin. Off J Eur Union, Brussel.
- [3] America 2012. CFR/2012/title21/ChapterI, Subchapter E-Animal Drugs, Feeds and Related Products. United States Government Printing Office, Washington.
- [4] The Japan Food Chemical Research Foundation (2006) Maximum Residue Limits (MRLs) List of Agricultural Chemicals in Foods.
- [5] 中华人民共和国农业部公告第 235 号[Z]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2002.

- [6] 李晴, 罗辉泰, 黄晓兰, 等. 四级杆飞行时间串联质谱高通量筛查鱼肉中的药物残留[J]. 分析化学, 2014, 42(10): 1478-1485.
- [7] 罗辉泰, 黄晓兰, 吴惠勤, 等. QuEChERS/液相色谱 - 串联质谱法同时测定鱼肉中 30 种激素类及氯霉素类药物残留[J]. 分析测试学报, 2011, 30(12): 1329-1337.
- [8] 罗辉泰, 黄晓兰, 吴惠勤, 等. 快速高效液相色谱 - 串联质谱法同时测定水产品中 5 类 33 种药物残留[J]. 分析化学, 2012, 40(2): 273-279.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 19857-2005. 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定——液相色谱 - 串联质谱法[S]. 北京: 国家标准化管理委员会, 2005.
- [10] GB/T 21317-2007. 动物源性食品中四环素类兽药残留量检测方法[S]. 北京: 国家标准化管理委员会, 2007.
- [11] GB/T 22951-2008. 河豚鱼、鳗鱼中 18 种磺胺类药物残留量的测定液相色谱 - 串联质谱法[S]. 北京: 国家标准化管理委员会, 2008.