

水产品中地西洋残留检测现状与建议

黄家锐¹ 刘 芬²

1. 眉山市农业质量检测中心 四川 眉山 620000

2. 眉山市食品药品检验检测中心 四川 眉山 620000

摘要: 地西洋为镇静药, 残留于水产品中会威胁人类健康。食品安全国家标准《食品中兽药最大残留限量》规定地西洋可以作治疗用, 但不能在动物性食品中检出。农业农村部渔业渔政管理局发布水产养殖用药明白纸2022年1、2号, 规定地西洋在水产养殖过程中不得使用。快速准确检测地西洋残留量、找到地西洋来源, 对于水产品中地西洋残留的治理尤为重要。本文收集了近年来报道的一些关于水产品中地西洋残留检测的方法, 对地西洋的可能来源进行了分析, 以期水产品中地西洋残留检测及问题治理提供参考。

关键词: 地西洋; 残留检测; 来源

1 概述

地西洋(安定) diazepam为苯二氮草类药物, 具有镇静、催眠、抗焦虑等作用。食品安全国家标准《食品中兽药最大残留限量》GB31650-2019^[1]规定, 地西洋允许作治疗用, 但不能在动物性食品中检出。农业农村部渔业渔政管理局发布水产养殖用药明白纸2022年1、2号^[2], 明确指出地西洋在中国没有经过审查批准用于水产动物, 故不得使用于水产养殖过程中。

近年来, 我国多地检出水产品中地西洋残留。农业农村部监督抽查不合格样品信息, 于2023年1月通报产自江苏省的1批次乌鳢、产自安徽省的3批次黄鳝均检出地西洋^[3]; 上海市场监管局于2023年第9期省级食品安全抽检不合格产品信息通报1批次鲫鱼检出地西洋^[4]; 湖北省市场监督管理局于2023年第11期^[5]食品监督抽查不合格产品信息通报1批次翘嘴鲌检出地西洋。针对地西洋在全国多地较高频率检出的问题, 当务之急就是探索高效、精准、快速的检测方法。本文拟对近几年来水产品中地西洋残留检测所采用的主要方法进行综述, 并对地西洋残留的可能来源进行分析。

2 检测方法

胶体金免疫层析法、液相色谱-串联质谱法是当前应用比较广泛的检测水产品中地西洋残留量的方法。

2.1 胶体金免疫层析法

胶体金免疫层析法(colloidal gold immunochromatography, CGICA)是一种新型的、食品安全快速检测常用的检测方法, 具有简便快速、结果直观的特点。桑丽雅^[6]等报道建立了一种快速、灵敏的免疫磁珠-胶体金免疫层析法, 该方法采用免疫磁珠快速富集、分离水产品中地西洋残留, 然后通过胶体金免疫层析法进行半定

量检测。国家市场监督管理总局发布的食品快速检测方法KJ202105^[7]则提供了一种适用于鱼、虾中地西洋的、原理为竞争抑制免疫层析快速定性测定方法。

2.2 液相色谱-串联质谱法

液相色谱-串联质谱法是一种结合了液相色谱的高效分离能力和质谱的高灵敏度进行检测的技术。该方法通过液相色谱对样品进行初步分离, 然后利用质谱进行分析和鉴定, 具有定性能力强、灵敏度高的优点, 特别适合复杂样品的分析。

孙娟等^[8]报道了一种简单、快速的, 采用超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中地西洋含量的方法。先采用乙酸乙酯涡旋提取样品中目标物, 经正己烷除脂净化后, 采用超高效液相色谱C18色谱柱分离, 四极杆质谱(ESI⁺)模式、多反应离子监测方式检测, 通过内标法定量。结果表明, 在0.01μg/L~20.00μg/L响应范围内, 地西洋线性关系良好, 相关系数均不低于0.995, 加标浓度分别为2.0μg/kg、5.0μg/kg、10.0μg/kg时的平均回收率(n=6)在89.7%~100.8%之间, 相对标准偏差在1.8%~9.7%之间。该方法具有前处理简单、灵敏度高和检测速度快的优点, 适用于水产品中地西洋的准确定量测定。

丑亚琴等^[9]报道了一种采用超高效液相色谱-串联质谱法, 快速定量检测水产品中地西洋含量的方法。该方法的检出限为0.24μg/L, 定量限为0.81μg/L; 线性范围为10~1000μg/L, 线性方程为 $y = 1\ 650x - 180$, 相关系数为0.999; 基质效应绝对值为10.1%, 具有较好的稳定性和精密度。

张汉霞等^[10]报道了建立高效便捷的水产品中地西洋残留量的定量检测方法。方法使用氨水-乙腈溶液对样品进行提取, 采用陶瓷均质子均质样品, 吸附剂净化样

品, 氮吹浓缩样品, 用液相色谱-串联质谱仪对地西洋进行检测, 得到地西洋测试的曲线范围为0.500~50.00ng/mL, $R = 0.999$ 92样品出峰时间稳定且回收率范围为90.8%~110%。此方法具有省时、操作简便、检测回收率高、精密度好、出峰时间稳定的优势, 可适用于数量比较大的水产品样品中地西洋的检测。

3 水产品中地西洋残留来源分析

农业农村部于2019年5月21日发布第176号公告《禁止在饲料和动物饮水中使用的药物品种目录》^[11], 目录将安定(地西洋)收录其中。按照规定饲料和饲料添加剂生产企业不能在饲料和饲料添加剂中添加地西洋, 养殖户在养殖过程不能使用地西洋; 目前中国未批准地西洋作为水产养殖用药, 在水产养殖过程中不得使用; 经查中国兽药信息网-国家兽药基础数据库-兽药产品批准文号数据^[12], 农业农村部未批准下发过地西洋的兽药产品批准文号, 即当前国内没有兽药生产厂家生产地西洋原料和制剂; 水产养殖生产过程中如果使用了地西洋, 因其具有镇静作用, 会使养殖水产品采食量变少、生长迟缓、存活率降低。

因此, 地西洋不能用于水产养殖治疗用药, 当前国内也没有兽用地西洋制剂, 同时在水产养殖生产中也并没有使用地西洋的必要。地西洋残留的来源可能为以下几个方面。

3.1 垂钓饵料

近期, 多地屡有报道垂钓饵料中检出地西洋。万译文等^[13]报道了对15份钓饵样品和5份渔饲料样品进行检测分析。经检测发现, 没有从渔饲料样品中检测出目标物地西洋及其各种代谢物; 饵料样品中有5份检测出目标物地西洋, 有2份检测出代谢物去甲西洋和替马西洋。杨光昕等^[14]报道了采用高效液相色谱串联质谱法对23个地区的35个垂钓鱼用饵料样品进行测定。发现共有14个样品筛查出地西洋, 检出率40%, 其代谢物去甲地西洋、替马西洋和奥沙西洋的检出率分别为2.86%、11.43%和11.43%。殷雪琰等^[15]报道了通过调查发现, 采集的7份饲料中均未检出地西洋; 28份垂钓用窝料、饵料地西洋检出率达66.7%; 10份诱鱼剂中地西洋检出率为100%; 27份水样中地西洋检出率为85.2%; 71份淡水鱼中地西洋检出率为54.9%。

地西洋在鱼饵料类样品中的检出率较高, 由此可见窝料、饵料及诱鱼剂的使用可能是水体和水产品中地西洋频繁检出的重要原因之一。

3.2 水体污染

地西洋等精神活性物质在各类水环境介质中都有检

出的报道, 可长期处于各类环境中, 成为一种新型的污染物。孟迪等^[16]报道经调查分析发现, 天津地区水源地的水、地表水中目标物地西洋的检出率分别为57%、100%。向甲甲^[17]研究发现, 监测的上海地区污水处理厂进水、出水均检测出地西洋; 在黄浦江地表水中检测出地西洋; 在黄浦江不同流域的自来水中检测出地西洋。

3.3 运输过程非法添加

地西洋具有镇静的作用, 可显著减少水产动物的运动、降低能量消耗。销售商在商品鱼运输过程中可能存在非法添加地西洋, 以达到减少商品鱼运动, 减少耗氧量, 增加运输量, 减少相互碰撞受伤, 提高成活率的目的。

4 小结及建议

水产品中地西洋残留对老百姓食品安全和水产养殖行业的健康发展造成威胁, 迫切需加强监管检测力度, 找到问题源头, 开展专项治理。特别重点加强对垂钓饵料生产企业、医疗机构尤其是精神类疾病医疗机构的排污、水产品运输环节的监管检查。如发现饵料生产、水产运输存在违法添加地西洋现象, 需进一步溯源到底, 彻底打击地西洋原料生产源头和经销渠道。

液相色谱-串联质谱法具有分辨能力强, 灵敏度、准确度高等特点, 可广泛地应用于水产品中地西洋残留量的检测。

参考文献

- [1]中华人民共和国农业农村部, 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局.GB 31650-2019食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量[S].中国农业出版社, 2020 45
- [2]农业农村部渔业渔政管理局.关于发布《水产养殖用药明白纸2022年1、2号》宣传材料的通知(农渔养函[2022]115号)[EB/OL].(2022-11-15)[2024-10-21].http://www.yyj.moa.gov.cn/gzdt/202211/t20221115_6415528.htm
- [3]农业农村部农产品质量安全监管司.农业农村部关于监督抽查发现的15批次问题农产品情况的通告(农业农村部通告[2022]4号)[EB/OL].(2022-12-29)[2024-10-21].http://www.jgs.moa.gov.cn/gzdt/jgjd/202301/t20230107_6418453.htm
- [4]上海市市场监督管理局.上海市市场监督管理局2023年第9期省级食品安全抽检信息[EB/OL].(2023-3-7)[2024-10-21].<http://scjgj.sh.gov.cn/922/20230307/2c984a7286b5cf450186bacfcb272dbb.html>
- [5]湖北省市场监督管理局.湖北省市场监督管理局食品安全监督抽检信息公告(2023年第11期)[EB/OL].(2023-7-13)[2024-10-21].http://scjgj.hubei.gov.cn/bmdt/jggz/cjgg/202307/t20230713_4744709.shtml

- [6]桑丽雅,陈笑笑,王扬,等.基于免疫磁珠的胶体金免疫层析法快速检测水产品中地西洋残留[J].食品工业科技,2020,41 20 255-260,284
- [7]国家市场监督管理总局.KJ202105食品快速检验方法 水产品中地西洋残留的快速检测 胶体金免疫层析法[S].2021-05-31,1-6
- [8]孙娟,沈媛,杨静,等.超高效液相色谱串联质谱法快速测定水产品中地西洋[J].中国渔业质量与标准,2023,13 4 1-7
- [9]丑亚琴,冯晚霞,罗扬,等.基于UPLC-MS/MS定量检测水产品中地西洋的研究[J].食品安全导刊,2024年4月(中),82-84
- [10]张汉霞,翁芳雁,姚婉仪,等.水产品中地西洋残留量测定方法的建立及稳定性研究[J].化工时刊,2023,37 6 29-32
- [11]中华人民共和国农业农村部.中华人民共和国农业部公告第176号[EB/OL].(2007-9-19)[2024-10-21].http://www.moa.gov.cn/ztl/ncpzxxz/ffg/200709/t20070919_893060.htm
- [12]中国兽药信息网.国家兽药基础数据库 兽药产品批准文号数据[EB/OL].[2024-10-21].<http://vdts.ivdc.org.cn:8081/cx/>
- [13]万译文,李小玲,索纹纹,等.QuEChERS/HPLC-MS/MS法测定渔用饲料及饵料中地西洋及其代谢物[J].饲料研究,2024,13 124-129
- [14]杨光昕,汤云瑜,程逸凡,等.鱼饵料中地西洋含量调查及其对水产品养殖影响分析[J].中国渔业质量与标准,2022,12 4 1-9
- [15]殷雪琰,王洁琼,王雨晴,等.常州地区水产养殖中地西洋残留检测及来源分析[J].中国渔业质量与标准,2024,14 1 1-8
- [16]孟迪,汪贞,古文,等.天津地区环境持久性药物污染物残留水平调查[J].生态与农村环境学报,2019,35 10 1274-1281
- [17]向甲甲.上海市典型环境介质中精神药物污染特性及吸附机理研究[D].上海大学博士学位论文,2018,37-47