

餐饮服务环节兽药残留的标准制定和应用

朱小红*, 牟 宵, 刘海静

(陕西省食品药品检验所, 西安 710061)

摘 要: 本文从餐饮服务环节中兽药残留标准涉及的兽药种类、食品种类、残留限量值三个层面逐级分析, 提出了餐饮服务环节兽药残留主要拟检测品种, 综述了生食水产品、熟肉制品、乳制品中兽药残留的检测方法及其国内外的限量值差异, 并对适用于餐饮服务环节兽药残留的现场快速检测技术前景进行了展望。

关键词: 餐饮服务; 兽药残留; 最大残留限量; 快速检测

Standard formulation of the veterinary drug residues in catering service and its application

ZHU Xiao-Hong*, MOU Xiao, LIU Hai-Jing

(Shaanxi Institute for Food and Drug Control, Xi'an 710061, China)

ABSTRACT: In this paper, veterinary drug residues, varieties of food products and maximum residue limits which were relevant to veterinary drug residue standards in catering service industry were analyzed successively. The main categories of food which were supposed to be monitored in catering service were listed. Additionally, the detection methods of veterinary drug residues in raw aquatic products, ready-to-eat meat, dairy products and the differences of maximum residue limits between china and other countries were overviewed. Finally the foreground of on-site rapid detection technique of veterinary drug residues in catering service was prospected.

KEY WORDS: catering service; veterinary drug residues; maximum residue limits(MRL); rapid detection

1 引 言

近 20 年来, 兽药(包括药物添加剂)在畜牧业中的应用日益广泛, 其在降低动物发病率和死亡率、促生长、提高饲料利用率和改善产品品质方面十分显著, 但是兽药的使用无疑会导致动物体内药物的滞留和蓄积, 并以残留方式进入人体或生态系统。兽药残留是指用药后蓄积或存留于畜禽机体或产品(如鸡蛋、奶品、肉品等)中原型药物或其代谢产物, 包括与兽药有关的杂质的残留。兽药残留是“兽药在动物源食品中的残留”的简称, 根据联合国粮农组织和世界卫生组织(FAO/WHO)食品中兽药残留联合立法委员会

的定义, 兽药残留是指动物产品的任何可食部分所含兽药的母体化合物及(或)其代谢物, 以及与兽药有关的杂质。所以, 兽药残留既包括原药, 也包括药物在动物体内的代谢产物和兽药生产中所伴生的杂质^[1]。食用含有兽药残留的动物性食品后, 一般不会引起人体急性中毒, 但如果长时间摄入低剂量的兽药残留的动物性食品, 则可造成兽药在人体内蓄积, 引起各种组织器官发生病变甚至癌变^[1]。

目前, 兽药残留主要分为 6 类: 抗生素类: 主要有青霉素类, 头孢菌素类, 喹诺酮类、己烯雌酚、氯霉素类以及氨基糖苷类等; 驱肠虫药类: 主要有苯并咪唑类、四氢嘧啶类; 抗生素类生长促进剂:

*通讯作者: 朱小红, 副主任药师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: zzxh@yahoo.com.cn

*Corresponding author: ZHU Xiao-Hong, Vice Director Pharmacist, Shaanxi Institute for Food and Drug Control, No.421, Zhuque Road, Yanta District, Xi'an 710061, China. E-mail: zzxh@yahoo.com.cn

主要有四环素类以及聚醚类； 抗原虫药类：主要是磺胺类和聚醚类抗生素； 合成代谢荷尔蒙类生长促进剂：包括性激素、二苯乙烯类药物； 其他药物：抗真菌药、 β 2-受体激动剂(克伦特罗、沙丁胺醇等)、皮质类固醇类药物等^[2]。

在餐饮服务环节中，虽然我国的餐饮服务中食品安全监管制度基本建立，但在监管执法过程中，也暴露出餐饮服务食品安全标准缺失，标准采用不够准确等现实问题，影响了餐饮服务食品安全监管能力的进一步提升，因此本文主要针对餐饮服务环节中兽药残留的监测，为餐饮服务兽药残留检测标准制定提供一些参考。

2 餐饮服务环节兽药残留主要拟检测品种

2.1 生食水产品兽药残留的监测

生食水产品是指捕获的新鲜、冷藏、冷冻或冷冻切片的海水鱼(包括白肉和红肉品种)或淡水鱼类、甲壳类(包括对虾类和虾类)和贝壳类软体动物(包括鱿鱼、墨鱼、牡蛎、蛤、蚌类和海扇类)，未经腌制，加热，可以直接入口的一类产品总称^[3]。

目前我国国家标准尚未对生食水产品的卫生标准进行规定，但部分地方标准相继开始执行。如北京市地方标准 DB11/519-2008，福建省地方标准 DB35/925-2009 等，其中对生食水产品部分兽药残留限量值作了明确规定(表 1)。欧共体自 1998 年开始实施兽医医药产品警戒规范，欧共体及美国等不断完善其兽医药物警戒系统，使这方面的工作日趋统一。虽然我国对上市后兽药的监测与评价还十分缺乏，但所出现的问题是一样的。我国与欧盟、美国生食水产品相关兽药残留限量值比较见表 2。

2.2 熟肉制品兽药残留的监测

现阶段我国尚未制定专门针对熟肉制品兽药残留的监测标准，其监测种类和限量值参照农业部 235 号公告《动物性食品中兽药最高残留限量》，该公告对不同品种的肉类和同种肉类的不同部位兽药残留限量值进行了具体规定^[4]。

目前实验室主要对以下几类熟肉制品兽药残留进行检测，分别是盐酸克伦特罗、沙丁胺醇、氯霉素、己烯雌酚、噻喹酸、磺胺类^[3]等禁用药，见表 3。各国肉制品兽药残留限量值见表 4。

表 1 生食水产品兽药残留限量值及检测标准

Table 1 Analytical methods and MRL of veterinary drug residues in raw aquatic products

兽药残留种类	限量值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检测标准
氯霉素	禁用	SN/T 1604 进出口动物源性食品中氯霉素残留量的检验方法 酶联免疫法
硝基呋喃类	禁用	SN/T 1627 进出口动物源食品中硝基呋喃类代谢物残留量测定方法 高效液相色谱串联质谱法
己烯雌酚	禁用	GB/T 14931.2 畜禽肉中己烯雌酚的测定方法
孔雀石绿	禁用	GB/T 19857 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定
结晶紫	禁用	GB/T 19857 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定
四环素族	100	GB/T 14931.1 畜禽肉中土霉素、四环素、金霉素残留量测定方法(高效液相色谱法)
磺胺类	100	GB/T 20759 畜禽肉中十六种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
噻喹酸	300	GB/T 20751 鳗鱼及制品中十五种喹诺酮类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

表 2 各国生食水产品兽药残留限量值比较

Table 2 Comparison of MRL of veterinary drug in raw aquatic products

兽药残留种类	限量值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	中国	欧盟	美国
氯霉素	禁用	禁用	禁用
硝基呋喃类	禁用	禁用	禁用
己烯雌酚	禁用	禁用	禁用
孔雀石绿	禁用	禁用	禁用
结晶紫	禁用	禁用	禁用
四环素族	100	100	-
磺胺类	100	100	-
噻喹酸	300	100	-

表 3 肉制品兽药残留限量参考值及检测方法
Table 3 Analytical methods and MRL of veterinary drug residues in meat products

兽药残留种类	限量值(μg/kg)	检测方法
盐酸克伦特罗	禁用	NY/T 468-2006 动物组织中盐酸克伦特罗的测定 气相色谱-质谱法
沙丁胺醇	禁用	SN/T 1924-2011 进出口动物源食品中克伦特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇和特布他林残留量的测定 液相色谱-质谱/质谱法
氯霉素	禁用	SN/T 1604 进出口动物源性食品中氯霉素残留量的检验方法 酶联免疫法
己烯雌酚	禁用	GB/T 14931.2 畜禽肉中己烯雌酚的测定方法
噻啉酸	牛、猪、鸡 肌肉 100	农业部 1025 号公告-14-2008 动物性食品中氟喹诺酮类药物残留检测 高效液相色谱法
	脂肪 50	
	肝 150	
	肾 150	
鸡蛋 50		
磺胺类	100	GB/T 20759 畜禽肉中十六种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

表 4 各国肉制品兽药残留限量值比较
Table 4 Comparison of MRL of veterinary drug in meat products

兽药残留种类	限量值(μg/kg)		
	中国	欧盟	美国
盐酸克伦特罗	禁用	(牛、马科动物)	禁用
		肌肉 0.1	
沙丁胺醇	禁用	肝脏、肾脏 0.5	禁用
		禁用	
氯霉素	禁用	禁用	禁用
己烯雌酚	禁用	禁用	禁用
噻啉酸	禁用	肌肉 100	-
		脂肪 50	
		肝脏、肾脏 150	
磺胺类	100	100	禁用(泌乳奶牛)

2.3 乳制品的兽药残留监测

在餐饮服务环节, 涉及兽药残留问题的乳制品主要是冰激凌等以乳制品为原材料或添加乳制品的食品。由于其种类繁多, 目前尚未建立其具体的兽药残留检测方法, 其检测方法可参考牛奶或奶粉中兽药残留的检测方法。农业部 235 号公告《动物性食品中兽药最高残留限量》对乳制品中兽药残留有明确规定, 目前实验室监测项目主要有氯霉素、呋喃它酮、己烯雌酚、四环素、磺胺类^[3]等, 见表 5。兽药残留已有国标检测方法, 但其在乳制品中的限量值还未有规定, 如安乃近、维吉尼霉素等。各国乳制品兽药残留限量值比较见表 6。

3 兽药残留快速检测方法

各个国家和国际组织对兽药使用休药期的时间和最高残留限量(maximum residue limits, MRLs)作出

了规定, 我国也作出了严格的限制^[5]。为实现预期的监管目标, 必然要实施有效的检测方法。尤其是在餐饮服务环节, 除了要求检测方法敏感特异以外, 具有方便、快速和经济性在兽药残留分析上也举足轻重。因此, 筛选方法要满足以下要求: 容易使用和处理, 装备和检测费用低, 高通量, 能够自动化, 短时间获得结果, 敏感性和特异性强, 检测误差最好低于 5%^[6]。

目前, 兽药残留实验室主要检测技术是高效液相色谱(HPLC), 该技术灵敏度高, 重复性好, 应用范围广, 近年来不断发展的色谱质谱联用技术, 大大拓宽了 HPLC 在兽药残留的检测范围, 但其检测时间相对较长, 在餐饮服务环节, 尤其是现场快速检测方面, 考虑到快速性和经济性的要求, 试纸法和酶联免疫技术更适合现场检测及大批量样品的筛选^[7]。

表5 乳制品兽药残留限量参考值及检测方法

Table 5 Analytical methods and MRL of veterinary drug residues in dairy products

兽药残留种类	限量值($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检测方法
氯霉素	禁用	SN/T 1604 进出口动物源性食品中氯霉素残留量的检验方法 酶联免疫法
呋喃它酮	禁用	GB/T 22987-2008 牛奶和奶粉中呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
己烯雌酚	禁用	GB/T 22992-2008 牛奶和奶粉中玉米赤霉醇、玉米赤霉酮、己烯雌酚、己烷雌酚、双烯雌酚残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
阿苯达唑	100	GB/T 22972-2008 牛奶和奶粉中噻苯达唑、阿苯达唑、芬苯达唑、奥芬达唑、苯硫氨酯残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
土霉素、金霉素、四环素	100	GB/T 22990-2008 牛奶和奶粉中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定 液相色谱-紫外检测法
链霉素、双氢链霉素	200	GB/T 22969-2008 奶粉和牛奶中链霉素、双氢链霉素和卡那霉素残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
新霉素	500	农业部 1025 号公告-1-2008 牛奶中氨基苷类多残留检测-柱后衍生高效液相色谱法
庆大霉素	200	农业部 1025 号公告-1-2008 牛奶中氨基苷类多残留检测-柱后衍生高效液相色谱法
阿莫西林、氨苄西林	100	农业部 781 号公告-11-2006 牛奶中青霉素类药物残留量的检测方法-高效液相色谱法
头孢氨苄	100	GB/T 22989-2008 牛奶和奶粉中头孢匹林、头孢氨苄、头孢洛宁、头孢喹肟残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
磺胺类	100	GB/T 22966-2008 牛奶和奶粉中 16 种磺胺类药物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
杆菌肽	500	GB/T 22981-2008 牛奶和奶粉中杆菌肽残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
恩诺沙星	100	GB/T 22985-2008 牛奶和奶粉中恩诺沙星、达氟沙星、环丙沙星、沙拉沙星、奥比沙星、二氟沙星和麻保沙星残留量的测定 液相色谱-串联质谱法
达氟沙星	30	GB/T 22985-2008 牛奶和奶粉中恩诺沙星、达氟沙星、环丙沙星、沙拉沙星、奥比沙星、二氟沙星和麻保沙星残留量的测定 液相色谱-串联质谱法

表6 各国乳制品兽药残留限量值比较

Table 6 Comparison of MRL of veterinary drug in dairy products

兽药残留种类	限量值($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
	中国	欧盟	美国
氯霉素	禁用	禁用	禁用
呋喃它酮	禁用	禁用	禁用
己烯雌酚	禁用	禁用	禁用
阿苯达唑	100	100	-
土霉素	100	100	12000
金霉素	100	100	-
四环素	100	100	-
链霉素	200	200	-
双氢链霉素	200	200	125
新霉素	500	-	150
庆大霉素	200	100	-
阿莫西林、氨苄西林	100	4	-
头孢氨苄	100	100	-
磺胺类	100	100	禁用
杆菌肽	500	100	500
恩诺沙星	100	100	-
达氟沙星	30	30	-

3.1 免疫技术

3.1.1 酶联免疫吸附方法(enzyme linked immunosorbent assay, ELISA)

免疫技术是基于抗原抗体特异性反应基础上建立的方法^[5]。目前最常用的方法是酶联免疫吸附方法(ELISA), 很多用于不同种类药品残留的 ELISA 检测试剂盒已大量生产和销售。如检测 β -受体激动剂, 肾上腺皮质激素, 类固醇, 二羟苯甲酸内酯及其它的一些抗生素。ELISA 检测试剂盒可以用于检出特异性物质(氨基二甲基嘧啶基苯磺酰胺)或者一群相关的复合物(磺胺类药物)^[8]。一个检测试剂盒可以用来检测很多样品, 在很短的时间内得到精确的检测结果, 而且不需要精密的仪器设备, ELISA 检测试剂盒对肉品中的泰乐菌素和四环素类、氯霉素类、硝基咪唑、磺胺类药物、镇定药物的检测起到了很好的效果^[9]。检测结果与 GC-MS 分析有良好的相关性。在 2~3 h 内分析样品多达近百个, 而用 GC-MS 处理单个样品就需要 30 min^[8]。但是, ELISA 在兽药检测中也具有一定的弊端: 目前我国使用的试剂盒 95% 以上依靠国外进口, 价格昂贵; 试剂盒保存周期短, 需要冷藏保存, 保存周期也仅只有短短几个月; 一些干扰容易造成假阳性的结果^[9]。

3.1.2 试纸法

兽药残留快速检测试纸卡法由于具有简便、快速等优点, 常用于大量样品的快速筛选和现场检测。目前, 最常用的试纸卡法主要用于瘦肉精(盐酸克伦特罗)的检验, 瘦肉精(盐酸克伦特罗)快速检测试纸条, 被业界称作检测瘦肉精的傻瓜技术, 对开展瘦肉精的群防群治工作起到了重要作用^[10]。该方法是采用高度特异性的抗体抗原反应原理结合胶体金标记技术设计的一种快速检测技术。检测样品中不含兽药小分子时, 金标抗体就会与兽药小分子蛋白质偶联物反应而被部分截获, 金颗粒富积而出现明显直观的红色条带, 未完全结合的金标抗体上移至质控线时同样会出现红色条带; 检测样品中含有兽药小分子时, 兽药小分子与兽药小分子蛋白质偶联物竞争性结合金标抗体, 检测线不出现或出现很弱的红色条带^[9]。检测时间仅需数分钟。不同厂家的试纸卡其检出限有一定的差异, 一般在 3~5 ng/mL^[10,11]。

3.2 生物传感器

生物传感器技术是近三十年来发展起来的一项

新型、高效的分析技术。生物传感器是由生物活性物质作为敏感元件, 再配上适当的换能器及输出显示装置所构成的分析工具^[9]。生物传感器专一性强, 分析速度快, 准确度高, 采用固定化生物活性物质作催化剂, 克服了酶法分析试剂费用高和化学分析繁琐复杂的缺点, 一般相对误差可以达到 1%^[7]。

生物传感器可以检测一份样品中多种兽药残留物质。表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)生物传感器已完成了对克伦特罗、链霉素、氯霉素、恩诺沙星、环丙沙星、沙丁胺醇、伊维菌素、西玛三嗪、青霉素 G、头孢菌素以及孕酮等药物的检测^[2], 该类生物传感器已经用于检测肉类食品中的兽药残留。这类传感器通常具有与被分析物相互作用的抗体。依据识别分子和被分析物相互作用特点和检测类型, 研究者设计出不同的生物传感器。表面等离子体共振(SPR)生物传感器是一种基于物理光学原理的新型生化分析系统, 它具有实时监控、无需标记、耗样量极少、检测灵敏度高、分析时间短等特点^[9]。因此适合应用于兽药残留快速检测。

3.3 其他快速检测方法

近年来, 利用发光细菌的发光原理, 快速检测畜产品中兽药残留成为研究的新方向。发光细菌在正常代谢过程中, 其发光强度随着细菌生长周期的变化而变化^[12]。但在同一条件下, 发光强度恒定不变。当与外来物接触后, 细菌发光强度会因其新陈代谢受到影响而有所改变, 通过发光检测仪测定发光细菌与待测物作用前后的发光强度变化, 即可估算出毒物的毒性大小^[12]。研究表明, 在一定浓度范围内, 有毒物浓度大小与发光细菌发光强度变化呈线性关系。有研究以青海弧菌 Q67 和明亮发光杆菌 T3 为毒性测试菌种, 通过测定其在不同质量浓度下的磺胺类、呋喃类等 10 种常见兽药中的相对发光强度以及畜产品中 10 种兽药对发光细菌的作用规律和急性毒性效应^[13], 发现 10 种兽药对青海弧菌 Q67 相对发光强度的影响与 2 种兽药对明亮发光杆菌 T3 相对发光强度的影响表现出相同的规律, 即随兽药质量浓度降低, 相对发光强度增加, 不同发光细菌检测水溶液中兽药残留灵敏度不同^[13], 该研究为建立发光细菌检测兽药残留的方法及畜产品安全评价体系提供了理论依据。发光细菌法具有操作简单、反应快、灵敏度高、成本低等优点, 因此应用潜力大。

4 结 论

在综合考虑餐饮服务环节食品安全风险特点,监管工作需要,现有技术支撑和能力的前提下,为尽快完善餐饮服务环节兽药残留的监测品种、监测指标、限量标准以及研究更准确、快速、经济的兽药残留快速检测方法提供思路 and 依据。

参考文献

- [1] 陈杖榴, 杨桂香, 孙永学, 等. 兽药残留的毒性与生态毒理研究进展[J]. 华南农业大学学报, 2001, 22 (1): 88-91.
Chen ZL, Yang Gx, Sun YX, *et al.* Veterinary drug residue toxicity and ecological toxicology research progress [J]. J South China Agr Univ, 2001, 22 (1): 88-91.
- [2] 吴永宁, 邵兵, 沈建忠, 等. 兽药残留检测监控技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
Wu YN, Shao B, Shen JZ, *et al.* Veterinary drug residue detection monitoring technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [3] DB11/519-2008 生食水产品卫生要求 北京市地方标准[S].
DB11/519-2008 Hygiene Requirements for Eating Raw Aquatic Products Beijing local standards [S].
- [4] 农业部 235 号公告.《动物性食品中兽药最高残留限量》[EB].
http://www.moa.gov.cn/zwlml/nybz/200803/t20080304_1028649.htm.2002.
Department of Agriculture Announced no. 235. 《The animal food in the highest of veterinary drug residue limits》[EB]
- [5] 郝贵增, 龙 淼. 肉类食品中兽药残留快速检测研究进展[J]. 肉类工业, 2008, 8: 64-66.
He GZ, Long M. Meat food residue of veterinary drug fast detection research progress [J]. Meat Ind, 2008, 8: 64-66.
- [6] 师邱毅, 纪其雄, 许莉勇. 食品安全快速检测技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
Shi QY, Ji QX, Xu LY. Food safety rapid detection technology and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [7] 王林, 王晶, 周景洋. 食品安全快速检测技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
Wang L, Wang J, Zhou JY. Food safety rapid detection technical manual [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [8] 范国英, 王建华, 王自良, 等. 链霉素残留快速检测阻 ELISA 试剂盒的研制及其性能测定[J]. 中国兽医杂志, 2008, 44(1): 82-84.
Fan GY, Wang JH, Wang ZL, *et al.* Development and application of competitive ELISA kit for rapid detection of streptomycin residues [J]. Chin J Vet Med, 2008, 44(1): 82-84.
- [9] 张改平, 职爱民, 邓瑞广, 等. 兽药残留的免疫学快速检测技术概述[J]. 河南农业科学, 2009, (9): 193-196.
Zhang GP, Zhi AM, Deng RG, *et al.* Immunological rapid test of animal drug residues [J]. J Henan Agr Sci, 2009, (9): 193-196.
- [10] 王选年, 杨艳艳, 邢广旭, 等. 盐酸克伦特罗单抗快速检测试剂盒的研制[J]. 中国兽医学报, 2004, 24(1): 75-78.
Wang XN, Yang YY, Xing GX, *et al.* Development of rapid detection of clenobuterol hydrochloride single resistance [J]. Chin J Vet Med, 2004, 24(1): 75-78.
- [11] 张改平, 李学伍, 王选年, 等. 盐酸克伦特罗快速检测试纸条 [P]: 中国, ZL02101928. 2004.
Zhang GP, Li XW, Wang XN, *et al.* Fast detection dipsticks of clenobuterol hydrochloride [P]: China, ZL02101928. 2004.
- [12] 杜宗军, 王祥红, 李海峰, 等. 发光细菌的研究和应用[J]. 高技术通讯, 2003, 12: 103-106.
Du ZJ, Wang XH, Li HF, *et al.* The research and application of luminescent bacteria [J]. High Technol Lett, 2003, 12: 103-106.
- [13] 石颖, 丁武. 发光细菌快速检测畜产品中兽药残留研究[D]. 西北农林科技大学, 2012.
Shi Y, Ding W. Luminescent bacteria rapid detection of veterinary drug residue animal research [D]. Northwest Agriculture and Forestry University, 2012.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



朱小红, 副主任药师, 主要研究方向为食品、保健食品、化妆品质量标准的研究和残留检测。

E-mail: zzxh@yahoo.com.cn