

10 种市售水产品中孔雀石绿的危害现状调查

孙 映¹, 康 焯², 陈 韬^{3*}, 张建斌¹, 王志飞¹

(1. 云南省渔业科学研究院, 云南 昆明 650111;

2. 昆明学院 学生处, 云南 昆明 650214; 3. 云南农业大学 食品科学技术学院, 云南 昆明 650201)

摘要:为掌握昆明、保山和文山的市售水产品中孔雀石绿残留情况, 分别在 2013 年的 4 个月内采集样品 160 个批次, 依据 GB/T 20361—2006, 采用高效液相色谱法检测其孔雀石绿及其代谢产物。结果表明, 在采集的 160 份水产品中检出 8 份含有孔雀石绿及其代谢产物, 总检出率为 5.00%。其中不同品种间以乌鳢检出率最高, 达 22.22%; 3 城市间以昆明检出率最高, 达 7.50%; 各销售点以超市检出率最高, 达 8.30%; 省外的检出率高于省内, 达 7.30%; 二季度检出率最高, 达 12.50%。建议相关部门加强对水产品养殖、运输和储存等过程的监管。

关键词:水产品; 孔雀石绿; 危害; 调查报告

中图分类号:S948 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-5639(2014)06-0030-03

Investigation on the Present Status of Malachite Green Hazards in Ten Aquatic Products Sold in Some Cities

SUN Yi¹, KANG Ye², CHEN Tao^{3*}, ZHANG Jian-bin¹, WANG Zhi-fei¹

(1. Yunnan Academy of Fishery Sciences, Yunnan Kunming 650111, China;

2. Student Affairs Office, Kunming University, Yunnan Kunming 650214, China;

3. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Yunnan Kunming 650201, China)

Abstract: In order to make clear the status of malachite green residues in aquatic products sold in Kunming, Baoshan and Wenshan areas, samples of 160 batches were taken in 4 months in 2013, and high-performance liquid chromatography was applied to test the malachite green and relevant metabolic products according to GB/T 20361—2006. The results showed that 8 out of 160 samples contain malachite green and relevant metabolic products with 5.00% total detectable rate. Among which, the highest detectable rate up to 22.22% is from mullet products; among the three cities the highest detectable rate up to 7.50% is from Kunming; among the different distributors the highest detectable rate up to 8.30% is from supermarkets; the detectable rate of 7.30% is higher inside Yunnan Province than that of other provinces and the highest detectable rate is in the second quarter of the year. The suggestion is put forward for the corresponding authorities to strengthen supervision and controls on the breeding, transportation and storage processes of aquatic products.

Key words: aquatic products; malachite green; toxicity; hazards; countermeasures

孔雀石绿, 分子式为 $C_{23}H_{25}ClN_2$, 相对分子质量为 364.92, 其他中文名称为中国绿、苯胺绿、品绿盐、基块绿、碱性绿、盐基块绿等, 其性状为绿色有金属光泽的结晶。易溶于水, 并溶于甲醇、乙醇、戊醇, 水溶液为蓝绿色。

孔雀石绿是有毒的三苯甲烷类化合物, 常用作染料和杀菌剂。据报道^[1,2], 1933 年, R. A. Schnick 发现孔雀石绿对水产动物有较好的药用作用后, 于是在水产品养殖过程中, 就将其主要用于预防与治疗各类水产动物的水霉病、鳃霉病和小瓜虫病等。孔雀石绿在机体内可代谢为无色孔雀石绿, 并长期残留于机体内。有研究^[3]发现, 孔雀石绿的化学官能团三苯甲烷, 具有高毒、高残留及“三致”(致癌、致畸、致突变)等副作用, 目前已被许多国家禁止用于水产

养殖业。2002 年 5 月, 我国在《食品动物禁用的兽药及其化合物清单》中, 已将孔雀石绿列入其中, 禁止在所有食用动物上使用。但在现实生产中, 由于管理不到位、宣传力度不够, 加上孔雀石绿抗菌效果较好、价格低廉等原因, 所以我国许多地方在水产品养殖中仍在违规使用孔雀石绿, 导致我国各地水产品中孔雀石绿残留事件时有发生。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与预处理

分别于 2013 年 1 月、4 月、7 月、10 月在云南省昆明市、保山市和文山州的水产品市场上随机抽取 160 批样品, 其中昆明市 80 批(超市 16 批、农贸市场 16 批、批发市场 48 批), 保山市 40 批(超市 6 批、农贸市场

收稿日期: 2014-10-22

作者简介: 孙映(1984—), 女, 云南大理人, 助理研究员, 主要从事渔业水环境监测和渔业生态环境研究; 康焯(1985—), 女, 云南昆明人, 教员, 主要从事食品安全方面的研究。

* 通讯作者: 陈韬(1963—), 男, 云南昆明人, 教授, 博士, 主要从事畜产品加工和质量控制研究, E-mail: chentao63@aliyun.com.

场 10 批、批发市场 24 批),文山州 40 批(超市 2 批、农贸市场 14 批、批发市场 24 批).并针对市售常见水产品进行随机抽检,抽样品种涵盖市民日常食用的罗非鱼、草鱼、鲤鱼、鲫鱼、鳊鱼、乌鳢、鳙鱼、加州鲈鱼和对虾等 10 个品种,且同一摊位采集的品种不重复.

采集时均为鲜活鱼,采集后去除鱼鳞、皮,取肌肉部分分割成 4~5 块(约 200 g),用匀浆机打至浆状,然后用无污染的聚氯乙烯薄膜袋装好,贴上标签,放于四周有冰袋的泡沫箱内冷藏,随后送至实验室置于 -18℃ 冷冻保存,备用.

1.2 仪器及试剂

仪器:岛津 LC-20A 型高效液相色谱仪;匀浆机;离心机 4 000 r/min;旋涡振荡器;固相萃取装置;旋转蒸发仪等.

试剂:乙腈为色谱纯;酸性氧化铝(分析纯);二甘醇(分析纯);二氯甲烷(分析纯);硼氢化钾;无水乙酸铵;冰乙酸;氨水;20% 盐酸羟胺溶液;对-甲苯磺酸溶液;乙酸铵缓冲溶液;酸性氧化铝固相萃取柱;Varian PRS 柱;标准品为孔雀石绿(MG)、纯度大于 98%;孔雀石绿标准溶液.

1.3 检测方法

根据 GB/T 20361—2006^[4] 对水产品中孔雀石绿的残留量进行测定,该方法检出限为 0.5 μg/kg. 根据我国 NY 5071—2002 规定^[5],孔雀石绿为禁用渔药“不得检出”,按照检出限超过“0.5 μg/kg”即为“检出”进行判断.

2 结果与分析

2.1 不同产地孔雀石绿检出情况

从下表 1 看出,孔雀石绿的检出率以来自省外的较高,总体检出率 7.30%;而来自省内的检出率较低,仅 4.20%.其原因可能是在水产品运输中,一般通过密封的带增氧设备的活鱼运输车进行,量少而密度大,运输过程中水生物个体应激反应大,相互碰撞容易受伤,并导致溃烂或得水霉病.为了避免类似疾病发生,从业者往往在水里投放孔雀石绿.

2.2 不同品种间孔雀石绿检出情况

从下表 2 可知,在抽检的 10 个品种中,有 3 个品种检出孔雀石绿,检出率由高到低依次为乌鳢>草鱼>鲤鱼;超标倍数以草鱼最大,超标 16.58 倍.

乌鳢采样 9 个批次,其中 6 个批次来自广东、湖南等省.由于云南境内养殖的乌鳢较少,市场上销售的乌鳢主要来源于外省市,因此,乌鳢检出率高的原因可能是在运输途中使用了孔雀石绿溶液对鱼体和车厢进行杀菌、消毒.

草鱼 36 个批次中有 5 个批次检出孔雀石绿,这可能是在鱼苗孵化或养殖过程中使用孔雀石绿的缘故.由于草鱼在鱼苗孵化过程中鱼卵易感染水霉,导

致正常受精卵孵化率、出苗率降低.在养殖过程中易发生“三病”,即细菌性并发症(赤皮、烂鳃、肠炎并发症)、病毒性出血病、肝胆综合症.而使用孔雀石绿浸洗或泼洒即可防治水霉和“三病”.

表 1 各产地孔雀石绿检出情况

区域	产地	批次	占比/%	检出批次	检出率/%
省内	昆明	41	25.6	5	4.20
	保山	26	16.3		
	文山	24	15.0		
	普洱	8	5.0		
	芒市	11	6.9		
	曲靖	7	4.4		
	金平	2	1.2		
省外	湖南	9	5.6	3	7.30
	广西	17	10.6		
	广东	7	4.4		
	四川	3	1.9		
	江苏	3	1.9		
	贵阳	1	0.6		
	福建	1	0.6		

表 2 不同品种间孔雀石绿检出情况

品种	抽样 批次	检出 批次	检出率/%	检出量/ (μg·kg ⁻¹)
对虾	8	0	0.00	0.00
罗非鱼	29	0	0.00	0.00
草鱼	36	5	13.89	0.66~8.79
鲤鱼	31	1	3.23	0.72
鲫鱼	11	0	0.00	00.00
乌鳢	9	2	22.22	0.66~1.28
鳊鱼	5	0	0.00	0.00
加州鲈	1	0	0.00	0.00
鲢鱼	7	0	0.00	0.00
鳙鱼	23	0	0.00	0.00
合计/平均	160	8	3.93	—

2.3 不同季节孔雀石绿检出情况

从下表 3 看出,在 1 a 不同季节的 4 次采样中,以 4 月份采集的样品孔雀石绿检出率最高,7 月份的次之,而 10 月份的检出率则为 0.

有研究^[6]认为,通常在 4 月和 7 月份气温开始升高,天气较热,水温已达到水霉(13~18℃)、鳃霉(25~35℃)和小瓜虫(15~25℃)等致病菌适宜繁殖的温度,并且在水中的繁殖速度开始加快,水产品 在养殖及运输过程中,易被致病菌感染,养殖户和商贩在利益的驱动下,天气较热时为保证水产品的存活率,则违规使用孔雀石绿.而 1 月份空气凉爽,气温较低;10 月份气温又较高,均不适宜致病菌的繁

殖生长,水产品感染致病菌的概率较小,因此水产品中检出孔雀石绿的概率较小。

表 3 各采样时间孔雀石绿检出情况

时间	抽样批次	检出批次	检出率/%
1 月	40	1	2.50
4 月	40	5	12.50
7 月	40	2	5.00
10 月	40	0	0.00

2.4 各销售城市间孔雀石绿检出情况

从下表 4 看出,对 3 个城市的抽样结果表明,采自昆明市的样品中,孔雀石绿检出率最高,80 个批次中检出 6 个批次,检出率 7.50%。采自保山市和文山州的样品中孔雀石绿检出率均为 2.50%。

相对于保山、文山而言,昆明的水产品种类齐全,供应商众多,监管范围太广,难免出现疏忽,导致检测出含有孔雀石绿及其代谢物的水产品概率高于保山和文山。

表 4 各城市间孔雀石绿检出情况

城市	抽样批次	检出批次	检出率/%
昆明	80	6	7.50
保山	40	1	2.50
文山	40	1	2.50

2.5 各销售点孔雀石绿检出情况

从下表 5 看出,对 3 种不同销售点的抽样结果表明,孔雀石绿检出率顺序为:超市 > 批发市场 > 农贸市场。超市检出孔雀石绿的品种为乌鳢,而该品种供应商多为外省养殖户,为提高乌鳢的存活率,在运输的过程中投放孔雀石绿,造成超市检出率最高。相较于农贸市场,批发市场的采样基数大,检出可能性也越大。

表 5 各销售点孔雀石绿检出情况

销售点	抽样批次	检出批次	检出率/%
批发市场	96	5	5.20
农贸市场	40	1	2.50
超市	24	2	8.30

3 小结与讨论

综上所述,在水产品市场上随机抽取的 160 批样品中,检出孔雀石绿样本涉及 3 个品种、8 个批次,批次检出率为 5.00%,总体合格率为 95.00%。

通过进一步对产地、品种、季节、销售城市和销售点分析发现,孔雀石绿的检出率以省外高于省内;检出的 3 个品种中检出率为乌鳢 > 草鱼 > 鲤鱼;不同季节抽样中检出率以 4 月份 > 7 月份 > 1 月份 > 10 月份;3 个销售城市的检出率以昆明市 > 保山市、文山州;3 个不同销售点的检出率以超市 > 批发市场 > 农贸市场。

抽样时还发现,目前 3 个城市尚未实施水产品市场准入制度,水产品流通过程中存在无检验和无检疫的现象。一些水产品经营户没有建立有效的进货、出货台账,进货时间、供货商、货物名称、规格、数量、联系方式等信息不全。批发户也没有如实记录批发品种、规格、数量和流向等进出货信息,致使水产品出现问题后,无法进行溯源。

因此,相关部门应从源头上严格控制孔雀石绿的违规使用,加强对水产品养殖户、经营者的科普教育和宣传,大力提倡健康、生态、安全的养殖模式。积极研发新型、低廉、高效、环保和有效的防治鱼类水霉病的代替品,并大力推广水产疫苗的使用。规范市场,实行严格的市场准入制度,在水产品批发市场设置快速检测室,并进一步研发简单可行的快检技术和方法。加强对水产品中孔雀石绿的监测力度,严厉打击违规使用孔雀石绿的行为,齐抓共管,共同维护人民群众的食品安全。

[参考文献]

- [1] ALDERMAN D J. Malachite green: a review [J]. Journal of Fish Diseases, 1985, 8(3): 289 - 298.
- [2] ALBORALI L, SANGIORGI E, LEALI M, et al. The persistence of malachite green in the edible tissue of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. Italian Journal of Aquaculture-Rivista Italiana di Acquacoltura, 1997, 32(2): 45 - 60.
- [3] MEYER F P, JORGENSEN T A. Teratological and other effects of malachite green on the development of rainbow trout and rabbits [J]. Trans Am Fish Soc, 1983, 112(6): 818 - 824.
- [4] 中华人民共和国农业部. GB/T 20361—2006 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定高效液相色谱荧光检测法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [5] 中华人民共和国农业部. NY 5071—2002 无公害食品渔用药物使用准则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [6] 汪开毓, 耿毅, 黄锦炉. 鱼病诊治彩色图谱[M]. 北京: 中国农业出版社, 2012.