

长江中下游地区克氏原螯虾氨基脲污染现状及组织分布特征

赵飞越¹, 赵芳¹, 王桥¹, 刘言^{1,2}, 曾小雨¹, 殷娇娇¹, 宫智勇^{1,2*}

(1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023; 2. 湖北省农产品加工与转化重点实验室, 武汉 430040)

摘要: 目的 了解长江中下游地区克氏原螯虾中呋喃西林代谢物氨基脲暴露水平及组织分布特征。**方法** 根据中国小龙虾产业发展报告(2020), 对长江中下游9个主要养殖产区进行克氏原螯虾样品的采集, 参考农业部783号公告, 对克氏原螯虾样本水解后, 在37℃恒温条件下避光衍生化16h, 后净化提取, 通过液相色谱-串联质谱法对克氏原螯虾整体及不同组织中的氨基脲含量进行测定。**结果** 不同采样地区的克氏原螯虾体内氨基脲检出率均为100%, 含量范围在0.25~43.72 μg/kg, 而克氏原螯虾各组织中氨基脲暴露水平呈背壳>头壳>肝胰腺>肌肉的组织分布特征, 平均含量分别为4.71、3.63、1.66、0.26 μg/kg。**结论** 长江中下游地区克氏原螯虾中均存在不同程度的氨基脲污染, 其中壳中的氨基脲污染较为严重, 可食用部分的肉不具有食用风险, 而肝胰腺过量食用可能存在健康风险。

关键词: 长江中下游; 克氏原螯虾; 氨基脲; 液相色谱-串联质谱法; 组织分布

Contamination and tissue distribution characteristics of semicarbazide in *Procambarus clarkii* from the lower-middle reaches of the Yangtze River

ZHAO Fei-Yue¹, ZHAO Fang¹, WANG Qiao¹, LIU Yan^{1,2}, ZENG Xiao-Yu¹,
YIN Jiao-Jiao¹, GONG Zhi-Yong^{1,2*}

(1. Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Agricultural Products Processing and Transformation, Wuhan 430040, China)

ABSTRACT: Objective To understand the exposure level and tissue distribution characteristics of nitrofurazone metabolite semicarbazide in *Procambarus clarkii* in the lower-middle reaches of the Yangtze River. **Methods** According to the *Procambarus clarkii* industry development of china report (2020), samples were taken from 9 main breeding areas in the lower-middle reaches of the Yangtze River, referring to the method of the Ministry of Agriculture Announcement No.783, the *Procambarus clarkii* was hydrolyzed and derivatized at a constant temperature of 37 °C for 16 h under light-proof conditions, and then purified and extracted, and the content of semicarbazide in the whole and different tissues of *Procambarus clarkii* was determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** The detection rates of semicarbazide in *Procambarus clarkii* in different sampling areas were all 100%, and the content ranges were 0.25-43.72 μg/kg, the exposure level of

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2019YFC1606000)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2019YFC1606000)

*通信作者: 宫智勇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。E-mail: gongwhq@163.com

*Corresponding author: GONG Zhi-Yong, Ph.D, Professor, Wuhan Polytechnic University, No.36 Huanhu Middle Road, Dongxihu District, Wuhan 430023, China. E-mail: gongwhq@163.com

semicarbazone in different tissues of *Procambarus clarkii* was distributed as dorsal shell>head shell>hepatopancreas>muscle, with the average content of 4.71, 3.63, 1.66 and 0.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. **Conclusion** There are different degrees of semicarbazide pollution in the *Procambarus clarkii* in the lower-middle reaches of the Yangtze River, among which the semicarbazide pollution in the shell is more serious, the edible part of the meat has no edible risk, and excessive consumption of hepatopancreas may have health risks.

KEY WORDS: lower-middle reaches of the Yangtze River; *Procambarus clarkii*; semicarbazide; liquid chromatography-tandem mass spectrometry; tissue distribution

0 引言

克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*)别名小龙虾、淡水小龙虾,属甲壳纲螯虾科,是我国长江中下游地区重要的淡水养殖品种之一,因其味道鲜美,深受人们喜爱^[1]。大量调查研究表明,在甲壳类水产中,氨基脲(semicarbazide, SEM)残留十分严重^[2]。氨基脲又名氨基甲酰胺,可用于合成呋喃西林等硝基呋喃类抗生素,这类抗生素禁止在动物源性食品中使用。李东利等^[3]对各种虾类样品中 SEM 进行检测,含量在未检测到 370.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$;彭婕等^[4]对中华绒螯蟹中 SEM 含量进行测定,发现蟹壳中 SEM 检出率为 100%。由于呋喃西林进入动物体内后,几小时便可代谢为 SEM^[5],因此 SEM 被当作检测食源性动物是否使用呋喃西林的官方标志物^[6]。目前对呋喃西林的检测都是通过检测 SEM 进行的^[7]。相较于其他硝基呋喃代谢物,动物源性食品中 SEM 的检出率较高^[8],由于 SEM 可与组织结合,在体内残留时间长^[9-10]且具有神经毒性^[11]、生殖毒性^[12]和致突变^[13]等特性,因此一直将 SEM 作为进出口动物源性食品中是否使用呋喃西林的重点监控项目。中国、美国、欧盟等大多数国家禁止在动物源性食品中使用硝基呋喃类抗生素^[14],且欧盟规定用于禽肉和水产的 SEM 各种检测方法最小限值为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[15],我国农业部(1077 号公告-2—2008)要求水产品中氨基脲的最低限量值为 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[16]。

呋喃西林及其代谢物的残留检测主要集中在饲料制品或鱼虾类水产品中^[17]。王鼎南等^[18]对浙江地区日本沼虾、罗氏沼虾等产品中 SEM 含量进行检测,发现日本沼虾中 SEM 平均含量为 6.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$,罗氏沼虾中 SEM 平均含量为 2.52 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。目前研究表明,除添加呋喃西林外,SEM 的暴露还与养殖环境^[19-21]、食用藻类^[22]、次氯酸钠消毒剂的使用^[23]及食品包装材料成分有关^[24-25]。不仅如此,大量研究表明甲壳类水产品中 SEM 也会内源性产生^[26],从而导致 SEM 广泛存在于动物源性食品中。现有研究对克氏原螯虾体内 SEM 暴露分析报道较少,为了解我国长江中下游克氏原螯虾养殖环节中,克氏原螯虾 SEM 暴露水平及其分布特征,本研究从长江中下游克氏原螯虾主要养殖地区进行采样,采用液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass

spectrometry, LC-MS)检测分析,研究克氏原螯虾中 SEM 的污染现状及组织分布特征,为克氏原螯虾中 SEM 残留限量标准的制修订提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究克氏原螯虾样本的采集,根据《中国小龙虾产业发展报告(2020)》^[27],选择湖北、安徽、湖南、江苏 4 省中产量较大的 9 个县市,分别为湖北省荆州市监利县、湖北省洪湖市、湖北省潜江市、湖北省荆门市沙洋县、湖北省荆州市石首县、安徽省六安市霍邱县、湖南省岳阳市华容县、江苏省盐城市建湖县及江苏省淮安市盱眙县,共计 42 个采样点,采样点分布如图 1 所示。采样时间为 2021.3—2021.4,采用干法(虾网+冰袋)运输,克氏原螯虾出水后 24 h 内在实验室进行处理。

甲醇、甲酸、乙酸乙酯、正己烷(色谱级,美国 Sigma-Aldrich 公司);呋喃西林代谢物标准品、¹³C¹⁵N-SEM 同位素内标(纯度 $\geq 99.8\%$,德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司);2-硝基苯甲醛、盐酸、磷酸氢二钾、乙酸乙酯、氢氧化钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);Oasis[®] HLB 固相萃取小柱(美国 Waters 公司);0.22 μm 有机滤膜(天津市津腾实验设备有限公司);实验用水均为 Mili-Q 超纯水系统处理后的超纯水。

1.2 仪器与设备

QTRAP 6500+三重四极杆串联离子阱质谱仪、ExionLC AD 超高效液相色谱仪(美国 AB SCIEX 公司);SB 5200 DT 超声波清洗机(宁波新芝生物科技有限公司);FA-25 均质机(泰斯特有限公司);AL204 电子天平(精度 0.1 mg,瑞士梅特勒-托利多有限公司);BWT-2500S 多管涡旋混匀仪(英国 BIO-WAY 公司);SC-3614 低速离心机(武汉天力宇科技有限公司);5982-9120 固相萃取仪(美国 Aligent 公司);MTN-5800 氮吹浓缩装置(天津奥特赛恩斯仪器有限公司);Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ (100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm)(美国沃特世公司);Milli-Q Integral 超纯水系统(德国默克密里博公司)。

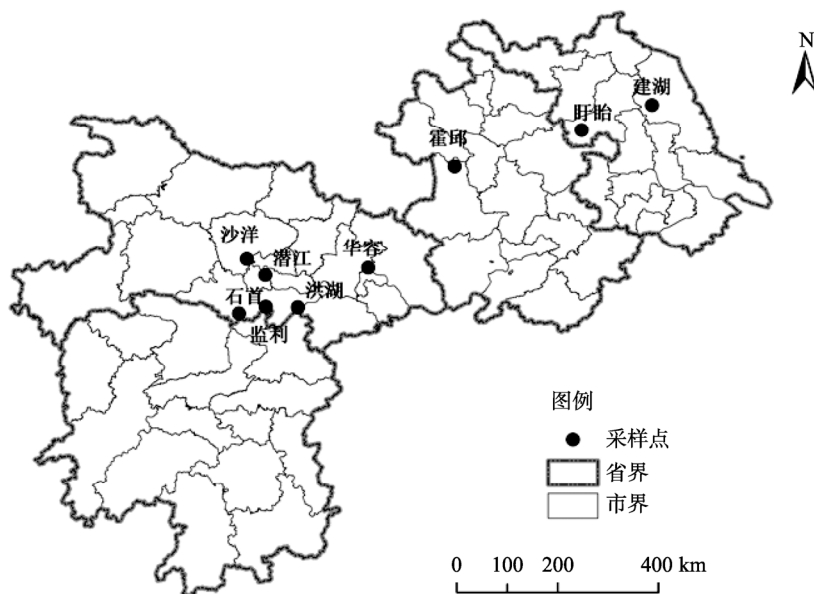


图1 长江中下游克氏原螯虾样本的采样点分布图

Fig.1 Distribution of sampling sites for *Procambarus clarkii* samples in the lower-middle reaches of the Yangtze River

1.3 实验方法

将新鲜克氏原螯虾使用超纯水浸泡后, 虾样品按照整虾及肌肉、背壳、头壳、肝胰腺 4 个部分解剖后用均质机均质 5 min 至充分绞匀, 粉碎均质后放 -80°C 冰箱避光保存。

1.3.1 溶液配制

0.2 mol/L 盐酸: 33 mL 盐酸加去离子水稀释至 2 L; 0.1 mol/L 衍生溶液: 0.15 g 邻硝基苯甲醛溶解于 10 mL 甲醇中; 8%磷酸氢二钠: 称取 40 g 磷酸氢二钠, 纯水定容至 500 mL; 4%氢氧化钠: 称取 20 g 氢氧化钠, 纯水定容至 500 mL; 50%甲醇水: 100 mL 甲醇与 100 mL 超纯水混匀备用; 标准工作溶液: 取 1.0 mg/mL 呋喃西林代谢物标准中间液 10 μL , 用甲醇定容至 100 mL, 混匀, 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$; 内标标准工作溶液: 取 1.0 mg/mL 呋喃西林代谢物内标标准中间液 10 μL , 用甲醇定容至 100 mL, 混匀, 浓度为 100 $\mu\text{g/L}$; 标准曲线溶液配制: 分别配制浓度为 0、0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、25.0、50.0 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液。

1.3.2 克氏原螯虾样本前处理方法

(1) 整虾、肌肉、壳的前处理

分别称取 2 g(精确到 0.01 g) 匀浆好的整虾、肌肉、背壳、头壳于 50 mL 棕色离心管中, 加入 50% 甲醇水洗涤后离心, 弃去上层液体后, 加入 0.2 mol/L 盐酸 10 mL, 涡旋 10 min, 待组织充分水解后加入 0.5 mL 衍生剂(0.1 mol/L 对硝基苯甲醛-甲醇) 涡旋 1 min 后放入恒温摇床 37°C 避光衍生 16 h, 取出后放置室温, 加入 8% 磷酸氢二钠缓冲溶液 5 mL, 用 4% 的氢氧化钠调节 pH 至 7.1~7.5, 随后放入离心机 4500 r/min 离心 10 min, 按照甲醇-水-甲醇顺序洗涤固相萃取装置, 先用 3 mL 甲醇活化 HLB 柱子, 将样品的上

层清液全部转移至 HLB 小柱, 加入 6 mL 水淋洗柱子洗脱杂质和脂质, 吹干, 再加入 6 mL 乙酸乙酯进行洗脱, 将洗脱液于 40°C 水浴氮吹吹干, 加入 50% 甲醇水溶液 1 mL 复溶, 涡旋, 过 0.22 μm 有机滤膜, 将滤液接于棕色进样瓶, 待上机测试。

(2) 肝胰腺的前处理

称取 2 g(精确到 0.01 g) 肝胰腺样品于 50 mL 棕色离心管中, 加入 0.2 mol/L 盐酸 10 mL, 涡旋 10 min, 加入 0.5 mL 衍生剂(0.1 mol/L 对硝基苯甲醛-甲醇) 涡旋 1 min, 随后放入恒温摇床 37°C 避光衍生 16 h, 取出后放置室温, 加入 8% 磷酸氢二钠缓冲溶液 5 mL, 用 4% 的氢氧化钠调节 pH 至 7.1~7.5 后, 加入 2 mL 正己烷, 放入离心机 11000 r/min 离心 10 min, 弃去正己烷层, 按照甲醇-水-甲醇顺序洗涤固相萃取装置, 先用 3 mL 甲醇活化 HLB 柱子, 将样品的上层清液全部转移至 HLB 小柱, 加入 6 mL 水淋洗柱子洗脱杂质和脂质, 吹干, 再加入 6 mL 乙酸乙酯进行洗脱, 将洗脱液于 40°C 水浴氮吹吹干, 加入 50% 甲醇水溶液 1 mL 复溶, 加入 2 mL 正己烷除脂, 涡旋, 4500 r/min 离心 10 min, 弃去正己烷层液体, 下层液体过 0.22 μm 有机滤膜, 将滤液接于棕色进样瓶, 待上机测试。

1.3.3 液相条件

色谱柱 Waters Acquity UPLC BEH C_{18} (100 mm \times 2.1 mm, 1.7 μm); 流动相: A 相: 0.1% 甲酸水溶液, B 相: 色谱级甲醇; 流速: 0.2 mL/min; 柱温: 35°C ; 进样量 10 μL ; 流动相洗脱梯度见表 1。

1.3.4 质谱条件

离子源: 电喷雾化学离子源(electron spray ionization, ESI); 电离模式: 正离子(ESI+); 扫描模式: 多反应监测

(multiple reaction monitoring, MRM); 气帘气: 25 psi; 离子化电压: 5500 V; 离子化温度 550 °C; 离子源气体(ion source gas, GS)分别为 GS1: 70 psi; GS2: 40 psi。离子对信息见表 2。

表 1 流动相洗脱梯度
Table 1 Mobile phase elution gradient

| 时间/min | A/% | B/% | 流速/(mL/min) |
|--------|-----|-----|-------------|
| 0 | 90 | 10 | 0.2 |
| 1 | 60 | 40 | 0.2 |
| 2 | 5 | 95 | 0.2 |
| 4 | 5 | 95 | 0.2 |
| 5.5 | 90 | 10 | 0.2 |
| 7 | 90 | 10 | 0.2 |

表 2 质谱参数
Table 2 Mass spectrometric parameters

| 目标物 | 母离子 (m/z) | 子离子 (m/z) | 锥孔电压 /V | 碰撞能量 /V |
|-------------------------------------|-----------|-----------|---------|---------|
| SEM ¹ | 209.1 | 166 | 50 | 15 |
| SEM ² | 209.1 | 192 | 50 | 15 |
| ¹³ C ¹⁵ N-SEM | 212.1 | 168 | 125 | 15 |

注: 1 为定量离子对; 2 为定性离子对。

1.4 数据处理

采用 Excel 2016 和 SPSS 20.0 软件对数据进行处理和统计分析, 用 Graphpad 9.0 作图, SEM 的平均含量表示为“均值±标准偏差(mean±SD)”。

2 结果与分析

2.1 不同采样地点克氏原螯虾 SEM 含量

从长江中下游不同地点采集的克氏原螯虾体内 SEM 含量如表 3 所示, 9 个采样区克氏原螯虾中均有 SEM 检出, 且不同地区克氏原螯虾中 SEM 的平均检出含量均高于标准限量值 1 μg/kg, 表明克氏原螯虾中 SEM 的污染较为严重。通过单因素方差分析及 Duncan 多重比较结果显示, 石首的克氏原螯虾体内 SEM 含量显著高于其他采样点克氏原螯虾体内 SEM 含量(P<0.05), 石首地区克氏原螯虾中 SEM 最高含量达 43.72 μg/kg。不同采样地区所得的克氏原螯虾样本 SEM 含量如表 4 所示, SEM 含量高低依次为: 湖北>安徽霍邱>湖南华容>江苏, 其中, 湖北石首地区克氏原螯虾体内 SEM 残留问题较为严重, 不同地区的克氏原螯虾体内 SEM 检出率均为 100%, 表明长江中下游地区克氏原螯虾中 SEM 的污染暴露比较严重。

表 3 长江中下游克氏原螯虾体内 SEM 含量(n=6, μg/kg)
Table 3 SEM content in *Procambarus clarkii* from the lower-middle reaches of Yangtze River (n=6, μg/kg)

| 地点 | SEM 平均含量 |
|----|---------------------------|
| 石首 | 27.48±11.65 ^b |
| 监利 | 2.05±1.21 ^a |
| 湖北 | 洪湖 1.73±0.60 ^a |
| | 潜江 3.94±1.94 ^a |
| | 沙洋 3.30±1.22 ^a |
| 安徽 | 霍邱 7.67±3.48 ^a |
| 湖南 | 华容 5.76±0.76 ^a |
| 江苏 | 建湖 3.10±0.64 ^a |
| | 盱眙 2.89±1.05 ^a |

注: 不同小写字母表示不同地点样品之间具有显著性差异(P<0.05), 下同。

表 4 长江中下游不同采样区克氏原螯虾 SEM 含量(n=6, μg/kg)
Table 4 SEM content in *Procambarus clarkii* of different sampling areas in the lower-middle reaches of Yangtze River (n=6, μg/kg)

| 采样区 | mean±SD | 最小值 | 中位数 | 最大值 |
|------|------------|------|------|-------|
| 湖北 | 8.06±11.09 | 0.25 | 3.32 | 43.72 |
| 江苏 | 3.02±0.75 | 1.73 | 3.16 | 3.79 |
| 安徽霍邱 | 7.67±3.48 | 3.07 | 6.62 | 11.94 |
| 湖南华容 | 5.76±0.76 | 5.01 | 5.76 | 6.52 |

2.2 克氏原螯虾不同组织中 SEM 含量

为进一步分析克氏原螯虾中 SEM 分布特征, 对克氏原螯虾中不同组织 SEM 含量进行了检测分析, 不同采样点的克氏原螯虾各部位 SEM 含量如表 5 所示。其中, 肌肉中 SEM 含量为 0~8.45 μg/kg, 检出率为 90.2%; 背壳中 SEM 含量为 1.47~12.94 μg/kg, 检出率为 100%; 头壳中 SEM 含量为 0~8.38 μg/kg, 检出率为 97.6%; 肝胰腺中 SEM 含量为 0~6.11 μg/kg, 检出率为 92.7%。

克氏原螯虾各组织间 SEM 含量比较分析, 结果如图 2 所示, 肌肉、背壳、头壳、肝胰腺中 SEM 平均含量分别为 (0.26±1.37)、(4.71±2.30)、(3.63±1.85)、(1.66±1.52) μg/kg, 表明克氏原螯虾中 SEM 含量具有组织特异性, 且呈现出: 背壳>头壳>肝胰腺>肌肉的组织分布特征, 这与倪永付等^[28]的研究结果相似。对于可食用部位而言, 90.47%的克氏原螯虾肌肉样本中 SEM 含量低于限量值(1 μg/kg), 40.48%的肝胰腺样本中 SEM 含量低于限量值, 而不可食用部位的虾壳中是 100%高于限量值, 虾壳相较于可食用部分则存在严重的 SEM 残留。

表 5 不同地区克氏原螯虾各组织中 SEM 平均含量($n=6$, $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 5 SEM average content in tissues of *Procambarus clarkii* from different sampling sites ($n=6$, $\mu\text{g}/\text{kg}$)

| | 湖北 | | | | 江苏 | | 湖南 | 安徽 | |
|-----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| | 潜江 | 监利 | 石首 | 沙洋 | 洪湖 | 盱眙 | 建湖 | 华容 | 霍邱 |
| 肌肉 | 0.96±0.95 ^a | 1.46±0.13 ^a | 0.13±0.12 ^a | 1.83±3.30 ^a | 0.16±0.19 ^a | 0.67±0.49 ^a | 0.48±0.35 ^a | 0.63±0.28 ^a | 0.26±0.17 ^a |
| 背壳 | 4.20±1.48 ^{ab} | 7.75±3.14 ^d | 7.16±1.42 ^{cd} | 4.33±1.48 ^{abc} | 6.30±3.87 ^{bcd} | 3.44±2.44 ^{ab} | 4.89±0.45 ^{abcd} | 3.37±0.99 ^a | 2.25±0.59 ^a |
| 头壳 | 3.67±2.09 ^a | 3.82±1.05 ^a | 5.08±2.36 ^a | 3.26±2.10 ^a | 3.43±2.06 ^a | 2.39±1.54 ^a | 4.11±1.02 ^a | 4.21±0.10 ^a | 2.40±0.47 ^a |
| 肝胰腺 | 3.09±1.93 ^b | 1.77±0.16 ^{ab} | 1.39±1.74 ^{ab} | 2.24±1.04 ^{ab} | 1.35±0.94 ^{ab} | 1.58±1.21 ^{ab} | 0.98±0.35 ^{ab} | 0.17±0.09 ^a | 0.29±0.30 ^a |

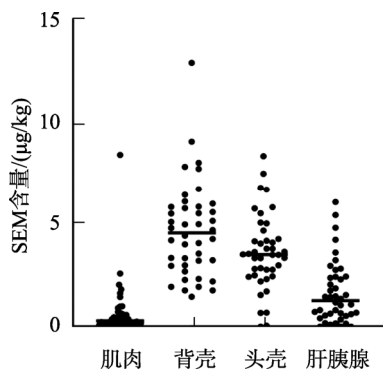


图 2 克氏原螯虾各部位 SEM 含量
Fig.2 SEM content in tissue of *Procambarus clarkii*

3 结论与讨论

本研究对长江中下游克氏原螯虾体内 SEM 污染现状进行了调查研究,发现长江中下游各地区克氏原螯虾体内 SEM 检出频率高,且存在高于硝基呋喃代谢物残留判定限量值($1 \mu\text{g}/\text{kg}$)的情况,表明长江中下游地区克氏原螯虾 SEM 残留情况严重,造成这一情况的原因是采样时间在春季,养殖水温度低,养殖虾易患病,可能存在滥用违禁药物的现象。其中湖北省石首地区克氏原螯虾体内 SEM 污染残留严重,该地区化工厂较多,工业三废对环境污染影响严重,被污染的养殖水体或土壤可能会对克氏原螯虾造成不同程度的污染,且部分化工厂生产次氯酸钠、亚氯酸钠等产品。有研究表明次氯酸钠可与含氮化合物作用生成 SEM^[23],这些污染物排入环境后,土壤和水体会被污染,从而克氏原螯虾体内 SEM 含量随之上升,这可能是石首地区克氏原螯虾体内 SEM 含量高的原因之一。

对克氏原螯虾不同组织部位中 SEM 进行检测分析后发现,虾壳中 SEM 残留较为严重,比肌肉和肝胰腺高出数十倍,SEM 高于标准限值的原因除非法添加呋喃西林和养殖环境污染造成 SEM 残留外,也存在克氏原螯虾壳中内源产生 SEM 的情况^[29-30]。本研究结果表明,克氏原螯虾的可食部分肌肉中 SEM 平均含量为 $0.26 \mu\text{g}/\text{kg}$,低于标准限量 $1 \mu\text{g}/\text{kg}$,因此长江中下游地区克氏原螯虾可食用部分虾肉无食用安全风险,而肝胰腺即虾黄中 SEM 含量部分存在

高于标准限值的情况,因此在食用克氏原螯虾时,要避免或不要过多食用肝胰腺部位,以避免克氏原螯虾中 SEM 的暴露风险。由于克氏原螯虾壳和可食用部位 SEM 含量差异过大,如按现行标准进行抽查,检测分析克氏原螯虾整虾含量,可能造成未使用呋喃西林的样本被判定为 SEM 残留不合格的情况,对水产行业发展不利。另外,目前对甲壳类水产中内源性 SEM 的产生机制还不清楚,内源性 SEM 的存在给呋喃西林的检测带来严重的假阳性问题,虾产品的安全性也受到质疑^[31],因此需继续探讨克氏原螯虾体内内源性 SEM 的形成机制,以全面了解克氏原螯虾中 SEM 的污染暴露,为人们安全食用克氏原螯虾提供理论依据。

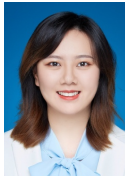
参考文献

- [1] 张文,吴光红,卢元玲,等.江苏地区克氏原螯虾中镉的膳食暴露及风险评估[J].食品科学,2017,38(23):201-206.
ZHANG W, WU GH, LU YL, et al. Dietary exposure, and risk assessment of cadmium in *Procambarus clarkii* in Jiangsu area [J]. Food Sci, 2017, 38(23): 201-206.
- [2] 范清涛,邓建朝,张宾,等.养殖虾类中呋喃西林代谢物检测方法的优化[J].食品与发酵工业,2021,47(16):6.
FAN QT, DENG JC, ZHANG B, et al. Optimization of a method for the detection of furacilin metabolites in cultured shrimp [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(16): 6.
- [3] 李东利,李健,常志强,等.呋喃西林代谢物在中国对虾(*Fenneropenaeus chinensis*)体内的消除规律及其对代谢酶活性的影响[J].渔业科学进展,2015,36(5):87-94.
LI DL, LI J, CHANG ZQ, et al. Elimination patterns of furacilin metabolites in Chinese shrimp (*Fenneropenaeus chinensis*) and their effects on metabolic enzyme activities [J]. Prog Fish Sci, 2015, 36(5): 87-94.
- [4] 彭婕,吕磊,喻亚丽,等.中华绒螯蟹中内源性氨基脒的产生途径研究[J].淡水渔业,2019,49(3):108-112.
PENG J, LV L, YU YL, et al. Study on the production pathway of endogenous semicarbazide in Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Freshwa Fish, 2019, 49(3): 108-112.
- [5] 舒秀君,程波,徐娟娟,等.日本沼虾养殖过程中氨基脒存在特征研究[J].淡水渔业,2020,50(3):11-16.
SHU XJ, CHENG B, XU JJ, et al. Characterization of the presence of semicarbazide in the culture of Japanese marsh shrimp [J]. Freshwa Fish, 2020, 50(3): 11-16.
- [6] JOHNSTON J, WILLIAMS MS, DUVERNA R, et al. Investigating the suitability of semicarbazide as an indicator of preharvest nitrofurazone use in raw chicken [J]. J Food Protece, 2020, 83(8): 1368-1373.
- [7] KULIKOVSKII AV, GORLOV IF, SLOZHENKINA MI, et al.

- Determination of nitrofurans metabolites in muscular tissue by high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection [J]. *J Anal Chem*, 2019, 74(9): 906–912.
- [8] 吴旭, 卜媛媛. HPLC-MS/MS法测定2017-2018年淮安地区小龙虾中硝基呋喃类代谢物残留量[J]. *中西医结合心血管病电子杂志*, 2018, 6(24): 197–198.
- WU X, BU YY. Determination of nitrofurans metabolite residues in *Procambarus clarkii* in Huai'an area from 2017-2018 by HPLC-MS/MS [J]. *Cardiovasc Dis Electron J Integr Tradit Chin Western Med*, 2018, 6(24): 197–198.
- [9] HU Q. Determination of semicarbazide in fish by molecularly imprinted stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2018, 1076(4): 8–14.
- [10] 高素, 汝少国. 氨基脲的毒性效应研究进展[J]. *环境科学研究*, 2013, 26(6): 637–644.
- GAO S, RU SG. Research progress on the toxicity of semicarbazide [J]. *Environ Sci Res*, 2013, 26(6): 637–644.
- [11] MARANGHI F, TASSINARI R, MARCOCCIA D, *et al.* The food contaminant semicarbazide acts as an endocrine disrupter: Evidence from an integrated *in vivo/in vitro* approach [J]. *Chem Biol Interact*, 2010, 183(1): 40–48.
- [12] YU M, FENG Y, ZHANG X, *et al.* Semicarbazide disturbs the reproductive system of male zebrafish (*Danio rerio*) through the GABAergic system [J]. *Reprod Toxicol*, 2017, 73: 149–157.
- [13] WEI T, LI G, ZHANG Z. Rapid determination of trace semicarbazide in flour products by high-performance liquid chromatography based on a nucleophilic substitution reaction [J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(9): 1993–2001.
- [14] 丁春燕. 青虾中硝基呋喃代谢物残留的检测研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
- DING CY. Study on the detection of nitrofurans metabolite residues in green shrimp [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [15] CHAIN E. Scientific opinion on nitrofurans and their metabolites in food [J]. *EFSA J*, 2016, 13(6): 4140.
- [16] 魏法山, 盖圣美, 谢文佳, 等. 动物源性食品中硝基呋喃类兽药残留检测方法的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(6): 2289–2295.
- WEI FS, GAI SM, XIE WJ, *et al.* Research progress on the detection of nitrofurans residues in animal-derived foods [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(6): 2289–2295.
- [17] 王强, 王旭峰, 赵东豪, 等. 超高效液相色谱法测定水体和沉积物中4种硝基呋喃类抗生素[J]. *食品科学*, 2016, 37(16): 249–253.
- WANG Q, WANG XF, ZHAO DH, *et al.* Determination of four nitrofurans antibiotics in water and sediments by ultra-performance liquid chromatography [J]. *Food Sci*, 2016, 37(16): 249–253.
- [18] 王鼎南, 周凡, 李诗言, 等. 甲壳类水产品中呋喃西林代谢物氨基脲的本底调查及来源分析[J]. *中国渔业质量与标准*, 2016, 6(6): 6–11.
- WANG DN, ZHOU F, LI SY, *et al.* Background investigation and source analysis of semicarbazide, a furacilin metabolite, in crustacean aquatic products [J]. *China Fish Qual Stand*, 2016, 6(6): 6–11.
- [19] KWON JW. Semicarbazide: Natural occurrence and uncertain evidence of its formation from food processing [J]. *Food Control*, 2017, 72: 268–275.
- [20] TIAN X, XU Y, GONG X, *et al.* Environmental status and early warning value of the pollutant semicarbazide in Jincheng and Sishili Bays, Shandong Peninsula, China [J]. *Sci Total Environ*, 2017, 576: 868–878.
- [21] 陈春香, 陈文, 熊旭尧. 线性扫描极谱法检测环境水体中呋喃西林[J]. *分析科学学报*, 2019, 35(3): 317–321.
- CHEN CX, CHEN W, XIONG XY. Detection of furacilin in environmental water by linear scanning polarography [J]. *J Anal Sci*, 2019, 35(3): 317–321.
- [22] STADLER RH, VERZEGNASSI L, SEEFELDER W, *et al.* Why semicarbazide (SEM) is not an appropriate marker for the usage of nitrofurazone on agricultural animals [J]. *Food Addit Contam B*, 2015, 32(11): 1842–1850.
- [23] HOENICKE K, GATERMANN R, HARTIG L, *et al.* Formation of semicarbazide (SEM) in food by hypochlorite treatment: Is SEM a specific marker for nitrofurazone abuse? [J]. *Food Addit Contam B*, 2004, 21(6): 526–537.
- [24] CASELLA IG, CONTURSI M. Electrochemical oxidation and flow detection analysis of semicarbazide at based IrOx chemically modified electrodes [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 209: 25–31.
- [25] OYE BE, COUILLARD FD, VALDERSNES S. Complete validation according to current international criteria of a confirmatory quantitative method for the determination of nitrofurans metabolites in seafood by liquid chromatography isotope dilution tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2019, 300(1): 125175.1–125175.9.
- [26] 范清涛, 陈胜军, 邓建朝, 等. 甲壳类水产品中氨基脲产生及控制方法研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(5): 1439–1445.
- FAN QT, CHEN SJ, DENG JZ, *et al.* Research progress on the production and control of semicarbazide in crustacean fish [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(5): 1439–1445.
- [27] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 2020中国小龙虾产业发展报告[J]. *中国水产*, 2020, (7): 10.
- Fishery and Fishery Administration of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Aquatic Technology Extension Station, Chinese Fisheries Society. 2020 China Crayfish Industry Development Report [J]. *China Fish*, 2020, (7): 10.
- [28] 倪永付, 朱莉萍, 王勇, 等. 微山湖小青虾各部分呋喃西林代谢物含量测定[J]. *食品与发酵科技*, 2012, 48(1): 86–88.
- NI YF, ZHU LP, WANG Y, *et al.* Determination of nitrofurazone metabolites in various parts of Wei Mountain Lake small shrimp [J]. *Food Ferment Technol*, 2012, 48(1): 86–88.
- [29] 赵芸, 翁丽萍, 张乐. 河虾中氨基脲的来源初探[J]. *杭州农业与科技*, 2019, (4): 43–44.
- ZHAO Y, WENG LP, ZHANG L. Preliminary study on the source of semicarbazide in river shrimp [J]. *Hangzhou Agric Technol*, 2019, (4): 43–44.
- [30] 程波, 舒秀君, 宋蓓, 等. 甲壳类水产品氨基脲残留来源研究进展[J]. *广东海洋大学学报*, 2018, 38(5): 93–98.
- CHENG B, SHU XJ, SONG B, *et al.* Research progress on the sources of semicarbazide residues in crustacean aquatic products [J]. *J Ocean Univ Guangdong*, 2018, 38(5): 93–98.
- [31] YU W, LIU W, SANG Y, *et al.* Analysis of endogenous semicarbazide during the whole growth cycle of *Litopenaeus vannamei* and its possible biosynthetic pathway [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(29): 8235–8242.

(责任编辑: 张晓寒 韩晓红)

作者简介



赵飞越, 硕士研究生, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: 353852741@qq.com



宫智勇, 博士, 教授, 主要研究方向为食品营养与安全。

E-mail: gongwhqg@163.com