

· 解析评价 ·

doi:10.3969/j.issn.1674-6732.2010.02.009

洪泽湖水产品中渔药残留量调查

陆梅, 梁卫清, 戴慧婷

(淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

摘要:通过对洪泽湖水产品中部分渔药残留的检测和研究,对洪泽湖水产品的渔药残留量以及相关的水质情况有了初步掌握。结果表明,洪泽湖水产品中渔药残留量总体情况较好,但在网箱和围网养殖区域中,土霉素和磺胺类两种渔药在水体中存在量较大。

关键词:渔药残留量; 检测; 水产品

中图分类号: X508

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2010)02-0031-04

The Survey on Fishery Drug Residues in Aquatic Products from Hongze Lake

LU Mei, LIANG Wei-qing, DAI Hui-ting

(Huaian Environmental Monitoring Central Station, Huaian, Jiangsu 223001, China)

ABSTRACT: A preliminary research on fishery drug residues in aquatic products from the Hongze Lake have been conducted, which showed us the concentrations of fishery drug residues and water quality in Hongze Lake. The results showed that the level of fishery drug residues in aquatic products from the Hongze Lake is acceptable, except in the breeding cage and the purse-seine area. The level of two kinds of fishery drug residues, oxytetracycline and sulfa, is relatively high in water.

KEY WORDS: fishery drug residues; detect; aquatic products

洪泽湖位于淮安市西南部,是我国五大淡水湖之一。洪泽湖沿湖有28个乡镇,162个渔业行政村。湖区养殖以网围养殖为主,约占95%以上,2004年养殖面积达到 $2.9 \times 10^8 \text{ m}^2$,主要集中在湖区的南、西、北部,养殖年产量6万t左右。

水产品的药物残留通常指水产养殖动物的任何可食部分中药物的母体化合物和(或)代谢物,以及与药物有关的杂质的残留。我国加入WTO后,水产养殖业面临着高质量、高效益、持续发展的要求,我国水产品的药物残留问题已引起全社会的普遍关注。目前,我国使用的渔药主要包括抗生素类、磺胺类、呋喃类、喹诺酮类、生长促进剂以及激素类等几种。渔药使用所带来的副作用包括产生耐药菌株,在水产品中产生药物残留,破坏微生态平衡,对免疫系统产生抑制作用,等等。

从2005年8月到2007年5月,历时近两年时间,笔者对洪泽湖周边地区的3个主要水产养殖基地的水产品进行了采样和检验,对洪泽湖水产品中渔药的残留及残留量与水质的相关性做了一些研究工作。

1 实验部分

1.1 水质及水产品检测项目

根据中华人民共和国农业行业标准《无公害食品 水产品中渔药残留限量》(NY 5070—2002)中对水产品渔药样品的取样、制备以及检验规则,对洪泽湖周边地区的3个主要水产养殖基地的水产品进行采样检验,同时对水产动物生活的水环境质量进行同步检测,以调查水质本底状况。具体项目及检测方法见表1^[1-6]。

1.2 样品实验室前处理

取10g样品,加10g无水硫酸钠和40mL二氯甲烷,匀浆,超声萃取10min,离心5min,取上清液于250mL棕色分液漏斗中,沉淀物再加入20mL二氯甲烷,搅拌,超声萃取10min,离心5min,合并二氯甲烷液加入正己烷25mL,振提3min,去掉正己烷层,二氯甲烷液旋转蒸发近干,加入5mL磷酸

收稿日期:2009-03-23

基金项目:江苏省环境监测科研基金项目(0607)。

作者简介:陆梅(1975—),女,高级工程师,本科,从事环境监测仪器分析工作。

盐缓冲液(用磷酸调节 pH 值至 3~4 之间)溶解残渣,过 HLB 柱,10 mL 甲醇洗脱待测组分,氮气吹干,流动相定容 2 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤,HPLC 分析。

水样的前处理方法:用磷酸调节 pH = 3,过 HLB 柱,10 mL 甲醇洗脱待测组分,氮气吹干,流动相定容 2.0 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤,HPLC 分析。

表 1 水环境及水产品检测项目与分析方法

测定项目	分析方法	方法参照标准	最低检出限 (水产品)/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	最低检出限 (水)/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
土霉素	液相色谱(紫外)	GB/T 14931.1	10	1.0
四环素	液相色谱(紫外)	GB/T 14931.1	10	1.0
金霉素	液相色谱(紫外)	GB/T 14931.1	10	1.0
呋喃唑酮	液相色谱(紫外)	SN/T 0530	10	1.0
磺胺嘧啶	液相色谱(紫外)	SN/T 0208	5	1.0
环丙沙星	液相色谱(荧光)	SN/T 0206	10	1.0
喹乙醇	液相色谱(紫外)	SN/T 0197	50	10.0
己烯雌酚	液相色谱(紫外)	SN/T 0197	1	0.1

1.3 分析仪器与条件

氮吹仪、安捷伦固相萃取仪。

1.3.1 分析仪器

Waters 2695 高效液相仪、2996 二极管阵列检测器、2475 荧光检测器、旋转蒸发仪、组织匀浆机、

1.3.2 色谱条件

各测定项目色谱条件见表 2。

表 2 色谱条件

测定项目	柱型	流动相	流速/($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	柱温/ $^{\circ}\text{C}$	检测波长/nm
四环素类	Nova-Pak C18	0.01 mol/L 磷酸盐缓冲液-乙腈 (体积比 = 75:25, pH = 2.5)	1.0	30	紫外 350
呋喃唑酮	inertsilODS-3	0.05 mol/L 磷酸盐缓冲液-乙腈 (体积比 = 80:20, pH = 4.0)	1.0	30	紫外 360
磺胺嘧啶	Nova-Pak C18	0.005 mol/L 磷酸盐缓冲液-乙腈 (体积比 = 70:30, pH = 3.0)	1.0	30	紫外 267
环丙沙星	Nova-Pak C18	乙腈-体积分数为 2% 的乙酸-水 (体积比 = 20:40:40)	1.0	30	激发 28,发射 450
喹乙醇	Nova-Pak C18	甲醇-水(体积比 = 20:80)	0.8	30	紫外 265
己烯雌酚	Nova-Pak C18	乙腈-水(体积比 = 72:28)	1.0	30	紫外 254

1.4 分析过程的质量控制

1.4.1 准确度控制

每批样品做 1 个基体加标 MS 和基体加标平行样 MSD,加标浓度为原样品浓度的 1~5 倍。实验结果显示四环素类、呋喃唑酮、磺胺嘧啶、环丙沙星和己烯雌酚的加标回收率在 65%~92% 之间,但喹乙醇的加标回收率较低,在 51%~62% 之间,可能是由于喹乙醇在有机溶剂中的溶解度较低所致。

1.4.2 精密度控制

每批样品都做不少于 10% 的平行样。结果显示各物质的平行样相对偏差在 5%~15% 之间,由于样本前处理步骤较多,导致部分平行样相对偏差较大。

1.4.3 方法检出限实验

根据低浓度平行测定的标准偏差来计算方法检出限。计算在空白水样中加标 5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 7 次平行测定结果的标准偏差,按照 3 倍标准偏差计算方

法检出限。水产品的方法检出限是以在烘箱中以105℃烘烤5h的洁净石英砂做空白,在此10g样品中加入0.1μg的标准物质,计算7次平行测定结果的标准偏差,按照3倍标准偏差计算。测定结果见表1。

1.5 产品评价标准

水产品中渔药残留限量指标见表3。

表3 水产品中渔药残留限量

药物类别	名称	指标/(μg·kg ⁻¹)
抗生素	氯霉素	—
	土霉素	100
	四环素	100
	金霉素	100
	环丙沙星	50
呋喃类	呋喃唑酮	—
磺胺类	磺胺嘧啶	100
生长调节剂及激素	喹乙醇	—
	己烯雌酚	—

注:①标准来源于NY 5070—2002;

②“—”为不得检出。

2 产品及水质测定结果

2.1 水产品检测结果

经过统计,渔药残留与采样季节统计分析见表4和表5。

表4 渔药残留项目汇总

检测项目	检出值/(μg·kg ⁻¹)	检出率/%	超标率/%
土霉素	12~101	41.1	0.4
四环素	11~15	0.4	0
金霉素	—	0	0
呋喃唑酮	—	0	0
磺胺嘧啶	10~105	26.4	0.4
环丙沙星	10~43	4.5	0
喹乙醇	52~78	3.4	3.4
己烯雌酚	1.0~7.1	5.7	5.7

表5 渔药残留季节汇总

检测项目	春季		夏季		秋季		冬季	
	检出率	超标率	检出率	超标率	检出率	超标率	检出率	超标率
土霉素	57.1	1.4	50.0	0	30.7	0	18	0
四环素	1.4	0	0	0	0	0	0	0
金霉素	0	0	0	0	0	0	—	0
呋喃唑酮	0	0	0	0	0	0	—	0
磺胺嘧啶	42.8	1.4	37.5	0	15.3	0	0	0
环丙沙星	8.6	0	7.5	0	0	0	0	0
喹乙醇	2.8	2.8	5.0	5.0	4.6	4.6	0	0
己烯雌酚	2.8	2.8	5.0	5.0	13.8	13.8	0	0

磺胺类药物是具有对氨基苯磺酰胺结构的一类药物的总称,用于预防和治疗细菌感染性疾病。磺胺类药物的作用和代谢时间较长,且通过任何途径摄入的磺胺类都有可能蓄积在人体中,并对人体机能产生损害。土霉素属于四环素类抗生素,广泛用于食用动物和海洋生物的养殖中。对动物源食品中四环素类残留量的检测和监控,已列入《中华人民共和国动物及动物源食品中残留物质监控计

划》。这两种广泛使用的渔药在各个季节的检出率都较高,并且在各种鱼体内检出比较均匀,但检出浓度除两个样本略超标准限值外,其余样本均低于标准限值要求。

喹乙醇是一种生长促进剂,又称喹酰胺醇,属喹啉类药物,具有蛋白同化作用,能提高饲料转化率,从而促进动物生长。国内外已将其广泛用作水产养殖动物的饲料添加剂。但大剂量、长时间使用

喹乙醇,则会导致鱼类中毒。己烯雌酚是一种激素,对于一些特殊的水品种如螃蟹、鳊鱼、鳖等,人们喜食用其性腺,在其繁殖季节人们使用性激素使其性腺发达而不让其繁殖,因此在秋季,螃蟹的激素检出超标率较高。这两个项目检测合格率均大于92%。

四环素、金霉素、呋喃唑酮、环丙沙星的检测合格率均为100%。

另外,检测发现抗病力较强、粗放型养殖的水产品如鲤鱼、青鱼、龙虾等渔药超标率很低。

2.2 水质监测结果

针对水产品的检测结果,对土霉素、磺胺嘧啶两种检出率较高项目的相关水环境进行了检测,结

果表明水中也有一定的检出,见表6。

表6 水产品生长环境中抗生素检测结果

检测项目	检出率/%	ρ (最大值)/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
土霉素	66.7	2.0
磺胺嘧啶	75.0	2.6

注:样本数为12。

3 水产品与其生长水环境渔药含量的相关性

将水环境中的检测结果与水产品中的检测结果进行相关性检验分析,结果见表7—8。当 $N = 12, f = 10$ 时, $R_{0.05} = 0.5760$,因此土霉素与磺胺嘧啶水环境中的检测结果与水产品中的检测结果呈显著相关。

表7 土霉素在水环境中的检测结果与水产品中的检测结果相关性分析

水环境中 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2	0	0	2.5	0	1.5	1.4	1.2	1.7	1.2	0	1.0
水产品中 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	101	12	31	83	18	72	71	61	39	63	66	41
回归方程	$y = 26.1x + 25.5 (r = 0.766)$											

表8 磺胺嘧啶在水环境中的检测结果与水产品中的检测结果相关性分析

水环境中 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	2.6	0	2.3	0	2.0	1.7	0	1.6	1.2	2.0	1.0	1.0
水产品中 $w/(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	105	23	65	21	69	98	41	58	71	32	47	23
回归方程	$y = 24.8x + 20.8 (r = 0.753)$											

土霉素和磺胺嘧啶两种检出率和检出浓度都较高的项目,与相关水体的浓度两者之间存在显著的正相关性。

4 结论

通过将洪泽湖水产品渔药残留情况与周边其他养殖基地有关渔药残留的文献报道作比较,发现洪泽湖水产养殖的总体情况较好,常用渔药的超标率较低,说明洪泽湖作为一个淡水鱼养殖基地具有一定的优越性。

同时还发现,在网箱和围网养殖区域水质较差,尤其在高密度养殖区,土霉素和磺胺类两种使用较广泛和使用量较大的渔药在水体中的存在量较大。在冬季鱼病相对较少,渔药使用不普遍的情况下仍有抗生素的检出,说明渔药通过生物链在鱼体中有一定的富集,这也从另一方面导致了土霉素和磺胺

类两种渔药在水产品中的高检出率。因此改善水质对减少渔药残留具有十分积极的作用。

[参考文献]

[1] 葛宝坤,王云凤,常春艳,等. 测定鸡肉、水产品中四种硝基呋喃类药物残留量的固相萃取—液相色谱法[J]. 分析测试学报,2003,22(5):91-93.

[2] 陈毓芳. 肌肉中四环素类抗生素的固相萃取—液相色谱法测定[J]. 分析测试学报,2003,22(3):97-99.

[3] 黄宗玉,王建. Re-HPLC 分析四种氟喹诺酮抗菌药的研究[J]. 现代应用医学,1996,13(6):14-16.

[4] 赵惠兰,陈金宝,董三民. 猪肉及罐头中己烯雌酚的高效液相色谱分析[J]. 卫生研究,1994,23(1):52-53.

[5] 王超,马强,王星. 反相高效液相色谱法同时测定化妆品中的16种激素[J]. 色谱,2006,24(6):654-655.

[6] 林海丹,谢守新,冯德雄,等. 动物源性食品中磺胺类药物残留的固相萃取—高效液相色谱法测定[J]. 分析测试学报,2003,22(1):94-96.