

食品安全关键技术系列图书

兽药残留检测 与监控技术

● 吴永宁 邵兵 沈建忠 主编

 化学工业出版社

食品安全关键技术系列图书

兽药残留检测 与监控技术

○ 吴永宁 邵兵 沈建忠 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《食品安全关键技术系列图书》中的一本。

本书以“十五”国家重大科技专项“食品安全关键技术”中兽药残留检测技术课题进展为基础,结合国际上有关发展动态,对于兽药残留监控技术予以介绍。包括兽药的使用分类、公共卫生意义、国内外兽药残留控制与管理、监测分析技术进展等内容,并结合研究进展重点介绍了重要兽药残留的毒性、控制、分析技术及其应用实例。

本书为兽药残留工作者的研究提供背景资料,可作为食品、农业、卫生防疫和出入境检验等相关人员参考工具书,也可以作为相关专业研究生和本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

兽药残留检测与监控技术/吴永宁,邵兵,沈建忠主编. —北京:
化学工业出版社, 2007. 5
(食品安全关键技术系列图书)
ISBN 978-7-122-00051-4

I. 兽… II. ①吴…②邵…③沈… III. ①兽医学-药物-残留量
测定②兽医学-药物-残留物分析 IV. S859.79

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第029781号

责任编辑:侯玉周
责任校对:陶燕华

文字编辑:向东
装帧设计:于兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张43¼ 字数896千字

2007年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

《食品安全关键技术系列图书》

编委会

主任 吴永宁

顾问 陈君石

成员 (按姓氏笔画排序)

王大宁 王竹天 计融 包大跃 刘文 刘秀梅 李聪

杨汉春 何艺兵 沈建忠 张志强 陈宗道 邵兵 岳永德

唐英章 魏益明

《兽药残留检测与监控技术》

编写人员

主编 吴永宁 邵兵 沈建忠

编写人员

吴永宁 (中国疾病预防控制中心营养与食品安全所 研究员 博士生导师)

邵兵 (北京疾病预防控制中心 副研究员)

沈建忠 (中国农业大学动物医学院 教授、博士生导师)

唐英章 (中国检验检疫科学研究院 研究员)

曾振灵 (华南农业大学畜牧兽医医学院 教授、博士生导师)

袁宗辉	(华中畜牧兽医医学院)	教授、博士生导师)
杨桂香	(华南农业大学兽医医学院)	教授、博士生导师)
涂晓明	(北京疾病预防控制中心)	主任技师)
任一平	(浙江省疾病预防控制中心)	教授)
吴聪明	(中国农业大学动物医学院)	副教授)
苗虹	(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所)	副研究员)
侯晓林	(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所)	
张珙	(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所)	
杨欣	(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所)	副研究员)
刘桂华	(深圳疾病预防控制中心)	主任技师)
岳振峰	(深圳出入境检验检疫局)	
林峰	(广州出入境检验检疫局)	
栾燕	(沈阳疾病预防控制中心)	副主任技师)
赵榕	(北京疾病预防控制中心)	副主任技师)
孟娟	(北京疾病预防控制中心)	副主任技师)
杨奕	(北京疾病预防控制中心)	副主任技师)
李平	(Agilent 公司)	
杜向党	(河南农业大学)	博士)
何继红	(中国农业大学)	博士)
王鹤佳	(中国农业大学)	博士)
赵思俊	(中国农业大学)	博士)
黄玲利	(华中农业大学)	博士)
吴玉杰	(华中农业大学)	博士)
吴学利	(华中农业大学)	硕士)

序

20世纪90年代后期,由于世界范围内二噁英、疯牛病、大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 等食品安全恶性事件的连续发生,引起了全球性的对食品安全问题的高度重视。在我国,随着国民经济的发展和人们生活水平的提高,一方面是新老食品安全问题此起彼伏,食物中毒频频发生、食品中农药和兽药残留超标、食品添加剂的滥用,如此等等,不一而足。另一方面是在解决了温饱后,消费者对食品安全性的要求越来越高。除了对消费者的人身安全和健康的影响外,食品安全还对食品的进出口贸易、国家的形象以及消费者对政府的信心有广泛的影响。所以,无论是对于发达国家,还是发展中国家,食品安全都首先是一个公共卫生问题,但也不仅仅是一个公共卫生问题。

在这样的国内外背景情况下,与世界上其他国家一样,近十年来,我国政府大大加强了对食品安全工作的重视。其最重要的标志之一是国家科技部在国家“十五”科技攻关重大项目中设立了食品安全项目后不久,又接着在“十五”期间设立了“食品安全关键技术”重大科技专项(2003~2005)。这一建国以来科技史上的重大举措,不仅仅政府投资力度大(1.5亿元人民币),而且课题设置紧扣当前我国食品安全监管工作的科技“瓶颈”。在组成这一重大科技专项的14个课题中,既突出了当前急需的各方面检测技术(包括农药、兽药、生物毒素、人畜共患疾病病原、环境污染物等)的攻关,也包括了涉及面较广的食品安全监管和控制技术以及食品安全政策和标准。在科技部农村与社会发展司的领导下,由科技部生物中心具体组织这14个课题的立题、招标(委托)、检查和验收。参加课题的单位主要涉及卫生、质检、农业部门和高等院校与中国科学院,以及相关企业,共约数十个单位,配套经费估计超过十亿元人民币。正是由于集中了我国食品安全领域中的“精锐部队”,所以才能在短短三年多的时间内获得众多高水平的、符合实际需要的科技成果。这个重大科技专项以食品安全监控技术研究为突破口,针对我国一些迫切需要控制的食源性危害进行系统攻关,在检测技术和设备方面取得突破。除了将国外已有的实验室检测技术引入我国,还建立了一批拥有自主

知识产权的快速筛检方法。通过近四年的实施，专项已经圆满达到了预期目标，构建了共享的全国污染物监测网（含食源性疾病）、进出口食品监测与预警网；制（修）订国家标准 39 项、行业和地方标准 161 项，申请立项 357 项；牵头制订国际标准 2 项、已完成 1 项，参加制订国际标准 2 项；提出 595 个食品安全标准限量指标的建议值，58 个（套）生产、加工和流通领域的食品安全技术规范（标准）；初步形成了食品安全检测体系，建立了 219 项实验室检测方法，其中农药多残留检测方法可检测 150 种农药，兽药多残留检测方法可检测 122 种兽药；研制出 81 个检测技术相关试剂（盒）、现场快速检测技术。尽管目前还有一些课题没有结题，但已可看到硕果累累，丰收在望。为了使这些成果能够发挥更大的作用，参加这一重大专项的部分领头专家，根据所获得的成果，结合国内外这一领域的进展，编著了《食品安全关键技术系列图书》。希望这个系列出版物能为我国广大的食品安全工作者提供最新、最实用的食品安全知识和信息，从而对提升我国的食品安全水平做出积极贡献。

中国工程院院士 陈君石
2006 年 1 月

前 言

“十五”国家重大科技专项“食品安全关键技术研究”将兽药残留检测技术研究列入研究课题并由中国检验检疫科学研究院唐英章牵头负责。本书以该课题研究进展为重点,结合国际发展动态,对于国内外食品中兽药残留监督控制与检测分析技术进行系统介绍。由参加本课题研究的有关实验室中一批年轻研究员和博士作为主要研究骨干,完成课题所开展的的分析技术以及国内外分析技术的动态追踪研究,集成了各实验室的经验总结。参加本书写作的为该课题的主要承担者邵兵、沈建忠、涂晓明、袁宗辉、曾振灵、杨桂香、林峰、岳振峰及其研究生吴聪明、杜向党、侯晓林、何继红、王鹤佳、黄玲利、赵思俊、吴玉杰、吴学利等,同时也包括了疾病控制系统在食品兽药残留检测技术方面的主要研究者任一平、苗虹、张珙、杨欣、刘桂华、栾燕、赵榕、孟娟、杨奕等,部分章节邀请 Agilent 公司李平博士参与。鉴于在“十五”期间承担的课题尚不能完全包括监督控制分析技术研究进展,本书对于其在国际上的最新动态进行了追踪,尽管在这些内容上作者的经验不多,但还是试图一并加以翻译整理作适当的介绍以飨读者,吴聪明、苗虹和侯晓林在此作了很大努力,交稿内容较多,但限于篇幅进行了压缩。邵兵作为北京市自然科学基金重点项目“ β -受体激动剂、激素和抗生素残留检测技术”的主要执行人,在高新仪器分析技术方面积累了大量经验。为此本书第三篇各种兽药残留的检测技术委托邵兵统稿,全书最后经 2006 年国家科技进步奖二等奖“动物性食品中药物残留及化学污染物检测技术与相关试剂盒产业化开发”的主要获奖人吴永宁和沈建忠审阅定稿。尽管主编试图整合成一致的风格,但由于各个篇章由不同完成者承担,所反映的又是课题的进展,各人的写作风格差异较大、课题进展不一而交稿时间又比较紧急,难以在短期内形成统一的风格。不妥与遗漏在所难免,请读者予以指正为盼。

吴永宁 唐英章

2007 年 4 月

目 录

第一篇 兽药残留概论

第一章 兽药的分类与使用	3
第一节 抗微生物类药物	3
一、抗生素	3
二、合成抗菌药物	5
第二节 驱虫类药物	7
第三节 抗原虫药物	8
第四节 抗生素类生长促进剂	10
第五节 合成代谢荷尔蒙类生长促进剂	11
第六节 其他药物	12
参考文献	14
第二章 兽药残留的公共卫生意义	15
第一节 概论	15
第二节 毒性危害	19
第三节 微生物危害	26
一、耐药性概念	26
二、食品动物使用抗菌药物与细菌耐药性	27
三、抗菌药物残留与人体肠道细菌耐药性	29
第四节 免疫危害	30
第五节 酶系统的干扰作用	32
第六节 环境危害	33
参考文献	34

第二篇 兽药残留的监测与控制

第一章 各国对兽药残留的控制	37
第一节 兽药残留风险评估概述	37
第二节 CAC对兽药残留的控制	40
第三节 美国对兽药残留的控制	45
一、安全评估	46
二、残留控制	49
第四节 欧盟对兽药残留的控制	53

一、安全评估	53
二、残留控制	58
第五节 加拿大对兽药残留的控制	60
一、安全评估	61
二、残留控制	61
第六节 澳大利亚对兽药残留的控制	62
一、安全评估	62
二、残留控制	64
第七节 日本对兽药残留的控制	66
一、安全评估	66
二、残留控制	67
第八节 我国对兽药残留的控制	68
一、安全评估	68
二、残留控制	83
参考文献	85
第二章 兽药残留的监测抽样计划	87
第一节 CAC对兽药残留监测抽样的指导方针	87
一、程序设计考虑	88
二、推荐建议	90
三、相关文件	100
第二节 美国的兽药残留监测抽样计划	109
一、监测计划的制定	110
二、残留监控计划的执行	120
三、残留监控数据的处理	120
四、监测计划中发现残留违规的后续行动	120
第三节 欧盟的兽药残留监测抽样计划	121
一、欧盟关于兽药残留监控的措施	122
二、欧盟关于兽药残留监控的抽样水平和频率规定	137
三、欧盟关于兽药残留监控的官方抽样原则	139
第四节 我国的兽药残留监测抽样计划	142
一、中华人民共和国动物及动物源食品中残留物质监控计划	143
二、官方取样程序	149
三、我国兽药残留监测抽样计划执行情况	152
参考文献	153
第三章 兽药残留监控分析方法概述	155
第一节 残留分析技术的总体考虑	155
第二节 分析方法验证和选择方面的考虑	156

第三节 食品中兽药残留分析方法的特性	159
一、建立方法的总体考虑	159
二、分析方法性能参数	160
三、残留监控方法建立和验证的相关考虑	165

第三篇 各种兽药残留的检测技术

第一章 磺胺类药物	189
第一节 概述	189
第二节 样品前处理技术	189
一、提取方法	189
二、净化方法	190
第三节 免疫筛选	200
第四节 色谱定量技术	204
第五节 液相色谱-质谱 (LC-MS/MS) 确证技术	207
第六节 应用实例	213
一、仪器与试剂	213
二、仪器条件	214
三、样品处理	215
四、定性定量	216
参考文献	218
第二章 四环素类抗生素	220
第一节 概述	220
一、四环素类化合物的结构与性质	220
二、四环素类抗生素的毒性及其代谢	221
第二节 四环素类兽药残留样品前处理	223
一、样品提取	223
二、样品净化	224
第三节 四环素类化合物的分析	227
一、微生物抑制法	227
二、Charm II 微生物受体分析法	227
三、酶联免疫法	227
四、分光光度法	228
五、毛细管电泳法	228
六、薄层色谱法	230
七、高效液相色谱法	231
八、液质联用法	237
第四节 应用实例	240

一、利用高效液相色谱技术测定动物源性食品中 7 种 四环素类抗生素残留·····	240
二、利用高效液相色谱-质谱串联技术测定动物源性食品中 10 种四环素类抗生素残留·····	243
参考文献·····	247
第三章 大环内酯类抗生素 ·····	250
第一节 概述 ·····	250
一、理化性质和分类·····	250
二、药理、代谢与残留·····	251
第二节 分析与检测方法 ·····	258
一、薄层色谱·····	260
二、气相色谱及气相色谱-质谱联用和超临界流体色谱·····	261
三、液相色谱及相关联用技术·····	261
参考文献·····	280
第四章 阿维菌素类杀虫剂 ·····	283
第一节 概述 ·····	283
一、理化性质·····	286
二、药理学·····	287
三、毒理学·····	287
第二节 样品前处理技术 ·····	289
一、液-液萃取方法·····	289
二、基质固相分散·····	289
三、固相萃取法·····	289
四、超临界流体萃取·····	290
五、免疫亲和色谱技术·····	290
第三节 免疫筛选技术 ·····	295
一、抗体的制备·····	295
二、半抗原的制备·····	296
三、半抗原与蛋白质的连接·····	299
四、抗原鉴定·····	300
五、已报道的 AVMs 的免疫分析技术·····	301
第四节 色谱定量技术 ·····	303
一、紫外测定方法·····	303
二、液相色谱-荧光检测 (HPLC-FLD) 方法·····	304
第五节 色质确证技术 ·····	307
第六节 应用举例 ·····	310
参考文献·····	311

第五章 β-内酰胺类抗生素	314
第一节 概述	314
一、分类和理化性质.....	314
二、药理、代谢和残留.....	321
第二节 分析与检测方法	325
一、非色谱方法.....	325
二、薄层色谱、气相色谱和毛细管电泳.....	329
三、液相色谱及相关联用技术.....	332
四、液质联用技术.....	343
参考文献	351
第六章 氨基糖苷类抗生素	355
第一节 概述	355
一、分类和结构.....	355
二、毒性及其代谢.....	358
第二节 样品前处理及净化	360
第三节 分析测定技术	362
第四节 应用实例	371
参考文献	375
第七章 氨基糖苷类药物	378
第一节 概述	378
第二节 残留测定方法	380
一、微生物法.....	381
二、免疫分析法.....	381
三、化学检测法.....	389
参考文献	397
第八章 喹诺酮类药物	401
第一节 概述	401
一、化学结构与理化性质.....	402
二、残留毒性作用.....	402
三、残留的监控.....	404
第二节 样品前处理	407
一、概述.....	407
二、提取方法.....	408
三、净化过程.....	425
第三节 检测技术	426
一、高效液相色谱.....	426
二、气相色谱.....	431

三、其他检测技术·····	431
第四节 应用举例·····	433
一、鸡蛋中多残留检测方法——高效液相色谱法·····	433
二、牛奶中多残留检测方法——高效液相色谱法·····	437
三、动物组织中多残留检测方法——高效液相色谱法·····	440
四、牛奶中多残留检测方法——液相色谱-质谱联用法·····	445
五、鸡蛋中多残留检测方法——液相色谱-质谱联用法·····	450
参考文献·····	457
第九章 硝基咪唑类药物 ·····	461
第一节 概述·····	461
第二节 样品的处理·····	462
第三节 检测方法·····	466
第四节 应用实例·····	468
参考文献·····	474
第十章 激素 ·····	475
第一节 概述·····	475
一、激素的分类·····	475
二、兽药用激素残留的危害·····	475
三、各国对动物源性食品中激素残留的要求·····	480
第二节 类固醇激素残留测定·····	482
一、样品的提取·····	482
二、样品的净化·····	484
三、分析测定·····	486
第三节 糖皮质激素类残留测定·····	489
一、样品的提取·····	489
二、样品的净化·····	490
三、糖皮质激素分析方法·····	491
第四节 甲状腺激素残留分析·····	493
第五节 应用举例·····	494
一、液相色谱-质谱/质谱测定动物源性食品中 11 种类固醇激素·····	494
二、液相色谱-质谱/质谱测定动物源性食品中 17 种糖皮质激素·····	505
参考文献·····	507
第十一章 β-受体激动剂 ·····	511
第一节 残留毒性·····	511
一、 β -受体激动剂及其分类·····	511
二、 β -受体激动剂及其残留毒性·····	511
第二节 β -受体激动剂分析进展·····	513

一、样品前处理	514
二、测定	516
第三节 β -受体激动剂多残留分析	518
一、Cy 2.1 IAC-GC-MS 测定生物样品和动物饲料中 β -受体激动剂	518
二、Cy 2.2 气相色谱-质谱法测定牛血浆和组织样品中的 克伦特罗残留	520
三、HPLC-MS/MS 测定动物性食品中 β -受体激动剂多组分残留方法	522
第四节 重要 β -受体激动剂单残留分析	525
一、气相色谱-质谱法 (GC-MS)	525
二、高效液相色谱法	527
三、酶联免疫法 (ELISA)	527
参考文献	530
第十二章 玉米赤霉醇	532
第一节 概述	532
第二节 样品前处理技术	537
第三节 分析测定方法	540
一、免疫筛选技术	540
二、色谱定量技术	544
三、色-质确证技术	545
第四节 应用举例	547
参考文献	548
第十三章 苯并咪唑类药物	551
第一节 概述	551
一、化学结构和药理	551
二、各国对动物源食品中苯并咪唑类驱虫药残留量的规定	553
第二节 样品前处理	557
一、样品的提取	558
二、样品的净化、富集和浓缩	559
三、其他样品提取方法	560
四、样品前处理的其他影响因素	560
第三节 分析测定	560
一、液相色谱法	560
二、液相色谱-质谱/质谱法	562
第四节 应用举例	570
参考文献	576
第十四章 硝基咪唑类药物	577
第一节 概述	577

第二节	分析方法进展	578
第三节	应用举例	580
	参考文献	583
第十五章	三嗪类药物	585
第一节	概述	585
一、	球虫病及球虫病危害	585
二、	三嗪类药物	586
第二节	分析方法进展	588
一、	样品前处理	588
二、	分析方法	589
	参考文献	593
第十六章	抗真菌药	595
第一节	概述	595
第二节	样品前处理技术	596
第三节	色谱定量及确证技术	596
第四节	应用举例	600
	参考文献	601
第十七章	利尿剂类药物	602
第一节	概述	602
第二节	利尿剂残留分析	604
一、	样品前处理	604
二、	分析方法	605
第三节	应用实例	610
	参考文献	611
第十八章	β-阻断剂和镇静剂类药物	612
第一节	概述	612
一、	兽医用镇静剂和 β -阻断剂	612
二、	代谢及其残留的危害	613
第二节	残留检测	615
一、	样品前处理	615
二、	样品的净化	615
三、	检测方法	616
	参考文献	620
第十九章	喹噁啉类	621
第一节	概述	621
一、	结构与性质	621
二、	药理与毒理	621

三、代谢与残留·····	623
第二节 分析与检测·····	626
一、非色谱分析方法·····	626
二、薄层色谱法·····	629
三、气相色谱和气-质联用法·····	629
四、液相色谱与液-质联用法·····	632
五、展望·····	642
参考文献·····	645
第二十章 甲状腺抑制剂 ·····	648
第一节 残留毒性·····	648
第二节 分析方法·····	648
一、样品前处理·····	648
二、检测·····	650
参考文献·····	656
第二十一章 工业色素残留的检测 ·····	658
第一节 孔雀石绿与结晶紫·····	658
一、化学结构与理化性质·····	658
二、杀菌机理及残留毒性作用·····	658
三、残留分析方法进展·····	659
四、应用举例·····	661
第二节 苏丹红·····	665
第三节 碱性橙·····	668
第四节 碱性玫瑰精·····	669
第五节 酸性橙Ⅱ与酸性金黄 G·····	671