

水产品药物残留检测研究中存在的主要 问题与对策

孙伟红, 邢丽红, 翟毓秀*, 卢立娜

(中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

摘要: 水产品质量安全问题是关系到人民健康和国计民生的重大问题, 水产品药物残留研究能够为我国水产品的安全性提供重要的技术保障。通过分析检测技术标准、取样部位和代谢过程产生的影响、水产品药物残留检测的问题, 提出了改进前处理技术, 强化未知物的高通量筛查方法, 制定符合我国现行环境条件的禁用药物残留限量标准等几点对策, 为加强水产品药物残留研究, 确保水产品质量安全提供文献参考。

关键词: 水产品; 药物残留; 对策

Problems and countermeasures in the presence of drug residues in aquatic products

SUN Wei-Hong, XING Li-Hong, ZHAI Yu-Xiu*, LU Li-Na

(Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Drug residues in aquatic products is the main factor which restricts the quality and safety of aquatic products. Detection technology as the main means for monitoring and researching plays an important role in the related work. But the defects of the detect technique restrict the related work. So it is crucial to analyze and put forward the countermeasures. Through analyzing the problem of testing technical standards, the positions of sampling and the effect of the metabolic processes of drug residues in aquatic products, this paper discussed about how to improve the processing technology, how to strengthen the high throughput screening methods for detecting the unknown and developing the standards of disabled drugs' residues that comply with the current environmental conditions of China. It provides a reference for strengthening the research of drug residues in aquatic products and ensuring the aquatic products' quality and safety.

KEY WORDS: aquatic products; drug residues; countermeasures

药物残留是目前制约我国水产品的质量安全的
主要问题。随着我国水产养殖业的不断发展, 部分养
殖区存在环境污染、种植资源退化等问题, 加剧了水
生动物病害的发生, 加之养殖者不规范用药, 从而导
致药物残留问题进一步突出。近年来, 农业部针对这

一问题制订发布了一系列检测技术标准和药物使用
规范^[1], 加大了对违禁、违规使用药物的残留监控,
水产品质量安全状况总体好转。

我们在实际检测及研究工作中发现, 一些水产
品药物残留检测技术标准在不同基质的样品前处理

*通讯作者: 翟毓秀, 研究员, 本科, 主要研究方向为水产品安全性与质量控制。E-mail: zhaiyx@ysfri.ac.cn

*Corresponding author: ZHAI Yu-Xiu, Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, No.106, Nanjing Road, Shinan District, Qingdao 266071, China. E-mail: zhaiyx@ysfri.ac.cn

技术、取样部位及代谢产物的代表性和专一性方面存在不足。本论文通过分析水产品药物残留检测和研究中存在的主要问题, 提出目前条件下解决问题的建议和下一步研究的目标, 为进一步提高我国水产品质量安全检测技术水平, 强化应对国际贸易技术壁垒能力具有重要意义。

1 水产品药物残留研究的发展现状及存在的主要问题

1.1 水产品药物残留检测技术概述

渔药残留是指在水生动物养殖过程中, 为防病、治病而使用的, 在生物体内产生积累或代谢不完全而仍存在的渔药的原型化合物和其代谢产物, 包括与药物本体有关的杂质^[2]。渔药残留是水产动物用药普遍存在的问题, 与公众的健康息息相关, 也直接关系到产业界的经济利益。

药物残留分析属复杂基质中痕量组分的分析范畴, 其特点可以概括为 3 个方面: 1) 待测物质浓度低, 浓度波动范围大; 2) 样品基质复杂, 干扰物质多; 3) 以各种仪器分析方法为主^[1]。

水生动物生长环境、生物学特性与陆生禽畜动物有较大差异, 这就使得水产品的药物残留分析难度增加且具有自身特点。近年来, 我国在水产品药物残留分析方面的研究发展很快, 筛选分析、常规分析和确证分析方法都在提高分析效率和对未知样品的分析中不断优化, 同时高灵敏度、高分辨率的仪器设备也在不断更新, 因此, 药物残留检测分析已经成为药物残留研究以及质量安全监控的基本手段。

1.2 现有标准忽视了不同样品前处理技术应有的差异

水产样品种类繁多, 包括鱼、虾、蟹、鳖和海参等, 在生物学分类上差别很大, 与畜禽样品相比则差异更大。禽畜样品与水产样品, 以及不同种类的水产样品间, 其组成存在较大差异。鱼虾类与畜禽产品相比, 肌肉组织的组成接近, 但是蛋白含量高, 脂肪含量低。海参体壁和甲鱼裙边等是胶原纤维构成的结缔组织^[3-5], 不适用于常规的前处理技术, 但是标准方法的适用范围中通常不包含上述品种或者不作为食用组织测定, 因而导致无法对该类水产样品进行有效监控, 影响了检测结果的公正性。兽药残留检测的特点是样品中药物残留量很低, 通常为纳克级(10^{-9})

甚至更低, 而水产样品基质复杂, 干扰物质多, 有害物质的提取和纯化步骤繁琐, 使得同一前处理技术不适用全部水品种^[6,7]。

在许多检测技术标准中, 适用范围通常包括畜禽类和水产品等, 但前处理方法对不同基质的影响有所忽视, 一些复杂基质的样品提取及测定存在干扰, 前处理中经常出现样品乳化、固相萃取小柱堵塞、干扰峰较多、回收率超范围等现象, 影响了检测结果的准确性。而个别标准的适用范围太窄, 仅能用于鱼和虾的测定, 不适用于其他水品种; 有些标准虽然范围规定为水产品, 但是前处理方法没有区别, 在处理一些复杂基质样品时, 仍会出现上述问题影响检测结果, 不利于对所有水品种进行有效监管。

针对水产品常规监测指标, 在已颁布的标准中(见表 1), 除孔雀石绿检测方法标准适用于水产品外, 硝基咪唑类代谢物等检测方法标准的适用范围未能覆盖所有水品种。以硝基咪唑类代谢物为例, SN/T 1627-2005 仅适用于虾类样品; GB/T 21311-2007 则仅适用于鱼和虾; GB/T 20752-2006 和农业部 783 号公告-1-2006 虽然适用于所有水产品, 但在前处理步骤中, 没有根据基质的差异性进行分类处理, 导致在处理鳗鱼、蟹类等样品时, 缺乏有效的净化步骤, 直接影响到检测结果的准确性。

1.3 鱼、鳖等样品的取样代表性不够, 容易导致检测结果的偏差

从文献报道的水产品药物代谢规律看, 不同品种和组织中药物的残留量和代谢产物是不同的, 内脏组织中的残留量通常会高于肌肉组织^[34-36]。根据 SC/T 3016-2004^[37] 抽样操作规范及现有检测技术标准, 鱼只取肌肉组织, 弃去鱼皮和鱼籽等部位, 这可能会导致检测结果的偏差。而 SC/T 3016-2004^[37] 虽然规定鳖取可食部分, 但“可食部分”较为笼统, 取样时一般只取肌肉部分而鳖裙边通常被丢弃, 从而对检测结果产生偏差。我国农业部 235 号公告^[38]、欧盟(EEC) No 2377/90^[39]、加拿大^[40]等国内外最大残留限量标准有关水产品中兽药最大残留限量的制定方面, 通常以肌肉+皮作为样品。因此, 样品的代表性会直接影响检测结果的准确性。表 2-4 分别列举了我国、欧盟和加拿大的水产品以肌肉与皮或肌肉、皮作为兽药残留限量组织部位的规定。

表 1 水产品常规检测项目、检测方法及适用范围表
Table 1 The test items, test methods and scopes of aquatic products

检测项目	标准号	标准名称	适用范围
硝基呋喃类 代谢物	SN/T 1627-2005 ^[8]	进出口动物源食品中硝基呋喃类代谢物残留量测定方法高效液相色谱串联质谱法	虾
	农业部 781 号公告-4-2006 ^[9]	动物源食品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定高效液相色谱-串联质谱法	动物源食品
	GB/T 20752-2006 ^[10]	猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定液相色谱-串联质谱法	水产品(鱼类、虾蟹类和贝类)
	GB/T 21311-2007 ^[11]	动物源性食品中硝基呋喃类药物代谢物残留量检测方法高效液相色谱/串联质谱法	鱼、虾
	农业部 783 号公告-1-2006 ^[12]	水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定液相色谱-串联质谱法	水产品
孔雀石绿类	SN/T 1768-2006 ^[13]	水产品中孔雀石绿和结晶紫及其代谢产物的快速测定方法	鲜活水产品及其制品
	GB/T 19857-2006 ^[14]	水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定	鲜活水产品及其制品
	SC/T 3021-2004 ^[15]	水产品中孔雀石绿残留量的测定液相色谱法	水产品
	GB/T 20361-2006 ^[16]	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	水产品
氯霉素类	农业部 781 号公告-2-2006 ^[17]	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	鱼和虾
	GB/T 20756-2006 ^[18]	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	鱼和虾
	GB/T 22959-2008 ^[19]	河豚鱼、鳊鱼和烤鳊中氯霉素、甲砒霉素和氟苯尼考残留量的测定液相色谱-串联质谱法	河豚鱼、鳊鱼、烤鳊
	GB/T 22338-2008 ^[20]	动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定	水产品
	SN/T 1864-2007 ^[21]	进出口动物源食品中氯霉素残留量的检测方法液相色谱-串联质谱法	虾、鱼
	SN/T 1604-2005 ^[22]	进出口动物源性食品中氯霉素残留量的检验方法酶联免疫法	虾仁
	农业部 958 号公告-14-2007 ^[23]	水产品中氯霉素、甲砒霉素、氟甲砒霉素残留量的测定气相色谱-质谱法	水产品
	SC/T 3018-2004 ^[24]	水产品中氯霉素残留量的测定气相色谱法	水产品
	农业部 1025 号公告-26-2008 ^[25]	动物源食品中氯霉素残留检测酶联免疫吸附法	鱼、虾
	农业部 958 号公告-13-2007 ^[26]	水产品中氯霉素、甲砒霉素、氟甲砒霉素残留量的测定气相色谱法	水产品
喹诺酮类和 磺胺类	农业部 783 号公告-2-2006 ^[27]	水产品中诺氟沙星、盐酸环丙沙星、恩诺沙星残留量的测定液相色谱法	水产品
	GB/T 22951-2008 ^[28]	河豚鱼、鳊鱼中十八种磺胺类药物残留量的测定液相色谱-串联质谱法	河豚鱼、鳊鱼
	SN/T 1965-2007 ^[29]	鳊鱼及其制品中磺胺类药物残留量测定方法高效液相色谱法	鳊鱼及其制品
	农业部 1077 号公告-1-2008 ^[30]	水产品中 17 种磺胺类及 15 种喹诺酮类药物残留量的测定液相色谱-串联质谱法	水产品
	农业部 1025 号公告-23-2008 ^[31]	动物源食品中磺胺类药物残留检测液相色谱-串联质谱法	动物源食品
	GB/T 21316-2007 ^[32]	动物源性食品中磺胺类药物残留量的测定高效液相色谱-质谱/质谱法	水产品
农业部 958 号公告-12-2007 ^[33]	水产品中磺胺类药物残留量的测定液相色谱法	水产品	

表 2 我国水产品中兽药残留限量一览表^[38]
 Table 2 Residue limits for aquatic veterinary drugs in China^[38]

药物中文名	药物英文名	动物种类	其他规定	MRLs (μg/kg)
氟苯尼考	florfenicol	鱼	肌肉+皮	1000
氟甲喹	flumequine	鱼	肌肉+皮	500
噁喹酸	oxolinic acid	鱼	肌肉+皮	300
沙拉沙星	sarafloxacin	鱼	肌肉+皮	30
甲矾霉素	thiamphenicol	鱼	肌肉+皮	50
甲氧苄啶	trimethoprim	鱼	肌肉+皮	50

注: 肌肉+皮: 一般是特指鱼的带皮肌肉组织。

表 3 欧盟水产品中兽药残留限量一览表^[39]
 Table 3 Residue limits for aquatic veterinary drugs in EU^[39]

药物中文名	药物英文名	动物种类	其他规定	MRLs (μg/kg)
甲氧苄胺嘧啶	trimethoprim	有鳍鱼	肌肉+皮	50
单诺沙星	danofloxacin	有鳍鱼	肌肉+皮	100
双氟沙星	difloxacin	有鳍鱼	肌肉+皮	300
恩诺沙星	enrofloxacin	有鳍鱼	肌肉+皮	100
氟甲喹	flumequine	有鳍鱼	肌肉+皮	600
噁喹酸	oxolinic acid	有鳍鱼	肌肉+皮	100
沙拉沙星	sarafloxacin	鲑科	肌肉+皮	30
泰乐菌素	tylosin	有鳍鱼	肌肉+皮	100
氟苯尼考	florfenicol	有鳍鱼	肌肉+皮	1000
金霉素	chlortetracycline	有鳍鱼	肌肉+皮	100
土霉素	oxytetracycline	有鳍鱼	肌肉+皮	100
四环素	tetracycline	有鳍鱼	肌肉+皮	100
林可霉素	lincomycin	有鳍鱼	肌肉+皮	100
新霉素	neomycin	有鳍鱼	肌肉+皮	500
巴龙霉素	paromomycin	有鳍鱼	肌肉+皮	500
壮观霉素	spectinomycin	有鳍鱼	肌肉+皮	300
硫酸粘杆菌素	colistin	有鳍鱼	肌肉+皮	150
溴氰菊酯	celtamethrin	有鳍鱼	肌肉+皮	10
除虫脲	ciflubenzuron	鲑科	肌肉+皮	1000
氟苯脲	teflubenzuron	鲑科	肌肉+皮	500
阿维菌素	emamectin	有鳍鱼	肌肉+皮	100
		鲑科	肌肉+皮	100

表 4 加拿大水产品中兽药残留限量一览表^[40]
Table 4 Residue limits for aquatic veterinary drugs in Canada^[40]

药物中文名	药物英文名	动物种类	其他规定	MRLs (mg/kg)
阿维菌素	emamectin	鲑鱼	肌肉	0.1
			皮	1.0
氟苯尼考	florfenicol	鲑鱼	肌肉	0.8
奥美普林	ormetoprim	鲑鱼	肌肉+皮	0.1
土霉素	oxytetracycline	鲑鱼	肌肉	0.2
磺胺嘧啶	sulfadiazine	鲑鱼	肌肉	0.1
磺胺二甲氧嘧啶	sulfadimethoxine	鲑鱼	肌肉	0.1
氟苯脲	teflubenzuron	鲑鱼	肌肉	0.3
			皮	3.2
3-氨基苯甲酸乙酯甲基磺酸盐	tricainemethanesulfonate	鲑鱼	肌肉+皮	0.01
甲氧苄胺嘧啶	trimethoprim	鲑鱼	肌肉	0.1

1.4 仅以原药或单一代谢产物来判定水产品违禁或违规使用药物不够科学

很多药物在水产品体内代谢迅速, 很难检测到原药, 而且对代谢产物的研究很少, 导致在水产养殖中难以对外源添加物进行有效监管, 对药物休药期或间隔期的系统研究几乎仍是空白。孔雀石绿、硝基咪唑类、恩诺沙星等药物在水产动物体内的主要代谢产物已经有较多研究, 并有明确的结论^[34-36]。然而, 药物在生物体内的代谢途径复杂多样, 代谢产物众多。对于原药代谢快速的药物, 通过监测残留标志物来反映是否使用违禁药物或违规使用药物是一种通用的做法。但是目前很多研究证明, 有时仅仅依靠单一代谢产物来判断养殖过程是否用药并不能反映实际用药情况。代谢产物的代表性、专一性存在不足, 测定时可能会存在干扰。

以呋喃西林为例, 氨基脲(semicarbazide, SEM)之前一直被认为是呋喃西林药物的特征性代谢产物, 并作为监测食品中非法使用呋喃西林的依据。但近年来国外研究表明, 很多途径都会引入氨基脲的污染。在塑料包装食品及与食品接触的塑料材料中使用的偶氮甲酰胺, 在高温下受热分解可以产生氨基脲^[41]; 偶氮甲酰胺作为面粉改良剂添加到面粉中会产生氨基脲^[42]。氨基脲在一些动物和植物中是天然存在的, 如野生甲壳类动物、雄蜂蛹^[43,44]等; 使用次氯酸钠水产品进行消毒和漂白也可以形成氨基脲^[45]。因此, 仅以氨基脲判断水产品中使用了呋喃西林药物是不科

学的。

农业部 168 号公告禁止喹乙醇用于水产养殖, 喹乙醇在生物体内代谢快速, 很难检测到原药, 农业部 1077 号公告-5-2008^[46]中规定其主要代谢物 3-甲基喹噁啉-2-羧酸(methyl-3-quinoxaline-2-carboxylic acid, MQCA)的测定方法, 并被作为喹乙醇是否违规使用的判定指标。但是, 喹乙醇和喹烯酮同属于喹噁啉类化合物, 代谢产物中均含有 MQCA^[47,48], 所以不能仅以 MQCA 的结果判定喹乙醇的使用。

对于喹诺酮类药物恩诺沙星和环丙沙星而言, 环丙沙星既是恩诺沙星在水产品中的主要代谢标志物, 又是被禁止在水产品中使用的药物, 而恩诺沙星在水产品中使用时限量为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。当水产样品中同时检出环丙沙星和恩诺沙星时, 无法判定养殖过程中是仅使用了恩诺沙星, 还是恩诺沙星和禁用药物环丙沙星同时使用。

2 对策措施与建议

2.1 针对不同基质开展前处理技术研究, 加强标准的制修订工作

传统的样品前处理技术, 存在操作繁琐、稳定性和特异性差等特点, 近年来兴起的一些新的样品分离纯化技术, 如固相微萃取、基质分散固相萃取、加速溶剂萃取等技术, 具有样品量少、方法的特异性和选择性好、自动化处理和使用有机试剂量少等特点越来越受研究者的青睐^[49,50]。在改进前处理检测技术方

面, 应向简便高效、高选择性、样品用量少、试剂消耗少、自动化、低能耗、绿色环保检测方向开展^[51]。

对于鱼、虾、蟹、鳖和海参不同基质样品及不同组织部分, 有针对性的进行样品前处理和净化研究, 并及时修订更新现有检测方法标准, 才能保证检测结果的科学性和准确性。首先应该就各类水产品的“可食部分”给以统一的界定, 否则将造成检测结果的严重偏差。

2.2 加快未知物高通量筛查方法的研究, 警惕目前尚未关注或发现的潜在污染物

食品中兽药残留检测已从单一化合物发展为多种不同化合物的同时定性和定量分析。利用精确分子量和同位素峰形可以对异常未知峰进行准确的定性分析, 在部分研究中已经利用该技术建立了蔬菜、水果、肉制品中数百种有害物质的同时检测方法, 显示了其高通量筛查应用中的巨大潜力。但是我国目前对未知目标化合物的筛查能力不足, 应该尽快开展未知物质筛查数据库开发研究工作, 采用高分辨质谱对未知组份进行分析和鉴别识别, 完善和补充质谱数据库, 开展对渔用药物的高通量筛查研究, 建立潜在风险物质数据库, 促进水产品质量安全预警监测工作的实施。

技术性贸易壁垒已经成为世界各国调整贸易利益的重要手段, 随着检测技术的不断进步以及先进的仪器设备的开发应用, 国外对水产品药物残留的检测手段正在不断提高, 潜在的污染物可能会成为扩大我国水产品出口的最大障碍。我国是世界最大的鳊鱼养殖生产国和鳊鱼产品原料供应国, 因药物残留超标, 从 2006 年起鳊鱼出口连续几年受到出口国设置“技术壁垒”的打击, 对鳊鱼养殖及加工业造成了巨大损失。因此, 应该及时跟踪发达国家的相关法律法规, 并研究国际水产品检测的前沿技术, 关注国外正在监控的污染物。

2.3 加强基础研究, 提高我国药物残留监控水平

由于水产品质量与养殖环境密切相关, 人类活动、环境污染往往是水产品养殖环境的潜在隐患。目前已经发现在养殖者使用药物之外的其他多个因素如水环境、投入品等带来的药物残留问题。此外, 很多研究证明, 药物的代谢产物复杂, 一般会选择其特征性代谢产物作为残留标志物, 但是同类药物在代谢中可能会产生同一代谢产物, 这时仅依靠单一代

谢产物来判断养殖过程是否用药并不能反映实际用药情况。对此, 急需加强基础研究工作, 研究环境输入带来的影响, 对药物代谢产物进行识别, 确立残留标示物和药物代谢、消除周期, 在此基础上结合毒理学研究, 建立药物的毒性评估体系, 为提高我国药物残留监控技术水平提供技术支持。

2.4 结合实际情况, 完善我国现行条件的药物残留限量标准

从我国已经制定的残留限量的药物品种和限量值来看, 大多参考欧盟标准制定, 许多药物品种缺少渔药理论基础和数据, 缺乏相应的毒理学数据和药效评价标准, 无法制定合理的药物残留限量。对此, 必须加大相关研究的力度, 结合我国渔业经济水平、养殖技术发展状况和药物动力学的研究成果, 完善水产品中药物残留限量标准修订工作。

3 小 结

目前水产品质量安全现状仍令人担忧, 药物残留检测技术还有待进一步完善。本文对水产品药物检测研究中存在的问题进行分析, 明确了影响检测结果准确性的主要因素包括样品处理、取样代表性及药物在水生生物体内代谢产生的影响等。通过对以上几方面进行深入剖析, 加深了对检测技术的认知深度及水产品药物残留检测的复杂性思考。

在今后的工作中, 需要根据水产品自身的特点, 建立水产品专属的药物残留检测技术, 及时修订不完善的检测技术标准; 及时跟踪发达国家的相关法律法规及前沿检测技术, 了解其对药物残留监控的发展动向; 加快建立未知物的高通量筛查方法, 应对发达国家对我国实施的技术性贸易壁垒; 此外, 还需加强基础研究, 完善我国现行的残留限量标准。由此才能提高我国水产品药物残留检测技术水平, 在国际上处于领先地位。

参考文献

- [1] 李俊锁, 邱月明, 王超. 兽药残留分析[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002.
Li JS, Qiu YM, Wang C. Analysis of veterinary drug residues[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishing Press, 2002.
- [2] 林洪. 水产品安全性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
Lin H. The safety of aquatic products [M]. Beijing: China Light

- Industry Press, 2005.
- [3] 叶继锋, 陈秀美, 戴伟伟, 等. 海参胶原蛋白的提取及其基本成分的分析[J]. 光谱实验室, 2011, 28(5): 3195–3199.
Ye JF, Chen XM, Dai WW, *et al.* Extraction of Collagen from Sea Cucumber and Analysis of Its Elementary Composition[J]. Chin J Spectroscopy Lab, 2011, 28(5): 3195–3199.
- [4] 肖枫, 曾名勇, 董士远, 等. 海参胶原蛋白的研究进展[J]. 水产科学, 2005, 24(6): 39–41.
Xiao F, Zeng MY, Dong SY, *et al.* Research Progress in Sea Cucumber Collagen[J]. Fish Sci, 2005, 24(6): 39–41.
- [5] 方燕, 过世东. 中华鳖肌肉和裙边基本品质的研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(7): 194–196, 202.
Fang Y, Guo SD. Research on basic quality of muscle and callipash from *Trionyx sinensis*[J]. Sci Tech Food Ind, 2007, 28(7): 194–196, 202.
- [6] Marazuela MD, Bogialli S. A review of novel strategies of sample preparation for the determination of antibacterial residues in foodstuffs using liquid chromatography-based analytical methods[J]. Anal Chim Acta, 2009, 645: 5–17.
- [7] Lucie N. Challenges in the development of bioanalytical liquid chromatography–mass spectrometry method with emphasis on fast analysis[J]. J Chromatogr A, 2013, 1292: 25–37.
- [8] SN/T 1627-2005 进出口动物源食品中硝基咪唑类代谢物残留量测定方法 高效液相色谱串联质谱法[S].
SN/T 1627-2005 Determination of metabolites of nitrofurans residues in animal origin food for import and export—HPLC-MS/MS[S].
- [9] 农业部 781 号公告-4-2006 动物源食品中硝基咪唑类代谢物残留量的测定 高效液相色谱-串联质谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.781-4-2006 Determination of nitrofurans metabolites in animal derived food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[S].
- [10] GB/T 20752-2006 猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和水产品中硝基咪唑类代谢物残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 20752-2006 Method for the determination residues of the metabolites of nitrofurans in pork, beef, chicken, porcine liver and aquatic products—LC-MS-MS method[S].
- [11] GB/T 21311-2007 动物源性食品中硝基咪唑类药物代谢物残留量检测方法 高效液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 21311-2007 Determination of residues of nitrofurans metabolites in foodstuffs of animal origin—HPLC-MS/MS method[S].
- [12] 农业部 783 号公告-1-2006 水产品中硝基咪唑类代谢物残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.783-1-2006 Determination of nitrofurans metabolites residues in aquatic products by LC-MS/MS method[S].
- [13] SN/T 1768-2006 水产品中孔雀石绿和结晶紫及其代谢产物的快速测定方法[S].
SN/T 1768-2006 Determination of malachite green, crystal violet and the corresponding leuco compounds in the aquatic products[S].
- [14] GB/T 19857-2005 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定[S].
GB/T 19857-2005 Determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic product[S].
- [15] SC/T 3021-2004 水产品中孔雀石绿残留量的测定液相色谱法[S].
SC/T 3021-2004 Determination of malachite green residues in fishery products High-performance of liquid chromatography[S].
- [16] 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].
GB/T 20361-2006 Determination of malachite green and gentian violet residues in fishery products—High performance liquid chromatography with fluorescence detector[S].
- [17] 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].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.781-2-2006. Determination of chloramphenicol residues in animal derived food by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[S].
- [18] 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].
GB/T 20756-2006 Method for the determination of chloramphenicol, thiamphenicol, and florfenicol residues in edible animal muscles, liver and aquatic products—LC-MS-MS method[S].
- [19] GB/T 22959-2008 河豚鱼、鳗鱼和烤鳗中氯霉素、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].
GB/T 22959-2008 Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol residues in fugu, eel and baked eel—LC-MS-MS method[S].
- [20] GB/T 22338-2008 动物源性食品中氯霉素类药物残留量测定[S].
GB/T 22338-2008 Determination of multi-residues of chloramphenicol in animal-original food[S].
- [21] SN/T 1864-2007 进出口动物源食品中氯霉素残留量的检测方法 液相色谱-串联质谱法[S].
SN/T 1864-2007 Determination of chloramphenicol residue in animal-derived food for import and export—LC-MS/MS method[S].
- [22] SN/T 1604-2005 进出口动物源性食品中氯霉素残留量的检验

- 方法酶联免疫法[S].
SN/T 1604-2005 Inspection of chloramphenicol residues in animal derived food for import and export—Enzyme linked immunosorbent assay method[S].
- [23] 农业部 958 号公告-14-2007 水产品中氯霉素、甲矾霉素、氟甲矾霉素残留量的测定气相色谱-质谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.958-14-2007. Determination of chloramphenicol and florfenicol in fishery products by GC-MS[S].
- [24] SC/T 3018-2004 水产品中氯霉素残留量的测定气相色谱法[S].
SC/T 3018-2004 Determination of chloramphenicol residue in fishery products Gas chromatography[S].
- [25] 农业部 1025 号公告-26-2008 动物源食品中氯霉素残留检测酶联免疫吸附法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.1025-26-2008 Determination of chloramphenicol in edible animal tissues by immunoassay[S].
- [26] 农业部 958 号公告-13-2007 水产品中氯霉素、甲矾霉素、氟甲矾霉素残留量的测定气相色谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.958-13-2007 Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol residues in fishery products Gas chromatography method[S].
- [27] 农业部 783 号公告-2-2006 水产品中诺氟沙星、盐酸环丙沙星、恩诺沙星残留量的测定液相色谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.958-13-2006 Determination of norfloxacin, ciprofloxacin, enrofloxacin in fishery products—Liquid chromatography method[S].
- [28] GB/T 22951-2008 河豚鱼、鳗鱼中十八种磺胺类药物残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 22951-2008 Determination of 18 sulfonamides residues in fugu and eel—LC-MS-MS method[S].
- [29] SN/T 1965-2007 鳗鱼及其制品中磺胺类药物残留量测定方法高效液相色谱法[S].
SN/T 1965-2007 Determination of sulfonamides residues in eel and eel products—High performance liquid chromatographic method[S].
- [30] 农业部 1077 号公告-1-2008 水产品中 17 种磺胺类及 15 种喹诺酮类药物残留量的测定液相色谱-串联质谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.1077-1-2008 Simultaneous determination of 17 sulfonamides and 15 quinolones residues in aquatic products by LC-MS/MS method[S].
- [31] 农业部 1025 号公告-23-2008 动物源食品中磺胺类药物残留检测液相色谱-串联质谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.1025-23-2008 Determination of sulfonamides residues in edible tissues of animal Liquid chromatography-tandem mass spectrometry[S].
- [32] GB/T 21316-2007 动物源性食品中磺胺类药物残留量的测定高效液相色谱-质谱/质谱法[S].
GB/T 21316-2007 Determination of residues of sulfonamides in foodstuffs of animal origin—LC-MS/MS[S].
- [33] 农业部 958 号公告-12-2007 水产品中磺胺类药物残留量的测定液相色谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.958-12-2007 Determination of sulfonamide residues in aquatic products High performance liquid chromatography[S].
- [34] 刘永涛, 艾晓辉, 索纹纹, 等. 浸泡条件下孔雀石绿及其代谢物隐色孔雀石绿在斑点叉尾组织中分布及消除规律研究[J]. 水生生物学报, 2013, 37(2): 269–280.
Liu YT, Ai XH, Suo WW, *et al.* Tissue distribution and elimination of malachite green and its metabolite leocoplachite green from channel catfish (*Ictalurus punctatus*) after bath treatment[J]. Acta Hydrobiol Sin, 2013, 37(2): 269–280.
- [35] 谭志军, 翟毓秀, 冷凯良, 等. 呋喃西林和呋喃唑酮代谢物在大菱鲆组织内的消除规律研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2008, 47(9): 63–69.
Tan ZJ, Zhai YX, Leng KL, *et al.* The Depuration rules of the metabolites of furazolidone and nitrofurazone in turbot *Scophthalmus maximus*[J]. Acta Scient Natural Univ Sunyatseni, 2008, 47(9): 63–69.
- [36] 周帅, 胡琳琳, 房文红, 等. 恩诺沙星及其代谢产物环丙沙星在拟穴青蟹体内的药代动力学[J]. 水产学报, 2011, 35(8): 1182–1190.
Zhou S, Hu LL, Fang WH, *et al.* Pharmacokinetics of enrofloxacin and its metabolite ciprofloxacin in mud crab (*Scylla paramamosain*)[J]. J Fish China, 2011, 35(8): 1182–1190.
- [37] SC/T 3016-2004 水产品抽样方法[S].
SC/T 3016-2004 Method of sampling plans for fish and fishery products[S].
- [38] 农业部公告第 235 号动物性食品中兽药最高残留限量, 2002.
Announcement of the Ministry of Agriculture No.235 Maximum residues limits in animal food, 2002.
- [39] EEC No. 2377/90 Consolidated version of the Annexes I to IV of Council Regulation
- [40] Administrative Maximum Residue Limits (AMRLS) and Maximum Residue Limits (MRLS) set by Canada. http://www.hc-sc.gc.ca/dhp-mps/vet/mrl-lmr/mrl-lmr_versus_new-nouveau-eng.php
- [41] Pereira AS, Donato JL and DeNucci G. Implications of the use of semicarbazide as a metabolic target of the nitrofurazone contamination in coated products[J]. Food Addit Contam, 2004, 21 (1): 63–69.
- [42] Gregory ON, Timothy HB, Gregory WD. Semicarbazide forma-

- tion in flour and bread[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56 (6): 2064–2067.
- [43] 于慧娟, 李冰, 蔡友琼, 等. 液相色谱-串联质谱法测定甲壳类水产品中氨基脲的含量[J]. *分析化学*, 2012, 40(10): 1530–1535.
- Yu HJ, Li B, Cai YQ, *et al.* Determination of semicarbazide content in crustaceans by liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2012, 40(10): 1530–1535.
- [44] Saari L, Peltonen K. Novel source of semicarbazide: levels of semicarbazide in cooked crayfish samples determined by LC/MS/MS[J]. *Food Addit Contam*, 2004, 21: 825–832.
- [45] Samsonova JV, Douglas AJ, Cooper KM, *et al.* The identification of potential alternative biomarkers of nitrofurazone abuse in animal derived food products[J]. *Food Chem Toxicol*, 2008, 46 (5): 1548–1554.
- [46] 农业部 1077 号公告-5-2008 水产品中喹乙醇代谢物残留量的测定高效液相色谱法[S].
Announcement of the Ministry of Agriculture No.1077-5-2008 Determination of olaquinox metabolite residues in fishery products by high performance liquid chromatography[S].
- [47] 黄玲利, 李娟, 王旭, 等. 喹烯酮的食品安全性研究进展[J]. *中国兽药杂志*, 2013, 47(6): 56–59.
- Huang LL, Li J, Wang X, *et al.* Progress on Food Safety Evaluation for Quinocetone[J]. *Chin J Vet Drug*, 2013, 47(6): 56–59.
- [48] 薛良辰. 喹乙醇在鲫鱼体内的消除规律及残留检测技术研究[D]. 华南理工大学, 2012.
- Xue LC. Determination of olaquinox in aquatic products by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry and studies on elimination of olaquinox and its metabolites in *carassius auratus*[D]. South China University of Technology, 2012.
- [49] Diogo LR, Alex DB, George LD, *et al.* Greening sample preparation in inorganic analysis [J]. *TrAC Trends in Anal Chem*, 2013, 45(4): 79–92.
- [50] 陈冬梅, 陶燕飞, 余欢, 等. 兽药残留分析中样品前处理技术研究进展[J]. *化学通报*, 2009, 8: 713–719.
- Chen DM, Tao FY, Yu H, *et al.* Progress of sample pre-treatment in analysis of veterinary drug residues[J]. *Chem Commun*, 2009, 8: 713–719.
- [51] Justyna P, Marek T, Anna MS, *et al.* Green chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1307: 1–20.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



孙伟红, 助理研究员, 硕士, 研究方向为水产品安全性与质量控制。
E-mail: sunwh@ysfri.ac.cn



翟毓秀, 研究员, 本科, 主要研究方向为水产品安全性与质量控制。
E-mail: zhaiyx@ysfri.ac.cn