

辽宁省淡水鱼中孔雀石绿残留量检测

崔松林 (辽宁省食品检验检测院, 辽宁沈阳 110015)

摘要 [目的]了解2013年辽宁省餐饮业淡水鱼中孔雀石绿残留状况,为监管部门提供科学的理论依据。[方法]采用多阶段分层随机抽样的方法在辽宁省5个城市中抽取淡水鱼180份。按照检测标准要求采用液相色谱-串联质谱法,以相应的氘代物为内标物进行测定。[结果]180批样品中有93批检测出孔雀石绿残留,检出率为51.6%。不同城市和不同品种间检出率存在显著差异。[结论]辽宁省淡水鱼中孔雀石绿残留情况比较严重。

关键词 淡水鱼;孔雀石绿;残留

中图分类号 S986.1 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2014)13-03916-02

Investigation on the Residue of Malachite Green in Freshwater Fish in Liaoning Province

CUI Song-lin (Liaoning Institute for Food Control, Shenyang, Liaoning 110015)

Abstract [Objective] To investigate the residue of malachite green in freshwater fish in Liaoning Province and provide scientific data. [Method] 180 samples were collected by using stratified random sampling from 5 cities of Liaoning Province. LC-MS-MS method was used according to the inspection standard for the detection with the internal standard of deuterated malachite green. [Result] Chloramphenicol was found in 93 samples from 180 samples, the detection rate was 51.6%. There was significant difference of detection rate among cities and categories. [Conclusion] The situation of malachite green residue in freshwater fish is serious.

Key words Freshwater fish; Malachite green; Residue

食品安全问题已成为除人口、资源、环境以外的全球性第四大危机,受到全世界的广泛关注。我国是食品生产和消费大国,食品安全性不仅影响我国食品的对外出口贸易,而且关系到人们的饮食和身体健康。近年来,我国的食品安全问题屡屡曝光,凸显了我国在食品安全的监测和管理方面的不足。为了掌握我国的餐饮食品安全的现状,制定出适合我国国情的食品安全管理措施,根据国家食品药品监督管理局“关于印发2013年国家餐饮服务食品安全监督抽检计划的通知”(食药监办食[2013]1号)及辽宁省食品药品监督管理局“关于印发2013年餐饮服务食品安全监督抽检方案的通知”(辽食药监餐发[2013]58号)的要求,针对辽宁省餐饮食品产业状况、居民消费水平和习惯,进行了辽宁省自选品种食品安全调查与评价。

近年来,监管部门对淡水鱼的监测较为频繁,检测指标多为硝基呋喃类代谢物、食源性寄生虫、香港海鸥型菌等^[1-3],对于最近几年孔雀石绿残留的监测则较少涉及。

孔雀石绿是3个芳香胺的聚合物,具有潜在的致癌、致畸、致突变作用,其在水中主要代谢物为脂溶性的隐色孔雀石绿,且在鱼体内90%以上以隐色孔雀石绿形式存在,其毒性要比孔雀石绿还强。孔雀石绿进入人类或动物机体后,可以通过生物转化,还原代谢成脂溶性的无色孔雀石绿,具有高毒素、高残留和致癌、致畸、致突变作用,严重威胁人类身体健康。中华人民共和国农业部第235号公告已将其列为禁用物质,规定在淡水鱼中不得检出。笔者采用液相色谱-串联质谱方法对180批淡水鱼中孔雀石绿残留量进行了检测,以期作为监管部门提供科学的理论依据。

1 材料与方 法

1.1 样品来源及种类

作者简介 崔松林(1976-),男,辽宁沈阳人,工程师,从事食品分析与检测。

收稿日期 2014-04-17

样方式从沈阳、锦州、辽阳、葫芦岛4个城市,其中从沈阳抽取的样品占总样品的40%,其业态类型包括大型、中型和小型3种类型,以保证抽样具有代表性,能够真实反映该地区的淡水鱼中孔雀石绿残留情况。此次监测共抽取淡水鱼样品180份,分为15个品种。

1.2 检测方法

1.2.1 仪器与试剂。API 4000 串联四极杆液质联用仪(美国AB公司),对照品孔雀石绿草酸盐(纯度为98.0%)、隐色孔雀石绿(纯度为94.0%)、内标氘代孔雀石绿(纯度为99.4%)和氘代隐色孔雀石绿(纯度为98.5%)均购自德国Dr. Ehrenstorfer公司。

乙腈、冰醋酸(Sigma公司)均为色谱纯;水为Millipore超纯水,其他试剂均为分析纯。

1.2.2 色谱及质谱条件。Waters C₁₈柱(规格为150 mm × 3.2 mm,粒径为5 μm);流动相为乙腈-5 mmol/L 醋酸铵溶液(用冰醋酸调节pH至3.5)(15:85);流速为0.5 ml/min;进样量为20 μl。

离子源为电喷雾离子化(ESI)源;离子源温度为400℃;检测方式为正离子检测方式;离子源喷射电压为5 500 V;气帘气(CUR)为20 psi;雾化气(GS1)为50 psi;辅助气(GS2)为50 psi;碰撞气(CAD)为6 psi;入口电压(EP)均为10 V;扫描方式为多反应监测(MRM)。

1.2.3 溶液制备。(1)标准品溶液的制备。称取孔雀石绿、隐色孔雀石绿、d₅-孔雀石绿和d₅-隐色孔雀石绿标准品适量,以乙腈稀释制成0.1、0.2、0.4、0.8和2.0 ng/ml浓度的标准溶液(内标浓度1.0 ng/ml)。

(2)样品溶液的制备。将鱼去头、鳞、刺后捣碎,称取乙捣碎的样品5.00 g,置于50 ml离心管中,加入50 μl内标溶液(500 μg/L),精密加入25 ml乙腈,10 000 r/min匀浆提取30 s,加中性氧化铝3 g,涡旋2 min,3 500 r/min离心10 min。取上清液3 ml,加入正己烷1 ml,涡旋2 min,3 500 r/min离

心 10 min, 弃去正己烷层, 取乙腈层用 0.2 μm 滤膜滤过后, 作为供试品溶液。

1.2.4 测定方法。取标准品溶液及样品溶液各 20 μl , 注入液质联用仪。采用标准曲线法计算孔雀石绿含量。该方法的检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 线性范围为 0.5 ~ 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 孔雀石绿和隐色孔雀石绿回收率分别为 102.5% 和 98.9%。

1.3 数据处理 采用 SPSS 统计软件对试验数据进行统计与分析, 孔雀石绿残留量大于检出限 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 判定为阳性。检出率的比较采用 χ^2 检验分析, $P < 0.05$ 表示有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 孔雀石绿残留量 共检测淡水鱼 180 批, 检出孔雀石绿 93 批, 检出率为 51.6% (表 1)。

表 1 淡水鱼中孔雀石绿的残留量

孔雀石绿残留量	样品数	占阳性样品的百分率//%
0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ \leq 残留量 $<$ 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	19	20.4
1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ \leq 残留量 $<$ 5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	30	32.3
5.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ \leq 残留量 $<$ 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	22	23.7
10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ \leq 残留量 $<$ 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	11	11.8
50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ \leq 残留量 $<$ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	5	5.4
≥ 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	6	6.5

2.2 不同采样地淡水鱼孔雀石绿的检出率 由表 2 可知, 4 个城市淡水鱼中孔雀石绿的检出率存在显著差异 (χ^2 为 28.387, $P < 0.001$), 辽阳市检出率偏高, 而锦州市情况较好。

表 2 不同采样地淡水鱼孔雀石绿的检出率

采样地	样品数	检出数	检出率//%
沈阳	72	32	44.4
锦州	36	8	22.2
辽阳	36	28	77.8
葫芦岛	36	25	69.4

2.3 不同品种淡水鱼中孔雀石绿的检出率 由表 3 可知, 不同品种淡水鱼中孔雀石绿检出率存在显著性差异 (χ^2 为 83.798, $P < 0.001$), 中华鲟鱼、鳊鱼、桂鱼、鲈鱼、鳊鱼和鳙鱼明显高于其他种类鱼。

3 讨论

笔者采用液相色谱 - 串联质谱法测定淡水鱼中的孔雀石绿残留量, 在参考国家标准的基础上对样品的测定方法进行了优化。样品用乙腈提取, 用中性氧化铝净化后使用正己

表 3 不同品种淡水鱼中孔雀石绿的检出率

淡水鱼品种	采样批数	不合格数	检出率//%
鲫鱼	14	5	35.71
鲢鱼	14	4	28.57
鲤鱼	14	4	28.57
中华鲟鱼	14	14	100.00
鳊鱼	10	8	80.00
鳙鱼	10	3	30.00
桂鱼	14	12	85.71
鲈鱼	14	14	100.00
黑鱼	14	5	35.71
鳊鱼	10	10	100.00
鳙鱼	10	8	80.00
武昌鱼	10	0	0.00
鳊鱼	10	2	20.00
嘎鱼	10	2	20.00
草鱼	12	2	16.67

烷去除脂溶性杂质, 该方法易于操作, 简便快速。此次调查研究中, 绝大部分的阳性样品 (占 76.3%) 集中在 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

孔雀石绿在防治水产品疾病时具有效果较好、价格低廉的特点, 曾在我国水产养殖上广泛使用, 因此容易存在禁用不彻底的问题。在此次调查研究中, 孔雀石绿残留的检出率在不同品种间差异显著, 中华鲟鱼、鳊鱼、桂鱼、鲈鱼、鳊鱼和鳙鱼明显高于其他种类鱼的含量, 推测原因可能是这几种类鱼的价格较贵, 如果没有及时卖出, 淡水鱼可能会生寄生虫, 为避免死亡, 在水中加入了超量的孔雀石绿。各城市间的差异可能是因为各地的宣传及监管力度不同所致。

兽药和违禁药物监测问题目前已经成为广受关注的热点问题^[4-6]。兽药和违禁药物监控是一项长期而艰巨的工作, 需要政府和管理部门的高度重视和广大民众的支持, 并采取有效的控制措施。

参考文献

- [1] 陈剑刚, 白艳玲, 梁素丹, 等. 固相萃取 - 液相色谱 - 串联质谱法测定水产品中硝基喹啉类代谢物[J]. 中国食品卫生杂志, 2013, 25(4): 338 - 343.
- [2] 张小萍, 蒋守富, 洪国宝, 等. 上海市市售食品食源性寄生虫污染状况调查[J]. 中国血吸虫病防治杂志, 2013, 24(4): 404 - 409.
- [3] 张淑红, 韩艳青, 申玉学, 等. 河北省淡水鱼香港海鸡型菌分布及耐药性研究[J]. 实用预防医学, 2010, 17(11): 2137 - 2139.
- [4] 邵文生, 闻胜, 王艳, 等. 湖北省淡水鱼中孔雀石绿、结晶紫监测结果分析[J]. 公共卫生与预防医学, 2011, 22(2): 49 - 50.
- [5] 袁超, 李杰, 耿微, 等. 哈尔滨市售动物性食品中兽药残留量检测[J]. 中国公共卫生, 2009, 25(6): 747 - 748.
- [6] 魏博娟, 钱卓真, 吴成业. 高效液相色谱 - 串联质谱法快速测定水产品中喹诺酮类药物残留[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(3): 249 - 254.

(上接第 3901 页)

参考文献

- [1] 李晓晖, 许志强, 葛家春. 长江水系中华绒螯蟹种质资源研究进展[J]. 水产养殖, 2009(10): 31 - 32.
- [2] 薛志成. 河蟹种质的外观鉴别方法[J]. 渔业致富指南, 2005(19): 41 -

43.

- [3] 李洪进, 郭瑜, 唐玉华, 等. 金湖县河蟹养殖模式及其效益分析[J]. 中国渔业经济, 2005(4): 55 - 56.
- [4] 发展河蟹养殖 增加农民收入[J]. 黑龙江水产, 2005(1): 20 - 21.
- [5] 依托资源优势 大力推广河蟹养殖[J]. 黑龙江水产, 2003(6): 25 - 26.