中国药业
China Pharmaceuticals
2022年11月20日 第31卷第22期
Vol. 31, No. 22, November 20, 2022

doi:10.3969/j.issn.1006－4931.2022.22.031

蜂蜜中抗菌药物及农药残留研究现状*

李　艳[1,2]，张伶俐[1]，侯媛芳[1,3△]

（1. 重庆医药高等专科学校，重庆　401331；2. 重庆市药物制剂工程技术研究中心，重庆　401131；3. 毒性中药给药系统重庆市重点实验室，重庆　401331）

摘要：目的　了解蜂蜜中抗菌药物及农药残留现状。**方法**　查阅国内外相关文献，对蜂蜜中已检出的抗菌药物和农药进行分类，并分析残留情况。**结果**　蜂蜜中所含抗菌药物包括四环素类、磺胺类、氯霉素、林可胺类、氨基苷类、喹诺酮类、硝咪唑类等，前3种抗菌药残留均超过了我国规定限度；所含农药包括有机氯类、新烟碱类、拟除虫菊酯类、有机磷类、三唑类、三嗪类、吗啉类等，前2种农药残留均超过我国规定限度。**结论**　蜂蜜中残留的抗菌药物和农药种类繁多，质量有待提升。建议规范产品生产和加工流程，制订相应的检测方法和限度指标，以提升产品质量。

关键词：蜂蜜；抗菌药物；农药；残留

中图分类号：R932；O657　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1006－4931（2022）22－0120－04

Research Status of Antibiotics and Pesticide Residues in Honey

LI Yan[1,2], ZHANG Lingli[1], HOU Yuanfang[1,3]

(1. Chongqing Medical and Pharmaceutical College, Chongqing, China　401331; 2. Chongqing Engineering Research Center of Pharmaceutical Sciences, Chongqing, China　401131; 3. Chongqing Key Laboratory of High Active Traditional Chinese Drug Delivery System, Chongqing, China　401331)

Abstract: Objective　To understand the current status of antibiotics and pesticide residues in honey. **Methods**　The related literature at home and abroad was searched to classify the antibiotics and pesticides that had been detected in honey, and the residues in honey were analyzed. **Results**　The antibiotics residues in honey included tetracyclines, sulfonamides, chloramphenicol, lincosamides, aminoglycosides, quinolones, nitroimidazoles, etc., and the first three antibiotics residues exceeded the prescribed limits in China. The pesticide residues in honey included organochlorines, neonicotines, pyrethroids, organophosphorus, triazoles, triazines, morpholines, etc., and the first two pesticide residues exceeded the prescribed limits in China. **Conclusion**　There are many kinds of antibiotics and pesticide residues in honey, and the quality of honey needs to be improved. It is suggested to standardize the production and processing process of honey, formulate corresponding detection methods and limit indicators, so as to improve the quality of products.

Key words: honey; antibiotics; pesticides; residuals

蜂蜜为天然食品，也常作中药饮片主要成分[1]和药用辅料，但常有关于蜂蜜中检出抗菌药物及农药残留的报道，其安全问题值得重视[2]。现有检测方法包括固相萃取（SPE）技术结合高效液相色谱（HPLC）法、气相色谱（GC）法、液相色谱串联质谱（LC－MS）法[3]、气相色谱串联质谱（GC－MS）法[4]、微阵列法[5]、可视化蛋白芯片法[6]等，能较好地检出微量甚至痕量的抗菌药物及农药残留量，检测限可达μg/kg至ng/kg级。本研究中通过查阅国内外相关文献，对蜂蜜中已检出的抗菌药物和农药进行分类，并分析残留情况，旨在为食用、药用蜂蜜的质量控制提供参考。

1　资料与方法

以“蜂蜜”“抗菌药物”“农药残留”“honey”“antibiotic”“pesticide residues”等为关键词，检索在中国知网（CNKI）、维普数据库、万方数据库、中国生物医学期刊文献数据库（CBM）、医学文献检索服务系统（PubMed）近20年公开发表的相关文献，共得1 327篇，选取其中涉及开发或应用现代检测技术检测蜂蜜中抗菌药物和农药残留相关文献进行总结，并对检出的抗菌药物和农药种类进行分析。

2　蜂蜜中抗菌药物及农药残留情况

2.1　抗菌药物

蜂蜜中残留的抗菌药物包括四环素类、磺胺类、氯霉素、林可胺类、氨基糖苷类、喹诺酮类、硝基咪唑类等，其中前三种的残留量均超过国家规定限度。

四环素类：该类药物常被蜂农用于防止蜜蜂感染幼虫腐臭病，使用较多的包括四环素、土霉素、金霉素和强力霉素。目前，主要采用HPLC法或LC－MS法检测，检测限可低至30 ng/L；市售蜂蜜中不同程度检出了四环素、土霉素、金霉素和强力霉素等，其中四环素含量达95 μg/g，远超出规定限度[《无公害食品　蜂蜜》（标准号NY 5134－2008）中四环素族抗菌药物应不超

*基金项目：重庆市中医药重点学科建设项目[渝中医〔2018〕43号]。

第一作者：李艳，女，硕士研究生，副教授，研究方向为药物分析及药品质量标准，（电子信箱）157658902@qq.com。

△通信作者：侯媛芳，女，硕士研究生，高级工程师，研究方向为中药质量研究，（电话）023－61969066（电子信箱）1473237387@qq.com。

表 1 蜂蜜中四环素类抗菌药物检测结果

Tab. 1 Test results of tetracycline antibiotics in honey

检测方法	检出结果	文献来源
HPLC 内标法	20 份市售蜂蜜样品中，土霉素检出率为 50%，残留量为 0.38～1.53 μg/g，检测限为 0.08 μg/g；四环素检出率为 20%，残留量为 0.43～95 μg/g，检测限为 0.07 μg/g	［7］
柱切换直接进样 HPLC 法	7 份蜂蜜样品中，金霉素未检出，有 2 份检出土霉素，残留量为 0.05～0.06 μg/g；2 份蜂蜜样品中检出四环素，残留量为 0.03～0.04 μg/g，检测限均为 0.01 μg/g	［8］
HPLC－MS 法	2 份蜂蜜样品中，检出四环素平均残留量为 0.25 μg/kg。建立的方法能检测四环素、土霉素、去甲基金霉素、金霉素、强力霉素，检测限为 31.9～63.4 ng/L	［9］
	34 份蜂蜜样品中，1 份检出四环素 5.4 μg/kg 及差向异构体 4.9 μg/kg；1 份检出土霉素 10.6 μg/kg 及差向残留物 3.8 μg/kg。建立的方法可同时检测 7 种四环素类抗菌药物（包括 3 种毒性代谢产物），检测限为 1～2 μg/kg	［10］

表 2 蜂蜜中磺胺类药物检测结果

Tab. 2 Test results of sulfonamides in honey

方法	检出结果	文献来源
SPE－HPLC 法	前处理使用固相萃取小柱，排除蜂蜜中基质干扰，可同时测定蜂蜜中 10 种磺胺类药物残留，检测限为 5 μg/kg	［11］
HPLC 法	1 份蜂蜜样品中检出磺胺醋酰、磺胺对甲氧嘧啶和磺胺二甲氧嘧啶的残留量分别为 10.75，0.134，0.056 mg/kg，检测限均为 0.01 mg/kg	［12］
LC－MS 法	1 份蜂蜜样品中检出磺胺嘧啶 81.40 μg/kg、磺胺甲噁唑 106.50 μg/kg、磺胺氯哒嗪 49.70 μg/kg 和磺胺地索辛 7.86 μg/kg。建立的方法能同时测定蜂蜜样品中 17 种磺胺类药物，检测限为 0.1～1.0 μg/kg	［13］
MSPD－HPLC 法	8 份蜂蜜样品中，1 份检出磺胺残留量为 1.03 mg/kg，其余磺胺类药物低于检测限。建立的方法可同时测定蜂蜜中 10 种磺胺类药物，检测限为 0.050～0.079 mg/kg	［14］

表 3 蜂蜜中氯霉素检测结果

Tab. 3 Test results of chloramphenicol in honey

方法	检出结果	文献来源
表面增强拉曼散射法	蜂蜜样品中氯霉素残留量为 4.4×10^{-9}～4.9×10^{-5} mol/L，检测限为 10^{-10} mol/L	［15］
HPLC－MS 法	10 份蜂蜜样品中 5 份检出氯霉素，残留量为 0.042～0.159 μg/kg，检测限为 0.013 μg/kg；采用 ELISA 法仅 1 份样品显示阳性	［16］
UPLC－MS 法	36 份蜂蜜样品中 5 份检出氯霉素，检测限为 0.01 ng/mL，样品定量限为 0.1 μg/kg	［17］
SPE－LC－MS 法	60 份蜂蜜样品中 4 份检出氯霉素，残留量为 0.1～0.8 μg/kg，检测限为 0.005 μg/kg	［18］

过 0.05 mg/kg］。详见表 1。

磺胺类：该类药物具有抗菌谱广、吸收快、疗效强、价格便宜等特点，是蜂农较爱使用的抗菌药物之一。目前主要采用 LC－MS 法、基质固相分散（MSPD）－HPLC 法检测蜂蜜中磺胺类药物，检测限可低至 0.1 μg/kg；市售蜂蜜中不同程度检出多种磺胺类药物，残留量高者超 10 mg/kg。虽然目前国内尚未有蜂蜜产品中磺胺类药物规定限度，但文献中检出的市售蜂蜜中磺胺类药物残留浓度已超出国家农业部公告第 235 号中所有食品动物可食性组织磺胺类药物总残留量的限度（≤100 μg/kg）。详见表 2。

氯霉素：除四环素类和磺胺类外，蜂蜜中氯霉素的残留检出也较多。氯霉素对人体有严重的毒副作用，如导致再生障碍性贫血症、粒状白细胞缺乏症和灰婴综合征等疾病。目前，可采用表面增强拉曼散射法、LC－MS 法测定蜂蜜中氯霉素，检测限可低至 5 ng/kg；市售蜂蜜中不同程度检出了氯霉素，不符合《食品安全监督抽检和风险监测实施细则》（2019 年版）及农业部公告第 235 号中禁用氯霉素的规定。详见表 3。

2.2 农药

蜂蜜中残留的农药包括拟除虫菊酯类，六六六、滴滴涕等有机氯类，噻虫胺、吡虫啉、噻虫嗪等新烟碱类，敌敌畏、蝇毒磷、乐果、甲胺磷等有机磷类，多菌灵等苯并咪唑类，戊唑醇、氟环唑等三唑类，扑灭津、另丁津等三嗪类，吗啉类等，其中以有机氯、新烟碱类农药检出较多，且超过了农业部公告第 250 号文件中对蜂蜜中部分农药最高残留限量的规定。详见表 4。

3 蜂蜜质量有待提升

我国是世界养蜂大国，蜂蜜已形成独立产业，国家高度重视蜂蜜产业的发展。现阶段，我国蜂蜜年产量持续增长，《2018－2022 年中国蜂蜜行业市场供需调研咨询报告》显示，我国蜂蜜产量及出口量均为全球第一。但我国蜂蜜出口以原浆产品为主，质量较低，且因曾经的出口蜂蜜检测出氯霉素残留等问题，导致产品附加值较低，利润空间较小。反之，我国进口蜂蜜单价较高，约为出口蜂蜜的 7.7 倍。因此，我国蜂蜜产品目前处于国际市场竞争弱势地位，提高蜂蜜产品质量迫在眉睫。

在蜜蜂养殖过程中，蜂农为治疗和预防蜜蜂的相关疾病，可能会大量使用兽药，这些兽药中大都含有各种抗菌药物，直接导致蜂产品尤其是蜂蜜中抗菌药物残留。长期食用抗菌药物残留量较高的蜂蜜产品，会对人体健康造成直接或间接损害，因此对蜂蜜产品中抗菌药物残留进行检测具有现实意义。

表4 蜂蜜中农药检测结果

Tab. 4 Test results of pesticides in honey

方法	检出结果	文献来源
SPE－LC－MS法	建立了蜂蜜中苯并咪唑类农药多菌灵、甲基托布津、乙基托布津残留的测定方法，定量限为5 μg/kg；50份蜂蜜样品中，17份检出多菌灵，残留量为0.01～0.12 mg/kg，甲基托布津和乙基托布津未检出	[19]
液液萃取－靶向单一离子监测/高分辨质谱法	建立了蜂蜜中7种新烟碱类农药残留的测定方法，包括噻虫胺、啶虫脒、烯啶虫胺、呋虫胺、吡虫啉、噻虫嗪和噻虫啉，检测限为0.03～0.07 μg/kg；66份蜂蜜样品中，15份检出啶虫脒，残留量为0.20～13.44 μg/kg，25份检出吡虫啉，残留量为0.10～4.83 μg/kg，1份检出噻虫嗪，残留量为0.50 μg/kg，2份检出噻虫啉，残留量为0.14～0.18 μg/kg，未检出噻虫胺、烯啶虫胺和呋虫胺	[20]
液液微萃取－LC－MS法	建立了蜂蜜中有机氯类农药六六六和滴滴涕残留的测定方法，检测限为20 μg/kg；10份蜂蜜样品中，3份检出六六六/滴滴涕类农药，残留量为20.4～219.1 μg/kg	[21]
SPE－UPLC－MS法	建立了同时测定21种三嗪类农药残留的测定方法，定量限为1～10 μg/kg，47份蜂蜜样品种均未检出三嗪类农药	[22]
GC法	建立了蜂蜜中8种有机氯类农药残留的测定方法，检测限为0.14～0.45 ng/mL，蜂蜜样品中检出3种有机氯类农药，残留量为0.27～0.80 ng/g	[23]
LC－MS法	建立了蜂蜜中敌百虫、敌敌畏和蝇毒磷残留的测定方法，检测限均为0.1 μg/kg，18份蜂蜜样品中均未检出敌百虫、敌敌畏和蝇毒磷	[24]
	建立了蜂蜜中双甲脒及其代谢物残留的测定方法，定量限为0.1～2.0 μg/kg，17份蜂蜜样品中，1份检出代谢物2,4—二甲基苯胺，残留量为28.1 μg/kg	[25]

我国同时也是农药使用大国。蜂蜜中的农药残留主要来源于喷洒过农药的产蜜农作物以及蜂巢除螨杀虫等。检测方法以LC－MS法和GC－MS法为主，不同种类农药检测限可低至1 μg/kg至30 ng/kg，目前研究较多的包括多菌灵、啶虫脒、吡虫啉、六六六、滴滴涕、双甲脒等农药残留。欧盟规定，蜂蜜中多菌灵的限量为1.0 mg/kg（见于欧盟农药残留数据库），日本对进口蜂蜜中多菌灵的限量为0.007 mg/kg（见于日本食品中农用化学品残留限量系统），而我国暂未规定蜂蜜中的多菌灵限量。且2020年版《中国药典》中尚未对蜂蜜用于制作中药饮片和药用辅料时的农药残留限量作出要求。

综上所述，蜂蜜中残留的抗菌药物和农药种类繁多，质量有待提升。建议根据蜂蜜的不同用途，制订相应的检测方法和限度指标，规范产品生产和加工流程，提升产品质量，提高国际市场竞争力。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京：中国医药科技出版社，2020：374－376.
[2] 廖海燕. 我国蜂蜜中农药残留限量标准探索[J]. 中国蜂业，2020，71(11)：42－43.
[3] SHENDY AH，AL－GHOBASHY MA，GAD ALLA SA，et al. Development and validation of a modified QuEChERS protocol coupled to LC－MS/MS for simultaneous determination of multi－class antibiotic residues in honey[J]. Food Chem，2016，190：982－989.
[4] CHIESA LM，PANSERI S，NOBILE M，et al. Distribution of POPs，pesticides and antibiotic residues in organic honeys from different production areas[J]. Food Addit Contam A，2018，35(7)：1340－1355.
[5] BARRASSO R，BONERBA E，SAVARINO AE，et al. Simultaneous quantitative detection of six families of antibiotics in honey using a biochip multi－array technology[J]. Vet Sci，2019，6(1)：1－10.
[6] 王 雯，张 蕾，李周敏. 可视化蛋白芯片法检测蜂蜜样本中氯霉素残留量[J]. 食品科技，2019，44(5)：323－328.
[7] 魏贞贞，沈 倩，俞湘湘，等. HPLC内标法测定蜂蜜中抗生素的研究[J]. 广东化工，2014，41(6)：173－174.
[8] 薄海波，柳春辉，张红丽，等. 柱切换直接进样高效液相色谱法测定蜂蜜中3种抗生素的残留量[J]. 分析化学，2005，33(4)：515－518.
[9] 刘兆峰，钟启升. 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定蜂蜜中5种四环素类抗生素的探讨[J]. 分子诊断与治疗杂志，2015，7(6)：416－421.
[10] 刘蓉蓉，吴黎明，周金慧，等. 液相色谱－串联质谱法同时测定蜂蜜中4种四环素族抗生素及其3种差向异构体[J]. 食品科学，2011，32(10)：232－236.
[11] 汤 瑶，何 华，吴 斌，等. 固相萃取－HPLC法测定蜂蜜中残留的10种磺胺类药物[J]. 分析测试学报，2005，24(1)：96－99.
[12] 张 蘩，柯加法，华永有. 蜂蜜中8种磺胺类药物残留的HPLC－PDA测定[J]. 海峡预防医学杂志，2010，16(2)：56－58.
[13] 徐 慧，陈 燕，王 柯，等. 液相色谱－串联质谱法同时测定蜂蜜中17种磺胺类药物的残留量[J]. 食品安全质量检测学报，2016，7(7)：2726－2734.
[14] 余辉菊，杨晓松，杨胜利. 基质固相分散－高效液相色谱法测定蜂蜜中10种磺胺类药物[J]. 中国食品卫生杂志，2011，23(2)：148－150.
[15] 孙 文，张 芹，苏倩倩. 表面增强拉曼散射法检测蜂蜜中氯霉素[J]. 食品安全与检测，2017，42(9)：300－304.