



# 动物源性食品质量 安全检验

刘维华 段中玉 吴顺祥 主编



宁夏人民出版社  
NINGXIA PEOPLE'S PUBLISHING HOUSE

# 动物源性食品质量安全检验

刘维华 段中玉 吴顺祥 主编

宁夏人民出版社

### 图书在版编目(CIP)数据

动物源性食品质量安全检验 / 刘维华, 段中玉, 吴顺祥主编. —银川: 宁夏人民出版社, 2007.3

ISBN 978-7-227-03446-9

I. 动… II. ①刘…②段…③吴… III. 动物性食品—食品检验 IV. TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 034941 号

## 动物源性食品质量安全检验

刘维华 段中玉 吴顺祥 主编

责任编辑 那大庆

封面设计 姜喜荣

责任印制 来学军

宁夏人民出版社 出版发行

出版人 高伟

地址 银川市北京东路 139 号出版大厦(750001)

网 址 [www.nxcbn.com](http://www.nxcbn.com)

电子信箱 [nxcbmail@126.com](mailto:nxcbmail@126.com)

邮购电话 0951-5044614

经 销 全国新华书店

印刷装订 银川市飞马印刷厂

开 本 880×1230mm 1/32

印 张 8.125

字 数 220 千

版 次 2007 年 4 月第 1 版

印 次 2007 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-227-03446-9/TS·16

定 价 20.00 元

版权所有 翻印必究

## 编者简介

刘维华,男,1967年2月生,甘肃会宁人,西北农业大学兽医系毕业,宁夏动物食品质量安全检测中心高级兽医师。从事兽药、饲料、药物残留、畜产品质量安全检验工作17年,发表科技论文26篇,两项科研成果分别获自治区科技进步二等奖、三等奖。2004年评为宁夏回族自治区动物防疫先进个人,2005年评为自治区农产品质量安全先进个人,2006年评为宁夏农牧厅优秀共产党员。

主 编:刘维华 段中玉 吴顺祥

主 审:晁向阳 蒋安文

编 写:刘维华 段中玉 吴顺祥

白 涛 刘学琴 陆安法

贺亚雄 谢荣国 李 莉

陈 娟 孙晓英 倪泽成

陈建蓉 强彩琳 刘竹青

推行无公害食品行动计划  
确保人民身体健康

马健书

二〇〇七年三月

# 前 言

随着温饱型社会向小康型社会的过渡,国民膳食结构更加优化;随着现代畜牧业的发展,养殖业投入品纷繁复杂,危害人体健康的物质越来越多;超剂量用药、滥用药或使用违禁物质等问题突出,不执行用药间隔期或者违反休药期规定的现象较普遍,随之而来的动物源食品中有毒有害物质残留对公众健康的潜在危害也日益严重,出口贸易也屡遭限制。加强动物源性食品质量安全监控,刻不容缓。

食品质量安全问题已受到国际社会的高度重视,发达国家早已采取了相关监控措施。1990年以来,中国也非常重视食品质量安全问题,在检验方法的研究和监控等方面做了大量工作。2006年11月1日,《中华人民共和国农产品质量安全法》正式颁布实施,这为维护公众健康、推进现代农业和社会主义新农村建设、依法行政等提供了可靠保证,对开展农产品监测、监督抽查等工作提出了更高的要求。为此,我们根据多年的检验经验、研究成果、积累的资料,经过认真提炼、整理,编写《动物源性食品质量安全检验》一书。内容涉及微生物学检验、药物残留检验、重金属检验、各种理化检验、各

种无公害动物源性食品质量标准、违禁药品清单、限用药品修药期规定,并附官方取样规程和农产品质量安全法。既有实用性操作,又有检验方法介绍,汇集多年兽药、饲料、药物残留、无公害农产品、生物毒素的研究方法和检验经验,是一部科学性、系统性、实用性融为一体的农业科技工具书。它的出版,对于认真贯彻落实《中华人民共和国农产品质量安全法》、提高农产品质量安全的监管效能、增强农产品竞争力、更好地开拓国际市场,实现农业增产增效、提高农业领域的依法行政水平、促进我国农业的可持续发展具有十分重要的现实意义和指导作用。

本书介绍的检验方法,如与新修定的国标方法不一致,以新制修定的国标方法为准。由于编者水平能力所限,时间仓促,书中疏漏之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

2007年1月

## 目 录

## 第一篇 动物源性食品质量安全检验方法

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 第一章 残留检验 .....                                          | 1  |
| 第一节 液态乳中土霉素、四环素、金霉素残留测定 .....                           | 1  |
| 第二节 动物可食性组织中磺胺类药物残留测定(HPLC) .....                       | 5  |
| 第三节 动物组织中氯霉素残留测定(GC/MS) .....                           | 8  |
| 第四节 水产品中氯霉素残留测定(GC/MS) .....                            | 12 |
| 第五节 动物组织中伊维菌素残留测定(HPLC) .....                           | 17 |
| 第六节 动物性食品中克伦特罗残留测定(GC-MS) .....                         | 19 |
| 第七节 动物尿中盐酸克伦特罗残留测定(GC/MS) .....                         | 24 |
| 第八节 动物源食品中氯羟吡啶残留测定(HPLC) .....                          | 27 |
| 第九节 动物食品中乙烯雌酚残留检测(HPLC) .....                           | 31 |
| 第十节 动物食品中呋喃唑酮残留测定(HPLC) .....                           | 33 |
| 第十一节 动物可食性组织中噻乙醇残留测定(HPLC) .....                        | 36 |
| 第十二节 鲜禽蛋中恩诺沙星和环丙沙星残留测定(HPLC) ...                        | 39 |
| 第十三节 肉中甲砒霉素残留测定(GC) .....                               | 43 |
| 第十四节 动物性食品中青霉素类抗生素残留检验<br>(微生物法) .....                  | 47 |
| 第十五节 食品中黄曲霉毒素 M <sub>1</sub> 和 B <sub>1</sub> 的测定 ..... | 52 |
| 第十六节 鲜乳中抗生素残留量检验 .....                                  | 57 |
| 第十七节 硝酸盐的测定(镉柱法) .....                                  | 59 |
| 第十八节 亚硝酸盐测定(示波极谱法) .....                                | 62 |

|            |                                     |            |
|------------|-------------------------------------|------------|
| 第十九节       | 食品中山梨酸、苯甲酸的测定(GC)                   | 65         |
| 第二十节       | 食品中苏丹红染料的检测方法(HPLC)                 | 67         |
| 第二十一节      | 食品中六六六、滴滴涕残留量的测定(GC)                | 71         |
| 第二十二节      | 粮食中马拉硫磷残留的测定(比色法)                   | 74         |
| 第二十三节      | 食品中久效磷、对硫磷等农药残留量的测定<br>(GC)         | 76         |
| 第二十四节      | 食品中甲胺磷、乙酰甲胺磷农药残留量的测定<br>(GC)        | 81         |
| 第二十五节      | 动物性食品中敌敌畏、马拉硫磷、对硫磷等<br>农药残留量的测定(GC) | 84         |
| 第二十六节      | 肉及肉制品中蝇毒磷残留量的测定(GC)                 | 86         |
| 第二十七节      | 禽肉中尼卡巴嗪残留量的测定(PHLC)                 | 89         |
| <b>第二章</b> | <b>微生物检验</b>                        | <b>93</b>  |
| 第一节        | 菌落总数测定                              | 93         |
| 第二节        | 大肠菌群测定                              | 96         |
| 第三节        | 沙门氏菌检验                              | 101        |
| 第四节        | 志贺氏菌测定                              | 109        |
| 第五节        | 金黄色葡萄球菌检验                           | 112        |
| 第六节        | 溶血性链球菌检验                            | 114        |
| 第七节        | 商业无菌的检验                             | 116        |
| 第八节        | 乳酸菌菌落总数的测定                          | 121        |
| <b>第三章</b> | <b>重金属检验</b>                        | <b>124</b> |
| 第一节        | 食品中总汞的测定(原子荧光光谱分析法)                 | 124        |
| 第二节        | 水产品中甲基汞的测定(GC)                      | 128        |
| 第三节        | 食品中总砷的测定(原子荧光光度法)                   | 131        |
| 第四节        | 无机砷的测定(银盐法)                         | 135        |
| 第五节        | 食品中铅的测定(原子荧光光度法)                    | 138        |
| 第六节        | 食品中镉的测定(原子荧光光度法)                    | 140        |

|            |                     |            |
|------------|---------------------|------------|
| 第七节        | 食品中铬的测定(原子吸收石墨炉法)   | 143        |
| 第八节        | 食品中铜的测定(原子吸收光谱法)    | 146        |
| 第九节        | 食品中锌的测定(原子吸收光谱法)    | 149        |
| 第十节        | 食品中氟的测定(氟离子选择电极法)   | 151        |
| 第十一节       | 食品中锡的测定(原子荧光光谱法)    | 153        |
| <b>第四章</b> | <b>其他理化检验</b>       | <b>157</b> |
| 第一节        | 挥发性盐基氮的测定(半微量定氮法)   | 157        |
| 第二节        | 解冻失水率的测定            | 159        |
| 第三节        | 牛乳中相对密度的测定          | 160        |
| 第四节        | 牛乳中脂肪含量的测定(哥特里—罗紫法) | 161        |
| 第五节        | 食品中蛋白质含量的测定         | 163        |
| 第六节        | 牛奶中非脂乳固体的测定         | 165        |
| 第七节        | 牛乳的酸度测定             | 166        |
| 第八节        | 乳制品中杂质度的测定          | 167        |
| 第九节        | 牛乳中碱性物质检查(掺碱试验)     | 169        |
| 第十节        | 食品中淀粉含量的测定          | 170        |
| 第十一节       | 牛乳中食盐的测定            | 173        |
| 第十二节       | 食品中蔗糖的测定            | 175        |

## 第二篇 无公害动物源性食品质量标准

|     |               |     |
|-----|---------------|-----|
| 第一节 | 无公害食品 猪肉      | 177 |
| 第二节 | 无公害食品 牛肉      | 178 |
| 第三节 | 无公害食品 羊肉      | 179 |
| 第四节 | 无公害食品 禽肉及禽副产品 | 180 |
| 第五节 | 无公害食品 鲜禽蛋     | 181 |
| 第六节 | 无公害食品 生鲜牛乳    | 182 |
| 第七节 | 无公害食品 液态乳     | 183 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第八节 无公害食品 酸牛奶 .....   | 184 |
| 第九节 无公害食品 普通淡水鱼 ..... | 185 |
| 第十节 无公害食品 兔肉 .....    | 186 |
| 第十一节 无公害食品 蜂蜜 .....   | 187 |

### 第三篇 兽药安全应用指南

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| <b>第一章 违禁药品目录</b> .....             | 188 |
| 第一节 禁用农药品种 .....                    | 188 |
| 第二节 食品动物禁用的兽药 .....                 | 190 |
| 第三节 禁止使用的食品添加剂 .....                | 191 |
| 第四节 肉牛饲养禁止使用的兽药 .....               | 192 |
| 第五节 禁止使用的饲料添加剂 .....                | 193 |
| 第六节 禁用渔药 .....                      | 193 |
| 第七节 禁用渔药 .....                      | 194 |
| <b>第二章 限用药品目录</b> .....             | 196 |
| 第一节 肉牛饲养允许使用的兽药 .....               | 196 |
| 第二节 奶牛饲养允许使用的兽药 .....               | 198 |
| 第三节 肉兔饲养允许使用的兽药 .....               | 202 |
| 第四节 肉兔饲养中允许使用的药物添加剂 .....           | 203 |
| 第五节 无公害食品蜜蜂饲养允许使用的药物 .....          | 204 |
| 第六节 无公害食品肉羊饲养允许使用的兽药 .....          | 205 |
| 第七节 生猪饲养允许使用的兽药 .....               | 207 |
| 第八节 无公害生猪饲养中允许使用的药物饲料添加剂 ...        | 213 |
| 第九节 无公害食品肉鸡饲养中允许使用的药物饲料添加剂<br>..... | 214 |
| 第十节 无公害食品肉鸡饲养允许使用的兽药 .....          | 215 |
| 第十一节 无公害食品蛋鸡饲养允许使用的兽药 .....         | 217 |

|       |                      |     |
|-------|----------------------|-----|
| 第十二节  | 产蛋期用药 .....          | 221 |
| 第十三节  | 预防用药 .....           | 222 |
| 第十四节  | 水产品中渔药残留限量 .....     | 225 |
| 第十五节  | 常用外用渔药 .....         | 226 |
| 第十六节  | 常用内服渔药 .....         | 227 |
| 第十七节  | 常用渔药休药期 .....        | 228 |
| 第十八节  | 渔用配合饲料的安全指标限量 .....  | 229 |
| 第十九节  | 饲料安全卫生指标限量 .....     | 230 |
| 第二十节  | 允许使用的饲料添加剂品种目录 ..... | 231 |
| 第二十一节 | 药物饲料添加剂使用规范 .....    | 233 |

## 附 件

|       |                       |     |
|-------|-----------------------|-----|
| 附件 1. | 官方取样规则 .....          | 238 |
| 附件 2. | 中华人民共和国农产品质量安全法 ..... | 244 |

# 第一篇 动物源性食品质量安全检验方法

## 第一章 残留检验

### 第一节 液态乳中土霉素、四环素、金霉素残留测定

#### 一、适用范围

本方法规定了液态乳中土霉素、四环素、金霉素的残留量分析方法。

本方法适用于巴氏杆菌纯牛(羊)乳、巴氏杆菌调味乳、灭菌纯牛(羊)乳及灭菌调味乳中的土霉素、四环素、金霉素的残留分析。

本方法土霉素检出限为  $15.0\mu\text{g/kg}$ , 四环素检出限为  $20.0\mu\text{g/kg}$ , 金霉素检出限为  $18.0\mu\text{g/kg}$ 。

#### 二、原理

样品经 Mcilvaine - EDTA 缓冲溶液( $\text{pH}4.0$ )溶解、稀释、离心、脱脂、脱蛋白后,上清液通过预先活化的  $\text{C}_{18}$  小柱,进行固相萃取,用草酸甲醇洗脱,经高效液相色谱仪测定,外标法定量。

#### 三、试剂和材料

所须试剂如未注明规格,均为分析纯;实验用水,如未注明,均应符合 GB/T6682 中一级水的要求。

1. 甲醇:色谱纯。
2. 乙腈:色谱纯。
3. 硝酸
4. 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )
5. 磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
6. 柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
7. 乙二胺四乙酸二钠( $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
8. 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

9. 硝酸溶液 30% (体积比):准确量取 30ml 硝酸用蒸馏水稀释至 100ml。

10. McIlvaine 缓冲溶液:准确称取 28.41g 磷酸氢二钠和 21.01g 柠檬酸,用蒸馏水溶解后,分别定容至 1000ml,取上述柠檬酸溶液 1000ml,磷酸氢二钠溶液 625ml 混合,用磷酸氢二钠调节 pH 至  $4.00 \pm 0.05$ 。

11. McIlvaine - EDTA 缓冲溶液:准确称取 60.49g 乙二胺四乙酸二钠溶于 McIlvaine 缓冲溶液,摇匀。室温保存,最多可存放 2 周。

12. 草酸甲醇水溶液(MOX):准确称取 1.50g 草酸于 100ml 容量瓶中,用甲醇定容到刻度后混匀。按 1 + 1 的比例,用去离子水稀释草酸甲醇溶液。

13. 固相萃取洗脱液:10mmol/L 草酸甲醇溶液。准确称取 1.26g 草酸到 1000ml 的容量瓶中,用甲醇溶解,并定容至刻度。

14. 磷酸二氢钠溶液:10mmol/L, pH2.5。准确称取 1.56g 的磷酸二氢钠溶解于 1000ml 容量瓶中,用硝酸溶液调节 pH 至 2.5 定容,用滤膜过滤后备用。

#### 15. 标准溶液

(1) 土霉素、四环素、金霉素标准贮备液

此溶液中每毫升含土霉素、四环素、金霉素各 100 $\mu\text{g}$ 。

准确称取土霉素、四环素、金霉素标准物质各 10.0mg 于 100ml 棕色容量瓶中,用甲醇溶解,并分别定容。摇匀后,贮存于  $-10^\circ\text{C}$  以下的

冰箱中,有效期2个月。

### (2) 土霉素、四环素、金霉素混合标准工作液

此溶液中每毫升含土霉素、四环素、金霉素各  $2.0\mu\text{g}$ , 分别吸取土霉素、四环素、金霉素标准贮备液各  $2.0\text{ml}$ , 到  $100\text{ml}$  的棕色容量瓶中, 用甲醇定容。摇匀后, 贮存于  $-10^{\circ}\text{C}$  以下冰箱中, 有效期5天。

### 四、仪器

1. 高效液相色谱仪: 配有紫外检测器, 具有梯度淋洗功能。
2. 离心机: 低温( $10^{\circ}\text{C}$  以下),  $12000\text{r}/\text{min}$  转速。
3. 漩涡混合器
4. 分析天平: 感量  $0.0001\text{g}$ 。
5. 天平: 感量  $0.01\text{g}$ 。
6. 氮吹仪
7. 固相萃取柱: SPE  $\text{C}_{18}$ ,  $0.6\text{ml}$ ,  $500\text{mg}$  或性能相同的固相萃取柱。
8. 滤膜:  $0.2\sim0.45\mu\text{m}$ 。
9. 离心管:  $10\text{ml}$ 、 $15\text{ml}$ 、 $50\text{ml}$ 。

### 五、试样的制备

#### (一) 样品

贮藏在冰箱中的乳与乳制品, 应在试验前预先取出, 保持室温。

#### (二) 提取与净化

称取  $5\sim10\text{g}$  样品, 精确至  $0.0001\text{g}$  于  $50\text{ml}$  的离心试管中, 加入 McIlvaine-EDTA 缓冲溶液  $20\text{ml}$ , 盖上试管盖, 在漩涡混合器上充分混匀, 在  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $8000\text{r}/\text{min}$  转速下用离心机分离  $30\text{min}$ , 其澄清液为样品提取液。

将固相萃取柱依次用甲醇  $10\text{ml}$ 、蒸馏水  $15\sim20\text{ml}$  进行活化, 无液滴滴下为止。取样品的提取液过柱, 无液滴滴下为止, 控制流速为  $1.5\sim2.5\text{ml}/\text{min}$ 。再用 McIlvaine-EDTA 缓冲溶液  $4\text{ml}$  提取离心管中残留的样液,  $8000\text{r}/\text{min}$  转速下, 离心  $10\text{min}$  后, 取澄清液过柱, 无液滴滴下为止。用  $20\text{ml}$  水洗柱, 无液滴滴下为止, 用固相萃取洗脱液  $10\text{ml}$  进行洗脱, 收集洗脱溶液至离心管中, 于  $40\sim50^{\circ}\text{C}$  下氮气吹至近干, 提取

净化全量转移并用草酸甲醇水溶液 1.0ml 溶解残渣,过滤膜,收集滤液作为试样溶液,供高效液相色谱仪分析。

## 六、分析步骤

### (一) 标液配制

分别量取土霉素、四环素、金霉素混合标准工作溶液 5 $\mu$ l、10 $\mu$ l、20 $\mu$ l、30 $\mu$ l、40 $\mu$ l,依次加入甲醇+草酸甲醇水溶液+超纯水(4+5+10)混合溶液 45 $\mu$ l、30 $\mu$ l、20 $\mu$ l、10 $\mu$ l、0 $\mu$ l,稀释成含土霉素、四环素、金霉素各浓度分别为 0.2 $\mu$ g/ml、0.5 $\mu$ g/ml、1.0 $\mu$ g/ml、1.5 $\mu$ g/ml、2.0 $\mu$ g/ml 的标准溶液,经高效液相色谱仪测定,绘制标准曲线(要求现用现配)。

### (二) 色谱条件

色谱柱:ODS  $C_{18}$  柱,150mm $\times$ 4.6mm,5 $\mu$ m,100A;

流动相:乙腈+磷酸二氢钠溶液,具体比例参见表 1;

柱温:35 $^{\circ}$ C;

流速:0.5ml/min;

进样量:10 $\mu$ l;

检测波长:355nm。

表 1 测定液态乳中土霉素、四环素、金霉素残留的液相色谱操作条件

| 时间,min | 梯 度               |
|--------|-------------------|
| 0~5    | 乙腈—磷酸二氢钠溶液(15+85) |
| 5~6    | 乙腈—磷酸二氢钠溶液(45+55) |
| 6~15   | 乙腈—磷酸二氢钠溶液(45+55) |
| 15~16  | 乙腈—磷酸二氢钠溶液(15+85) |
| 19~20  | 乙腈—磷酸二氢钠溶液(15+85) |
| 20~24  | 乙腈—磷酸二氢钠溶液(15+85) |

### (三) 测定

取 10 $\mu$ l 试样溶液和相应的标准工作溶液,以色谱峰面积积分值定量。在上述色谱条件下,出峰顺序依次为土霉素、四环素、金霉素、