

调查研究

辽宁省熟肉制品中氯霉素残留检测结果分析

董宇,马殿君,那海秋,黄丽娜,周兆梅

(辽宁省食品药品检验所,辽宁 沈阳 110023)

摘要:目的 了解 2011 年辽宁省餐饮业熟肉制品中氯霉素残留状况,为监管部门提供科学的理论数据。方法 采用多阶段分层随机抽样的方法在辽宁省五个城市中抽取熟肉制品 162 份。按照检测标准要求采用液相色谱-串联质谱法,以间位氯霉素为内标物进行测定。检出率的比较采用 χ^2 检验分析, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。结果 162 批样品中,有 40 批检测出氯霉素残留,检出率为 24.7%。不同城市 and 不同品种间检出率存在统计学差异。结论 辽宁省熟食制品中氯霉素残留情况比较严重,应该引起监管部门的关注。

关键词: 熟肉制品; 氯霉素; 兽药残留; 食品污染物; 食品安全

中图分类号: R978.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2012)05-0471-03

Investigation on the residue of chloramphenicol in cooked meat products in Liaoning province

Dong Yu, Ma Dianjun, Na Haiqiu, Huang Lina, Zhou Zhaomei

(Liaoning Provincial Institute of Food and Drug Control, Shenyang 110023, China)

Abstract: Objective To investigate the residue of chloramphenicol in cooked meat products in Liaoning province and provide scientific data for regulatory authorities. **Methods** 162 samples were collected using stratified random sampling from 5 cities from Liaoning province. LC-MS-MS method was used according to the inspection standard with m-chloramphenicol as the internal standard. The detection rates were compared by χ^2 analysis and $P < 0.05$ was considered as statistical different. **Results** Chloramphenicol was detected in 40 out of 162 samples, and the detection rate was 24.7%. Detection rate was statistical difference among cities and food categories. **Conclusion** The situation of chloramphenicol residue in cooked meat products is serious and should arouse concerns of regulatory authorities.

Key words: Meat products; chloramphenicol; residues of veterinary drugs; food contaminants; food safety

随着现代人生活节奏的加快和生活水平的提高,越来越多的人依靠食品加工工厂和餐饮业获得现成的食物,而熟肉制品由于具有直接食用、营养丰富等特点而成为大众餐桌上常见的美味佳肴。近年来,监管部门对熟肉制品的监测较为频繁,指标多为色素、亚硝酸盐、菌落总数、大肠菌群、致病菌等^[1-2],对于氯霉素残留的监测则较少涉及。

氯霉素属抑菌性广谱抗生素,曾广泛应用于治疗各种敏感菌感染,但其对造血系统有严重不良反应,可导致骨髓抑制,再生障碍性贫血等^[3]。氯霉素化学性质相对稳定,使用后在体内易于残留,从而对动物和人造成直接危害。此外,一定浓度的氯霉素残留还会诱发致病菌的耐药性,对人类健康具有一定的潜在危害。中华人民共和国农业部第 235 号公告已将其列为禁止用于所有食品动物的兽药,规定在动物性食品中不得检出。本文采用液相色谱-

串联质谱方法对 162 批熟肉制品中氯霉素残留量进行了检测,并对检测结果进行了统计分析。

1 材料与方法

1.1 样品来源及种类

本次调查采用多阶段分层随机抽样方式从沈阳、抚顺、营口、盘锦、丹东 5 个城市进行抽样,将每个城市的餐饮机构按规模分为大、中、小三层,在每一层中进行随机抽样,被抽样单位覆盖了大、中型酒店、小型饭店、学校食堂等,以保证抽样具有代表性,能够真实反映该地区的熟肉制品中氯霉素残留情况。本次监测共抽取熟食样品 162 份,分为熏酱肉制品类、西式火腿类和肉灌肠类三个类别。

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),氯霉素标准品(中国食品药品检定研究院,批号:130555-200602,纯度:99.4%),间位氯霉素标准品(threo-m-Chloramphenicol, Laboratorien Berlin Adlershof GmbH Magnusstr, 批号:050928,纯度:

收稿日期:2012-04-10

作者简介:董宇 女 主管药师 研究方向为食品及药品检验

E-mail: cutedongyu@163.com

99.5%)。甲醇为色谱纯,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(150 mm×3.2 mm, 5 μm);流动相为甲醇-水(45:55);流速为 0.5 ml/min;进样量为 20 μl。

离子源:电喷雾离子化(ESI)源;检测方式:负离子检测;离子源喷射电压:-4.0 kV;离子源温度:400 ℃;入口电压(EP):10 V;气帘气(CUR):25 psi;雾化气(GS1):70 psi;辅助气(GS2):50 psi;扫描方式:MRM 方式。

1.2.3 溶液制备

标准品溶液的制备:称取氯霉素和间位氯霉素标准品适量,以流动相稀释制成 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、10.0 ng/ml 系列标准溶液(内标浓度 2.0 ng/ml)。

样品溶液的制备:取样品 500 g,绞碎并混匀。称取 5.00 g,加入内标溶液(20.0 ng/ml)500 μl,加入乙酸乙酯 25 ml,氨水 1 ml,匀浆 30 s,加入无水硫酸钠 5 g,匀浆 30 s,4 500 r/min 离心 10 min,取上清液 10 ml 置离心管中,45 ℃ 氮气流下吹干,残渣加水 2 ml 涡旋 1 min,加入正己烷 4 ml,涡旋 1 min,8 000 r/min 4 ℃ 离心 10 min,弃去上层溶液,下层溶液以 0.22 μm 滤膜过滤。

1.2.4 测定法

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含量,本法的检出限为 0.1 μg/kg,线性范围为 0.1 ~ 10.0 μg/kg,回收率为 98.9%。

1.3 统计学处理

本次检验数据采用 SPSS 统计软件进行统计,氯霉素残留量大于检出限 0.1 μg/kg 判定为阳性。检出率的比较采用 χ^2 检验分析, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 氯霉素残留量统计结果

共检测熟肉制品 162 批,检出氯霉素 40 批,检出率为 24.7%。结果见表 1。

表 1 氯霉素残留量统计结果

氯霉素残留量(μg/kg)	样品数	占阳性样品百分率(%)
0.1 ≤ 残留量 < 0.5	18	45.0
0.5 ≤ 残留量 < 1.0	10	25.0
1.0 ≤ 残留量 < 10	9	22.5
10 ≤ 残留量	3	7.5

2.2 按城市统计结果

五个城市熟肉制品中氯霉素的检出率差异有

统计学意义($\chi^2 = 43.086, P < 0.001$),抚顺市检出率偏高,而营口市情况较好,见表 2。

表 2 按城市统计结果

城市	样品数	检出数	检出率(%)
沈阳	58	8	13.8
抚顺	37	24	64.9
营口	25	1	4.0
盘锦	22	4	18.2
丹东	20	3	15.0

2.3 按品种统计结果

不同品种熟肉制品中氯霉素检出率存在差异有统计学意义($\chi^2 = 10.062, P < 0.01$),西式火腿类和肉灌肠类明显高于熏酱肉制品类,见表 3。

表 3 按品种统计结果

品种	样品数	检出数	检出率(%)
熏酱肉制品类	131	30	22.9
西式火腿类	4	3	75.0
肉灌肠类	7	4	57.1

2.4 按食用部位统计结果

按食用部位进行统计,肌肉与肝脏中氯霉素残留的检出率差异无统计学意义($\chi^2 = 0.596, P > 0.05$),数据详见表 4。

表 4 按食用部位统计结果

品种	样品数	检出数	检出率(%)
肌肉	153	37	24.2
肝脏	9	3	33.3

2.5 按肉制品种类统计结果

不同种类肉制品中氯霉素残留的检出率差异无统计学意义($\chi^2 = 5.083, P > 0.05$)。另外,畜肉类与禽肉类比较,检出率差异无统计学意义($\chi^2 = 0.190, P > 0.05$);畜肉类细分(包括猪肉、牛肉、羊肉、驴肉和其他)比较,检出率差异无统计学意义($\chi^2 = 7.191, P > 0.05$);禽肉类细分(包括鸡肉、鸭肉、鹅肉和其他)比较,检出率差异也无统计学意义($\chi^2 = 1.176, P > 0.05$)。数据详见表 5。

3 讨论

目前,测定动物源性食品中氯霉素残留量的检测方法有高效液相色谱法^[4-5]、气相色谱法^[6]、酶联免疫法^[7-8]、液相色谱-串联质谱法^[9-12]等。相比较而言,液相色谱-串联质谱法具有更高的灵敏度和选择性。本文采用液相色谱-串联质谱法测定了熟肉制品中的氯霉素残留量,在参考国家标准的基础上,对样品的测定方法进行了优化。间位氯霉素价

表5 按肉制品种类统计结果

Table 5 Statistical data of detection rate among species

肉制品种类	样品数	检出数	检出率(%)
畜肉类	113	29	25.7
猪肉制品	71	18	25.4
牛肉制品	27	5	18.5
羊肉制品	5	1	20.0
驴肉制品	8	3	37.5
其他畜肉制品(狗、兔肉)	2	2	100
禽肉类	49	11	22.4
鸡肉制品	32	7	21.9
鸭肉制品	14	4	28.6
鹅肉制品	2	0	0
其他禽肉制品(鸽肉)	1	0	0

格低廉,易于购买,故以间位氯霉素作为内标物;样品用乙酸乙酯提取,用正己烷净化,该方法易于操作,简便快速。文献报道的其他检测方法如高效液相色谱法、气相色谱法、酶联免疫法等,灵敏度均不及本文所采用的液相色谱-串联质谱法,检出限比本文的检出限高10倍以上^[4-8]。本次调查研究中,绝大部分的阳性样品(占70%)集中在低浓度区(0.1~1.0 μg/kg),部分数据在其他几种方法的检出限之下,因此,用其他方法检测有可能会致低浓度样品的检测结果为“未检出”。

氯霉素在防治动物疾病时具有效果较好、价格低廉的特点,曾在我国畜牧及水产养殖上广泛使用,因此容易存在禁用不彻底的问题。氯霉素在弱酸性和中性条件下比较稳定,经过煮沸、熏蒸等加工后也不易分解,因此其在熟肉制品中的残留问题应予以关注。在本次调查研究中,氯霉素残留的检出率在不同种类肉制品间差异无统计学意义,该结果值得进一步确证。氯霉素在西式火腿类和肉灌肠类熟食制品中检出率偏高,推测原因可能是其使用的原料质量良莠不齐,不排除有使用廉价病死禽畜肉的可能。不同城市间检出率差异有统计学意义,个别城市明显高于其他城市。由于各餐饮机构所使用的肉类原料一般为当地养殖、销售,因此,各城市间的差异可能因各地的宣传及监管力度不同所致。某些品种如西式火腿、肉灌肠及肝脏等由于在上述几类餐饮机构中较少销售,因此获得的样本数量偏少,今后应加大这几类样品的抽样量。

动物性食品中兽药残留问题目前已经受到广泛关注^[13-15]。兽药残留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。如规范兽药的生产和使用,加大对违禁兽药的查处力度,一旦发现,严厉打击;加大宣传力度,加强饲养管理,改变饲养观念,降低畜禽的发病率,减少兽药的使用;改进兽药残留的检测方法,加强兽药残留监控,严把检验检疫关,严防兽药残留超标的产品进入市场等。

参考文献

- [1] 张冠峰,何伦发,林海. 中山市餐饮食品安全风险性调查研究[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(5):1212-1214.
- [2] 陆幸儿,郑悦康,吴灿权. 熟肉制品受染阪崎肠杆菌情况调查[J]. 中国卫生监督杂志,2011,18(2):168-169.
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典临床用药须知化学药和生物制品卷[M]. 北京:中国医药科技出版社,2010:718-720.
- [4] 吴庆浩,石朝辉,蔡江帆. 高效液相色谱法同时测定畜禽组织中4种抗生素及盐酸克伦特罗残留量[J]. 中国卫生检验杂志,2010,20(7):1642-1644.
- [5] 卢艳芬,周莹,丑亚琴,等. 固相萃取-高效液相色谱法测定畜禽肉中氯霉素的残留量[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(1):57-59.
- [6] 钟惠英,杨家锋,徐开达. 气相色谱法定量分析水产品中氯霉素(CAP)残留量[J]. 中国卫生检验杂志,2006,16(2):183-185.
- [7] 刘海燕,覃巍巍,栾苑,等. 南宁市供市生牛奶氯霉素残留检测结果分析[J]. 医学动物防制,2008,24(3):225.
- [8] 郭颖燕. 海捕虾二氧化硫和氯霉素残留量检测结果分析[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(11):2422.
- [9] 中华人民共和国农业部. 农业部781号公告-2-2006 动物源食品中氯霉素残留量的测定高效液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 20756—2006 可食动物肌肉、肝脏和水产品中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.
- [11] 王新丽. LC-MS/MS法测定鱼肉中氯霉素的残留[J]. 中国卫生检验杂志,2007,17(3):456-457.
- [12] 魏蔚,祝伟霞,杨冀州. 动物源性食品中氯霉素检测方法[J]. 检验检疫科学,2007,17(4):66-68.
- [13] 邵文生,闻胜,王艳,等. 湖北省淡水鱼中孔雀石绿、结晶紫检测结果分析[J]. 公共卫生与预防医学,2011,22(2):49-50.
- [14] 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.
- [15] 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.