



兽药残留 检测技术指南

黑龙江省兽药饲料监察所 编



黑龙江科学技术出版社
HEILONGJIANG SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

兽药残留检测技术指南

黑龙江省兽药饲料监察所 编

黑龙江科学技术出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

兽药残留检测技术指南 / 黑龙江省兽药饲料监察所 编.
-- 哈尔滨 : 黑龙江科学技术出版社, 2017.10
ISBN 978-7-5388-9382-3

I. ①兽… II. ①黑… III. ①兽用药 - 检测 - 指南
IV. ①S859.79-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 267373 号

兽药残留检测技术指南

SHOUYAO CANLIU JIANCE JISHU ZHINAN

作 者 黑龙江省兽药饲料监察所
责任编辑 梁祥崇 许俊鹏
封面设计 孔 璐
出 版 黑龙江科学技术出版社
地址: 哈尔滨市南岗区公安街 70-2 号 邮编: 150007
电话: (0451) 53642106 传真: (0451) 53642143
网址: www.lkcbs.cn
发 行 全国新华书店
印 刷 哈尔滨圣铂印刷有限公司
开 本 889 mm × 1194 mm 1/16
印 张 13.25
字 数 375 千字
版 次 2017 年 10 月第 1 版
印 次 2017 年 10 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5388-9382-3
定 价 78.80 元

【版权所有, 请勿翻印、转载】

《兽药残留检测技术指南》

编委会

主 任 郭昭林

副 主 任 聂德宝 郭文欣

委 员 金慧然 高允乐 薛 强

李韶聪 高云峰 陶 革

张学科 任延铭

主 编 金慧然 江 淼 郭文欣

副 主 编 陶 娅 李 蕊

编写人员 金慧然 江 淼 郭文欣

陶 娅 李 蕊 梁 曦

王鳌或 李春辉 南 楠

前言

我国民众生活水平不断提高，正在实现由“吃得饱”向“吃得好”转变。供给的数量安全问题已经被质量安全所取代，食品安全的重要性凸显，动物源性食品中兽药残留等问题备受关注。

本书重点介绍了兽药残留的来源和危害、兽药残留的检测方法和相关法律法规及政策要求。检测方法涉及酶联免疫吸附法、高效液相色谱法和高效液相色谱-串联质谱法等。这些检测方法都是由检测人员在总结多年积累的实践经验的基础上编写完成的。

编者所在单位黑龙江省兽药饲料监察所多年来致力于开展兽药、饲料及兽药残留的检验检测和方法等方面的研究，承担农业部相关监测任务，曾参与过多个兽药残留检测标准的制定、修订及复核工作。单位现有专业技术人员 30 人，其中博士 6 人、硕士 13 人；仪器设备有高效液相色谱-串联质谱仪、超高效液相色谱仪、高效液相色谱仪、气相色谱仪、气质联用仪等大型仪器 30 多台（套），多年来为动物源性食品安全起到了保驾护航的作用。

本书的出版若能对从事兽药残留检测及相关管理工作的同仁有所帮助，我们将深感欣慰。

由于时间仓促，加之我们水平有限，书中难免有纰漏之处，恳请专家和广大读者批评指正，在此表示衷心的感谢！

编者

2017 年 9 月

目 录

第一章 绪论.....	1
第一节 概述.....	1
第二节 兽药残留的控制原理及分析方法.....	3
第三节 国内外兽药残留监控情况.....	7
第二章 兽药残留的检测.....	12
第一节 兽药的分类.....	12
第二节 大环内酯类抗生素的残留分析.....	12
第三节 四环族抗生素的残留分析.....	15
第四节 磺胺类的残留分析.....	18
第五节 喹诺酮类的残留分析.....	21
第六节 硝基咪唑类的残留分析.....	25
第七节 激素类的残留分析.....	27
第八节 β -受体激动剂的残留分析.....	29
第九节 驱虫药的残留分析.....	33
第三章 兽药残留检测操作规程.....	38
第一节 兽药残留检测记录书写细则.....	38
第二节 超高效液相色谱-串联质谱法.....	39
第三节 高效液相色谱法.....	84
第四节 酶联免疫吸附法.....	112
附录 1: 兽药管理条例.....	138
附录 2: 中华人民共和国食品安全法.....	147
附录 3: 中华人民共和国农产品质量安全法.....	160
附录 4: 中华人民共和国农业部公告第 168 号.....	165
附录 5: 中华人民共和国农业部公告第 235 号.....	181
附录 6: 中华人民共和国农业部第 278 号公告.....	197
附录 7: 中华人民共和国农业部公告第 193 号.....	204

第一章 绪论

第一节 概述

近年来，世界范围内的食品安全事件频出，食品安全已成为全球性的热点话题。畜产品中兽药残留问题是影响动物性食品安全的最主要的因素之一。兽药残留是指给动物使用药物后积累或贮存在动物细胞、组织或器官内的药物原形、代谢产物和药物杂质，其以残留的方式进入人的生态系统，给人体和环境带来长期的、累积性的危害。兽药残留既包括原药，也包括药物在动物体内的代谢产物。另外，药物或者其他代谢产物与内源大分子共价结合产物称为结合残留。动物组织中存在共价结合物（结合残留）则表明药物对靶动物具有潜在毒性作用。

一、兽药残留的来源

（一）使用违禁药物

虽然农业部不断发布新的规定及使用规范，如 1989 年的《批准使用的饲料药物添加剂品种及使用规定》，1994 年的《动物性食品中兽药最高残留限量》，2001 年的《饲料药物添加剂使用规范》，但仍有人为了个人利益铤而走险，非法使用国家明令禁止使用的药物。比如一些饲料加工企业、饲料添加剂企业及猪饲养业主，在利益驱动下违反国家规定，为使商品猪多长瘦肉、少长脂肪，在饲料里任意添加违禁药物盐酸克伦特罗（瘦肉精），导致消费者由于食用猪肉造成瘦肉精中毒事件时有发生。此外，使用雌激素、同化激素、氯霉素、呋喃唑酮等违禁药物作为饲料添加剂的也大有人在，其造成的后果难以预料。

（二）不履行休药期规定

一些畜禽养殖场户为了追求高额利润，不按休药期的要求，在畜禽出栏前或奶用畜产奶期间还继续使用兽药，造成兽药在肉、蛋、乳中残留，如要求在出栏前 14 天停用的青霉素、链霉素，要求出栏前 5 天停用的恩诺沙星、泰乐菌素，要求出栏前 3 天停用的盐霉素、球痢灵，等等。

（三）滥用药物

各种抗生素、激素等药物作为药物性饲料添加剂使用带来的巨大商业利益改变了人们使用药物的观念，提高动物的生产性能逐渐成为动物药品的重要功用。自 20 世纪 50 年代开始，亚治疗剂量的抗生素等药物添加剂逐渐成为动物日粮或饮水的常规成分；至 60~70 年代，80%以上的家禽或家畜长期或终生使用药物添加剂，约 50%的兽用抗生素被用于非治疗性目的。目前大多数食品动物需长期使用至少一种药物，在家禽生产中 90%的抗生素用作药物添加剂。

（四）兽药产品和饲料质量不稳定

伪劣兽药的存在既影响动物疾病的治疗，又因加大用药量，使药物残留的机会增多。而且市场上 50%的兽药使用商品名，其标签上并未注明药品的化学名称和含量，还有的生产单位、经营单位不负责任，产品的宣传和标识存在着违规现象，致使畜主在使用过程中出现差错，造成了畜禽的代谢紊乱，导致药物残留。

（五）环境污染

兽药生产企业和饲料加工企业不能严格按照规定处理兽药原料及兽药生产、加工过程中出现的药物废弃物，将其随意处置，从而污染环境；饲养户大量使用兽药，动物未能完全吸收和代谢，随粪尿排出体外，形成大气环境污染；使用消毒剂对圈舍、饲养场和其他器具进行消毒，也造成环境的污染。环境中的药物又会污染饲料、饮用水，进而通过食物链进入人或动物体内，引起动物源性食品中兽药残留和二次污染。

（六）其他原因

养殖水平低，安全意识匮乏，缺乏检测手段，购用不合法的违禁药物，畜禽用药后未做标记或隔离处理即出售，以及有关部门对兽药残留的监管力度不够、检测标准不健全等均可引起兽药残留的产生。

二、兽药残留带来的危害

虽然兽药的使用很大程度上提高了饲料利用率，改善了畜产品的品质和产量，促进了畜牧业的发展，但是兽药的残留对公共卫生和环境安全有很大危害。若摄入残留药物量过大，会出现急性中毒反应和变态反应。药物及环境中的化学药品还会引起基因突变或染色体畸变而对人类造成潜在的危害。

（一）毒性作用

由于兽药残留浓度一般很低，加上人们食用数量有限，大多数药物并不能由于残留引起急性中毒，但少数药物如盐酸克伦特罗残留可引起人急性中毒。

许多兽药或添加剂都有一定的毒性，如曾经广泛应用的氯霉素可引起再生障碍性贫血，氨基糖苷类有较强的肾毒性等。

人长期摄入含兽药残留的动物性食品后，药物不断在体内蓄积，当浓度达到一定量后就对人体产生毒性作用。如磺胺类药物可引起肾损害，特别是乙酰化磺胺在酸性尿中溶解度降低，析出结晶后损害肾脏，从 2000 年起，我国将动物肝中磺胺类药物残留作为重点监控内容；链霉素对听神经有明显的毒性作用，能造成耳聋，对胎儿的影响则更为严重。我国农业部禁止将氯霉素及其盐、酯(包括琥珀氯霉素等)及制剂用于所有的食品动物和所有用途，正是出于对人类健康的考虑。

（二）变态反应

由动物源产品中药物残留引起的变态反应对人体健康的危害性越来越受到公众的关注。一些抗菌药物如青霉素、磺胺类药物及某些氨基糖苷类抗生素能使部分人发生变态反应。当这些抗菌药物残留于肉食品中进入人体后，就使部分敏感人群致敏，产生抗体。致敏个体再接触这些药物或用于治疗时，这些药物就会与抗体结合产生抗原抗体复合物，发生变态反应。在我国，因食用牛奶后出现皮肤过敏和荨麻疹的病例（尤其是婴幼儿）屡见不鲜，这主要是由于治疗奶牛乳腺炎时不遵守弃乳期规定，造成牛奶中药物残留引起的。

（三）三致作用

三致作用即致癌、致畸、致突变作用。如苯并咪唑类抗蠕虫药，通过抑制细胞活性，可杀灭蠕虫及虫卵，抗蠕虫作用广泛。然而，其抑制细胞活性的作用使其具有潜在的致突变性和致畸性。许多国家规定，在人的食物中不允许含有任何量的已知致癌物。对曾用致癌物进行治疗或饲喂过的食品动物，屠宰时其食用组织中不允许有致癌物的残留。当人们长期食用含三致作用药物残留的动物性食品时，这些残留物便会对人体产生危害，或在人体中蓄积，最终产生致癌、致畸、致突变作用。近年来，人群中肿瘤发生率不断

升高，人们怀疑与环境污染及动物性食品中药物残留有关。如雌激素、硝基呋喃类、砷制剂等都被证明具有致癌作用，许多国家都已禁止这些药物用于食品动物。

（四）对胃肠道菌群的影响

正常机体内寄生着大量菌群，如果长期与低剂量的抗菌药物残留接触，就会抑制或杀灭敏感菌，耐药菌或条件性致病菌大量繁殖，微生物平衡遭到破坏，使机体易发感染性疾病，而且由于耐药而难以治疗。Mokhtar 报道^[1]，感染血吸虫的 27 位病人，在用吡喹酮治疗前后对结肠的菌丛进行了评价，在治疗后的 48h，需氧菌和类大肠杆菌计数有显著增加。

（五）细菌耐药性增加

近年来，由于抗菌药物的广泛使用，细菌耐药性不断增强，而且很多细菌由单药耐药发展到多重耐药。饲料中添加抗菌药物实际上等于持续低剂量用药，动物机体长期与药物接触造成耐药菌不断增多，耐药性也不断增强。抗菌药物残留于动物性食品中，同样使人也与药物接触，导致人体内耐药菌增加，给临床诊治疾病带来困难。

（六）对环境的危害

如今，无论是在动物体内，还是在人体中，细菌的耐药性已经达到相当严重的程度。动物用药以后，药物以原形或代谢物的形式随粪、尿等排泄物排出，残留于环境中。进入环境中的残留兽药，在多种环境因素的作用下，可产生转移、转化或在植物中富集，然后进入食物链进而损害人体健康，这是一个非常值得关注的问题。

（七）引起激素样作用

人经常食用含低剂量激素残留的食品，或不断接触和摄入动物体内的内源性激素，就会干扰人体内的激素平衡，产生一系列激素样作用。据研究发现，威胁人类生殖系统的化学物质称作“环境激素”，它通过饮水、饲料可以进入到动物体内或直接污染动物源食品，当人摄入了这些被污染的食品后，它就蓄积在脂肪组织，然后通过胎盘传递给胎儿。故人的生殖系统障碍、发育异常及某些癌症如乳腺癌、睾丸癌等与“环境激素”有关。

第二节 兽药残留的控制原理及分析方法

一、兽药残留的控制原理

兽药残留的控制涉及如图 1-1 中的各项，显然控制兽药残留已经成为兽药研究和开发的重要内容。对残留物实施监控是一种复杂的系统工程，包括药物及剂型研制、注册登记、使用、食品和环境监控等诸多环节。从理论和技术角度，建立最高残留限量和分析方法是最基本的方面。前者是监控的依据，后者是监控的手段，二者共同构成了兽药残留监控的基础。

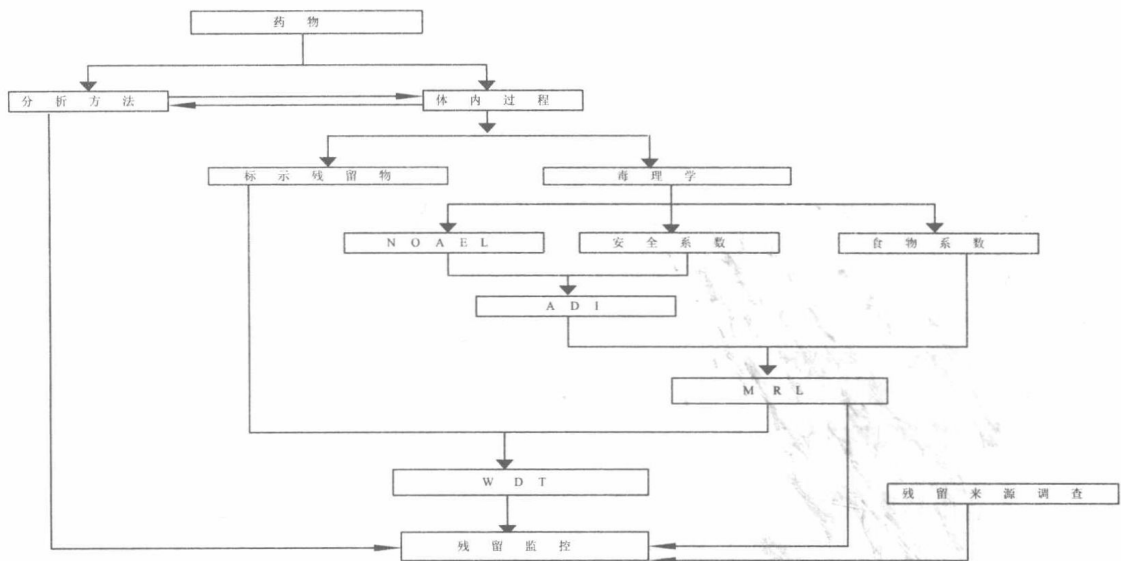


图 1-1 兽药残留控制原理

NOAEL: 无作用剂量; ADI: 日许量; MRL: 最高残留限量; WDT: 休药期。

(一) 最高残留限量

最高残留限量 (maximum residue limit, MRL) 是对食用动物用药后产生的允许存在于食物表面或内部的该兽药残留的最高量, 也称为允许残留量。MRL 属于国家公布的强制性标准, 决定了公众消费的安全性和生产用药的休药期, 其重要性是显而易见的。

兽药的安全性、使用范围和分析方法是建立 MRL 的基础, 其中安全性是决定性的。MRL 的建立包括: 确定残留组分、测定无作用剂量、评估危害性 (安全系数)、确定日许量和调查接触情况 (食物系数)。如果组织中含有多个残留组分, 如原形药物和代谢产物, 则指定 MRL 时需考虑监控总残留。需要指定 MRL 的动物组织主要是各种食用组织, 包括肌肉、脂肪、乳汁、蛋、肝、肾和皮肤。

(二) 每日允许摄入量

日许量是人体每日允许摄入量 (acceptable daily intake, ADI) 的简称, 指人终生每日摄入某种药物或化学物质残留而不引起可觉察危害的最高量。

(三) 休药期

休药期 (with drawal time, WDT) 也叫消除期, 是指动物从停止给药到许可屠宰或它们的乳、蛋等产品许可上市的间隔时间。休药期是依据药物在动物体内的消除规律确定的, 就是按最大剂量、最长用药周期给药, 停药后在不同的时间点屠宰, 采集各个组织进行残留量的检测, 直至在最后那个时间点采集的所有组织中均检测不出药物为止。

(四) 无作用剂量

无作用剂量 (no observed adverse effect level, NOAEL) 是指在一定时间内, 一种外源化学物按一定方式或途径与机体接触, 根据目前认识水平, 用最灵敏的实验方法和观察指标, 未能观察到任何对机体的损害作用的最高剂量, 也称为未观察到损害作用的剂量。理论上讲, 最大无作用剂量与最小有作用剂量应该相差极微, 但实际中由于受到对损害作用观察指标和检测方法灵敏度的限制, 两者之间存在有一定的剂量差距。最大无作用剂量是根据亚慢性试验的结果确定的, 是评定毒物对机体损害作用的主要依据。

二、兽药残留的分析方法

残留分析的目的是了解待测组分的种类（定性）和浓度（定量），称之为检测。生物样品中含有大量性质未知的组分，以无法预料的方式影响分析过程，因而分离通常是无法避免的分析步骤。分离和检测是一个残留分析方法的两个基本组成部分。

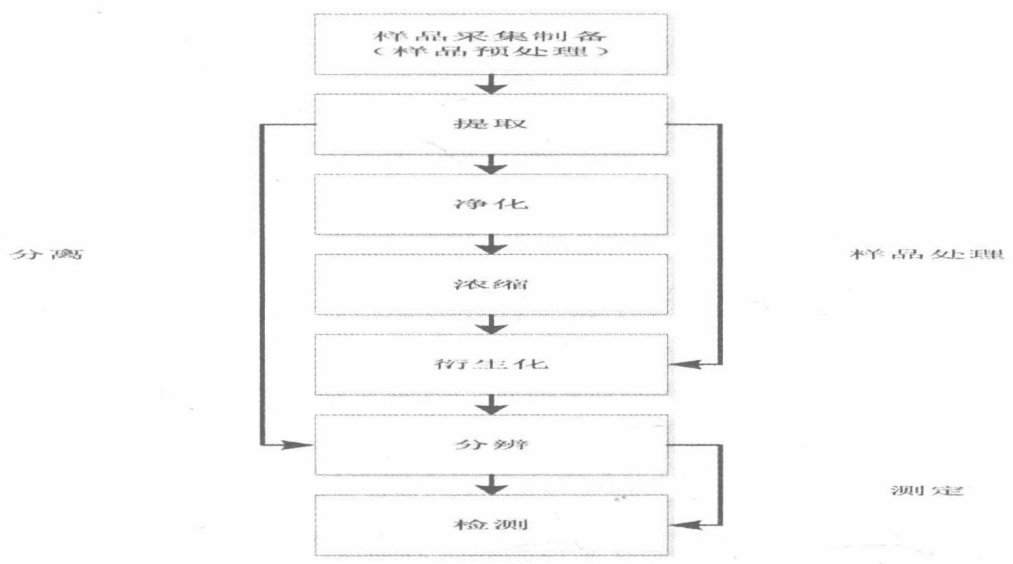


图 1-2 残留分析原理

（一）样品的处理方法

1.采集

应根据具体的测定需要，遵循代表性原则进行随机采样。残留分析中的样品主要是各种食用组织：肌肉、脂肪、肝、肾、皮肤、血液和蛋、奶及其加工食品。活体检测中一般采集血浆、尿液和粪便；在屠宰现场主要采集某种药物的靶组织及其他高浓度的样本。这些排泄物或液体样品中往往含有高浓度的药物，采集和处理方便。

贮存生物材料的容器材料一般为玻璃或塑料。采集样品后宜将其分批封存。贮存期间，痕量的残留组分易被器皿壁吸附。塑料易吸附脂溶性组分，玻璃表面易吸附碱性物质。必要时可预先对器皿进行硅烷化处理，以减弱玻璃器皿表面对药物的吸附。而塑料中的一些增塑剂可能会污染样品。

2.提取

目的是将样品中的痕量兽药从杂质（干扰物质）中分离出来。不同分析对象有不尽相同的提取过程，如漂洗法、振荡法、组织捣碎法、冷浸法、索氏提取法、超声法、固相萃取法、超临界萃取法等。目前应用较多的有振荡法、组织捣碎法、超声法，而固相萃取法和超临界萃取法日趋广泛，它们具有快速、简便、所需样品量少等特点。

提取就是使用适当溶剂将待测物连同部分样品基质从固态样品转至易于净化或分析的液态，通常可除去 99% 的样品杂质。溶剂的选择主要根据样品的性质（脂肪或水分含量）而定。使用水溶性有机溶剂有许多优点：溶剂和动物样品易混合，提取速度快；溶剂溶解作用强，可有效降低极性待测物（多数兽药属此类）的吸附损失；提取液 pH 值可以调节，适用范围广；提取的同时兼脱蛋白和脱脂；待测物在样品提取液中均匀分布，可只移取部分上清液或滤液进行分析，无须反复提取将待测物全部转出。

3.净化

目的是将样品提取富集后除去干扰物质。净化方法通常有：液-液分配法、单一或混合填料的固相萃取法、

薄层层析法、化学方法（如磺化法）、低温冷冻法等。

（1）液-液分配，属经典的净化手段。等体积的分配体系中溶质分配平稳后溶解在非极性或极性较弱的溶剂中，溶质的百分比称为P值，利用P值可以选择萃取系统、计算萃取次数和抽出率。通过调节溶液的pH值、极性、离子对形成等手段选择性地改变待测物的P值是常用的净化方法，如组织中磺胺类药物的净化。多数兽药属有机酸或有机碱类化合物，离子对萃取法在兽药残留分析中具有重要价值。

（2）固相萃取（SPE）作为净化手段，其基本原理与开放式柱色谱相同。SPE中样品与微细颗粒填料接触面积大，净化速度快，分离效能高，操作简便；溶剂用量少，回收率高，所以近年来SPE发展很快。例如：大孔树脂(聚苯乙烯)作为一种反相吸附剂，可直接净化含水试样；分配层析中常用的反相填料为十八烷基（C₁₈）或辛烷基（C₈）键合硅胶，是目前应用普遍的SPE技术，淋洗时水溶性有机溶剂提取液中大量的极性内源性杂质流出，因此非常适用于净化动物样品。经净化的样品还可有效防止一些非极性杂质在广泛使用的反相HPLC柱上的不可逆吸附；凝胶层析中，内源性大分子物质先流出，待测物得到净化。其中，Sephadex LH-20的应用应引起重视，它能耐受有机溶剂，可净化水溶性或脂溶性待测物。目前，已有多种填料和不同规格的商品预处理柱供选用。

（3）基质固相分散（MSPD）是一种崭新的SPE技术。其基本操作是将试样直接与适量反相填料（C₈或C₁₈）研磨、混匀，制成半固态装柱，淋洗。作为样品净化技术，MSPD具有直接处理样品的能力是快速的分离过程和较高的分离效能，特别适宜多残留组分快速分离和分析自动化。MSPD的简单操作中浓缩了传统的样品前处理中所需的样品匀化，组织细胞裂解、提取、净化等过程，但避免了样品匀化、转溶、乳化、浓缩和静电造成的待测物损失，经MSPD净化的样品通常可直接进行测定，测定速度快，所用有机溶剂量减少。自1989年提出MSPD后，已在七大类近40种兽药残留的分析中得以应用，显示了MSPD良好的通用性和发展潜力。

（4）免疫亲和色谱（IAC）。IAC是利用连接有特异性抗体的基质做填料的一种固相萃取技术。IAC的高选择性和高效性无疑使样本前处理大大简化，通常一次层析即可使待测物得到高度净化和富集，并提供了待测物的定性信息；IAC可以与高效液相色谱法、气相色谱法等联合应用，使其更为高效、灵敏和准确。

（5）超临界萃取（SFE）。超临界萃取是近几年出现的一种特殊的SPE技术。SFE主要使用超临界状态的CO₂或N₂O做淋洗剂，兼有气体的渗透能力和液体的分配作用，密度（压力）和极性可以调节。流出液中的CO₂在常压下挥发，待测物用溶剂溶解后进行分析。SFE速度快、适用范围广。

（6）分子印迹（MI）。分子印迹技术是将要分离的目标分子与功能单体通过共价或非共价作用进行预组装，与交联剂共聚制备得到聚合物。分子印迹聚合物（MIP）制备简单，能够反复使用，机械强度高，稳定性好，因此非常适合用于SPE的填充剂或SPME的涂层填料来分离复杂样品中的分析物^[2]。分子印迹固相萃取技术（MIP-SPE）是将微量的MIP填充入固相萃取柱中使用。整个萃取过程包括预处理、加样、淋洗和洗脱4个步骤。MIP-SPE技术具有节省溶剂、基质和干扰物质少、分析准确度高等特点。目前，已有用分子印迹固相萃取生物样品中的胆固醇^[3]和头孢类药物^[4]的报道。分子印迹固相微萃取（MI-SPME）具有特异选择性，可作为SPME的涂层材料。MIP与SPME技术结合在一起，可以集高选择性分离、富集、进样步骤于一体，使样品分析更加简便。

4.浓缩与富集

在残留分析中，经过提取和净化后待测组分的存在状态经常不能满足检测器的要求，无法直接测定，如浓度低于检测器的响应范围、待测物的溶剂与液相色谱不兼容等。这样必须对组分进行浓缩和富集，使供测定的样品达到仪器能够检测的浓度，或进行溶剂转换。

浓缩指通过减少样品溶液中的溶剂或水分而使组分的浓度升高；富集常指利用液-固萃取的方法浓缩某种组分。一些提取和净化方法也可以用于组分的浓缩富集，如各种SPE、吹扫-捕集等方法。

溶剂挥发是常规的浓缩方法，常见减压蒸馏和气流吹蒸两种方式。

（1）旋转蒸发器浓缩：旋转蒸发器是残留分析中最常见的浓缩装置，包括旋转烧瓶、冷凝器、溶剂

接收瓶、真空装置、加热源和马达。在烧瓶缓缓转动时，液体在瓶壁展开成膜，并在减压和加热条件下被迅速蒸发。旋转的烧瓶还可以防止液体发生暴沸。该方法的浓缩速度快，而且溶剂可以回收。

(2) 气流吹蒸法：这是常用的浓缩方法。利用空气或氮气流将溶剂带出样品，一般在加热条件下进行。该方法多用于少量液体的浓缩，但蒸汽压较高的组分易损失。

(3) Kuderna-Danish 浓缩器浓缩：K-D 浓缩器包括 K-D 瓶、Snyder 柱（一种带有 2~3 个球的分馏柱，防止组分被溶剂带出）、刻度试管、冷凝管和接收瓶。浓缩可以在常压或减压下进行。K-D 浓缩器是一种简单的浓缩装置，能使浓缩、回流、洗涤和最后定容同时进行。

(4) 真空离心浓缩法：适用于热敏性组分或黏稠液体的浓缩。实践证明，浓缩过程中组分最易损失，稳定性差、蒸汽压或极性高的待测物损失更明显。蒸发温度不宜过高，吹蒸速度不宜过快。使用任何一种浓缩方法均不要将样品直接蒸干，此时蒸汽压高的组分易被溶剂或气流带出，极性高的组分可能与样品基质或玻璃器皿紧密结合，使回收率下降。必须干燥时应在最后缓缓吹入氮气或空气。一种常用的防止样品被蒸干的方法是向样品液体中加入少量（几微升）不干扰测定的高沸点物质作为保持剂，如 1, 2-乙二醇、硬脂酸或液体石蜡等。

5. 衍生

衍生化的最主要目的是提高兽药残留检测的灵敏度和选择性，如给待测物连接强化负性基团以适于气相色谱（GC）的电子捕获检测器（ECD）检测、高效液相色谱（HPLC）的紫外或荧光衍生化等。HPLC 衍生化分为柱前和柱后衍生化。柱后衍生化需要专门的反应装置（高压泵、混合及反应管道），待测物从色谱柱流出后与衍生化试剂反应，再进入检测器。其突出优点是在线反应、动态检测、无须反应完全、不影响现有的分离条件；主要不足是衍生化试剂可能对检测有干扰和柱外峰展宽，对流动相亦有限制。近年来柱后衍生化在兽药残留分析中的应用有所增加。

第三节 国内外兽药残留监控情况

一、我国兽药残留监控现状

我国的兽药残留监控工作主要从法律法规体系建设、组织机构体系建设、标准和技术规范体系建设和重点措施的贯彻实施等方面着手。

(一) 法律法规体系

我国规定兽药残留监管工作的主要法规为《兽药管理条例》。与兽药残留监控有关的法律有：《食品安全法》《动物防疫法》《畜牧法》《农产品质量安全法》《标准化法》等。为配合法律法规的实施，农业部制定发布的配套规章有：《允许作饲料药物添加剂的兽药品种及使用规定》《动物性食品中兽药最高残留限量》《兽药休药期规定》《中华人民共和国动物及动物源食品中残留物质监控计划》《官方取样程序》等。

《兽药管理条例》对兽药的使用管理、兽药残留监控工作主管机构、残留标准的制定、残留监控措施的建立和实施、法律责任及违法责任的追究等内容均给予了明确规定，是我国实施兽药残留监控的主要法律依据。

(二) 组织机构体系

我国兽药残留监控工作的组织机构由管理机构、监测机构和技术支持机构三方面组成。

兽药残留管理机构是指县及县级以上兽医行政管理部门。其工作职责分别是农业部负责全国兽药残留监

管工作；制定、修订兽药残留法规、规定；发布兽药残留限量标准、检测方法等技术规定；发布兽药残留监控计划和年度计划；负责兽药残留监控工作的组织、协调、监督等管理工作。省级兽医行政管理部门负责本辖区的兽药残留管理工作，协调本辖区内国家兽药残留监控计划的实施，制定和实施本省的兽药残留监控计划。县级兽医行政管理部门负责本辖区的兽药残留管理工作。兽药使用的监督管理工作由县以上兽医行政管理部门负责。

兽药残留监测机构是指中国兽医药品监察所及农业部指定的相关检测机构、各省兽药监察所及动物防疫机构和部分省以下的残留检测机构，以兽药监察机构为主体。其职责分别是中国兽医药品监察所负责国家兽药残留监控计划中安排的中央级的监测任务；指导省级兽药残留监测机构的检测工作；负责残留检测标准物质的制备、标定和发放；参与残留标准的制定工作。农业部指定的相关检测机构承担国家兽药残留监控计划中安排的相关检测任务。省级兽药监察所（部分省加挂“省畜产品检测中心”牌子）负责本省范围的国家兽药残留监控计划中的检测任务和本省兽药残留监控计划的检测工作；参与残留标准制定工作。省级动物防疫机构负责本省国家兽药残留监控计划和本省兽药残留监控计划的样品抽取工作。

兽药残留技术支持机构有全国兽药残留专家委员会和四个国家级兽药残留基准实验室。四个国家基准实验室分别建在中国兽医药品监察所、中国农业大学、华南农业大学和华中农业大学。全国兽药残留专家委员会负责兽药残留标准的拟订、修订和审定；负责制订和修订国家残留监控计划；汇总和评价残留监控计划的监测结果；负责国家兽药残留基准实验室的技术协调工作；负责与相关国际组织的技术交流。国家兽药残留基准实验室的主要职责是参与残留标准的制定；参与国家残留监控计划的制定与实施；负责残留检测结果的最终仲裁；负责对残留检测实验室的技术指导、人员培训，组织比对试验；负责提供技术咨询意见和建议。全国兽药残留监控工作机构详见图 1-3。

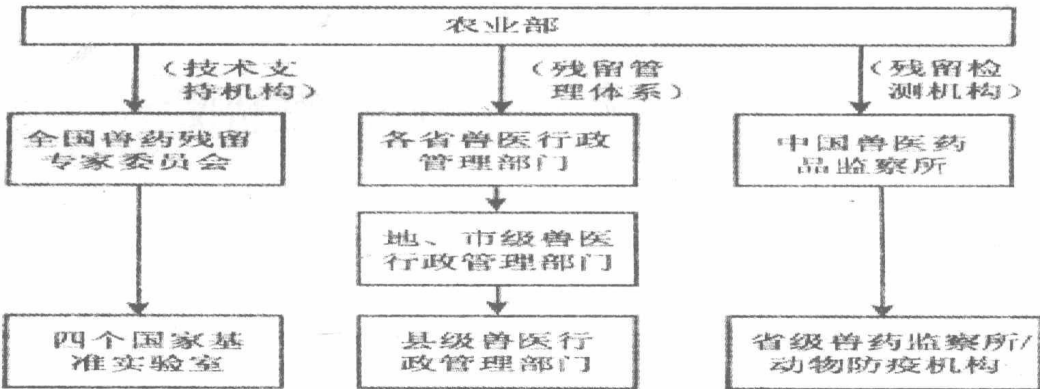


图 1-3 全国兽药残留监控工作机构图

注：①水产养殖用兽药的残留监控工作由渔业管理部门负责；
②进出口产品的残留监测工作由国家质量监督检验检疫系统负责。

（三）标准和技术规范体系

我国兽药残留标准和规范体系由兽药使用规定、残留限量标准和检测方法标准三部分组成。

兽药使用规定由禁用药规定、休药期规定和已批准兽药的使用规定三部分组成。现行的禁用药清单由农业部第 193 号公告、235 号公告、560 号公告公布禁止了 35 种兽药和其他化合物用于食品动物。

现行的残留限量标准由农业部 2002 年 12 月第 235 号公告发布。它规定了不需要制定最高残留限量的兽药 88 种；制定了 94 种兽药的最高残留限量标准；规定可以用于食品动物，但不得检出兽药残留的兽药 9 种。2003 年 5 月，农业部发布了兽药休药期的有关规定（农业部 278 号公告），对临床常用的 202 种（类）兽药和饲料药物添加剂规定了停用期，要求药品标签上必须有停用期，养殖场必须按休药期在动物上市或

屠宰前停止用药。我国兽药休药期规定与国际上同种兽药停用期规定大体接近。经过十多年的努力，农业部共制定发布兽药残留检测方法等国家标准 146 个。其中，30 个可用于残留筛选，116 个可用于残留定量检测。在这 146 个标准中，涉及检测方法 9 种，可检测药物 150 余种，有 46 个标准可用于多残留检测。

（四）残留监控计划的制订和实施情况

我国自 1999 年起开始实施国家兽药残留监控计划。计划由残留办提出，农业部于每年年初下达，要求各省按计划实施检测，每季度汇总一次结果，并向农业部和全国兽药残留专家委员会报告。国家兽药残留监控计划主要针对我国禁用兽药和常用兽药品种进行监测。自 2004 年起，我国建立了残留超标样品追溯制度，要求各地对超标样品实施追加样品检测，采取后续处理措施，使得我国残留监控计划逐步走向完善。从检测结果看，总体形势呈逐步好转趋势，其数据见表 1-1。

表 1-1 2002~2008 年残留监控总超标率统计情况

年	2002	2003	2004	2005	2006	2007
总超标率/%	5.6	2.4	1.41	1.39	1.2	0.42

农业部 1999 年至 2007 年不断调整并扩大动物及动物源食品残留监控任务监测项目和样品量，具体情况见表 1-2。

表 1-2 1999~2007 年动物及动物源食品残留监控情况统计

年	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
样品数	1620	4660	4660	19810	17116	13810	14590	15801	16358
检测组织	4	8	12	12	11	25	27	28	33
检测药物	11	12	13	17	12	13	21	18	21
监测地区	10	20	27	26	30	30	30	30	30

为加强大中城市的食品安全监控，农业部还实施了无公害食品行动。在实施国家残留监控计划的同时，农业部还要求各省农业部门制订和实施本辖区残留监控计划，监控计划的样本数量不得低于国家监控计划在该地区抽样数量的 20%。但实际上，各省的辖区计划数量大大超过这一要求。辖区计划的结果汇总和分析工作由本省兽药残留监测部门完成。对检测出现的阳性样品由省兽医行政管理部门按《兽药管理条例》的规定进行处理。

（五）如何加强兽药管理，减少兽药残留

1.严格执行国家兽药管理的法规

为了规范兽药的生产、经营和使用，有效控制兽药残留，各兽药生产、经营企业，饲料加工企业，动物饲养者，畜产品加工者和执业兽医都应该认真学习相关法规，坚决执行，做到知法、懂法、守法。各级畜牧兽医主管部门也要通过各种媒体向广大人民群众宣传畜产品安全知识，提高饲养户和消费者对兽药残留危害性的认识，增强大家的法制观念，从根本上改变兽药的乱加滥用。

2.把好兽药质量关

近年来，一些兽药生产厂家、经销商受经济利益的驱动，见利忘义，置国家法律和人民健康于不顾，生产、销售假冒伪劣兽药和药物添加剂；有的养殖者贪图便宜，购买使用过期失效药物，贻误防治；也有一些养殖者为了快速控制疾病长期超量使用兽药，这些都给动物食品安全带来巨大隐患。各级兽医行政管理部门要加大查处假劣兽药和违禁兽药的力度，不定期对兽药生产和经营企业进行检查，监督企业依法生产、经营兽药，对违法者给予严厉打击；加强药物添加剂使用管理，禁止使用农业部规定以外的药物添加剂。把好兽药市场准入关、兽药质量监控关、兽药使用监管关，一旦发现问题，按照从兽药生产、养殖至

最终产品上市消费过程中各个环节所记载的必要信息，追踪溯源，召回不合格兽药，召回未消费的食品，消除危害，减少损失；同时，结合我国的兽药制剂水平和用药方式制定适合我国国情的休药期标准，在兽药审批中应明确规定给药途径、使用条件、使用剂量和休药期，并要求生产企业必须在产品说明书上标明。

3.规范兽药使用行为

兽药残留形成的原因涉及诸多方面，但其直接原因是兽药使用不规范，其表现为，使用违禁药物，不遵守休药期，用于未经批准的对象，采用规定以外的给药途径，不在规定的生长期使用，延长使用期限不恰当的配伍用药等。为此，必须加强对执业兽医、乡村兽医和动物养殖人员的技术培训，普及科学合理使用兽药知识，提高其业务素质，禁止使用未经国家兽医行政管理部门批准或已经淘汰的兽药，利用政策鼓励和扶持有机食品、绿色食品、无公害畜产品的生产，使企业和农户掌握相关的生产技术，自觉按国家标准、准则组织生产。

4.加强饲养管理

畜禽饲养场要符合动物防疫要求，其选址、设计应选择无工业污染、环境安静之处，防止工业废水、废气、废渣和噪声对畜禽的侵害，其建设要进行标准化设计和施工，做到地面硬化、粪便易除、光线充足、通风良好、能防暑防寒。

畜禽饲养场要根据不同畜禽的不同生长阶段，加强饲养管理，提高畜禽的机体抵抗能力，减少畜禽发病和用药。相关人员应加强畜禽饲养的兽医卫生管理工作，搞好圈舍卫生，改善畜禽的生存环境；及时清除和处理粪便，更换垫草，清洁圈舍，定期消毒，保持畜体卫生；要按照不同畜禽的不同生长阶段，正确使用畜禽饲料，不得将原料药直接搅拌使用。

在畜禽饲养的整个过程中，饲养场要定期对水样、饲料、畜禽粪便、血样及有关样品进行药物残留监测或送检，及时掌握用药情况，并做好记录，以避免药物残留，保证动物产品安全。

同时，畜禽养殖企业应树立清洁生产观念，建立清洁生产机制，要改变环境问题与企业发展无关的观念，要转变环保投资与企业效益相矛盾的观念，要转变先污染后治理的观念，树立环保与经济发展并重的生态观念，走可持续发展之路。确立环境保护不仅关系到人类生存，而且也将制约企业未来发展的观念。

5.完善监控体系

兽药残留的检测和监控是避免动物性食品中兽药残留对人体造成危害的最后一道防线，发达国家和地区均有较为完善的监控体系。我国近十年来在这方面做了大量工作，加大了管理和投资力度：制定兽药的最高残留限量标准，发布我国动物及动物源性食品中残留物质监控计划，公布优先检测的化合物清单，发布兽药残留检测方法的国家或行业标准，建立国家级和省、部级兽药残留检测重点实验室，同时开展国际合作与交流，为与国际接轨奠定了基础。

当前当务之急是快速发展残留分析技术，建立灵敏度高、选择性、快速、准确的分析方法，以及多残留分析、活体分析、现场分析等高效方法，以提高分析能力和分析效率；同时根据我国的实际情况，加强对动物产品质量检验检测体系建设的统筹规划和领导，按照合理布局、优化结构、重点投入、满足工作需要的原则，尽快组织实施动物产品质量安全检验检测体系建设规划；在整合现有动物产品质检资源的基础上，建设和完善部、省、市县及大型批发市场(生产基地)四级动物产品质量检验检测体系，尽快形成层次清晰、布局合理、职能明确、反应快捷的农产品质量检验检测服务体系，使残留监测工作科学化、规范化，从而保障动物性食品安全，保护生态环境，提高经济效益和社会效益，促进养殖业的可持续发展；将我国动物产品生产大国优势转化为生产强国优势，突破发达国家的贸易壁垒，提供安全、高质量的合格产品，满足国内外的需要，是我国畜牧业面临的尚待解决的新课题。

二、国外动物源食品安全管理体系

(一) 美国

美国对动物源食品安全进行管理的机构主要有三个，一是食品和药品管理局（FDA），主要负责除肉类和家禽产品外美国国内和进口的食品安全；制定畜产品中兽药残留最高限量法规和标准；二是美国农业部（USDA），主要负责肉类和家禽食品安全，并被授权监督执行联邦食用动物产品安全法规；三是美国国家环境保护机构(EPA)，主要负责饮用水、新的杀虫剂及毒物、垃圾等方面的安全，制定农药、环境化学物的残留限量和有关法规。其中，美国农业部作为行政和执法部门，对食品安全起着重大作用。

从 1967 年起，美国农业部食品检测局(FSIS)就开始制定并执行国家年度残留监测计划(NRP)，该年度计划列出了对美国国内的动物产品和进口畜产品的检测数量、检测重点等，并根据动物所接触到的化合物产生的潜在危险对人体健康的影响，进行综合性评价。NRP 主要解决三个方面的问题，一是对市场销售的畜产品中有毒有害物质的残留情况进行检测评价并对超标的进行通报；二是组织屠宰处理超过残留限量的可食用的动物；三是阻止超过残留限量的动物性食品进入市场。

(二) 欧盟

欧盟委员会健康和消费者保护总司为欧盟政府的第 24 总司，其职责是根据欧盟条约和相关法规赋予的权力，行使职责。确保在欧盟得到高水平的人身健康和消费者权益的保护。其主要职责涉及公共卫生、食品安全、兽医和植物卫生标准及控制，包括动物福利、科技咨询和消费者保护。

欧盟的残留监控计划的主要目的在于调查和揭示农场、屠宰场、牛奶场、渔业加工企业和蛋收集和包装点等场所的动物源食品发生残留危害的原因。在动物和初级动物产品的生产过程中必须要对所有法定的物质进行监控。监控的对象包括活体动物、排泄物、体液、组织、动物产品、动物饲料和饮用水。欧盟各成员国都有中央管理机构负责监控计划的实施。中央管理机构的职责包括：草拟残留监控计划；协调中央和地方监控不同物质残留的活动；收集资料，评估使用方法以及监控结果；在每年 3 月 31 日前向欧盟委员会提交年度监控报告。残留监控计划的主要内容包括：确定动物、动物产品及其监控物质；抽样；分析检测；分析和解释检测结果；阳性样品的追踪调查和处理。

参考文献

[1]Mokhtar S, Behairr N,Sherbini E, et al. Qmalitative and quanti-tative evaluation of aerobic microflora of the colon in bilharzial patients before and after praziquantel therapy[J]. Egyptian J Bilhaziasis. 1998,10(1):111-120.

[2]胡小刚, 李攻科.分子印迹技术在样品前处理中的应用[J]. 分析化学, 2006, 34(7): 1035-1041.

[3]吕斌, 石丹, 张江华. 分子印迹固相萃取生物样品中的胆固醇[J]. 华中科技大学学报: 医学版, 2005, 34(5): 639-643.

[4]黄招发, 汤又文. 利用分子印迹技术预处理生物样品中头孢药物的研究[J]. 分析化学, 2005, 33(10): 1424-1426.