

# 水产品中抗生素残留的危害及检测方法研究进展

林丽珍<sup>1</sup> 冯春艳<sup>2</sup> 符秀娟<sup>1</sup> 王婷<sup>2</sup> 谭林燕<sup>1\*</sup>

1. 海南职业技术学院 海南海口 570311

2. 海南省检验检测研究院 海南海口 570311

**摘要:** 我国作为水产养殖大国, 养殖水产品的质量极其重要。近年来, 水产品中抗生素的残留超标问题受到了消费者的广泛关注, 因此研究其检测方法极其重要。本文主要介绍水产品中抗生素的危害、检测技术, 并对应用较广的高效液相色谱-质谱联用法、液相色谱法、酶联免疫法、表面增强拉曼散射法等测定水产品中抗生素的方法、原理及应用进行了综述, 以期水产品中抗生素检测技术的研究提供一定的参考。

**关键词:** 水产品; 抗生素; 检测

水产品因其营养丰富、肉质鲜美、易于被人体消化吸收, 一直是人们餐桌上的主要食品之一。但近年来, 随着国内外食品安全负面事件被频频曝光, 食品安全问题已成为全球重点关注问题之一<sup>[1]</sup>。其中水产品中抗生素的频繁检出, 也令老百姓在水产品的消费过程中产生了犹豫和怀疑。其实抗生素是一种良好的抗菌和杀菌药物<sup>[2]</sup>, 广泛用于畜禽水产的养殖中, 不超剂量使用, 严格执行休药期规范化生产是不会对畜禽水产制品安全及周围水体和土壤造成危害的<sup>[3,4]</sup>。目前, 水产养殖业中使用的抗生素主要有两类, 一类是预混合到饲料中促进生长发育和预防疫病的抗生素, 另一类是疾病发生后用于治疗的临床用药。正是这些抗生素的合理使用, 促进了我国水产养殖业的快速发展。

国家统计局于 2024 年年初发布的《中华人民共和国 2023 年国民经济和社会发展统计公报》显示, 2023 年全年我国水产品总产量 7100 万吨, 其中, 养殖产量 5812 万吨, 捕捞产量 1288 万吨, 猪肉产量 5794 万吨, 牛肉产量 753 万

吨, 禽肉产量 2563 万吨, 禽蛋产量 3563 万吨, 由此可见, 水产品在我国动物产品生产中占比最高, 养殖的水产品约占其总产量的 82%。

因此, 本文对水产品中抗生素残留的危害及检验方法进行概述, 并总结不同检验方法的适用范围, 以期为广大科研工作者快速选择合适的抗生素残留检测方法提供参考。

## 1 抗生素残留对水产品的危害

在水产品的养殖过程中不使用抗生素是不现实的, 抗生素被用来预防和治疗由微生物感染而引起的各种疾病, 同时也会预混到饲料中, 用于促进水产品的生长发育、控制繁殖周期等<sup>[5]</sup>。但是我们可以通过提高养殖管理水平、改善养殖设施和环境等, 尽量减少抗生素的使用, 不使用水产品养殖禁用的抗生素。同时注意各类抗生素使用的休药期, 禁止在休药期内捕捞。水产养殖常用抗生素功效及休药期见表 1<sup>[6]</sup>。

表 1 水产养殖用抗生素的功效及休药期

抗生素名称	功效	休药期(度日)
恩诺沙星	水产养殖动物由细菌性感染引起的出血性败血症、赤鳍病、打印病、肠炎病、烂鳃病等疾病	500
甲砒霉素	淡水鱼由气单胞菌、假单胞菌和弧菌等引起的细菌性败血症、烂尾病、烂鳃病、肠炎、赤皮病等。	500
氟苯尼考	淡水鱼细菌性败血症、溃疡、肠炎、烂鳃病等。	375
新霉素	鱼、虾、河蟹等水产动物由气单胞菌、爱德华氏菌及弧菌等引起的肠道疾病。	50
多西环素	鱼类由嗜水气单胞菌、弧菌、爱德华菌等引起的细菌性疾病。	750
磺胺间甲氧嘧啶	鱼类由气单胞菌、荧光假单胞菌、迟缓爱德华菌、鳃弧菌、副溶血弧菌等引起的细菌性疾病。	500
磺胺嘧啶	淡水鱼由气单胞菌、荧光假单胞菌、副溶血弧菌、鳃弧菌引起的出血症、赤皮病、肠炎、腐皮病等疾病。	500
磺胺甲噁唑	水产养殖动物由气单胞菌、荧光假单胞菌引起的肠炎、细菌性败血症、溃疡、赤皮等疾病。	500
磺胺二甲嘧啶	水产养殖动物由嗜水气单胞菌、温和气单胞菌引起的赤鳍病、赤皮病、肠炎病、溃疡病、竖鳞病等疾病。	500
地克珠利	鲤科鱼类粘孢子虫、碘泡虫、尾孢虫、四极虫、单极虫等孢子虫疾病。	500

注: 度日是指温度乘以天数。例如, 500 度日表示在水温 20℃ 的情况下, 停药期需要 25 天, 而在 25℃ 的情况下则需要 20

天。

水产养殖中不规范使用抗生素会对给水产品及周围环境带来抗生素残留。抗生素类药物残留会对人体产生一系列的健康危害，破坏人体的微生态系统，导致菌群失调、促进“超级细菌”的产生，世界卫生组织（WHO）预测，若不采取有效措施，到 2050 年，每年将会有 1000 万人死于细菌耐药性<sup>[7]</sup>。同时抗生素对人体的神经系统、肝脏、肾脏、血液也有一定的影响，造成头晕、腹泻、皮疹等过敏反应[3, 8, 9]。

水产品在养殖的过程中会使用一定量的抗生素来治疗或者预防疾病的发生。合理使用并不会对水产品的品质产生

影响，反而能促进水产养殖业的健康发展。为了规范抗生素的使用量，我国先后发布《中华人民共和国农业农村部公告第 250 号》、《GB 31650-2019 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留量》、《GB 31650.1-2022 食品安全国家标准 食品中 41 种兽药最大残留限量》，对食品中各类兽药的残留量进行严格管控。

2 水产品中抗生素的检测方法

目前，水产品中抗生素的检测方法有液相色谱-质谱联用法、液相色谱法、气相色谱法、酶联免疫法、表面增强拉曼散射法等。详见表 2。

表 2 水产品中常用的抗生素检测方法

检测方法	适用范围	方法特点
液相色谱-质谱联用法	各类抗生素	提取方法相对简单；特异性强，假阳性概率较小；存在基质干扰现象，可通过加标回收或使用同位素内标进行改善；
液相色谱法	四环素类、喹诺酮类、磺胺类	样品基质复杂时较难分离，容易造成假阳性误判；四环素类用荧光检测器进行检测，假阳性概率会减小。
酶联免疫法	各类抗生素	灵敏度高、特异性强、检测速度快、样品前处理简单；易出现假阳性。
表面增强拉曼散射法	各类抗生素	方便快捷、灵敏度高；需要寻找合适的表面增强拉曼散射效应基底，样品制备具有一定的难度；

2.1 液相色谱-质谱联用法

液相色谱-质谱联用技术结合液相和质谱的双重优势，具有高灵敏度、高分辨率等特点，且用量也非常少，近年来在水产品的抗生素检测中使用越来越广泛。薛荣旋等<sup>[10]</sup>用液相色谱-质谱联用法测定水产品中 6 种喹诺酮类抗生素（诺氟沙星、环丙沙星、洛美沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、培氟沙星），在 1 ~ 100  $\mu\text{g/L}$  的线性范围内具有良好的线性，6 种喹诺酮的标准曲线相关系数均大于 0.999，定量限在 1.0 ~ 2.5  $\mu\text{g/kg}$ 。在空白基质中分别添加 2.5  $\mu\text{g/kg}$ 、7.5  $\mu\text{g/kg}$ 、25.0  $\mu\text{g/kg}$  喹诺酮类抗生素，回收率在 86.6%~120% 之间。仲伶俐等<sup>[11]</sup>用液相色谱-质谱联用法测定水产品中 4 种酰胺醇类抗生素（氯霉素、甲砒霉素、氟苯尼考、氟苯尼考胺），氯霉素在 0.5 ~ 25.0 $\text{ng/mL}$  的线性范围内具有良好的线性，相关系数大于 0.999，甲砒霉素、氟苯尼考、氟苯尼考胺在 5.0 ~ 250.0 $\text{ng/mL}$  的线性范围内具有良好的线性，相关系数大于 0.998。在空白基质中分别添加 0.2、1.0 和 10.0  $\mu\text{g/kg}$  时氯霉素，回收率为 82.5%~104.0%；在空白基质中分别添加 2.0、10.0 和 100.0  $\mu\text{g/kg}$  甲砒霉素、氟苯尼考、氟苯尼考胺时，回收率为 80.9%~102.0%。高云慨等<sup>[12]</sup>用液相色谱-质谱联用法测定不同烹饪方法对淡水鱼中 16 种喹诺酮类药物残留的影响，在 2.0 ~ 50.0 $\text{ng/mL}$  浓度范围内线性良好，

相关系数均大于 0.998，检出限在 0.3 ~ 4.1  $\mu\text{g/kg}$ ，3 个加标水平的平均回收率在 79.0% ~ 104.7% 之间，对阳性样品的测定结果也表明 3 种烹饪方法对淡水鱼中喹诺酮类抗生素的残留影响没有明显差异。国家也相继发布了一系列的用液相色谱-质谱联用技术进行动物源性食品中抗生素残留检测的食品安全国家标准，如《GB 31656.12-2021 食品安全国家标准 水产品中青霉素类药物多残留的测定 液相色谱-串联质谱法》、《GB 31656.13-2021 食品安全国家标准 水产品中硝基呋喃类代谢物多残留的测定 液相色谱-串联质谱法》等。

虽然液相色谱-质谱联用法在水产品的抗生素检测中具有较大的优势，但是，液相色谱-质谱联用法也存在不同类样品和不同类别抗生素需按不同标准方法进行检测，需要检测多种抗生素时检测效率降低、成本较高[13-15]。

2.2 液相色谱法

液相色谱法的原理是利用层析的方式对物质进行分离，再根据待测物质的性质，使用不同的检测器对其进行检测。Wang 等<sup>[16]</sup>用带有二极管阵列检测器的液相色谱测定虾和鲳鱼中 7 种磺胺，在 14.5 分钟内实现了很好的分离，检出限可达到 0.7 ~ 7.8  $\mu\text{g/L}$ ，回收率为 80.0 ~ 116.0%。程丹汝等<sup>[17]</sup>用液相色谱法测定鱼肉中 7 种磺胺类抗生素，在

10 ~ 1000ng/mL 范围内线性良好, 相关系数均大于 0.99, 检出限为 1.0 ~ 2.3ng/g, 回收率为 76.3% ~ 117.8%。国家也发布了两个用液相色谱法进行水产品中抗生素检测的标准, 分别是《GB 31656.11-2021 食品安全国家标准 水产品中土霉素、四环素、金霉素和多西环素残留量的测定》和《GB 31656.3-2021 食品安全国家标准 水产品中诺氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星、氧氟沙星、噻啉酸、氟甲喹残留量的测定 高效液相色谱法》。

### 2.3 酶联免疫法

酶联免疫法是以抗原与抗体的特异性反应、酶与底物的特异性反应为基础, 借助酶促反应的放大作用, 提高反应的灵敏度来进行检测某一特定物质, 具有灵敏度高、特异性强、检测速度快、样品前处理简单、价格低等优点<sup>[18]</sup>。郑晶等<sup>[19]</sup>利用酶联免疫法测定鳗鱼中恩诺沙星的残留。最低检测限为 3  $\mu$ g/kg。向空白样品中分别添加 25  $\mu$ g/kg、50  $\mu$ g/kg、100  $\mu$ g/kg 的恩诺沙星, 平均回收率分别为 74.5%、76.6%、66.5%。张彪等<sup>[20]</sup>用酶联免疫法测定大黄鱼、缢蛏、牛蛙中氯霉素的含量, 在空白样品中分别添加 5.0, 10.0  $\mu$ g/kg 和 20.0  $\mu$ g/kg 的氯霉素进行加标回收试验, 回收率在 83.90%~100.73% 之间, 与液相色谱-质谱联用法比较, 结果一致性较好。

### 2.4 表面增强拉曼散射法

表面增强拉曼散射 (SERS) 是利用入射光的散射现象得到分子振动、转动方面信息, 以拉曼效应为基础建立起来的分子结构表征技术。可以快速、无损的对被测样品进行测试, 当物质分子的拉曼光谱较弱时, 通过采用电极表面粗化或者纳米材料增强的办法, 增强拉曼散射效应, 一般可以得到强度高 104 ~ 107 倍的表面增强拉曼散射光谱。程欣蕾等<sup>[21]</sup>用还原氧化石墨烯-金复合纳米材料增强效应建立了氧氟沙星的检测方法, 在 1 ~ 500ng/mL 的范围内线性良好, 相关系数为 0.9868, 回收率为 96.28 ~ 102.84%, 检测限可达到 0.3ng/mL。杨海帆等<sup>[22]</sup>采用 4-巯基苯甲酸为 SERS 探针分子, 测定盐酸庆大霉素和盐酸新霉素在  $1 \times 10^{-9}$  ~  $1 \times 10^{-3}$ mol/L 范围内线性良好, 相关系数分别为 0.9916、0.9907, 最低检测限分别为  $1 \times 10^{-9}$ mol/L、 $1 \times 10^{-8}$ mol/L。

### 3 结语

通过对国内外水产品中抗生素检测方法的研究现状分析和总结, 目前, 抗生素的检测方法多要利用高精尖的设备,

而且需要对样品中的抗生素进行提取、净化等, 耗时较长, 不同抗生素同时测定的方法也有待研究。面对未来, 如何打破检验技术壁垒, 探索建立更科学、更高效、更快速的多种抗生素同时测定的方法, 还有待更多的科研工作者去研究, 以便更好的为人民的饮食安全和生命健康保驾护航。

### 参考文献:

- [1] Qin G, Niu Z, Yu J, et al. Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology[J]. Chemosphere, 2021,267:129205.
- [2] Zhang X, Chu Y, Zhang H, et al. A mechanistic study on removal efficiency of four antibiotics by animal and plant origin precursors-derived biochars[J]. Science of The Total Environment, 2021,772:145468.
- [3] Chen Z. Hazards and Detection Techniques of Veterinary Drug Residues in Animal-Origin Food[J]. E3S Web of Conferences, 2021,271:4033.
- [4] Li Q, Zhu K, Liu L, et al. Pollution-Induced Food Safety Problem in China: Trends and Policies[J]. Frontiers in nutrition, 2021,8:703-832.
- [5] Patel S J, Wellington M, Shah R M, et al. Antibiotic Stewardship in Food-Producing Animals: Challenges, Progress, and Opportunities[J]. Clinical Therapeutics, 2020,42(9).
- [6] 藏淑梅. 水产养殖用抗生素的应用及注意事项 [J]. 黑龙江水产, 2023,42(05):407-408.
- [7] Stefano B, Sarah T, Adrian E, et al. Optimizing antibiotic therapies to reduce the risk of bacterial resistance.[J]. European journal of internal medicine, 2022,99:7-12.
- [8] 朱虹. 动物源性食品中抗生素残留的危害和检测方法 [J]. 产业与科技论坛, 2016,15(14):64-65.
- [9] Hendrickson O D, Zvereva E A, Zherdev A V, et al. Development of a double immunochromatographic test system for simultaneous determination of lincomycin and tylosin antibiotics in foodstuffs[J]. Food Chemistry, 2020,318(prepublish):126510.
- [10] 薛荣旋, 卢丽明, 黄诚, 等. QuEChERS- 超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中 6 种氟喹诺酮类抗生素残留量 [J]. 中国食品卫生杂志, 2020,32(05):519-523.
- [11] 仲伶俐, 雷欣宇, 李曦, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 4 种酰胺醇类抗生素残留 [J]. 食品

安全质量检测学报, 2021,12(22):8687-8694.

[12] 高云慨, 陈春泉, 陈小妹, 等. 淡水鱼中 16 种喹诺酮类抗生素 UPLC-MS/MS 检测方法的建立及膳食风险评价[J]. 食品与机械, 2024,40(01):40-46.

[13] 高云慨, 陈小妹, 陈春泉, 等. HPLC-MS/MS 法测定罗非鱼中 4 种四环素类抗生素残留量及不确定度评定[J]. 食品安全导刊, 2022(32):97-101.

[14] Yang G, Ding S, Zhang J, et al. Research progress on metabolites of nitrofurazone in aquatic products[J]. Heliyon, 2024,10(8):e29735.

[15] Kim Y R, Park S, Kim J Y, et al. Simultaneous determination of 31 Sulfonamide residues in various livestock matrices using liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Applied Biological Chemistry, 2024,67(1).

[16] Yixiao W, Jinhua L, Ling J, et al. Simultaneous Determination of Sulfonamides Antibiotics in Environmental Water and Seafood Samples Using Ultrasonic-Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Coupled with High Performance Liquid Chromatography[J]. Molecules, 2022,27(7):2160.

[17] 程丹汝, 刘丙祥, 蒋忠冠, 等. 铜陵顺安河中不同种类鱼体内磺胺类抗生素的污染特征及健康风险评估[J]. 环境

污染与防治, 2019,41(05):560-566.

[18] Van Coillie Els, De Block Jan, Wim R. Development of an indirect competitive ELISA for flumequine residues in raw milk using chicken egg yolk antibodies.[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2004,52(16):4975-4978.

[19] 郑晶, 黄晓蓉, 李耀平, 等. 鳗鱼中恩诺沙星残留量的酶联免疫检测方法[J]. 食品科学, 2004(10):247-250.

[20] 张彪, 蔡丹凤, 姚天择, 等. 水产品中氯霉素酶联免疫吸附分析法的构建与应用[J]. 中国食品学报, 2023,23(11):352-360.

[21] 程欣蕾, 杨武英, 杜娟. 高表面增强拉曼散射活性 rGO-AuNPs 的合成及其在氧氟沙星检测中的应用[J]. 食品与机械, 2023,39(08):48-54.

[22] 杨海帆, 丁莉, 徐妙文, 等. QuEChERS 方法结合 SERS 技术检测猪肉中氨基糖苷类抗生素残留[J]. 食品与机械, 2024,40(03):68-74.

**基金项目:** 海南省高等学校科学研究项目 (Hnkyzc2023-14)

第一作者: 林丽珍 (1975-), 女, 本科, 高级工程师, 研究方向: 药学

通信作者\*: 谭林燕