

# 渔用麻醉剂使用现状和检测技术研究进展

李晓芹<sup>1,2</sup>, 朱振华<sup>1</sup>, 翟纹静<sup>1,2</sup>, 王莉莉<sup>1,2</sup>

(1. 苏州出入境检验检疫局, 江苏苏州 215104; 2. 苏州世标检测技术有限公司, 江苏苏州 215104)

**摘要** 随着水产品交易市场的不断扩大, 为了保证水产品品质及鲜活程度, 麻醉剂的使用愈发普遍, 其中渔用麻醉剂的安全隐患愈发受到关注, 而我国在渔用麻醉剂方面的监管却突显不足, 对动物体内麻醉剂残留检测技术的研究也比较缺乏。通过研究各国渔用麻醉剂使用现状, 提出我国建立相应监管措施的必要性。目前市场上渔用麻醉剂已被普遍使用, 包括间氨基苯甲酸乙酯甲烷磺酸盐 (MS-222) 和丁香酚类化合物, 但我国还未建立相应的检测标准或基准方法。对国内外相关检测方法进行总结和比较, 为后续方法研究提供理论支持。

**关键词** 水产品; 麻醉剂; 使用现状; 检测技术

**中图分类号** TS254.7 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)29-0072-02

## Research Progress in Detection Technology and Current Situation of Anesthetic Residues in Aquatic Products

LI Xiao-qin<sup>1,2</sup>, ZHU Zhen-hua<sup>1</sup>, ZHAI Wen-jing<sup>1,2</sup> et al (1. Suzhou Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Suzhou, Jiangsu 215104; 2. Suzhou World Standard Testing Technology Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215104)

**Abstract** With the expansion of the aquatic products trading market, the use of narcotics is becoming more and more common in order to ensure the quality and freshness of aquatic products. The safety concerns of fishery anesthetics have been paid more and more attention. However, the regulation of fishery anesthetics in China has been insufficient, and the research on detection techniques of anesthetic residues in animals is also scarce. By studying the current situation of the use of fishery anesthetics in various countries, it is necessary to establish corresponding regulatory measures in china. The article reviews the current detections of anesthetic residues with emphasis on MS-222 and phenol drug residues analytical techniques which are commonly used at present. The domestic and foreign relevant testing methods are compared, and summarize and provide theory support for the subsequent research.

**Key words** Aquatic products; Anesthetic residues; Current situation; Analytical techniques

水产品营养均衡, 更符合现代人的健康生活饮食理念。随着居民生活水平的不断提高, 对水产品的要求不仅停留在对数量、种类的追求上, 在品质、鲜活程度等方面的要求也不断提高。近年来, 鲜活水产品的交易量不断增长。

在物流过程中高密度活体装卸、运输, 鲜活水产品处于不良环境中, 如空间拥挤、温度改变、氧气消耗以及代谢废物的积累等, 这些不利的外部因素会导致鱼体损伤, 甚至出现死亡, 降低商品价值, 进而影响其流通与销售<sup>[1]</sup>。因此, 在长途运输中对水产品进行有效地保活就显得更为重要。长途运输过程中对水产品保持鲜活是一个难题, 低温、给水、给氧、给二氧化碳、给药都是常见的保鲜方式。有研究指出, 在流通环节, 水产品合格率明显低于产地检测的结果, 表明在此环节中水产品可能存在使用违禁物质或非食用添加物现象<sup>[2]</sup>。

麻醉剂具有镇静、安眠的作用, 是一种降低伤亡、避免水产鲜度和品质下降的有效方法, 越来越广泛地应用到水产流通领域。笔者结合国内外渔用麻醉剂使用现状和研究进展, 从水产领域常见麻醉剂的种类、安全隐患、分析检测技术等方面对渔用麻醉剂残留研究现状进行概述。

### 1 麻醉剂作用机理

麻醉剂作用于机体的神经系统, 在一定时间内使生物体维持在低消耗、低应激的休眠状态, 新陈代谢减缓, 同时降低氧气消耗, 减少二氧化碳及氨的排放。鲜活水产品运输的

过程中使用麻醉剂, 可有效减弱对外界的反应, 降低死亡率, 从而使运输的经济效益最大化<sup>[1]</sup>。

### 2 渔用麻醉剂使用现状概述

**2.1 常见渔用麻醉剂种类** 目前, 国际上在渔业生产和科学研究中对渔用麻醉剂的应用极为广泛<sup>[3]</sup>。各国应用于水产品保鲜作用中的麻醉剂种类很多, 如间氨基苯甲酸乙酯甲烷磺酸盐 (MS-222)、丁香酚、盐酸苯佐卡因、液态二氧化碳、苯唑卡因、苄咪甲酯、喹哪啶、2-苯氧乙醇、尿烷、三氯乙醛等近 30 种, 其中大部分麻醉剂都因其安全隐患、成本或其他缺陷而没有得到较好地应用<sup>[3]</sup>。目前, 水产领域使用最多的麻醉剂是 MS-222 和丁香酚类化合物。

**2.2 MS-222** 商品名称有 Finguel、Metacaine、鱼安定、鱼夫宝等, 化学名称为间氨基苯甲酸乙酯甲烷磺酸盐, 白色结晶或粉末, 易溶于水, 水溶液透明无色, 耐高温, 其用药浓度低、入麻快、复苏快、无毒副作用。但由于价格较高, 目前主要在金鱼、中华鲟、施氏鲟、斑马鱼等观赏鱼和经济价值较高的鱼类上使用<sup>[1]</sup>。

安全方面, 经研究发现, MS-222 进入鱼体后, 主要蓄积于脾脏和肝脏, 在肌肉中的含量甚微。MS-222 在发达国家应用比较广泛, 美国、欧盟、加拿大等国家允许其作为渔用麻醉剂在水产动物中使用。美国要求使用过 MS-222 的鱼体药期为 21 d<sup>[4]</sup>, 最大残留量为 1 μg/mL; 加拿大要求休药期为 5 d。但这种药物在许多国家仍然没有被允许用作兽药。如果水产品被宰杀之前使用了 MS-222, 其加工后的产品中可能存有残留, 摄入人体后会在人体中蓄积, 导致产生一定的损害。副反应表现为过敏、尿和造血紊乱, 甚至可能致癌。

**基金项目** 江苏出入境检验检疫局科技计划项目 (2017KJ21)。

**作者简介** 李晓芹 (1987—), 女, 江苏徐州人, 工程师, 硕士, 从事食品安全分析研究。

**收稿日期** 2017-08-11

**2.3 丁香酚类化合物** 丁香酚类化合物包括丁香酚、甲基丁香酚、异丁香酚、甲基异丁香酚、乙酸丁香酚酯等,因其在渔用麻醉方面较其他麻醉剂具有成本低、效果好、残留期短等特点,近年来受较多关注,主要产品如丁香油、AQUI-S。

丁香酚主要来自于丁香、肉豆蔻等植物花蕾及茎、叶提取的精油,无色或苍黄色液体,有强烈丁香香气,难溶于水,被广泛应用于牙科镇痛和香料用食品添加剂。丁香酚类化合物具有很强的挥发性,药效会随着挥发逐渐减弱,与 MS-222 相比,其入麻时间和复苏时间相对较长。

安全方面,日本、新西兰、澳大利亚、智利、芬兰等允许丁香油作为渔用麻醉剂,澳大利亚、智利、韩国、新西兰等批准异丁香酚作为渔用麻醉剂。日本肯定列表中规定丁香酚类化合物在水产品中的最高残留量设定为 50 ng/mL,规定休药期为 7 d。新西兰曾规定食用鱼中丁香酚的最高残留量为 100 ng/mL,但随后又予以撤销。GB 2760—2014《食品添加剂使用标准》、美国香料和萃取物制造商协会、欧洲食品安全局的香料物质清单中均有丁香酚<sup>[5]</sup>。而美国和加拿大拒绝批准丁香酚作为渔用麻醉剂使用。美国国家毒理学计划认为,丁香酚类化合物对啮齿动物是致癌物或潜在的致癌物,其安全性值得怀疑,并将其划分为第 3 类致癌物。此外,甲基丁香酚常混合于丁香油、AQUI-S 等麻醉剂产品中,可能会对食品安全性造成影响。

**2.4 我国渔用麻醉剂使用现状** 我国水产品质量安全问题主要集中在生产和流通环节。目前,我国比较重视水产养殖过程中兽药的使用,制定了相对完备的使用规范和限量标准。随着渔业的发展,流通环节占据越来越重要的位置,兽药在水产流通领域的应用成为一种必然的趋势,国际上也已普遍使用麻醉剂来进行大规模的活鱼运输。

在我国,多家单位的联合调研表明<sup>[5]</sup>,部分品种麻醉剂已经在市面上悄然使用。但同时,我国对 MS-222、丁香酚等麻醉剂在水产品中的使用并没有制定相关的限量标准或政策法规,这给我国水产品中 MS-222、丁香酚等的使用及监管带来不便。2010 年厦门查获一起用丁香酚麻醉活鱼的案件,我国相关法规和信 息缺乏的问题突显出来。目前我国水产领域使用最多的麻醉剂是 MS-222 和丁香酚,但农业部 235 公告中并无对 MS-222 和丁香酚使用的限量要求,也未查找到相应的检测方法。

### 3 渔用麻醉剂检测方法概述

目前,国内外用于兽药残留检测的方法主要有气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱-质谱联用法、高效毛细管电泳法、分光光度法等。国内关于水产品中麻醉剂残留检测技术与方法的研究及应用报道并不多见。

**3.1 MS-222 检测技术** 比色法检测 MS-222 在较早的研究中有涉及,背景色干扰比较大,影响结果的准确性。液相色谱法也由于鱼、虾等基质复杂,易受杂质干扰,影响灵敏度<sup>[6]</sup>。Scherpenisse 等<sup>[7]</sup>采用液相色谱-质谱联用的方法测定鱼体内 MS-222 的残留量,该方法灵敏较高,前处理繁琐,

MS-222 在虹鳟、三文鱼、罗非鱼中的检出限分别是 0.5、0.6、0.6 μg/kg。朱敏等<sup>[8]</sup>建立了液相色谱-串联质谱法测定水产品中 MS-222 残留量的方法,使用 50% 的甲醇及乙酸-乙酸钠缓冲溶液提取,提取液经固相萃取柱净化处理后用液相色谱-串联质谱仪进行测定,检出限为 1.0 μg/kg。刘海新等<sup>[9]</sup>采用气相色谱-质谱法测定鱼肉中 MS-222 残留量,固相萃取柱净化,检出限为 2.5 μg/kg。

**3.2 丁香酚类化合物检测技术** 国内外报道丁香酚类化合物的检测多为生物样品及药品,主要有高效液相色谱法、气相色谱法、气相色谱-质谱联用、薄层色谱法和毛细管电泳法等。目前针对 MS-222 和丁香酚类物质的色谱检测方法前处理比较简单,有机提取溶剂提取后直接上机检测,杂质干扰重,检出限较高,无法满足复杂的水产品基质中残留量的要求。

陈焕等<sup>[10]</sup>建立了同时检测水产品中丁香酚、异丁香酚、甲基丁香酚、甲基异丁香酚、乙酰基异丁香酚 5 种丁香酚类麻醉剂残留量的高效液相色谱方法。样品经提取、脱脂后,采用高效液相色谱进行分析。丁香酚、异丁香酚和甲基异丁香酚定量限为 0.05 mg/kg,甲基丁香酚、乙酰基异丁香酚定量限为 0.10 mg/kg。陈焕等<sup>[11]</sup>还建立了同时检测罗非鱼、南美白对虾、鳗鲡以及梭子蟹肌肉样品中水产品中丁香酚、甲基丁香酚、异丁香酚、甲基异丁香酚、乙酸丁香酚酯、乙酰基异丁香酚 6 种丁香酚类麻醉剂残留量的分散固相萃取-气相色谱检测方法。丙酮提取后旋转蒸发浓缩定容,分散固相萃取净化,气相色谱仪进行测定。6 种丁香酚类化合物定量限均为 0.1 mg/kg。液相色谱-串联质谱法测定丁香酚残留量也有报道<sup>[5]</sup>。

**3.3 渔用麻醉剂检测技术发展趋势** 样品前处理是麻醉剂残留检测的关键步骤。由于水产品样品种类多,具有基质复杂、干扰物质多等特点,给麻醉剂残留的分析与检测带来了一定的困难。高效、快速的样品前处理与制备方法是渔用麻醉剂检测技术研究重点之一<sup>[12]</sup>。固相萃取技术和分散固相萃取技术操作简单、净化效果好、成本低,是目前相关实验室使用较广泛、效果较好、易复制的前处理方法。

MS-222 和丁香酚无明显的色谱特征,而水产样品很难达到净化完全,导致结果易受本底干扰。质谱法特异性强,对样品净化要求不高,在兽药残留检测中,色谱质谱联用法以高灵敏度、抗基质干扰性、高准确性和高稳定性成为权威的检测方法。

### 4 结论

我国目前在水产流通领域监管滞后,缺乏对渔用麻醉剂使用安全性的权威判定,如不及时加以引导和监管,可能会引起公众对渔用麻醉剂安全性的担忧和恐慌,不利于渔业经济的健康发展。因此,应尽快制定渔用麻醉剂相关规范和制度,建立相应检测标准,健全管理规范,防止滥用的情况发生,并积极组织科研力量开发高效、低价、安全的渔用麻醉剂,从而对我国渔业流通及食品安全起到重要的保障作用<sup>[4]</sup>。

(下转第 170 页)

种植大户,如隆林县的金银花专业合作社、西林县的铁皮石斛专业合作社和那坡县的山豆根专业合作社等,在项目、资金、技术和信息等方面给予重点扶持,使之不断壮大,形成“小龙头”,带动林农共同发展。到2020年,培育龙头企业20家,建设专业化生产基地160个;加快组建林下经济专业合作社步伐,至2020年专业合作社达到300家,95%以上的种植户都加入了合作社;林-药、林-菌、林-茶等种植大户达到500家,是2015年的10倍。引导林下种植业从一家一户松散型向集约合作型转变,充分利用合作社的技术力量、资金优势和市场销售渠道,带动林农发展<sup>[1]</sup>。鼓励党政机关和企事业单位干部职工在政策允许范围内利用各自的优势和资源积极参与林下经济开发工作。

**3.3 加大投入,增强后劲** 一是建议政府增加投入,尽快改善林区生产生活基础设施,实现通水、电、路的目标任务,为林下经济发展打下坚实基础。二是建议政府设立林下经济发展专项,加大林下经济项目投入,在百色市重点推广林-药、林-菌、林-茶等模式,至2020年,每个县(区)建立示范区1个、示范点3个、示范项目10个,引导林农向集约经营方向发展。三是建议国家政策性银行设立支持林下经济发展专项贷款项目,降低贷款门槛,简化贷款手续,对林下经济项目给予低息或免息。同时,政府对林下贷款项目给予贴息,以减轻企业或种植户的贷款负担。鼓励保险业和风险投资服务林下经济发展。四是加强农民技术员队伍建设,每年举办各类技术培训班30期,重点培训中草药、油茶、茶叶、食用笋等栽培、加工和销售技术,培训农民3000人次,不断增强发展后劲。

**3.4 搭建平台,服务林农** 一是建议尽快建立百色林下经济信息平台(包括网络平台和微信平台等),及时为广大种植企业和种植户提供政策、科技、产品供需信息等服务;同时,指导企业和专业合作社利用互联网技术建立自己的信息平台,培训营销人员,开拓销售渠道,大力促进农村电商发展,

至2020年,农村电商对林下经济的覆盖率达到100%,着力解决林产品销售渠道不畅、价格严重受人为干扰等问题。二是农林部门每年派出科技特派员深入基层指导农户和企业,解决生产过程中出现的品种配置、施肥和病虫害防治等技术难题。三是鼓励广西大学、广西中医药大学、广西林科院等单位科技人员深入林区,为林农提供各种技术服务,同时,加大灵芝、三叶青、铁皮石斛等特色品种研发力度,不断开发新产品,努力打造新品牌。

**3.5 转变方式,科学经营** 林下种植的产品要进入市场,实现可持续发展,产品质量至关重要。加大宣传力度,帮助广大种植企业和种植户更新发展理念,转变生产方式,坚定不移地树立质量制胜的理念。大力推广安全、有机、环保等种植技术,严格控制化肥农药的使用,确保产品安全。至2020年,完成灵芝、铁皮石斛、田七等30种中草药栽培技术规程制订任务,重点建设一批优质无公害林下种植企业和种植大户,有机、绿色、无公害产品率达到100%,地理标志产品达到80%以上,促进林下种植的规范化和标准化。按照地方标准或企业标准,对食用茶油、食用菌、竹笋等系列产品进行分类、分级、净化、加工、保鲜、包装、销售等,进一步提高产品的附加值。

#### 参考文献

- [1] 翟明普. 关于林下经济若干问题的思考[J]. 林产工业, 2011, 38(3): 47-49, 52.
- [2] 缪剑华. 广西药用植物资源的保护与开发利用[J]. 广西科学院学报, 2007, 23(2): 113-116.
- [3] 卢家仕, 黄敏, 邹凯, 等. 岑王老山自然保护区药用植物资源及其保护[J]. 中国中医药杂志, 2006, 4(10): 323-325.
- [4] 李泉. 百色市右江区鸭胆子人工栽培技术初探[J]. 华东科技(学术版), 2014(8): 107.
- [5] 唐生森, 谭健晖, 黄妹兰. 百色市林药栽培发展现状与对策[J]. 广西林业科学, 2015, 44(1): 89-92.
- [6] 莫祝平, 刘玉容. 百色市林产业现状、发展思路与对策[J]. 林业经济问题, 2012, 32(2): 168-176.
- [7] 梁定仁, 林伟, 黄明助, 等. 靖西端午药市大宗药材品种调查与资源利用[J]. 中国民族医药杂志, 2014, 20(1): 29-32.

(上接第73页)

#### 参考文献

- [1] 吕海燕, 王群, 刘欢, 等. 鱼用麻醉剂安全性研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2013, 3(2): 24-28.
- [2] 付晓苹, 彭婕, 李晋成, 等. 流通环节水产品中孔雀石绿和麻醉剂风险监测[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(12): 5040-5045.
- [3] 吕书为, 雷红涛, 孙远明. 鱼用麻醉剂安全性研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(11): 267-270.
- [4] 李亚菲. 浅析麻醉剂在水产品中的研究现状及措施[J]. 陕西农业科学, 2015, 61(12): 66-67.
- [5] 赵东豪, 王强, 王旭峰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测鱼肉和暂养水中丁香酚残留量[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 252-256.
- [6] KIESSLING A, JOHANSSON D, ZAHL I H, et al. Pharmacokinetics, plasma cortisol and effectiveness of benzocaine, MS-222 and iso Eugenol measured in individual dorsal aorta-cannulated Atlantic salmon (*Salmo salar*) follow-

- ing bath administration[J]. Aquaculture, 2009, 286(3/4): 301-308.
- [7] SCHERPENISSE P, BERGWERFF A. Determination of residues oftrifluoromethyl benzocaine in fish using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Analytica chimica acta, 2007, 586(1/2): 407-410.
- [8] 朱敏, 孙伟红, 邢丽红, 等. 液相色谱-串联质谱法测定水产品中麻醉剂MS-222残留[J]. 分析试验室, 2012, 31(6): 59-62.
- [9] 刘海新, 张农, 余颖, 等. 气相色谱-质谱法检测鱼肉中MS-222残留[J]. 福建水产, 2013, 35(6): 441-447.
- [10] 陈焕, 黄和, 高平, 等. 高效液相色谱法测定水产品中丁香酚类麻醉剂的残留量[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(12): 156-160.
- [11] 陈焕, 黄和, 高平, 等. 分散固相萃取-气相色谱法同时测定水产品中六种丁香酚类麻醉剂的残留量[J]. 食品工业科技, 2015, 36(8): 88-92.
- [12] 李晋成, 刘欢, 吴立冬, 等. 动物体内麻醉剂残留检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(5): 251-256.