

网络出版时间:2015-04-13 12:59

DOI:10.13207/j.cnki.jnwfufu.2015.05.012

网络出版地址:http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20150413.1259.012.html

# 2013 年陕西省市售水产品中孔雀石绿和结晶紫的检测

张艺蓓<sup>1</sup>,岳田利<sup>1</sup>,乔海鸥<sup>2</sup>,贾 如<sup>1</sup>,蒋旭鹏<sup>1</sup>,李 璐<sup>1</sup>

(1 西北农林科技大学 食品科学与工程学院,陕西 杨凌 712100; 2 陕西省疾病预防控制中心 理化检验室,陕西 西安 710054)

**[摘 要]** **【目的】**对 2013 年陕西省市售水产品中的 4 种兽药残留进行检测研究,为保证当地食品安全提供参考。**【方法】**随机抽取 16 种购自陕西省 10 个地市批发市场的 120 份鱼样品,采集鱼样可食部分匀浆后用乙腈提取,经中性氧化铝净化,采用超高效液相色谱-串联质谱法对兽药孔雀石绿、结晶紫及其代谢产物隐性孔雀石绿、隐性结晶紫的残留情况进行检测和定性、定量分析,统计 4 种兽药残留的总检出率、16 种样品中兽药残留的检出率、10 个地市兽药残留的检出率、4 种兽药残留的平均水平及同一样品中 4 种兽药的混配使用情况。**【结果】**16 种 120 份鱼肉样品中 4 种兽药的总检出率为 4.6%,其中隐性结晶紫未检出;120 份鱼肉样品兽药残留的样品检出率为 15.8%,其中梭边鱼、鲑鱼、鲤鱼、鲢鱼和草鱼兽药残留的检出率分别为 100.0%、100.0%、33.3%、15.4%和 11.8%,高于 2011 年的全国平均水平(9.0%),其余 11 种鱼样中未检出兽药残留;除榆林外的 9 个地上市售鱼样中均检出兽药残留,其中商洛、咸阳的检出率最高,均为 10.4%;来自商洛的鲢鱼样品同时检出多种兽药残留,说明商洛存在多种兽药混配使用现象。**【结论】**陕西省市售水产品中 4 种兽药残留的总检出率并不高,但市场占有率较高的鲤鱼、鲢鱼、草鱼样品中均有兽药残留,且检出率均较高;10 个地市中 9 个地上市售水产品中均有兽药检出,且存在多种兽药混配使用情况,对人体健康具有潜在威胁,应当引起重视。

**[关键词]** 水产品;孔雀石绿;结晶紫;兽药残留检测;陕西省

**[中图分类号]** TS207.3

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 1671-9387(2015)05-0192-09

## Determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic products of Shaanxi in 2013

ZHANG Yi-bei<sup>1</sup>, YUE Tian-li<sup>1</sup>, QIAO Hai-ou<sup>2</sup>, JIA Ru<sup>1</sup>,  
JIANG Xu-peng<sup>1</sup>, LI Lu<sup>1</sup>

(1 College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 Shaanxi Province Center for Disease Control and Prevention, Xi'an, Shaanxi 710054, China)

**Abstract:** **【Objective】**This study determined residual levels of 4 veterinary drugs in aquatic products in Shaanxi in 2013 to ensure food security. **【Method】**A total of 120 fish samples for 16 types were collected from wholesale markets in 10 cities of Shaanxi Province. After homogenate was collected, the veterinary drugs were extracted by acetonitrile and cleaned up by neutral alumina. The concentrations of total malachite green and crystal violet and their metabolites residues were detected by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) and qualitatively and quantitatively analyzed. The total detection rates of 4 veterinary drugs, detection rates of 16 samples, detection rates of samples in 10 cities, mean levels of veterinary drugs residues and the detection rates of mixed veterinary drugs were coun-

**[收稿日期]** 2013-12-13

**[基金项目]** 西北农林科技大学“2013 年度国家大学生创新创业训练计划”校级重点项目(1201310712174)

**[作者简介]** 张艺蓓(1993—),女,陕西西安人,本科在读,主要从事食品安全研究。E-mail:zhangyibei0666@163.com

**[通信作者]** 岳田利(1965—),男,陕西宝鸡人,教授,博士,博士生导师,主要从事食品与发酵工程及食品安全控制技术研究。E-mail:yuetl@nwsuaf.edu.cn

ted.【Result】The total detection rate of 4 veterinary drugs was 4.6% and leuco crystal violet was not detected. The detection rate in 16 kinds of samples was 15.8%, and those of spindle edge fish, trout, carp, catfish, and grass carp samples were 100.0%, 100.0%, 33.3%, 15.4%, and 11.8%, respectively, higher than the mean level in China (9.0%). None of veterinary drugs was detected in other 11 kinds of samples. Veterinary drugs were detected in 9 areas except Yulin, with the highest detection rates of 10.4% in Shangluo and Xianyang. Various veterinary drugs were detected simultaneously in the samples from Shangluo, indicating abuse of mixed veterinary drugs.【Conclusion】The detection rates of 4 veterinary drugs residue in aquatic products were not high in Shaanxi Province. However, the high presence of drugs in carp, catfish, and grass carp samples in 9 areas and mixed abuse of veterinary drugs poses potential threat to human health, which high attention should be paid to.

**Key words:** aquatic products; malachite green; crystal violet; veterinary drugs residues determination; Shaanxi province

孔雀石绿 (Malachite green, MG) 和结晶紫 (Crystal violet, CV) 属于三苯甲烷类物质, 是纺织工艺中使用的染料, 曾因其具有消毒和杀菌作用而在水产养殖和运输过程中作为驱虫剂和杀菌剂使用, 以防治鱼类水霉病、烂腮病及寄生虫病, 延长鱼类的存活时间<sup>[1]</sup>。MG 是一种带有金属光泽的绿色结晶体, 化学名称为四甲基代二氨基三苯甲烷 (Triphenylmethane), 化学式为  $C_{23}H_{25}ClN_2$ , 易溶于水、甲醇、乙醇和戊醇, 水溶液呈蓝绿色。CV 是一种带有金属光泽的深绿色固体, 化学式为  $C_{25}H_{30}ClN_3$ , 与孔雀石绿的结构相似。二者进入生物体内后, 可以通过生物转化还原成毒性更大的隐性代谢产物如隐性孔雀石绿 (Leuco malachite green, LMG) 和隐性结晶紫 (Leuco crystal violet, LCV)<sup>[2]</sup>。这两种隐性代谢物具有较高的亲脂性, 在鱼类脂肪组织中代谢速度极慢, 易形成稳定的残留, 有明显的蓄积现象<sup>[3-6]</sup>。研究发现, MG、CV、LMG、LCV 的化学官能团——三苯甲烷是一种致癌物质, 具有高毒、高残留的特性, 可通过食物链对哺乳动物和人类产生“三致”作用, 对生物体组织、生殖、免疫系统均有影响<sup>[7]</sup>。目前, 这类兽药大范围使用的原因主要有两个: 一是其价格低廉, 抗菌效果好; 二是在治疗鱼类水霉病方面药物种类有限, 尚未有理想的替代品<sup>[8]</sup>。

目前, 美国、加拿大、日本和欧盟的许多国家都将 MG 和 CV 列为渔用禁用药物<sup>[9]</sup>。2001 年, 中国在《无公害食品渔用药物使用准则》(农业行业标准 NY 5071—2001) 中将 MG 列为渔用禁用药物; 2002 年, 农业部同时将 MG 和 CV 列入《食品动物禁用的兽药及其化合物清单》。自 2006 年开始, 我国湛江<sup>[10]</sup>、珠海<sup>[11]</sup>、宁波<sup>[12]</sup>、武汉<sup>[13]</sup>、福建<sup>[14]</sup>、湖北<sup>[15]</sup>和深圳<sup>[16]</sup>等地区陆续报道了水产品中 MG 的残留情

况, 只有湛江出口水产品未检出 MG, 其余几个城市的检出率为 6.5%~23.2%。陕西省地处内陆腹地, 水产养殖业并不发达, 但却是水产消费大省, 草鱼、鲢鱼、鲫鱼、罗非鱼为当地主要的养殖鱼类。自 2011 年开始, 我国将养殖鱼中 MG 及其代谢物的监测列入国家食品安全风险监测计划, 陕西省也开展了养殖鱼中 MG 和 CV 的检测工作。

对于 MG 和 CV 的检测, 有许多不同的方法, 如高效液相色谱法、共振瑞利散射法、同位素内标测定法和薄层色谱法、液相色谱-线性离子阱质谱法、液相色谱-荧光检测器法或液相色谱-质谱法等<sup>[17-21]</sup>。但这些方法的灵敏度、选择性和分析通量还存在不足之处, 高效液相色谱对样品的净化要求高, 操作步骤繁琐、耗时长, 不利于准确定性和定量。而超高效液相色谱-串联质谱法 (Ultra-performance Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry, UPLC-MS/MS) 是近年来发展起来的一种新技术, 采用三重串联四极杆质谱或离子阱作为检测器, 代替高效液相色谱的紫外检测器, 可发挥液相色谱较快的分析速度、高分离度与串联质谱的高选择性、高灵敏度的优势, 能较好地目标化合物的定性和定量分析。

本研究通过随机抽样和定点抽样, 采用高效的 UPLC-MS/MS 方法, 对陕西省 10 个地市售水产品中 MG、CV 及其代谢物的残留进行检测, 并进行溯源分析, 以了解陕西省市售水产品的安全状况, 并为化学污染物的暴露评估提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器与试剂

UltiMate™ 3000 超高效液相色谱仪, 美国 Di-

onex 公司;API-3200 三重四极杆质谱仪,美国 Applied Biosystems 公司。

孔雀石绿标准品(MG)、隐性孔雀石绿标准品(LMG)、结晶紫标准品(CV)、隐性结晶紫标准品(LCV)、孔雀石绿内标标准品(d5-MG)、隐性孔雀石绿内标标准品(d6-LMG)、结晶紫内标标准品(d5-CV)、隐性结晶紫内标标准品(d6-LCV),纯度 99%,美国 Sigma-Aldrich 公司;甲酸、乙腈、乙酸铵,色谱纯,德国 Merck 公司;中性氧化铝萃取小柱,美国 Supelco 公司;Millipore A10 纯水系统,美国 Millipore 公司。

表 1 2013 年陕西省 10 地市市售水产品采集样品的种类与数量  
Table 1 Species and number of aquatic samples collected in 10 cities of Shaanxi in 2013

| 样品<br>Samples                | 安康<br>Ankang | 商洛<br>Shangluo | 汉中<br>Hanzhong | 渭南<br>Weinan | 咸阳<br>Xianyang | 宝鸡<br>Baoji | 西安<br>Xi'an | 榆林<br>Yulin | 铜川<br>Tongchuan | 延安<br>Yan'an | 合计<br>Sum |
|------------------------------|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|--------------|-----------|
| 草鱼 Grass carp                | 4            | 4              | 2              | 3            | 5              | 2           | 3           | 4           | 3               | 4            | 34        |
| 鲤鱼 Carp                      | 6            | 4              | 2              | 3            | 4              | 1           | 2           | 4           | 3               | 4            | 33        |
| 鲫鱼 Crucian carp              | 0            | 2              | 2              | 3            | 2              | 0           | 2           | 2           | 3               | 0            | 16        |
| 鲢鱼 Catfish                   | 0            | 2              | 2              | 0            | 0              | 0           | 0           | 2           | 3               | 4            | 13        |
| 鲮鱼 Chub                      | 0            | 0              | 3              | 3            | 0              | 1           | 1           | 0           | 0               | 0            | 8         |
| 金昌鱼<br>Golden pompano        | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 1           | 1           | 0           | 0               | 0            | 2         |
| 武昌鱼<br>Bluntnose black bream | 0            | 0              | 0              | 0            | 1              | 0           | 1           | 0           | 0               | 0            | 2         |
| 鲈鱼 Bass                      | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 2           | 1           | 0           | 0               | 0            | 3         |
| 麒麟鱼 Mandarin fish            | 2            | 0              | 0              | 0            | 0              | 0           | 0           | 0           | 0               | 0            | 2         |
| 罗非鱼 Tilapia                  | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 1           | 0           | 0           | 0               | 0            | 1         |
| 梭边鱼 Spindle edge fish        | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 1           | 0           | 0           | 0               | 0            | 1         |
| 鲜带鱼 Ribbonfish               | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 1           | 0           | 0           | 0               | 0            | 1         |
| 大黄鱼<br>Large yellow croaker  | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 1           | 0           | 0           | 0               | 0            | 1         |
| 鳕鱼 Haddock                   | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 1           | 0           | 0           | 0               | 0            | 1         |
| 江团鱼<br>Longsnout catfish     | 0            | 0              | 1              | 0            | 0              | 0           | 0           | 0           | 0               | 0            | 1         |
| 鲑鱼 Trout                     | 0            | 0              | 0              | 0            | 0              | 0           | 1           | 0           | 0               | 0            | 1         |
| 总计 Total                     | 12           | 12             | 12             | 12           | 12             | 12          | 12          | 12          | 12              | 12           | 120       |

1.2.2 样品提取和净化 取鱼样可食部分匀浆,准确称取 5 g 样品于 50 mL 塑料离心管中,添加 50  $\mu$ L 混合同位素内标中间液,加入提取液乙腈 25 mL,涡旋混合 2 min,10 000 r/min 离心 10 min,收集上清液于 100 mL 玻璃离心管中,待净化。

用 5 mL 乙腈活化中性氧化铝萃取小柱,在氮吹仪上用氮气吹干;取 5 mL 上清液,加载在中性氧化铝小柱上,收集滤液,再用 4 mL 乙腈淋洗小柱,再收集滤液,将 2 次滤液合并;在氮吹仪上于 50  $^{\circ}$ C 用氮气吹至近干,用乙腈水溶液(V(乙腈):V(水)=50:50)溶解残渣,并定容至 0.5 mL,0.22  $\mu$ m 膜过滤,液质联用仪上机检测。

1.3 检测条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱:Dionex Acclaim

1.2 样品来源与处理

1.2.1 采样 根据全国食品污染物监测网中规定的监测项目和监测种类,结合陕西省经济发展水平、地域特征和人口分布情况,在西安、宝鸡、安康、延安、咸阳、渭南、商洛、铜川、汉中和榆林共选取 10 个监测点,采用随机抽样和定点抽样相结合的方法,对每个监测点随机选择 2 个农贸市场进行随机采样。抽样品种涵盖草鱼、鲤鱼、鲫鱼等当地市场上销售的市民大宗食用鱼类共 16 个品种 120 份样品。采样后立即密封并及时运回实验室冷藏。各地市采样品种及数量见表 1。

RRSLC C8(2.1 mm $\times$ 100 mm,2.2  $\mu$ m);流动相 A 为乙腈,流动相 B 为含体积分数 0.1%甲酸的 5 mmol/L 乙酸铵水溶液;流速 0.3 mL/min;柱温 35  $^{\circ}$ C;进样体积 10  $\mu$ L。

1.3.2 质谱条件 电喷雾 ESI 离子源(正离子);扫描方式为多反应监测(MRM);电喷雾电压 5 500 V;气帘气压力 137.9 kPa;雾化气压力 275.8 kPa;辅助气压力 275.8 kPa;离子源温度 450  $^{\circ}$ C;碰撞电压(CE)、去簇电压(DP)、入口电压(EP)、碰撞室入口电压(CEP)、碰撞室出口电压(CXP)等参数见表 2。

1.4 标准溶液的制备

(1)标准储备液(1 mg/mL)。精确称取 MG、LMG、CV、LCV 标准品 10 mg 分别置于 4 个 10 mL 棕色容量瓶中,用乙腈定容至刻度,-18  $^{\circ}$ C 保存。

(2)混合标准工作液(100 ng/mL)。分别准确移取 1 mg/mL 的 MG、LMG、CV、LCV 标准储备液 0.1 mL,用乙腈稀释成 1 μg/mL 的混合标准中间液,再取混合标准中间液用乙腈稀释成 100 ng/mL 的混合标准工作液,4 ℃ 保存。(3)内标储备液(1 mg/mL)。分别精确称取孔雀石绿、隐形孔雀石绿同位素内标标准品 d5-MG、d6-LMG、d5-CV、d6-LCV 10 mg(精确到 0.01 mg)于 4 个 10 mL 棕色容量瓶中,分别用乙腈定容至刻度,-18 ℃ 保存。(4)

混合内标工作液(1 ng/mL)。分别准确移取 1 mg/mL 的上述 4 种内标储备溶液 0.1 mL,用乙腈稀释成 100 ng/mL 的混合内标中间液,再取混合内标中间液用乙腈稀释成 1 ng/mL 的混合内标工作液,4 ℃ 保存。(5)标准系列溶液。分别取 100 ng/mL 的混合标准工作液 0.1,0.5,1,2,5,10 mL,置于 10 mL 容量瓶中,用乙腈水溶液(V(乙腈):V(水)=50:50)定容至刻度,得到质量浓度依次为 1,5,10,20,50,100 ng/mL 的标准系列溶液。

表 2 4 种兽药检测的最优质谱条件  
Table 2 Optimized MRM conditions for four veterinary drugs

| 待测物<br>Drug | 母离子( <i>m/z</i> )<br>Parent ion | 子离子( <i>m/z</i> )<br>Daughter ions | 碰撞电压/V<br>Collision energy | 去簇电压/V<br>De-clustering potential | 入口电压/V<br>Entrance potential | 碰撞室入口<br>电压/V<br>Collision cell<br>entrance potential | 碰撞室<br>出口电压/V<br>Collision cell<br>exit potential |
|-------------|---------------------------------|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 孔雀石绿 MG     | 329.2                           | 313.3*                             | 46                         | 70                                | 10                           | 15                                                    | 5                                                 |
|             |                                 | 208.1                              | 50                         | 70                                | 10                           | 15                                                    | 5                                                 |
| 隐性孔雀石绿 LMG  | 331.2                           | 239.2*                             | 40                         | 65                                | 10                           | 15                                                    | 18                                                |
|             |                                 | 316.3                              | 27                         | 65                                | 10                           | 13                                                    | 18                                                |
| 结晶紫 CV      | 372.2                           | 356.2*                             | 45                         | 80                                | 10                           | 20                                                    | 16                                                |
|             |                                 | 340.1                              | 66                         | 80                                | 10                           | 20                                                    | 16                                                |
| 隐性结晶紫 LCV   | 374.2                           | 358.3*                             | 40                         | 80                                | 7                            | 20                                                    | 15                                                |
|             |                                 | 239.1                              | 55                         | 80                                | 7                            | 20                                                    | 10                                                |

注: \* 为定量离子对。  
Note: \* means quantifier transition.

1.5 标准曲线及最低检出限

采用内标法进行定量,由标准储备液配制质量浓度为 1,5,10,20,50,100 ng/mL 的标准系列溶液,在空白鱼肉样品中添加 MG、LMG、CV、LCV 标准系列溶液,分别取 10 μL 上机测定,进行 UPLC-MS/MS 分析,以分析物质量浓度与内标物质量浓度的比值为横坐标(*X*),以分析物峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标(*Y*),绘制标准曲线。分别按信噪比大于 3 和信噪比大于 10 计算本方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。

1.6 加标回收率和精密度分析

以 3 组阴性样品为测试样品,将 MG、LMG、CV、LCV 的添加质量浓度均设为 50,100 和 200 ng/mL 3 个水平,每个添加水平在相同的试验条件下做 6 个平行样,对照标准工作曲线计算每个样品的质量浓度,并计算加标回收率和相对标准偏差(RSD)。

1.7 样品测定

在优化的试验条件下,对 120 份经过前处理的实际样品进行 UPLC-MS/MS 上机测定,对 4 种兽药的检测结果进行定量,上样量为 10 μL。

1.8 待测物含量的计算

样品中待测物含量的计算公式为:

$$W_{\text{样}} = \frac{C \times V_0 \times V_1}{m \times V_2}。$$

式中:*W*<sub>样</sub> 为样品中待测物的含量,μg/kg;*C* 为测定液中待测物的质量浓度,ng/mL;*m* 为样品质量,g;*V*<sub>0</sub> 为样品定容体积,mL;*V*<sub>1</sub> 为提取液总体积,mL;*V*<sub>2</sub> 为过柱总体积,mL。

1.9 检测结果判定及分析

根据检测的结果分别对所有水产品中 4 种兽药残留的总检出率、16 种样品中兽药残留的检出率、10 个地市兽药残留的检出率、4 种兽药残留的平均水平及同一样品中的兽药混配使用情况进行统计与分析。

2 结果与分析

2.1 标准曲线及最低检出限

MG、LMG、CV 和 LCV 4 种待测兽药 UPLC-MS/MS 分析结果的线性回归方程、相关系数和线性区间如表 3 所示。表 3 显示,MG、LMG 在质量浓度为 1~50 ng/mL 时呈现良好的线性关系,CV、LCV 在质量浓度为 1~100 ng/mL 时呈现良好的线性关系。4 种物质的检出限为 0.05 μg/kg,定量限为 0.15 μg/kg,表明本分析方法具有良好的线性关系,线性范围宽,灵敏度高。

表 3 4 种兽药 UPLC-MS/MS 分析的回归方程、相关系数、检出限及定量限

Table 3 Linear regression equations,correlation coefficients,LOD,and LOQ for four veterinary drugs by UPLC-MS/MS

| 待测兽药<br>Veterinary drug | 线性区间/(ng·mL <sup>-1</sup> )<br>Line rang | 回归方程<br>Linear regression | 相关系数<br>Correlation coefficient | 检出限/(μg·kg <sup>-1</sup> )<br>LOD | 定量限/(μg·kg <sup>-1</sup> )<br>LOQ |
|-------------------------|------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 孔雀石绿 MG                 | 1~50                                     | Y=0.024 7X-0.020 4        | 0.999 7                         | 0.05                              | 0.15                              |
| 隐性孔雀石绿 LMG              | 1~50                                     | Y=0.056 6X-0.060 3        | 0.999 1                         | 0.05                              | 0.15                              |
| 结晶紫 CV                  | 1~100                                    | Y=0.035 6X-0.007 16       | 0.999 8                         | 0.05                              | 0.15                              |
| 隐性结晶紫 LCV               | 1~100                                    | Y=0.007 09X-0.012 4       | 0.999 8                         | 0.05                              | 0.15                              |

2.2 加标回收率和精密度

对标准偏差如表 4 所示。表 4 表明,加标回收率为 87.8%~110.8%,相对标准偏差为 1.98%~4.32%。

以阴性样品为测试样品,在阴性样品中分别加入 50,100,200 ng/mL 共 3 个水平的 MG、LMG、CV、LCV,并进行上机测定,计算的加标回收率和相

表 4 4 种兽药在阴性样品中的加标回收率(n=6)

Table 4 Recoveries of blank samples for four veterinary drugs (n=6)

| 待测兽药<br>Veterinary drug | 添加水平/(ng·mL <sup>-1</sup> ) Added level |                 |                   |                 |                   |                 |
|-------------------------|-----------------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
|                         | 50                                      |                 | 100               |                 | 200               |                 |
|                         | 回收率/%<br>Recovery                       | 相对标准偏差/%<br>RSD | 回收率/%<br>Recovery | 相对标准偏差/%<br>RSD | 回收率/%<br>Recovery | 相对标准偏差/%<br>RSD |
| 孔雀石绿 MG                 | 93.3                                    | 3.26            | 110.8             | 2.18            | 97.6              | 3.00            |
| 隐性孔雀石绿 LMG              | 95.6                                    | 2.88            | 90.3              | 3.77            | 104.5             | 4.32            |
| 结晶紫 CV                  | 100.2                                   | 4.01            | 102.3             | 3.27            | 94.0              | 4.15            |
| 隐性结晶紫 LCV               | 87.8                                    | 1.98            | 88.0              | 2.70            | 105.7             | 2.93            |

2.3 水产品中 4 种兽药残留的检测

的检出率分别为 1.7%,6.7%,10.0%,未检出 LCV,其中 CV 的检出率最高。

表 5 显示,120 份鱼肉样品中 MG、LMG、CV、LCV 4 种兽药的总检出率为 4.6%,MG、LMG、CV

表 5 陕西省 120 份鱼肉样品中 4 种兽药残留的检测

Table 5 Determination four veterinary residues in 120 fish samples from Shaanxi

| 待测兽药<br>Veterinary drug | 样本量<br>No. | 残留量/(μg·kg <sup>-1</sup> ) Residue |                | 检出数量<br>No. of detectable | 检出率/%<br>Detectable rate |
|-------------------------|------------|------------------------------------|----------------|---------------------------|--------------------------|
|                         |            | 中位数<br>Median                      | 最大值<br>Maximum |                           |                          |
| 孔雀石绿 MG                 | 120        | 2.2                                | 2.60           | 2                         | 1.7                      |
| 隐性孔雀石绿 LMG              | 120        | 8.6                                | 15.19          | 8                         | 6.7                      |
| 结晶紫 CV                  | 120        | 2.0                                | 5.24           | 12                        | 10.0                     |
| 隐性结晶紫 LCV               | 120        | 0.0                                | 0.00           | 0                         | 0.0                      |
| 合计 Total                | 480        | 0.0                                | —              | 22                        | 4.6                      |

2.4 16 种水产品中兽药残留的分析

33.3%,15.4%和 11.8%。在 13 份鲢鱼样品中共检出了 3 种兽药,33 份鲤鱼样品共检出了 2 种兽药,草鱼、梭边鱼、鲑鱼分别只检出 1 种兽药。其余 11 种鱼种未检出兽药残留。

表 6 表明,16 种水产样品中,MG、LMG、CV、LCV 4 种兽药残留的样品检出率为 15.8%。其中梭边鱼、鲑鱼、鲤鱼、鲢鱼、草鱼等 5 种样品中均有兽药残留检出,其检出率分别为 100.0%,100.0%,

表 6 16 种水产品中 4 种兽药残留的检测

Table 6 Determination of four veterinary drugs in 16 aquatic products

| 样品<br>Sample     | 检出率(检出比)/% Detectable rate (Detectable ratio) |                |                |                |              | 样品<br>Sample             | 检出率(检出比)/% Detectable rate (Detectable ratio) |                |                |                  |              |
|------------------|-----------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------|--------------------------|-----------------------------------------------|----------------|----------------|------------------|--------------|
|                  | 合计<br>Sum.                                    | 孔雀石绿<br>MG     | 隐性孔雀石绿<br>LMG  | 结晶紫<br>CV      | 隐性结晶紫<br>LCV |                          | 合计<br>Sum.                                    | 孔雀石绿<br>MG     | 隐性孔雀石绿<br>LMG  | 结晶紫<br>CV        | 隐性结晶紫<br>LCV |
| 草鱼<br>Grass carp | 11.8<br>(4/34)                                | 0              | 0              | 11.8<br>(4/34) | 0            | 梭边鱼<br>Spindle edge fish | 100<br>(1/1)                                  | 0              | 0              | 100<br>(1/1)     | 0            |
| 鲤鱼<br>Carp       | 33.3<br>(11/33)                               | 0              | 15.2<br>(5/33) | 18.2<br>(6/33) | 0            | 鲑鱼<br>Trout              | 100<br>(1/1)                                  | 0              | 100<br>(1/1)   | 0                | 0            |
| 鲢鱼<br>Catfish    | 15.4<br>(2/13)                                | 15.4<br>(2/13) | 15.4<br>(2/13) | 7.7<br>(1/13)  | 0            | 总计<br>Total              | 15.8<br>(19/120)                              | 1.7<br>(2/120) | 6.7<br>(8/120) | 10.0<br>(12/120) | 0            |

2.5 10 地市水产品中兽药残留的分析

由表 7 可以看出,10 个采样地市中,除了榆林以外,其他 9 个地市鱼样中均检出 MG、LMG、CV、LCV 残留,商洛、咸阳、铜川、安康、延安、渭南、宝鸡、汉中、西安的检出率分别为 10.4%,10.4%,6.3%,6.3%,4.2%,2.1%,2.1%,2.1%和 2.1%。

其中商洛检出了 3 种药物,检出率最高为 10.4%;而咸阳的 12 份样品只检出了 1 种药物,但检出份数是 5 份,与商洛的检出率相同,均高达 10.4%;渭南、宝鸡、汉中、西安均只有 1 份样品检出药物,检出率均为 2.1%。

表 7 陕西省 10 地市水产品中兽药残留的检测  
Table 7 Determination of four veterinary drugs in 10 areas of Shaanxi

| 地市<br>City   | 样本量<br>No. of<br>samples | 检出率(检出数量)/% Detectable rate(No. of detectable) |               |           |              |             |
|--------------|--------------------------|------------------------------------------------|---------------|-----------|--------------|-------------|
|              |                          | 孔雀石绿<br>MG                                     | 隐性孔雀石绿<br>LMG | 结晶紫<br>CV | 隐性结晶紫<br>LCV | 合计<br>Total |
| 商洛 Shangluo  | 12                       | 16.7(2)                                        | 16.7(2)       | 8.3(1)    | 0.0(0)       | 10.4(5)     |
| 咸阳 Xianyang  | 12                       | 0.0(0)                                         | 0.0(0)        | 41.7(5)   | 0.0(0)       | 10.4(5)     |
| 铜川 Tongchuan | 12                       | 0.0(0)                                         | 25.0(3)       | 0.0(0)    | 0.0(0)       | 6.3(3)      |
| 安康 Ankang    | 12                       | 0.0(0)                                         | 0.0(0)        | 25.0(3)   | 0.0(0)       | 6.3(3)      |
| 延安 Yan'an    | 12                       | 0.0(0)                                         | 16.7(2)       | 0.0(0)    | 0.0(0)       | 4.2(2)      |
| 汉中 Hanzhong  | 12                       | 0.0(0)                                         | 0.0(0)        | 8.3(1)    | 0.0(0)       | 2.1(1)      |
| 渭南 Weinan    | 12                       | 0.0(0)                                         | 0.0(0)        | 8.3(1)    | 0.0(0)       | 2.1(1)      |
| 宝鸡 Baoji     | 12                       | 0.0(0)                                         | 0.0(0)        | 8.3(1)    | 0.0(0)       | 2.1(1)      |
| 西安 Xi'an     | 12                       | 0.0(0)                                         | 8.3(1)        | 0.0(0)    | 0.0(0)       | 2.1(1)      |
| 榆林 Yulin     | 12                       | 0.0(0)                                         | 0.0(0)        | 0.0(0)    | 0.0(0)       | 0.0(0)      |
| 总计 Total     | 120                      | 1.7(2)                                         | 6.7(8)        | 10.0(12)  | 0.0(0)       | 4.6(22)     |

2.6 水产品中 4 种兽药残留的平均水平

由表 8 可知,在检出药物的梭边鱼、鲢鱼、鳙鱼、鲤鱼、草鱼 5 种样品中,仅有的 1 份梭边鱼样品检出了 CV 残留,CV 的质量浓度为 1.89 μg/kg;仅有的 1 份鲢鱼样品检出 LMG 残留,且其质量浓度较高,

为 2.93 μg/kg;13 份鳙鱼样品中 MG、LMG、CV 均有检出,平均质量浓度分别为 0.34,2.13,1.86 μg/kg;33 份鲤鱼样品检出了 LMG、CV,平均质量浓度分别为 1.16,0.46 μg/kg;34 份草鱼样品只检出 CV,平均质量浓度为 0.15 μg/kg。

表 8 陕西省水产品中兽药残留的平均水平  
Table 8 Mean levels of veterinary drug residues in aquatic products of Shaanxi

| 样品<br>Samples         | 残留量/(μg·kg <sup>-1</sup> ) Residue |            |        |           |
|-----------------------|------------------------------------|------------|--------|-----------|
|                       | 孔雀石绿 MG                            | 隐性孔雀石绿 LMG | 结晶紫 CV | 隐性结晶紫 LCV |
| 草鱼 Grass carp         | 0.00                               | 0.00       | 0.15   | 0.00      |
| 鲤鱼 Carp               | 0.00                               | 1.16       | 0.46   | 0.00      |
| 鳙鱼 Catfish            | 0.34                               | 2.13       | 1.86   | 0.00      |
| 梭边鱼 Spindle edge fish | 0.00                               | 0.00       | 1.89   | 0.00      |
| 鲢鱼 Trout              | 0.00                               | 2.93       | 0.00   | 0.00      |

2.7 同一样品中兽药混配的分析

表 9 显示,在检出兽药的梭边鱼、鲢鱼、鳙鱼、鲤鱼、草鱼 5 种样品中,并未在 1 份样品中同时检出 4 种药物成分,在梭边鱼、鲢鱼、鲤鱼、草鱼样品中各检出 1 种药物,但在鳙鱼样品中同时检出多种药物,13

份鳙鱼样品中,有 1 份同时检出了 MG、LMG、CV 3 种药物,另 1 份同时检出了 MG、LMG 2 种药物,这 2 份样品均来自商洛市,说明商洛市在鳙鱼养殖或运输过程中存在兽药混配使用现象。

表 9 同一水产品中多种兽药混配情况的检测  
Table 9 Determination of mixed veterinary drugs in same aquatic products

| 样品<br>Samples         | 样本量<br>No. of samples | 兽药种类 No. of veterinary drugs |   |   |   |
|-----------------------|-----------------------|------------------------------|---|---|---|
|                       |                       | 1                            | 2 | 3 | 4 |
| 草鱼 Grass carp         | 34                    | 4                            | 0 | 0 | 0 |
| 鲤鱼 Carp               | 33                    | 11                           | 0 | 0 | 0 |
| 梭边鱼 Spindle edge fish | 1                     | 1                            | 0 | 0 | 0 |
| 鲢鱼 Trout              | 1                     | 1                            | 0 | 0 | 0 |
| 鳙鱼 Catfish            | 13                    | 0                            | 1 | 1 | 0 |

### 3 讨 论

#### 3.1 MG、LMG、CV、LCV 的检测方法

目前,用于 MG 和 CV 的检测方法主要有液相色谱法(HPLC)、液相色谱-质谱法(LC-MS)和液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)<sup>[22-27]</sup>。本研究参照 GB/T 19857—2005《水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定》、SC/T 3021—2004《水产品中孔雀石绿残留量的测定:液相色谱法》对检测方法进行了优化<sup>[28-29]</sup>,采用高效的 UPLC-MS/MS 法成功完成了水产品中兽药 MG、CV 及其代谢物残留的检测。

由于 MG 和 CV 在水产品中主要以隐性代谢物 LMG 和 LCV 的形式存在,具有很好的亲脂性,而且水产品基质化学成分复杂,脂肪含量较高,不利于目标分析物的提取和净化。在样品的前处理过程中,本研究利用中性氧化铝固相萃取净化,去除酸性杂质,消除了油脂和基质的影响,有效保护了色谱柱和质谱仪,提高了检测方法的灵敏度。同时,本研究采用内标定量法配制系列标准溶液,制作标准曲线,且曲线具有良好的线性关系,在信噪比 $>3$ 时的检测限达到  $0.05\text{ }\mu\text{g/kg}$ ,优于欧盟 2004 年(2004/25/EC)提出的检测限要求( $2\text{ ng/g}$ );阴性样品加标回收试验表明,平均加标回收率为  $87.8\%\sim 110.8\%$ ,相对标准偏差均小于  $4.32\%$ ,达到了较好的准确度及精密度,可以实现良好的质量控制。

在传统的检测方法中,为了能同时检测显色母体和隐性代谢物,通常在液相色谱分离后,利用氧化铅进行柱后衍生,将隐性代谢物 LMG、LCV 转化为在可见光波长下有强吸收性的显色母体 MG 和 CV<sup>[17,30]</sup>。但是衍生柱填料的配比容易受到流动相和样品基质的影响,衍生柱的寿命也会影响检测结果,进而影响检测结果的准确性。本研究未使用氧化铅柱,避免了衍生柱质量不稳定对检测结果的影响。

#### 3.2 陕西省水产品兽药残留现状评估

本次抽检结果显示,来自陕西省 10 个地市的 16 个品种 120 份鱼样中,4 种兽药的总检出率为  $4.6\%$ ,MG、LMG、CV 的检出率分别为  $1.7\%$ 、 $6.7\%$  和  $10.0\%$ ,LCV 未检出。120 份鱼肉样品中有 19 份样品检出了兽药残留,样品检出率为  $15.8\%$ ,高于 2011 年农业部有关全国水产品质量安全的例行监测结果(平均检出率  $9.0\%$ )<sup>[31]</sup>,16 个品种鱼样中有 5 种(梭边鱼、鲢鱼、鲤鱼、鲈鱼、草鱼)鱼样检出兽药残留。分析认为,导致检出率较高的原因主要是梭边鱼和鲢鱼样品采样量各 1 份,其中分别检出

了 CV 和 LMG,检出率均为  $100\%$ ,但并不能简单地认为梭边鱼和鲢鱼安全性低;相应地,鲤鱼、鲈鱼、草鱼的采样量较多,虽其检出率较低,但也不可认为鲤鱼、鲈鱼、草鱼的安全性较高。其余 11 种鱼样未检出兽药残留,可能是由于部分鱼种价格贵、数量少、销量小,且多由外省运购,且采样份数少,因此需要加大检测频率和样本量。

本次检测中,MG 的检出率为  $1.7\%$ ,LMG 的检出率为  $6.7\%$ ,均低于 2007 年王丽玲等<sup>[11]</sup>报道的珠海市餐厅池养水产品中 MG 残留的调查结果( $10.2\%$ ),也低于 2013 年傅武胜等<sup>[31]</sup>报道的广东、福建水产品中 MG 的检测结果( $56.1\%$ )。LMG 的检出率高于 MG,说明多数 MG 在生物体内转化成了 LMG,LMG 在鱼体内的清除速率显著慢于 MG。有研究显示,在鲢鱼肌肉中,MG 和 LMG 的半衰期分别是 2.8 和 10 d,在虹鳟鱼肌肉中 MG 的半衰期是 1.5 d,LMG 的半衰期在  $10\sim 40\text{ d}$ ;在虹鳟鱼苗中,MG 和 LMG 总的半衰期是  $13\text{ d}$ <sup>[32]</sup>。这可能是由于部分鱼类体内脂肪含量较高,与兽药结合紧密,造成鱼体内兽药残留量高,从而导致检出率较高。

本次研究还发现:4 种兽药中 LCV 未检出,可能是由于检测时未使用氧化铅柱后衍生,导致 LCV 未氧化成在可见光区有特异吸收波长的 CV,使其结果呈阴性;也可能是由于 CV 不是用在鱼类养殖过程而是用在后期的运输过程中,鱼吸收 CV 后还未来得及转化成 LCV 就被抽样送检。但 4 种兽药残留中以 CV 的检出率最高,说明 CV 在当地存在较为普遍的非使用现象。

本次研究发现,所采集的 16 种鱼类中有 5 种鱼类检出兽药残留( $31.3\%$ ,5/16),其中检出 MG 的有 1 种( $6.3\%$ ,1/16),检出 LMG 的有 3 种( $18.8\%$ ,3/16),检出 CV 的有 4 种( $25.0\%$ ,4/16),低于 2011 年华永有等<sup>[14]</sup>报道的福建省售淡水鱼中检出 MG 的鱼种比例  $53.5\%$ (15/28),也低于 2011 年邵生文等<sup>[15]</sup>报道的湖北省淡水鱼中检出 MG 的鱼种比例  $57.1\%$ (8/14)。10 个地市中 9 个地市的市售鱼样中检出兽药残留,说明陕西省市售水产品中非法使用 4 种兽药的现象较为普遍,其中咸阳、商洛检出率最高,而且商洛还存在 4 种兽药混配使用的现象。

综上所述,陕西省水产品中兽药总检出率总体并不高,但在鲤鱼、鲈鱼、草鱼样品中检出率相对较高,且在多个地区样品中均检出兽药,还有多种兽药混配使用的情况,存在 MG 和 CV 残留的安全隐患,

应当引起食药监部门的相对重视。

[参考文献]

[1] 卢迈新,黄漳翰,肖学铮,等.美洲鳗对几种药物的敏感性研究[J].淡水渔业,2000,30(5):28-29.  
Lu M X,Huang Z H,Xiao X Z,et al. Sensitivity of *Anguilla rostrata* on several medicines [J]. Freshwater Fisheries,2000,30(5):28-29. (in Chinese)

[2] 王明俊.兽医生物制品学[M].北京:中国农业出版社,1997:344.  
Wang M J. Veterinary biologicals [M]. Beijing:China Agriculture Press,1997:344. (in Chinese)

[3] 彭景书,黄敏红,余忠明,等.孔雀石绿在青石斑鱼肌肉组织中的残留与消除规律[J].广东海洋大学学报,2011,31(1):84-88.  
Peng J S,Huang M H,She Z M,et al. Accumulation and elimination of malachite green in muscle of *epinephelus awoara* [J]. Journal of Guangdong Ocean University,2011,31(1):84-88. (in Chinese)

[4] 杨先乐,喻文娟,王民权,等.对孔雀石绿的禁用及其思考[J].水产科技情报,2005,32(5):210-213.  
Yang X L,Yu W J,Wang M Q,et al. Prohibition of using malachite green and its thought [J]. Fisheries Science & Technology Information,2005,32(5):210-213. (in Chinese)

[5] 黄金田,吕富,郑浩,等.孔雀石绿及其代谢物隐性孔雀石绿在中华绒螯蟹体中的消除规律[J].江苏农业科学,2010(2):326-328.  
Huang J T,Lü F,Zheng H,et al. Study on eliminating regularity of malachite green and its major metabolite leucomalachite green in the body of *Eriocheir sinensis* [J]. Jiangsu Agricultural Sciences,2010(2):326-328. (in Chinese)

[6] 陈培基,李刘冬,杨金兰,等.孔雀石绿在凡纳滨对虾体内的残留与消除规律[J].南方水产科学,2013,9(5):80-85.  
Chen P J,Li L D,Yang J L,et al. Accumulation and elimination of malachite green in tissues of *Litopenaeus vannamei* [J]. South China Fisheries Science,2013,9(5):80-85. (in Chinese)

[7] Fernandes C,Lalitha V S,Rao V K. Enhancing effects of malachite green on development of hepatic preneoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats [J]. Carcinogenesis,1991,12(5):839-845.

[8] 何丽华,沈国顺,邹伟,等.孔雀石绿及其危害[J].吉林畜牧兽医,2006,27(5):45-46,48.  
He L H,Shen G S,Zou W,et al. Malachite green and its hazards [J]. Jilin Animal Husbandry and Veterinary Medicine,2006,27(5):45-46,48. (in Chinese)

[9] Culp S J,Blankenship L R,Kusewitt D F,et al. Toxicity and metabolism of malachite green and leuco malachite green during short-term feeding to F344 rats and B6C3F1 mice [J]. Chem Biol Interact,1999,122(1):153-170.

[10] 欧安,蔡泓,庄广儒,等.湛江地区养殖虾类中孔雀石绿残留调查初报[J].检验检疫科学,2006,16(S1):18-19.  
Ou A,Cai H,Zhuang G R,et al. Investigation report of malachite green residues in breeding shrimpin Zhanjiang area [J]. Inspect Quarant Sci,2006,16(S1):18-19. (in Chinese)

[11] 王丽玲,冯翠霞,胡尔萍,等.珠海市餐厅池养水产品及池水中孔雀石绿残留量的调查[J].中国卫生检验杂志,2007,17(9):1687-1689.  
Wang L L,Feng C X,Hu E P,et al. Survey of malachite green residues in aquatic foods and pool water from restaurant in Zhuhai [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology,2007,17(9):1687-1689. (in Chinese)

[12] 彭升友,张垒.宁波市淡水鱼及蟹类产品孔雀石绿检测分析[J].海峡预防医学杂志,2008,14(6):60-61.  
Peng S Y,Zhang L. Monitoring and analysis of malachite green in freshwater fish and crabs aquatic products in Ningbo [J]. Strait J Prev Med,2008,14(6):60-61. (in Chinese)

[13] 肖永华.武汉市2009年度水产品中孔雀石绿监测分析[J].中国卫生检验杂志,2010,20(4):862-863.  
Xiao Y H. Monitoring and analysis of malachite green in aquatic foods in Wuhan in 2009 [J]. Chin J Health Lab Technol,2010,20(4):862-863. (in Chinese)

[14] 华永有,邱文倩,周亮,等.市售淡水鱼中孔雀石绿及其代谢物残留量的调查研究[J].中国食品卫生杂志,2011,23(6):563-566.  
Hua Y Y,Qiu W Q,Zhou L,et al. Monitoring malachite green and its metabolites leucomalachite green in retailed freshwater fish [J]. Chinese Journal of Food Hygiene,2011,23(6):563-566. (in Chinese)

[15] 邵生文,闻胜,王艳,等.湖北省淡水鱼中孔雀石绿、结晶紫监测结果分析[J].公共卫生与预防医学,2011,22(2):49-50.  
Shao S W,Wen S,Wang Y,et al. Alalysis of malachite green and crystal violet residues in freshwater fishes in Hubei Province [J]. Journal of Public Health and Preventive Medicine,2011,22(2):49-50. (in Chinese)

[16] 胡萍,赵鹏,余少文,等.高效液相色谱法监测市售水产品中孔雀石绿[J].深圳大学学报:理工版,2012,29(1):61-65.  
Hu P,Zhao P,Yu S W,et al. Determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic products by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Shenzhen University: Science & Engineering Edition,2012,29(1):61-65. (in Chinese)

[17] 郭德华,叶长淋,李波,等.高效液相色谱-质谱法测定水产品中孔雀石绿及其代谢物[J].分析测试学报,2004,23(S1):206-208.  
Guo D H,Ye C L,Li B,et al. Determination of malachite green and its metabolites in aquatic products using HPLC-VIS and HPLC-TOF-MS [J]. Journal of Instrumental Analysis,2004,23(S1):206-208. (in Chinese)

[18] 吴学立,吴永宁,赵云峰,等.液相色谱-线性离子阱质谱法检测草鱼中孔雀石绿、结晶紫及其代谢产物[J].中国食品卫生杂志,2007,19(3):209-214.  
Wu X L,Wu Y N,Zhao Y F,et al. Determination of malachite green,gentian violet and their euco-metabolites in grass carp



- by liquid chromatography-linear ion trap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2007, 19(3): 209-214. (in Chinese)
- [19] 陈其勇, 葛宗坤, 宓捷波, 等. 高效液相色谱法与酶免疫法快速测定鲫鱼中残留显/隐孔雀石绿的比较 [J]. 理化检验: 化学分册, 2008, 44(1): 68-70.
- Chen Q Y, Ge Z K, Mi J B, et al. Comparison of rapid determination of residual malachite green in crucian by HPLC and enzyme immunoassay [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2008, 44(1): 68-70. (in Chinese)
- [20] 叶四化, 陆超华, 谢海平, 等. 高效液相色谱双波长法同时测定水产品中孔雀石绿和隐性孔雀石绿 [J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 69-72.
- Ye S H, Lu C H, Xie H P, et al. Determination of malachite green and leucomalachite green in fishery products by HPLC with dual wavelength detector [J]. Journal of Analytical Science, 2007, 23(1): 69-72. (in Chinese)
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 20361—2006 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定: 高效液相色谱荧光检测法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the Peoples Republic of China. GB/T 20361—2006 Determination of malachite green and gentian violet residues in fishery products: High performance liquid chromatography with fluorescence detector [S]. Beijing: Standards Press of China, 2006. (in Chinese)
- [22] 张彤晴, 杨洪生, 林海, 等. 高效液相色谱法测定养殖水体孔雀石绿和无色孔雀石绿 [J]. 水产学报, 2007, 31(5): 699-703.
- Zhang T Q, Yang H S, Lin H, et al. Determination of malachite green and leucomalachite green in aquatic water by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Fisheries of China, 2007, 31(5): 699-703. (in Chinese)
- [23] 李永夫, 高华鹏, 姚芳, 等. 高效液相色谱法检测鳗鱼中孔雀石绿及其代谢物残留 [J]. 安徽农业科学, 2009, 37(1): 31-33.
- Li Y F, Gao H P, Yao F, et al. Detection on the residues of malachite green and its metabolite in eel by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2009, 37(1): 31-33. (in Chinese)
- [24] 杨金兰, 陈培基, 黎智广, 等. 高效液相色谱法测定水产品孔雀石绿残留量的优化研究 [J]. 南方水产, 2010, 6(4): 43-48.
- Yang J L, Chen P J, Li Z G, et al. Optimization of HPLC determination of malachite green residue in aquatic products [J]. South China Fisheries Science, 2010, 6(4): 43-48. (in Chinese)
- [25] 张宗祥, 陈军. 高效液相色谱法测定鱼肌肉中的孔雀石绿残留 [J]. 地质学刊, 2010, 34(2): 206-208.
- Zhang Z X, Chen J. Determination of residues of malachite green in fish tissues by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Geology, 2010, 34(2): 206-208. (in Chinese)
- nese)
- [26] 万译文, 洪波, 曾春芳, 等. 高效液相色谱法检测水产品中的孔雀石绿 [J]. 湖南农业科学, 2012(5): 102-104.
- Wang Y W, Hong B, Zeng C F, et al. Determination of malachite green in fishery products by HPLC [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2012(5): 102-104. (in Chinese)
- [27] 孙言春, 吴松, 牟振波, 等. 液相色谱串联质谱法测定鲤科鱼受精卵、卵巢及精巢中孔雀石绿及隐性孔雀石绿残留 [J]. 中国渔业质量与标准, 2012, 2(1): 80-86.
- Sun Y C, Wu S, Mou Z B, et al. Determination of malachite green and leucomalachite green in fertilized eggs, ovary and testis in cyprinid fishes using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Fishery Abstracts, 2012, 2(1): 80-86. (in Chinese)
- [28] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19857—2005 水产品中孔雀石绿和结晶紫残留量的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the Peoples Republic of China. GB/T 19857—2005 Determination of malachite green and crystal violet residues in aquatic product [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005. (in Chinese)
- [29] 中华人民共和国农业部. SC/T 3021—2004 水产品中孔雀石绿残留量的测定: 液相色谱法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. SC/T 3021—2004 Determination of malachite green residues in fishery products: High performance liquid chromatography [S]. Beijing: Standards Press of China, 2004. (in Chinese)
- [30] 张志刚, 施冰, 陈鹭平, 等. 液相色谱法同时测定水产品中孔雀石绿和结晶紫残留 [J]. 分析化学, 2006, 34(5): 663-667.
- Zhang Z G, Shi B, Chen L P, et al. Simultaneous determination and confirmation of malachite green, crystal violet and their leuco metabolites residues in aquatic product by liquid chromatography-visible detection and tandem mass spectrometric detection [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(5): 663-667. (in Chinese)
- [31] 傅武胜, 郑奎城, 邱文倩, 等. 养殖鱼孔雀石绿及其代谢物残留量的调查与溯源 [J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(1): 176-181.
- Fu W S, Zheng K C, Qiu W Q, et al. Investigation and traceability of residual malachite green and its metabolite in freshwater fish [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2013, 4(1): 176-181. (in Chinese)
- [32] 吴秀峰, 薛敏. 鱼粉及乌贼内脏粉中硝基呋喃代谢物、孔雀石绿及其代谢物现状调查 [J]. 海洋与渔业: 水产前沿, 2009(6): 28-30.
- Wu X F, Xue M. Investigation of nitrofurans metabolites, malachite green and its metabolite in fish and squid viscera powder [J]. Fisheries Advance Magazine, 2009(6): 28-30. (in Chinese)