

动物源性食品中多兽药残留检测方法的研究进展

梁飞燕¹, 卢日刚² (1. 广西-东盟食品药品安全检验检测中心, 广西南宁 530021; 2. 广西食品药品检验所, 广西南宁 530021)

摘要 动物源性食品中兽药残留已成为日益突出的问题, 因此检测并监控动物源性食品中的兽药残留具有重要的意义。就近年来国内外动物源性食品中兽药残留检测的前处理方法和分析技术展开了探讨和分析, 为兽药残留检测方法的开发提供一定的参考和依据。

关键词 动物源性食品; 兽药残留; 检测方法

中图分类号 S851.34*7 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)26-0050-02

Research Progress on Detection Methods of Many Veterinary Drug Residues in Animal Derived Foods

LIANG Fei-yan¹, LU Ri-gang² (1. Guangxi-Asean Center for Food and Drug Safety Control, Nanning, Guangxi 530021; 2. Guangxi Institute for Food & Drug Control, Nanning, Guangxi 530021)

Abstract Many veterinary drug residues in animal derived foods have become increasingly prominent problems, so detecting and monitoring veterinary drug residues in animal derived foods are of important significance. In this paper, the pretreatment methods and analysis techniques of veterinary drug residue detection in animal derived foods in recent years were discussed and analyzed to provide certain references and basis for the development of detection methods of veterinary drug residues.

Key words Animal derived foods; Veterinary drug residues; Detection methods

兽药残留是指用药后蓄积或存留于畜禽机体或产品(如鸡蛋、奶品、肉品等)中的原型药物或其代谢产物, 包括与兽药有关的杂质的残留。近年来我国畜牧业得到了迅猛发展, 畜产品品种日益丰富, 但由于科学知识的缺乏和经济利益的驱使, 一些养殖场(户)在养殖过程中非法使用药物, 滥用抗生素和药物添加剂, 不遵守休药期的规定, 超标使用兽药的现象普遍存在, 导致动物源性食品中的兽药残留成为了日益突出的问题, 引起了公众的普遍关注。兽药残留严重危害了人类的身体健康, 表现为过敏反应、三致(致癌、致畸、致突变)作用、细菌耐药性以及激素作用等, 同时兽药残留还可以通过环境和食物链的间接作用, 给生态环境带来不利影响。

目前, 动物源性食品常见的兽药残留有: 抗生素类、磺胺类、呋喃类、抗球虫药、激素类、镇静剂、生长促进剂以及蛋白同化激素等。动物源性食品种类繁多, 样品基质复杂, 检测目标物种类和组分多, 理化性质差异大, 是兽药残留分析检测技术面临的重大难题。如何简化分析检测方法, 提高提取和净化效率, 提高检测灵敏度, 成为了兽药残留分析发展的方向。笔者就近年来国内外动物源性食品中兽药残留分析检测技术进行了分析, 对动物源性食品中兽药残留的检测方法和研究思路进行探索。

1 样品前处理技术

样品中残留水平低是兽药残留的特点, 而且动物源性食品复杂, 基质干扰大, 对残留物不易进行分离、纯化。样品前处理技术是分析检测的重要环节, 直接影响到分析结果的各项指标、成本和效率。

1.1 固-液萃取法 固-液萃取, 也叫浸取, 用溶剂分离固体混合物中的组分, 是兽药残留分析传统的前处理方法。该法使用的萃取溶剂对目标化合物要有很好的溶解能力。如

张雪娇等^[1]直接采用了10%三氯乙酸-乙腈(V/V=20:80)作为萃取溶剂, 经过重复提取、浓缩过滤后测定了动物源性食品中42种兽药残留。国内外也有相关文献^[2-5]报道了通过采用乙腈或酸化乙腈等溶剂提取样品中目标物后, 通过正己烷脱脂净化后浓缩再测定的方法。固-液萃取法操作简单、省时, 但净化效果相对较差, 基质效应影响大, 不能满足部分化合物的方法回收率定量检验的要求。由于该法对有机溶剂消耗量大, 污染严重, 已逐渐被一些新的前处理方法所取代。

1.2 固相萃取法 固相萃取(Solid Phase Extraction, 简称SPE)是利用选择性吸附与选择性洗脱的液相色谱法分离原理。较常用的方法是使液体样品溶液通过吸附剂, 保留其中被测物质, 再选用适当强度溶剂冲去杂质, 然后用少量溶剂迅速洗脱被测物质, 从而达到快速分离净化与浓缩的目的。也可选择性吸附干扰杂质, 而让被测物质流出; 或同时吸附杂质和被测物质, 再使用合适的溶剂选择性洗脱被测物质。与传统的液液萃取法相比较, SPE可以提高分析物的回收率, 更有效地将分析物与干扰组分分离, 减少样品预处理过程, 操作简单、省时、省力。固相萃取技术已经广泛地应用于兽药残留的定量分析中。常用的固相萃取小柱有: 非极性柱(C₁₈、HLB)、阳离子柱、中等极性柱(氨基固相萃取、弗罗里硅土)。刘辉等^[6]试验了上述小柱, 发现氨基柱对喹诺酮类和磺胺类兽药有很好的吸附能力和净化效果。李晓丽等^[7]采用高分子印记固相萃取结合液相色谱质谱法测定了水产品中孔雀石绿、结晶紫、亮绿及其代谢物, 通过与中性氧化铝、阳离子交换柱(MCX)比较发现, 采用分子印记聚合物(MISPE)能特异选择性地吸附孔雀石绿、结晶紫、亮绿及其代谢物, 样品净化彻底, 干扰物质少, 目标物在仪器上的响应灵敏。曹慧等^[8]采用了HLB、多壁碳纳米管固相萃取技术考察了蜂蜜中磺胺类、喹诺酮类、四环素类等兽药残留, 发现多壁碳纳米管固相萃取吸附性能好、净化效果理想且价格低廉。Kaufmann A等^[9]采用了ABN(50 μm, 0.2 g)为吸附剂,

作者简介 梁飞燕(1983-), 女, 广西南宁人, 主管药师, 硕士, 从事食品、保健食品、药品的检验检测与研究。

收稿日期 2016-07-31

同时检测了牛奶和畜肉中喹诺酮类、磺胺类、四环素类等多种兽药的残留。郑婷璐等^[10]在测定黑鱼中磺胺类残留时发现,石墨烯对磺胺类的吸附能力较 C_{18} 、多壁碳纳米管填料强。

1.3 基体固相分散技术 基体固相分散萃取 (MSPD, matrix solid-phase dispersion) 是美国 Louisiana 州立大学的 Barker 教授在 1989 年提出并给于理论解释的一种快速样品处理技术,其原理是将涂渍有 C_{18} 等多种聚合物的担体固相萃取材料与样品一起研磨,得到半干状态的混合物并将其作为填料装柱,然后用不同的溶剂淋洗柱子,将各种待测物洗脱下来。其优点是浓缩了传统的样品前处理中的样品匀化、组织细胞裂解、提取、净化等过程,不需要进行组织匀浆、沉淀、离心、pH 调节和样品转移等操作步骤,避免了样品的损失。王炼等^[11]采用了 C_{18} 作为填料,对禽畜肉和牛奶中 β -内酰胺类、大环内酯类、氟喹诺酮类等 20 种兽药进行了检测,得到了满意的结果。尽管 MSPD 技术目前不是主流的前处理方法,但是秦峰^[12]认为,随着 MSPD 技术与高专属性、高灵敏度仪器的结合,会出现更多与 MSPD 技术配套的商品化前处理耗材,将会使分析过程更加快速和简化,MSPD 技术将能成为在线分析的一种有效技术。

1.4 QuEChERS 方法 QuEChERS 方法 (Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe) 是近年来国际上最新发展起来的一种用于农产品检测的快速样品前处理技术,由美国农业部 Anastassiades 教授等于 2003 年开发,其原理与固相萃取 (SPE) 相似,都是利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用,吸附杂质从而达到除杂净化的目的。由于 QuEChERS 方法具有其独特的性能和快速、简易、价廉的优点^[13],其应用范围不仅局限于食品中农药残留的分析,已逐渐被应用到兽药残留的分析检测中。QuEChERS 方法包括 3 个步骤:用有机溶剂提取目标化合物,加入脱水剂以促进有机相和水相的分离,取部分有机相与净化剂混合进行净化。国内外报道的兽药残留的相关文献中,乙腈或酸化乙腈为常用的提取溶剂,如 Zhang Y Q 等^[14]采用了 1% 的乙酸乙腈作为提取溶剂,测定了牛奶中磺胺类、四环素类、喹诺酮类、镇静剂、硝基咪唑类等兽药,在此基础上,使用 Na_2EDTA - Mallvaine 溶液更利于提取被络合的四环素类和喹诺酮类。 $MgSO_4$ 、 Na_2SO_4 、 $NaCl$ 为常用的脱水剂,宓捷波等^[15]在对奶粉中磺胺类、喹诺酮类、四环素类等 22 种兽药进行研究时采用了无水硫酸钠作为脱水剂。净化剂的选择是 QuEChERS 方法的重中之重,常用的净化吸附剂有中性氧化铝、氨基、 C_{18} 、PSA 等,不同的吸附剂净化吸附能力不同。王伟等^[16]、Zhang Y Q 等^[17]采用了氨基吸附剂分别测定了蜂蜜和牛奶中多种兽药残留。曹亚飞等^[18]、罗辉泰等^[19]则采用了 C_{18} 吸附剂对奶酪和禽畜肉中多兽药残留进行了研究。李娜等^[20]在测定动物源性食品中 4 类 29 种禁限用兽药时,同时采用了 C_{18} 、氨基吸附剂进行净化。

2 检测方法

2.1 高效液相色谱法 高效液相色谱法 (HPLC) 具有灵敏、

快速、分辨率高、重复性好的特点,已被广泛应用于物质的分离分析和纯化。在兽药残留分析中,高效液相色谱法也得到了很好的应用。赵亚华等^[21]采用了 HPLC-UV 检测器同时分离和测定了动物源性食品中 22 种兽药。周碧青等^[22]采用 HPLC-UV 检测器快速测定了蜂王浆中四环素类抗生素的残留。

2.2 液相色谱-串联质谱法 液相色谱-串联质谱法 (LC-MS) 是以液相色谱为分离系统,质谱做为检测系统,经纯化后的样品在液相色谱的质谱部分经过分离和离子化,经由检测器得到质谱图。液质联用技术结合了色谱和质谱的优点,对复杂样品具有高分离能力、高选择性、高灵敏度以及能够提供相对分子量和结构信息的优点,因此成为当前兽药残留等痕量分析的重要手段。唐小兰等^[23]、陈京都等^[24]分别采用了 HPLC-MS 联用技术对水产品中兽药残留进行了检测与研究。孟娟等^[25-26]则采用了 UPLC-MS 联用技术同时测定了牛奶中 7 种四环素类和 14 种喹诺酮类药物残留,以及猪肉食品中 8 种 β -受体激动剂残留。

2.3 液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法 与普通的串联四极杆质谱比较,液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法 (LC-Q-TOF-MS) 具有质谱扫描速度快、高质量准确度、高质量分辨率等特点,同时还能获得化合物特征碎片离子的精确质量信息,并通过软件分析出未知化合物可能的分子结构,可以快速地筛查和鉴定目标物和未知物。李诗言等^[27]采用了 HPLC-Q-TOF-MS 筛查了中华鳖中 42 种兽药残留。李晓雯等^[28]建立了猪肉中 22 种磺胺类兽药残留的 HPLC-Q-TOF-MS 方法。王珮等^[29]利用 HPLC-Q-TOF-MS 技术对水产品中 7 类 45 种兽药的同时检测方法进行了探究。朱万燕等^[30]采用了 UPLC-Q-TOF-MS 方法快速检测了猪肉中 6 类 33 种兽药残留。高馥蝶等^[31]利用 UPLC-Q-TOF-MS 技术建立了牛奶中 42 种农药和兽药残留的快速检测方法。

3 展望

在当前日益重视食品安全和环境保护的发展趋势下,开发快速、高效、高灵敏度、高选择性、高准确度的检测多残留技术已成为主流。新技术的不断应用、优化,将广泛地应用于兽药残留的分析检测,以便从根本上防控兽药残留,最大限度地保障动物源性食品的安全,保证养殖业的健康持续发展,保护环境,促进人类健康和社会稳定。

参考文献

- [1] 张雪娇,于雷,陈洋,等. UPLC-MS-MS 法测定动物源食品中 42 种兽药残留[J]. 现代畜牧兽医,2015(4):9-22.
- [2] 高玲,张丹,曹军,等. 高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中大环内酯类药物残留[J]. 中国兽药杂志,2012,46(4):29-33.
- [3] ZHAN J, ZHONG Y Y, YU X J, et al. Multi-class method for determination of veterinary drug residues and other contaminants in infant formula by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Food chemistry, 2013, 138:827-834.
- [4] 熊春兰,郭平,占春瑞,等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 8 类 38 种兽药残留[J]. 分析测试学报,2013,32(2):193-198.
- [5] DASENAKI M E, MLTI-RESIDUE N S. Multi-residue determination of 115 veterinary drugs and pharmaceutical residues in milk powder, butter, fish tissue and eggs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Analytica chimica acta, 2015, 880:103-121.

(下转第 68 页)

4 展望

近年来,随着“科技兴渔”战略的实施和水产养殖品种结构的调整,人民生活水平的不断提高,对水产品质量相应提出了较高的要求,蓝子鱼因其肉质鲜美、味道可口的特性而深受广大群众喜爱。随着华南地区石斑鱼类、方斑东风螺等品种养殖的大量开展,逐渐暴露出一系列问题,养殖成本偏高,病害频发,成活率低,价格易受波动,一定程度上降低了养殖户的积极性;同时,由于食性原因和人工配合饲料技术有待突破,这些品种投喂的饵料主要以小杂鱼和冰鲜鱼块为主,不仅饵料系数高,养殖成本大,破坏海洋鱼类资源,而且大量残饵污染水质,造成养殖水体的富营养化。因此,蓝子鱼类作为环境友好型、资源节约型和水产品结构调整的优良品种,可以充分利用其杂食性兼植食性鱼类的特点,减少对动物蛋白源的依赖,保护生态环境,推动海水养殖产业的健康高效发展^[11]。

深水网箱是海洋农业先进生产力的重要标志^[12],是解决海南岛在国际旅游岛建设中传统水产养殖业受挤压、渔民转产转业问题的一种有效方法^[13]。目前,南海区深水网箱养殖品种以卵形鲳鲹为主,养殖品种比较单一,不利于产业的持续稳定发展,筛选和增加适合南海区鱼类深水网箱养殖的优良品种是当务之急。因此,蓝子鱼有望成为新的深水网箱养殖品种。此外,蓝子鱼作为主养或搭配品种进行混养,构建蓝子鱼生态混养模式,可以达到防病增收的效果。利用

蓝子鱼的食性特点开展有害藻类的生物防控等方面的应用也将成为今后的研究热点。

参考文献

- [1] TACON A G J, RAUSIN N, KADARI M, et al. The food and feeding of marine finfish in floating net cages at the National Seafarming Development Centre, Lam pung, Indonesia; Rabbitfish, *Siganus canaliculatus* (Park) [J]. *Aquac Fish Manage*, 1990, 21: 375–390.
- [2] 陈傅晓, 曾令明, 符生源, 等. 点蓝子鱼高位池池塘养殖试验[J]. *科学养鱼*, 2009(5): 26–27.
- [3] 郭泽雄. 高位池南美白对虾与蓝子鱼混养试验[J]. *科学养鱼*, 2006(6): 37–38.
- [4] 沈卓坤, 陈赛. 蓝子鱼与斑节对虾的池塘混养技术[J]. *水产养殖*, 2003, 24(6): 12–13.
- [5] 邵锦淑. 虾池双茬菲律宾蛤仔和对虾、褐蓝子鱼混养实验研究[J]. *福建水产*, 2007, 26(4): 17–19, 43.
- [6] 邹杰, 蒋艳, 彭慧婧, 等. 沙虫与蓝子鱼池塘混合中间培育技术[J]. *大众科技*, 2009, 118(6): 161, 167.
- [7] 谭围, 王荣霞, 陈傅晓, 等. 长茎葡萄蕨藻室外水泥池养殖技术[J]. *现代农业科技*, 2014(5): 287–288.
- [8] 陈傅晓. 蓝子鱼网箱养殖技术[J]. *齐鲁渔业*, 2006, 23(10): 9–10.
- [9] 胡则辉, 徐君卓, 柴学军, 等. 海水网箱单养及混养褐蓝子鱼试验效果初探[J]. *渔业现代化*, 2008, 35(6): 26–28.
- [10] 黄太寿. 我国深水网箱产业发展现状与建议[J]. *中国水产*, 2006(5): 12–13.
- [11] 冯广朋, 章龙珍, 庄平, 等. 蓝子鱼生物学与养殖技术研究现状及展望[J]. *渔业现代化*, 2009, 36(2): 43–46.
- [12] 郭根喜, 黄小华, 胡昱, 等. 深水网箱理论与实践[M]. 北京: 海洋出版社, 2013.
- [13] 陈傅晓, 谭围. 海南深水网箱养殖业发展存在的问题与基本对策[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(29): 59–61.
- [14] 郑婷璐, 戴志远, 方旭波, 等. 石墨烯作为新型固相萃取填料结合 UP-LC-MS/MS 测定黑鱼中 13 种磺胺类药残[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(4): 72–78.
- [15] 王炼, 黎源倩, 王海波, 等. 基质固相分散-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉和牛奶中 20 种兽药残留[J]. *分析化学*, 2011, 39(2): 203–207.
- [16] 秦峰. 基质固相分散技术在兽药残留分析中的应用[J]. *化学通报*, 2009(2): 130–132.
- [17] 陈国栋, 王颖. 检测水产品中兽药残留的 QuEChERS 方法应用研究[J]. *食品安全导刊*, 2015(11): 159–161.
- [18] ZHANG Y Q, LI X, LIU X M, et al. Multi-class, multi-residue analysis of trace veterinary drugs in milk by rapid screening and quantification using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of dairy science*, 2015, 12(98): 8433–8444.
- [19] 宓捷波, 许迪明, 李淑静, 等. 奶粉中残留兽药的 QuEChERS 方法应用研究[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(2): 121–125.
- [20] 王伟, 石志红, 康健, 等. 改进的 QuEChERS 结合 LC-MS/MS 同时测定蜂蜜中 60 种兽药残留[J]. *分析实验室*, 2013, 32(4): 82–88.
- [21] ZHANG Y Q, LIU X M, LI X, et al. Rapid screening and quantification of multi-class multi-residue veterinary drugs in royal jelly by ultra performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food control*, 2015, 60: 667–676.
- [22] 曹亚飞, 康健, 常巧英, 等. QuEChERS 结合液相色谱-串联质谱法快速测定奶酪中多类兽药残留[J]. *色谱*, 2015, 33(2): 132–139.
- [23] 罗辉泰, 谢梦婷, 黄晓兰, 等. 分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法同时测定畜禽肉中 63 种兽药残留[J]. *色谱*, 2015, 33(4): 354–362.
- [24] 李娜, 张玉婷, 刘磊, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 4 类 29 种禁用兽药残留[J]. *色谱*, 2014, 32(12): 1313–1319.
- [25] 赵亚华, 李勇, 何学芳. 高效液相色谱法同时测定动物源食品中 22 种兽药残留技术研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2009, 19(8): 1707–1709.
- [26] 周碧青, 张金彪. 高效液相色谱法快速测定蜂王浆中四环素类抗生素残留[J]. *福建分析测试*, 2015, 24(4): 10–13.
- [27] 唐小兰, 魏仲珊, 王亮亮, 等. 鲜冻水产品中违禁兽药残留高效液相色谱-串联质谱法比较与改进研究[J]. *现代食品*, 2015(17): 35–42.
- [28] 陈京都, 吴红军, 成强, 等. 液相色谱-质谱联用技术在水产品兽药残留检测中的应用[J]. *化学分析计量*, 2015, 24(5): 105–107.
- [29] 孟娟, 杨永红. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定牛奶中 7 种四环素和 14 种喹诺酮类药物残留[J]. *中国食品卫生杂志*, 2012, 24(6): 546–549.
- [30] 孟娟, 石莹, 张晶, 等. 超高压液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法测定猪肉食品中 8 种 β -受体激动剂[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(1): 139–134.
- [31] 李诗言, 张海琪, 郑重莺, 等. 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法筛查中华鳖中 42 种兽药残留[J]. *中国渔业质量与标准*, 2015, 5(1): 43–51.
- [32] 李晓雯, 迟秋池, 夏苏捷, 等. 高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法检测猪肉中 22 种磺胺类兽药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(5): 1735–1742.
- [33] 王珮, 汤志旭, 国彤彤, 等. 液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法对常见兽药残留同时检测的方法探究[J]. *农产品加工*, 2015(3): 46–57.
- [34] 朱万燕, 张欣, 杨娟, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法同时测定猪肉中多类兽药残留[J]. *色谱*, 2015, 33(9): 1002–1008.
- [35] 高腹蝶, 赵妍, 邵兵, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查牛奶中的农药和兽药残留[J]. *色谱*, 2012, 30(6): 560–567.

(上接第 51 页)