

食品中兴奋剂污染研究现状

石 俭¹, 谭 碧^{2*}

(1. 广西民族大学体育与健康科学学院, 南宁 530006; 2. 广西经贸职业技术学院, 南宁 530021)

摘 要: 兴奋剂是目前竞技体育界的热点问题之一, 近年来, 食品中被检测出兴奋剂阳性的事件屡见不鲜, 运动员在误服误用被兴奋剂污染的食品后, 会导致兴奋剂检测呈阳性, 这对运动员和国家都造成了重大损失。由于摄入受污染的食品会导致严重的健康损害或意外违反反兴奋剂规定, 因此准确了解食品中兴奋剂污染种类是十分有必要的。本文主要从食品兴奋剂污染来源及常见被污染食品、食品兴奋剂污染检测方法等方面进行简要概述, 以提高运动员对高风险食品的警惕和防范, 避免因误服被兴奋剂污染的食品而导致的不良结果, 为食源性兴奋剂检测技术研究提供有力的理论支持, 且有利于新型检测技术的发展和运用。

关键词: 兴奋剂; 污染来源; 兴奋剂检测

Research status of stimulant pollution in food

SHI Jian¹, TAN Bi^{2*}

(1. College of Sports and Health Science, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;
2. Guangxi Vocational College of Economics and Trade, Nanning 530021, China)

ABSTRACT: Doping is one of the hot issues the field of competitive sports at present. In recent years, it is not uncommon for foods to be tested positive for stimulants. Athletes taking food contaminated by stimulants by mistake will lead to positive doping tests, which has caused great losses to athletes and the country. Ingestion of contaminated food can cause serious issues of health damage or unintended anti-doping rule violations, it is very necessary to accurately determine the types of stimulants in food. This paper briefly summarized the sources of food doping contamination, common contaminated foods, and detection methods for food doping contamination *etc.*, so as to improve athletes' vigilance and prevention of high-risk foods, and avoid accidents caused by mistakenly ingesting doping-contaminated food. It provides strong theoretical support for the research on food-borne doping detection technology, and is beneficial to the development and application of new detection technology.

KEY WORDS: doping; pollution sources; doping detection

0 引 言

兴奋剂原是为提高运动员比赛成绩的药物刺激剂类, 现为禁用药物的统称^[1]。在 2022 年《世界反兴奋剂条例国际标准禁用清单》中将蛋白同化制剂、 β_2 激动剂等常见兴

奋剂以禁用场合为标准划分为三大类。兴奋剂一直是体育界的热点问题, 近年来由于误服含有兴奋剂成分的食品、药品而导致的兴奋剂事件层出不穷, 如我国泳坛名将孙杨误服治疗心绞痛的药物“万爽力”, 被禁赛 8 年, 在 2022 年冬奥会中瓦利耶娃也因服用同样的药物被陷入兴奋剂判罚

基金项目: 2021 年度广西高等教育本科教学改革工程项目(2021JGA160)

Fund: Supported by the 2021 Guangxi Higher education undergraduate Teaching Reform Project (2021JGA160)

*通信作者: 谭碧, 硕士, 副教授, 主要研究方向为运动营养。E-mail: shi32627@163.com

*Corresponding author: TAN Bi, Master, Associate Professor, Guangxi Vocational College of Economics and Trade, Nanning 530021, China
E-mail: shi32627@163.com

事件^[2]。除了一些药物外,兴奋剂也普遍存在于某些食品中,如咖啡、茶、某些肉类等。根据目前国际奥委会(International Olympic Committee, IOC)及世界反兴奋剂机构(World Anti-Doping Agency, WADA)发布的《世界反兴奋剂条例》的规定,虽然国际标准认可因误食受污染的食物或食物中所含内源性成分从而导致阳性结果的可能,但运动员仍需对其相应的阳性检测结果及非典型性结果承担责任,一旦实验室报告禁用物质存在,运动员都将依据条例规定收到阳性检测结果通知或禁赛通知^[3]。这不仅会对运动员的职业生涯或健康造成威胁,而且还可能导致运动员暂时或永久停赛、受到经济制裁和声誉受损等^[4-5]。因此严格把控运动员的日常饮食显得尤为重要,本文通过总结归纳食品兴奋剂污染来源及常见被污染食品,以此提高运动员对高风险食品警惕,防止因服用受污染或掺假的食物而无意中违反反兴奋剂规则,并且综述了国内外食源性兴奋剂检测技术研究进展,为体育赛事食品安全保障工作提供技术支持,为食源性兴奋剂检测技术的进一步发展提供理论支持。

1 食品兴奋剂污染来源及常见被污染食品

食品兴奋剂污染(doping contamination of food)是 2019 年公布的运动医学名词,即食品被污染了国际反兴奋剂组织列出的违禁物质,被运动员食用后致使其兴奋剂检测阳性的污染。其污染来源包括内源性污染和外源性污染^[6]。

1.1 内源性食品兴奋剂污染及常见被污染食品

内源性食品兴奋剂是指食品中天然存在的兴奋剂成分,常见内源性食品兴奋剂包括咖啡因、去甲乌药碱、糖皮质激素及类固醇激素^[3]等。

1.1.1 咖啡因

咖啡因是最知名的天然兴奋剂,能够刺激中枢神经系统,并且具有利尿和放松肌肉的作用。自 2004 年以来, WADA 不再禁止使用咖啡因,但咖啡因仍属于 WADA 监控程序中的物质^[7]。咖啡、茶和可可都是富含咖啡因的食品。

1.1.2 去甲乌药碱

去甲乌药碱是一种充当 β_2 -激动剂的生物碱,目前由于与麻黄碱具有类似的机制而被用作脂肪燃烧器,属于禁用物质,赛内赛外均禁止使用^[8-9]。由于这种物质在许多食品、营养品甚至化妆品中存在,因此运动员误服误用的风险很高。2016 年 5 月我国著名竞走选手刘虹因误用含有去甲乌药碱成分的按摩乳而导致尿检结果阳性,被禁赛一个月^[10]。去甲乌药碱天然存在于许多植物中,如花椒、乌头、莲子和释迦果,因此运动员应格外小心避免摄入此类物质^[11]。

1.1.3 糖皮质激素

糖皮质激素是一种肾上腺皮质激素,具有促进蛋白质分解、肝糖原分解成葡萄糖,维持能源供给的作用^[12]。是一

种常见的食源性兴奋剂,天然存在于甘草、释迦果等中。

1.1.4 合成类固醇

合成类固醇,又名蛋白同化雄性类固醇,其合成结构、生物活性与睾酮和雄烯二酮类似,是在体育界最常见的兴奋剂之一。国际奥委会的一项国际调查显示,在分析的 634 份膳食样本中,94 份(14.8%)含有未在标签上声明的合成类固醇^[13]。因此,运动员在进食前必须充分了解产品成分,防止无意中违反反兴奋剂规则^[14]。一些动物生殖器官天然含有合成类固醇激素成分,运动员不宜进食,如牛鞭、狗鞭。

1.2 外源性食品兴奋剂污染及常见被污染食品

外源性兴奋剂是我国主要的食源性兴奋剂风险源,指在生产加工过程中人为添加或残留在食物内的兴奋剂成分,不能在体内自然产生,必须从外界摄取^[3]。常见的有吗啡、 β 受体激动剂和玉米赤霉醇。

1.2.1 吗啡

吗啡,属于阿片生物碱类,是在比赛中被禁止的最古老的兴奋剂之一^[15]。使用此类兴奋剂能使人产生快感及心理亢奋,给运动员造成能超越体能的幻觉,并降低痛感使运动员感觉不到受伤的真实情况。WADA 明确规定尿液中吗啡含量的阈值浓度为 1.0 $\mu\text{g/mL}$,同时还规定所有含有超出阈值浓度吗啡的样品均被视为违规,除非能够证明尿液中的吗啡是由可待因等非禁用物质代谢而来的^[16]。THEVIS 等^[17]通过气相色谱-质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS)分析了从德国市场购入的 8 种罂粟产品,发现产品中吗啡的含量在 1~152 $\mu\text{g/g}$ 之间,食用含有罂粟籽的产品仍然会在体育运动中引起不良分析结果。因此,建议运动员采取预防措施或避免食用某些膳食。

1.2.2 β 受体激动剂

β 受体激动剂具有促进动物蛋白质合成,提高饲料转化率的功效,是一类化学结构和生理功能类似肾上腺素和去甲肾上腺素的苯乙胺类药物,其在动物性食品中的残留严重危害了人的身体健康^[18]。盐酸克伦特罗是最常见的一种 β 受体激动剂,俗称“瘦肉精”,具有促进动物肌肉生长,减少脂肪囤积,提高瘦肉率的作用^[19]。由于其合成代谢和脂质化作用,克伦特罗被列入世界反兴奋剂机构禁用名单,因此在比赛内外都被禁止使用^[20-21]。近年来,因食用被“瘦肉精”污染的食物导致中毒事件屡有发生,在 2019 年修订《世界反兴奋剂法典》第 7.4 条(其中引入了如果在尿液中观察到克伦特罗含量低于 5 ng/mL 就报告非典型发现的选项)之前,在兴奋剂控制样本中未应用检测该药物的阈值,甚至低浓度也会导致不良分析结果和相应的处罚^[21-23]。建议运动员到指定的用餐地点就餐,提高自身防范意识,谨防误食含有瘦肉精的肉类。

1.2.3 玉米赤霉醇

玉米赤霉醇,又名“右环十四酮酚”,是玉米赤霉菌在

生长过程中产生的次生代谢产物玉米赤霉烯酮的还原产物, 属于雷索酸内酯类非甾体类同化激素^[24]。在体育运动中一直被禁止滥用。2019 年 12 月 27 日, 玉米赤霉醇被列入食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单^[25]。玉米赤霉醇可以在玉米赤霉烯酮的代谢中产生, 而玉米赤霉烯酮在玉米、小麦、高粱等重要农作物上广泛存在, 在食用受污染的谷物后, 它们可以被酶促转化为玉米赤霉醇。所以无意中服用这种药物可能是由于对产肉动物的非法给药, 也可能与谷物中天然存在结构相关的真菌毒素有关。由于使用玉米赤霉醇违反反兴奋剂规定的情况非常罕见, 因此在出现运动中的不良分析结果时, 应考虑意外摄入的可能性^[26]。

2 食品兴奋剂污染的检测方法

2008 年, 国家认监委发布奥运食品违禁药物控制检测项目, 规定食品兴奋剂检测项目主要包括合成类固醇类、 β 受体激动剂类、糖皮质激素类、玉米赤霉醇类, 共 4 大类 34 种。2008 年以来, 根据国内外食用案例和 WADA 禁用清单我国又相继增加了去甲乌药碱等多种食品和营养品中可能出现的兴奋剂检测项目。目前我国反兴奋剂中心对食品中禁用成分的检测包括蛋白类同化制剂 72 种、 β 2-激动剂 10 种、糖皮质激素 33 种, 以及沙丁胺醇、克仑特罗、泽仑诺、莱克多巴胺等物质的检测^[3]。因此, 对食源性兴奋剂检测方法主要从以下 4 大类进行简述。

2.1 合成类固醇类检测方法

合成类固醇可以穿过细胞膜, 直接作用于细胞核。在细胞核内与雄激素受体结合, 增加蛋白表达, 从而促进肌肉细胞的生长。类固醇还可以阻止由应激激素如皮质醇引起的肌肉组织分解。自 2008 年以来因误服合成类固醇类兴奋剂导致检测结果阳性的事件高达 20 起, 占比最高^[3]。早在 20 世纪 70 年代就开始使用 GC-MS 检测类固醇激素^[27]。虽然 GC-MS 灵敏度高, 但样品需要衍生化。随着技术的发展, 液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)被用于类固醇激素检测, 与 GC-MS 相比, 其具有更高的灵敏度和专属性, 近年来得到广泛关注^[28-29]。在检测肉制品中类固醇物质时, 李永吉等^[30]采用气相色谱-线性离子阱质谱法(gas chromatography-linear ion trap/mass spectrometry, GC-IT/MS)的检测方法, 该方法的定量限低至 0.1~0.4 $\mu\text{g/kg}$ 。虽然酶联免疫法(enzyme immunoassay, ELISA)和高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)也可用于肉制品中合成类固醇的筛查, 但是存在灵敏度低、专属性差的问题。目前, IOC 通常采用 GC-MS 作为类固醇物质的标准方法。

2.2 β 受体激动剂类检测方法

在 β 受体激动剂检测项目中, 最初采用的是 ELISA 和放射免疫法, 但是容易受自身抗体和嗜异性抗体的干扰,

不能作为 β 受体激动剂的确证方法^[30]。薄层色谱法(thin layer chromatography, TLC)灵敏度较低, 而且专属性差, GC-MS 虽然灵敏度高, 但是样品需要衍生化^[31]。直到 1989 年 LC-MS 才用于 β 受体激动剂检测分析, LC-MS 灵敏度高, 专属性好^[32]。2012 年高效液相色谱-线性离子阱质谱法(high performance liquid chromatography-linear ion trap/mass spectrometry, HPLC-LIT-MS)被用于猪肉、鸡肉等产品的 β 受体激动剂检测^[33]。随着技术的发展, 液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)也被用于动物产品中 β 受体激动剂检测^[34-38], LC-MS/MS 相比其他方法具有灵敏度高和选择性好的优点。除此之外, CHEN 等^[39]将高效毛细管电泳法(high performance capillary electrophoresis, HPCE)和安培检测法(amperometric detection, AD)结合检测 β 受体激动剂, 具有设备简便、成本低、检出限低、操作灵活性高等优点。

2.3 糖皮质激素类

糖皮质激素类检测方法主要有 HPLC、GC-MS、LC-MS、LC-MS/MS、高效毛细管电泳法(high-performance capillary electrophoresis, HPCE)、薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)和免疫分析法^[40-44]。TLC 和 HPLC 分析方法灵敏度较低、专属性差, 逐渐不能满足检测分析的需求; LC-MS 凭借高度灵敏性和选择性的优势逐渐代替 GC-MS 成为糖皮质激素的主要分析方法; 随着糖皮质激素的检测方法不断发展, 张秋云等^[45]采用超高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱法对草鱼中 39 种糖皮质激素残留进行了筛查, 简单高效且重复性高; 孙雪婷^[46-47]、郭成方等^[48]利用在线富集技术实现了 HPCE 对糖皮质激素的高灵敏检测; 糖皮质激素的免疫分析检测法包括 ELISA、免疫层析法(colloidal gold immune chromatographic assay, GICA)、荧光免疫检测法等, 荧光免疫检测法比传统 ELISA 法灵敏度更高^[49], 张世伟等^[50]利用 3 种糖皮质激素广谱性抗体, 制成免疫层析广谱检测卡, 可对 28 种糖皮质激素检测, 操作简单、成本低, 非常适合基层现场快速筛查。

2.4 玉米赤霉醇类

HPLC 是玉米赤霉醇类检测项目最常用的方法之一, 具有分辨率高、准确性好的优点。TLC 和 ELISA 操作简便快捷, 灵敏度较高, 常用作玉米赤霉醇类物质筛查方法^[51]。除了常见的 HPLC、GC-MS、LC-MS 和 ELISA 等检测技术外, 随着现代分析技术的发展, 玉米赤霉醇的检测方法也有了新进展。张天姝等^[52]采用超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)对饲料中玉米赤霉醇、玉米赤霉酮和己烯雌酚 3 种物质进行检测, 回收率在 61.7%~99.4%之间, 检出限为 10 $\mu\text{g/kg}$, 定量限为 20 $\mu\text{g/kg}$, 灵敏度高、结果可靠。SOYELU 等^[24]采用 HPLC-MS/MS

测定了牛奶中 6 种玉米赤霉醇类激素药物的残留量,回收率在 83.2%~111%之间,定量限为 0.33~1.00 $\mu\text{g/kg}$,操作便捷、准确性好。吴昌林等^[53]研制了玉米赤霉醇层析试纸条,可以对生鲜乳中是否含有玉米赤霉醇做出准确判断。目前食源性兴奋剂的检测手段也不断更新,为我国食品安全保驾护航。

3 结束语

兴奋剂不仅存在于一些药物中,也在一些食品中非常常见,误食食源性兴奋剂不光会使运动员遭受禁赛等处罚,更会对人们身心健康造成不利影响。食品兴奋剂污染源包括内源性和外源性,内源性兴奋剂主要指咖啡因、去甲乌药碱、糖皮质激素及类固醇激素,常存在于咖啡、茶、花椒、释迦果、牛鞭等常见食品中。外源性兴奋剂主要有吗啡、 β 受体激动剂和玉米赤霉醇,常见于一些肉类、谷物等食品。建议运动员在食用食品时要谨慎选择,有针对性地运动员进行反兴奋剂教育,使其正确认识某些食品潜在的兴奋剂风险和健康风险。准确、完整地记录运动员最近 7 d 内的饮食,预防食源性兴奋剂误服风险。进一步加强食品采购、使用和管理,严格审核食材兴奋剂检测报告。针对最常见的食源性兴奋剂类型,目前最常用的检测技术有色谱法、色谱-质谱法、免疫分析法,但存在检测手段单一、可同时检测的兴奋剂种类十分有限等缺点。由此可见,应建立健全兴奋剂风险防控体系,完善食源性兴奋剂检测方法,加大科研投入,建立多种兴奋剂同时检测的快速、准确、筛检方法,提高检测效率。

参考文献

- [1] 马俊美, 范素芳, 李强, 等. 超高效液相色谱-四极杆/飞行时间质谱检测猪肉和牛肉中 30 种食源性兴奋剂类药物残留[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 10.
MA JM, FAN SF, LI Q, *et al.* Detection of 30 foodborne stimulant drug residues in pork and beef by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight mass spectrometry [J]. Food Sci, 2021, 42(14): 10.
- [2] 杨瑾, 蒋慧娴, 李波. 食品中食源性兴奋剂检测的研究进展[J]. 中国食品, 2021, (15): 1.
YANG J, JIANG HX, LI B. Research progress on detection of foodborne stimulants in food [J]. Chin Food, 2021, (15): 1.
- [3] 李笑曼, 臧明伍, 王守伟, 等. 国内外食源性兴奋剂误服事件分析与法规标准现状[J]. 食品科学, 2019, 40(21): 280.
LI XM, ZANG MW, WANG SW, *et al.* Analysis of events of ingestion of food-borne stimulants by mistake and current status of relevant regulations and standards in china and abroad [J]. Food Sci, 2019, 40(21): 280.
- [4] CHAN D, NTOUMANIS N, GUCCIARDI DF, *et al.* What if it really was an accident? The psychology of unintentional doping [J]. Brit J Sports Med, 2016, 50: 898–899.
- [5] MAUGHAN RJ, BURKE LM, DVORAK J, *et al.* IOC consensus statement: Dietary supplements and the high-performance athlete [J]. Int J Sport Nutr Exerc Metab, 2018. DOI: 10.1123/ijsnem.2018-0020
- [6] 侯俊杰. 食品源兴奋剂在体育运动中的风险[J]. 中国食品, 2018, (21): 2.
HOU JJ. Risks of food-derived stimulants in sports [J]. Chin Food, 2018, (21): 2.
- [7] World Anti-doping Agency (WADA). The world anti-doping code international standard-prohibited list 2019 [Z].
- [8] GRUCZA K, KOWALCZYK K, WICKA M, *et al.* The use of a valid and straightforward method for the identification of higenamine in dietary supplements in view of anti-doping rule violation cases [J]. Drug Test Anal, 2019, 11: 912–917.
- [9] YAN K, WANG X, WANG Z, *et al.* The risk of higenamine adverse analytical findings following oral administration of *Plumula nelumbinis* capsules [J]. Drug Test Anal, 2019, 11: 1731–1736.
- [10] 杨明, 陈丹, 涂凤琴, 等. 高效液相色谱-串联质谱测定香辛料中的去甲乌药碱[J]. 现代食品科技, 2020, 36(3): 6.
YANG M, CHEN D, TU FQ, *et al.* Determination of higenamine in spices by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2020, 36(3): 6.
- [11] 杨明, 何思睿, 张丹, 等. 常用药材中去甲乌药碱的 LC-MS/MS 测定方法研究[J]. 中国测试, 2018, 44(3): 5.
YANG M, HE SR, ZHANG D, *et al.* Study on LC-MS/MS determination method of higenotone in commonly used medicinal materials [J]. Chin Measur Test Technol, 2018, 44(3): 5.
- [12] SHEN Y, ZHANG J, XIE J, *et al.* In vitro assessment of corticosteroid effects of eight chiral herbicides [J]. J Environ Sci Health, 2020, 55(1/3): 91–102.
- [13] THALMAYR M. Analysis of non-hormonal nutritional supplements for anabolic-androgenic steroids-results of an international study [J]. J Sports Med, 2004, 25(2): 124–129.
- [14] CASEY CR, ANDERSEN WC, Williams NT, *et al.* Multiclass, multiresidue method for the quantification and confirmation of 112 veterinary drugs in game meat (bison, deer, elk, and rabbit) by rapid polarity switching liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2021, 69(4): 1175–1186.
- [15] JIN HL, SHON SY, JEON W, *et al.* Discovery of μ, δ -opioid receptor dual-biased agonists that overcome the limitation of prior biased agonists [J]. ACS Pharmacol Transl Sci, 2021. DOI: 10.1021/acspstsci.1c00044
- [16] 申利, 吴筠, 杨志勇, 等. 兴奋剂检测中吗啡和可待因的 LC-MS/MS 定量方法研究[J]. 中国运动医学杂志, 2015, 34(11): 1089–1093.
SHEN L, WU Y, YANG ZY, *et al.* Quantitation of morphine and codeine in human urine by HPLC-MS/MS for doping control [J]. Chin J Sports Med, 2015, 34(11): 1089–1093.
- [17] THEVIS M, OPFERMANN G, SCHÄNZER W. Urinary concentrations of morphine and codeine after consumption of poppy seeds [J]. Anal Toxicol, 2003, 27: 53–56.
- [18] 李敏. 快速检测卡和酶联免疫试剂盒检测动物性食品中的 3 种 β -兴奋剂分析[J]. 中国食品工业, 2020, (7): 2.
LI M. Analysis of 3 kinds of β -stimulants in animal food by rapid test card and enzyme-linked immunosorbent assay kit [J]. Chin Food Ind, 2020, (7): 2.
- [19] 李大伟. 瘦肉精对运动员生理功能的影响及其检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(7): 1965–1968.
LI DW. Research progress on the effect of clenbuterol on the physiological function of athletes and its detection methods [J]. J Food Saf Qual, 2019,

- 10(7): 1965–1968.
- [20] 杨金众. 食品中瘦肉精残留危害及其常用检测方法探讨[J]. 食品安全导刊, 2020, (3): 1.
- YANG JZ. Discussion on the harm of clenbuterol residues in food and its common detection methods [J]. Chin Food Saf Magaz, 2020, (3): 1.
- [21] NICOLI R, PETROU M, BADOUD F, *et al.* Quantification of clenbuterol at trace level in human urine by ultra-high pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2013, 1292: 142–150.
- [22] World Anti-doping Agency (WADA). Stakeholder notice regarding meat contamination [R]. 2019.
- [23] THEVIS M, GEYER L, GEYER H, *et al.* Adverse analytical findings with clenbuterol among U-17 soccer players attributed to food contamination issues [J]. Drug Test Anal, 2013, 5: 372–376.
- [24] SOYELU OT, ADERIBIGBE AO. The effects of zeranol and oestradiol implants on performance and nutrient digestibility of zero-grazed white Fulani cattle [J]. Anim Prod Sci, 2020. DOI: 10. 1071/AN19050
- [25] 农业农村部. 中华人民共和国农业农村部公告第 250 号(食品动物中禁止使用的药品及其他化合物清单)[J]. 中国饲料添加剂, 2020, (2): 47–50.
- Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Announcement No.250 of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China (list of drugs and other compounds prohibited to be used in food animals) [J]. Chin Feed Addit, 2020, (2): 47–50.
- [26] WALPURGIS K, THOMAS A, GEYER H, *et al.* Dietary supplement and food contaminations and their implications for doping controls [J]. Foods, 2020, 9(8): 1012.
- [27] 沙继斌. 合成类固醇激素的检测技术研究进展与思考[J]. 广州化工, 2010, 38(6): 45–47.
- SHA JB. Progress and consideration on detection technique of anabolic androgenic steroid [J]. Guangzhou Chem Ind, 2010, 38(6): 45–47.
- [28] 徐锦忠, 张晓燕, 丁涛, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时检测鸡肉和鸡蛋中合成类固醇类激素和糖皮质激素[J]. 分析化学, 2009, 37(3): 6.
- XU JZ, ZHANG XY, DING T, *et al.* Simultaneous determination of anabolic steroids and glucocorticoids in chicken and eggs by LC-MS spectrometry [J]. Anal Chem, 2009, 37(3): 6.
- [29] 康占省. 动物源性食品中类固醇激素残留的检测方法研究[D]. 保定: 河北大学, 2011.
- KANG ZS. Study on the detection method of steroid hormone residues in food of animal origin [D]. Baoding: Hebei University, 2011.
- [30] 李永吉, 陈燕, 王柯, 等. 运动员特供食品中兴奋剂检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2604–2610.
- LI YJ, CHEN Y, WANG K, *et al.* Advance on detection methods of athletes' food-borne stimulant [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(7): 2604–2610.
- [31] 陈秀梅. GC-MS 法检测环境水样及奶制品中 4 种 β_2 -受体激动剂[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- CHEN XM. Determination of four β_2 -adrenergic agonists in environmental water samples and dairy samples using GC-MS [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2015.
- [32] BLANCHFLOWER WJ, KENNEDY DG. A rapid screening procedure for the detection and quantification of clenbuterol in bovine urine using thermospray liquid chromatography/mass spectrometry [J]. Biomed Environ Mass Spectr, 2010, 18(10): 935–936.
- [33] FAN S, MIAO H, ZHAO YF, *et al.* Simultaneous detection of residues of 25 β_2 -agonists and 23 β -blockers in animal foods by high-performance liquid chromatography coupled with linear ion trap mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2012. DOI: 10. 1021/jf2039058
- [34] 王丽君, 付倩倩, 刘琳秀. 动物产品中 β -受体激动剂残留检测前处理技术[J]. 畜禽业, 2020, 31(11): 31–32.
- WANG LJ, FU QQ, LIU LX. Pretreatment technology for detection of β -agonist residues in animal products [J]. Livest Poul Ind, 2020, 31(11): 31–32.
- [35] 张洋. LC-MS/MS 法同时快速检测牛肉中 12 种 β -受体激动剂的应用研究[J]. 食品安全导刊, 2020, (26): 5.
- ZHANG Y. Simultaneous rapid determination of 12 β -receptor agonists in beef by LC-MS/MS [J]. China Food Saf Magaz, 2020, (26): 5.
- [36] 孙媛, 马晶, 马惠琴, 等. 猪肉、牛肉中 5 种 β -受体激动剂残留的 LC-MS/MS 分析方法的建立[J]. 宁夏农林科技, 2020, 61(11): 49–54.
- SUN Y, MA J, MA HQ, *et al.* Establishment of an LC-MS/MS method for the analysis of five β -agonist residues in pork and beef [J]. Ningxia Agric Forest Technol, 2020, 61(11): 49–54.
- [37] 王莉莉, 陈雪营, 张楠, 等. 基质分离固相萃取-液相色谱-串联质谱法快速测定牛肉中 4 种 β_2 -受体激动剂类兽药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(11): 3771–3776.
- WANG LL, CHEN XY, ZHANG N, *et al.* Rapid determination of four β_2 -agonist veterinary drug residues in beef by matrix separation solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(11): 3771–3776.
- [38] CHU L, ZHENG S, QU B, *et al.* Detection of β -agonists in pork tissue with novel electrospun nanofibers-based solid-phase extraction followed ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2017, 227: 315.
- [39] CHEN Y, WEI W, DUAN J, *et al.* Separation and determination of clenbuterol, cimaterol and salbutamol by capillary electrophoresis with amperometric detection [J]. Electroanalysis, 2005, 17(8): 706–712.
- [40] 黄华, 方建军, 黄浩霞, 等. TLC 法快速筛查抗风湿中药制剂中非法添加 6 种糖皮质激素类化学药物[J]. 解放军药科学学报, 2017, 33(2): 3.
- HUANG H, FANG JJ, HUANG HX, *et al.* Rapid screening of 6 kinds of glucocorticoid chemicals illegally added in anti-rheumatic traditional Chinese medicine preparations by TLC [J]. Pharm J Chin PLA, 2017, 33(2): 3.
- [41] JIN P, LIANG X, WU X, *et al.* Screening and quantification of eighteen glucocorticoid adulterants from herbal pharmaceuticals and health foods by HPLC and confirmed by LC-Q-TOF-MS/MS [J]. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Exp Risk Assess, 2017, 28(1): 58.
- [42] ZHOU S, GUO C, SHI F, *et al.* Application of an ultrahigh-performance liquid chromatography coupled to quadrupole-orbitrap high-resolution mass spectrometry for the rapid screening, identification and quantification of illegal adulterated glucocorticoids in herbal medicines [J]. J Chromatogr B, 2016, 1038: 34–42.
- [43] 李红英, 刘芸, 汪薇, 等. LC-MS/MS 和 UPLC-LTQ/Orbitrap MS 测定化妆品中糖皮质激素[J]. 分析试验室, 2020, 39(12): 7.
- LI HY, LIU Y, WANG W, *et al.* Determination of glucocorticoids in cosmetics by LC-MS/MS and UPLC-LTQ/Orbitrap MS [J]. Chin J Anal Lab, 2020, 39(12): 7.

- [44] 陈凤燕, 盘焯晖, 陆曼芝, 等. 食品中糖皮质激素残留检测方法的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7541–7548.
CHEN FY, PAN ZH, LU MZ, *et al.* Research progress on detection methods of glucocorticoid residues in food [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(19): 7541–7548.
- [45] 张秋云, 杨洪生, 沈美芳, 等. 超高效液相色谱-高分辨飞行时间质谱法快速筛查草鱼中 39 种糖皮质激素残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(15): 5007–5012.
ZHANG QY, YANG HS, SHEN MF, *et al.* Rapid screening of 39 kinds of glucocorticoids in ctenopharyngodon idellus using ultra performance liquid chromatography coupled with high resolution time-of-flight mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(15): 5007–5012.
- [46] 孙雪婷, 商少明, 陈秀英, 等. 微乳毛细管电色谱电动进样-场放大堆积法检测化妆品中糖皮质激素[J]. 分析化学, 2014, 42(1): 36–40.
SUN XT, SHANG SM, CHEN XY, *et al.* Determination of glucocorticoids in cosmetics by microemulsion capillary electrochromatography electrodynamic injection-field amplified stacking [J]. Anal Chem, 2014, 42(1): 36–40.
- [47] 孙雪婷. 毛细管电色谱在线富集方法研究及在激素检测中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
SUN XT. On line enrichment method by capillary electrokinetic chromatography and its application to hormone detection [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.
- [48] 郭成方. 微乳毛细管电色谱测定化妆品中糖皮质激素的在线富集方法的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
GUO CF. Development of an on-line enrichment method for the determination of glucocorticoids in cosmetics by capillary electrokinetic chromatography with microemulsion [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [49] 袁媛. 糖皮质激素多残留免疫研究与量子点在免疫分析中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2009.
YUAN Y. Study on multi residue immunity of glucocorticoid and application of quantum dots in immunoassay [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [50] 张世伟, 姚添淇, 杨国武, 等. 一种糖皮质激素免疫层析广谱检测卡及其制备方法与应用: 中国, CN109324183A [P]. 2019-02-12.
ZHANG SW, YAO TQ, YANG GW, *et al.* A glucocorticoid immunochromatographic broad spectrum detection card and its preparation method and application: China, CN109324183A [P]. 2019-02-12.
- [51] 邓歌. 动物性食品中玉米赤霉醇 ELISA 快速检测方法的研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2015.
DENG G. Quantitation of morphine and codeine in human urine by HPLC-MS/MS for doping control [D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2015.
- [52] 张天姝, 马雷, 玄兵, 等. 饲料中玉米赤霉醇、玉米赤霉酮和己烯雌酚的测定--超高效液相色谱-串联质谱法[J]. 现代畜牧兽医, 2018, (2): 18–23.
ZHANG TS, MA L, XUAN B, *et al.* Determination of zearalanol, zearalanone and diethylstilbestrol in feeds by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Mod J Anim Husband Vet Med, 2018, (2): 18–23.
- [53] 吴昌林, 刘彬, 谢本华, 等. 快速检测生鲜乳中玉米赤霉醇试纸条的研制及其应用[J]. 安徽农业科学, 2018, 46(15): 151–154.
WU CL, LIU B, XIE BH, *et al.* Research and application of dipstick detecting zearanol in raw milk [J]. J Agric Anhui Sci, 2018, 46(15): 151–154.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介

石 俭, 讲师, 主要研究方向为运动营养。
E-mail: shijiangxmy@126.com

谭 碧, 硕士, 副教授, 主要研究方向为运动营养。
E-mail: shi32627@163.com