

DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2020.09.014

湖南省各地区畜禽肉中磺胺类药物残留情况分析

Detection and analysis of sulfonamides residues in meat poultry in Hunan province

向俊 唐万里 刘慧 赵红清

XIANG Jun TANG Wan-li LIU Hui ZHAO Hong-qing

(湖南省食品质量监督检验研究院,湖南长沙 410000)

(Hunan Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Changsha, Hunan 410000, China)

摘要:通过优化超高效液相色谱—质谱/质谱法(UPLC-MS/MS)同时测定畜禽肉中10种磺胺类药物残留的检测方法,对湖南省各地区生产、销售的300多批畜禽肉样品中磺胺类药物残留进行分析。结果表明:甲氧苄啶在10种磺胺类药物中检出率最高,检出率达到了4.92%;鸡肉类样品在畜禽肉样品细类中检出率最高,达到了52.4%;湖南多地区的畜禽肉样品检出了磺胺类药物,娄底地区检出的磺胺类药物平均直达到了101 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在加强食品监管的同时,畜禽肉生产者应当认识到磺胺类药物的潜在风险,规范用药或使用对人体危害更小的替代药品。

关键词:超高效液相色谱—串联质谱法;磺胺类;甲氧苄啶;药物残留;畜禽肉

Abstract: To understand the residues of sulfonamides in meat poultry in Hunan, providing basis for expanding the application of detection methods of sulfonamide residues and strengthening the quality and safety supervision of meat poultry products, the ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) method was optimized for the simultaneous determination of 10 kinds of sulfonamide residues in meat poultry. The residues of sulfonamides in more than 300 batches of meat poultry samples produced and sold in various regions of Hunan Province were analyzed. The detection results of actual samples showed that the detection rate of trimethoprim was the highest among the 10 sulfonamides, which reached 4.92% of the total samples. The detection rate of chicken meat samples was the highest, reaching 52.4% of the samples containing sulfanilamide. Sulfonamides were detected in meat poultry samples in many areas of Hunan Province, and the average value of sulfonamides detected in Loudi area reached 101 $\mu\text{g}/\text{kg}$. While strengthening food supervision, meat poultry producers should be aware of the potential risks of sulfonamides, standardize the use of drugs or use harmless alternative drugs.

基金项目:湖南省市场监督管理局科技计划项目(编号:2019KJJH54)

作者简介:向俊(1984—),女,湖南省食品质量监督检验研究院高级工程师,硕士。E-mail:105224640@qq.com

收稿日期:2020-08-01

Keywords: UPLC-MS/MS; sulfonamides; trimethoprim; drug residue; meat poultry

磺胺类药物是一种广谱抗菌药,性质稳定,临床上主要用于预防和治疗感染性疾病。在兽医临床和畜牧养殖业中,因其能够有效治疗和预防细菌性疾病及寄生虫病而常作为饲料添加剂或动物疾病治疗药物进行使用^[1]。由于磺胺类药物的半衰期较长,通过任何途径摄入的磺胺类药物均会在人体中蓄积,引起过敏反应或者使病原有机体产生抗药性,甚至致癌^[2-3]。因此,很多国家对磺胺类药物的使用范围及其在动物源性食品中的残留限度进行了严格的规定。中国农业部公告第235号^[4]对磺胺类药物在畜禽肉及其副产物中的残留限量值进行了明确规定:畜禽肉中的磺胺类药物限量值为100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。随着社会的发展和水平的提高,磺胺类药物的不合理应用导致其在动物性食品中残留而引起的生态环境污染和对人体健康危害的问题备受关注。

用于磺胺类药物残留的分析方法主要有高效液相色谱法^[5-6]、液—质联用法^[7-8]、免疫测定法^[9-10]等,其中液相技术分析方法因准确度高、分离度好等优点而被广泛研究,已从单一的液相色谱法、液—质联用法发展到液相色谱—质谱/质谱法^[11-14],前处理方法也从简单提取发展到微萃取、固相萃取、加速溶剂萃取等优化方法^[15-18],目前,该方法仍然存在检测种类少、基质干扰多、方法灵敏度不足等缺点。目前湖南地区对畜禽肉中磺胺类药物残留的检测主要依据GB/T 21316—2007进行,由于该方法灵敏度较低,一直存在检出率不高的问题。近些年针对湖南地区畜禽肉中磺胺类药物检测研究较少,相关文献也未见报道。研究拟通过优化固相萃取样品前处理,采用液相色谱—质谱/质谱联用的检测手段,对湖南各地区生产及销售的300余批次的畜禽肉样品中的磺胺类药物残留情况进行检测分析,旨在为湖南地区畜禽肉中磺胺类药物残留监管提供可靠依据,以及为解决磺胺类药物残留问题提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

1.1.1 材料与amp;试剂

磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶、甲氧苄啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺氯吡嗪、磺胺甲噁唑、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺邻二甲氧嘧啶、磺胺间二甲氧嘧啶、磺胺喹噁啉 10 种磺胺类标准品:纯度 $\geq 99\%$,北京坛墨质检科技有限公司;

乙腈、正己烷:色谱纯,上海安谱科学仪器有限公司;

正丙醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

液相系统:SHIMADZU Nexera X2 型,日本岛津仪器有限公司;

质谱系统:AB SCIEX QTRAP[®] 4500 型,美国 AB 仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制 分别称取上述标准品各 10 mg 于 100 mL 容量瓶中,用乙腈溶解并定容至刻度,摇匀,配制成 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的储备液,于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。将标准储备液用乙腈稀释至所需的标准系列浓度,待用。

1.2.2 液相条件 色谱柱为 Hypersil GOLD(100 mm \times 2.1 mm, 3 μm);流动相:A 为 0.1% 甲酸—5 mmol/L 乙酸铵水溶液,B 为甲醇溶液;柱温 35 $^{\circ}\text{C}$;样品温度 15 $^{\circ}\text{C}$;进样量 5 μL ,洗脱梯度:0.0~2.0 min, 5% B; 2.0~4.0 min, 5% B~15% B; 4.0~5.0 min, 15% B; 5.0~8.0 min, 15% B~40% B; 8.0~10.0 min, 40% B~95% B; 10.0~16.0 min, 95% B; 16.0~16.5 min, 95% B~5% B; 16.5~20.0 min, 5% B。

1.2.3 质谱条件 系统:AB SCIEX QTRAP[®] 4500;离子源:ESI+;采集方式:MRM;离子化电压:5.5 kV;离子源温度:450 $^{\circ}\text{C}$;喷雾气 275 800 Pa;辅助加热气 275 800 Pa;气帘气 172 375 Pa。

1.2.4 样品处理 称取样品 2 g 置于玻璃研钵中,再称取约 6 g(精确至 0.01 g) C_{18} 填料加至试样上用玻璃杵轻轻

研磨,使样品和填料混合均匀,装于 50 mL 具塞螺旋盖聚四氟乙烯离心管中,加入 25 mL 乙腈—水(体积比 100 : 3)溶液,涡旋振荡 1 min,于家用微波炉中在光波模式下微波辐照 30 s, 3 000 r/min 离心 5 min,将乙腈层移入 100 mL 棕色分液漏斗中。离心后的沉淀再加入 25 mL 乙腈摇匀,微波辅助提取 30 s, 3 000 r/min 离心 5 min,合并乙腈提取液,待净化。提取液中加入 25 mL 乙腈饱和正己烷溶液,振荡 5 min,将底层乙腈溶液移入 150 mL 棕色鸡心瓶中,加入 10 mL 正丙醇,用旋转蒸发器于 45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中减压蒸发至近干,氮气流吹干。准确加入 1 mL 乙腈—水(体积比 1 : 1)溶液,超声 30 s 溶解残渣,将溶解液移入 10 mL 棕色离心管中,加入 0.5 mL 乙腈饱和的正己烷,涡旋 2 min, 3 000 r/min 离心 5 min,弃去正己烷溶液,取底层乙腈—水溶液过 0.22 μm 微孔滤膜,供 UPLC-MS/MS 测定。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

2.1.1 质谱条件 将磺胺分别配成 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准溶液,不经色谱柱,直接质谱进样,根据磺胺类药物分子的化学结构特征,选用 ESI+ 离子化模式,进行母离子扫描和子离子扫描,优化二级碎片离子信息,获得定性离子和定量离子最佳质谱条件,具体见表 1。

2.1.2 液相色谱条件优化 前期预试验比较了甲醇—水、甲醇—0.1% 甲酸水、甲醇—0.1% 甲酸, 5 mmol/L 乙酸铵水对各化合物的色谱峰及离子化的影响,结果发现由于磺胺类药物的结构中带有氨基,呈弱碱性,在 ESI+ 离子化模式下,各磺胺类化合物在中性或碱性流动相体系中的色谱峰形不理想,而在流动相中加入一定比例的甲酸能够明显提高离子化效率,且加入少量的乙酸铵更能兼顾不同极性磺胺类药物的离子化效率。因此,选择甲醇—0.1% 甲酸, 5 mmol/L 乙酸铵水作为流动相,各磺胺类化合物峰形较好,响应较高,各磺胺类标准溶液 MRM 色谱图见图 1。

表 1 10 种磺胺类药物质谱参数
Table 1 Mass parameters of 10 sulfonamide drugs

名称	英文缩写	保留时间/ min	离子对(m/z)		去簇电压/eV		碰撞能量/eV	
			定量	定性	定量	定性	定量	定性
磺胺嘧啶	SD	5.32	250.80/107.90	250.80/155.80	80	80	29	20
磺胺甲基嘧啶	SMR	9.49	265.00/155.80	265.00/171.90	80	80	20	20
甲氧苄啶	TMP	11.44	291.10/230.07	291.1/260.92	120	120	32	32
磺胺二甲嘧啶	SDD	11.53	279.00/123.90	279.00/185.90	80	80	26	26
磺胺氯吡嗪	SCP	12.16	284.87/155.86	284.87/108.01	30	30	21	35
磺胺甲噁唑	SMX	12.45	254.00/107.80	254.00/155.80	80	80	35	20
磺胺间甲氧嘧啶	SMM	12.60	281.07/155.98	281.07/107.98	80	80	25	25
磺胺邻二甲氧嘧啶	SDO	12.85	311.08/155.96	311.08/107.98	80	80	24	24
磺胺间二甲氧嘧啶	SDM	13.85	310.87/155.58	310.87/108.10	85	85	44	24
磺胺喹噁啉	SQX	14.10	300.90/107.90	300.90/155.90	80	80	44	44

2.1.3 基质效应 按 1.2.4 方法处理空白禽肉,添加一定量混合标准溶液制成基质加标溶液,与溶剂加标溶液进行比较,结果发现 10 种药物均存在不同程度的基质抑制情况。因此,检测过程中采用空白基质进行标准曲线配制。

2.1.4 线性范围及方法的检出限 准确量取 1.2.1 项下磺胺类标准溶液适量,分别以空白禽肉(以鸡肉为代表)基质做溶剂,稀释制备成浓度为 10.0,20.0,50.0,100.0,200.0,500.0 ng/mL 的系列标准溶液,按 1.2 色谱条件分析,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,进行线性回归,得各磺胺类药物线性回归方程,结果见表 2,10 种磺胺类药物在 2.0~500.0 ng/mL 范围内,线性关系良好,相关系数均大于 0.99。以信噪比 $S/N=10$ 确定 10 种磺胺类的定量限为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.1.5 回收率及精密度 分别称取空白鸡肉 5.0 g,添加 3 种不同浓度(20,100,200 $\mu\text{g}/\text{kg}$)的 10 种磺胺类药物,每个浓度 6 份,按 1.2.4 方法进行前处理,计算各磺胺类药物的回收率和精密度,结果见表 3,鸡肉样品中 10 种磺胺类药物在 20,100,200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下的回收率范围分别为 80.1%~90.0%,80.6%~91.1%和 84.7%~96.4%,相对标准偏差(RSD)范围分别为 4.1%~8.8%,3.7%~9.2%和 3.3%~8.8%,表明试验方法回收率和精密度良好,可满足试样的分析要求。

2.2 方法应用

2.2.1 畜禽肉样品中磺胺类药物含量水平 采用试验建立的分析方法对购自湖南省各个地区的共 325 批次畜禽肉样品进行磺胺药物残留检测,结果见表 4。10 种磺胺

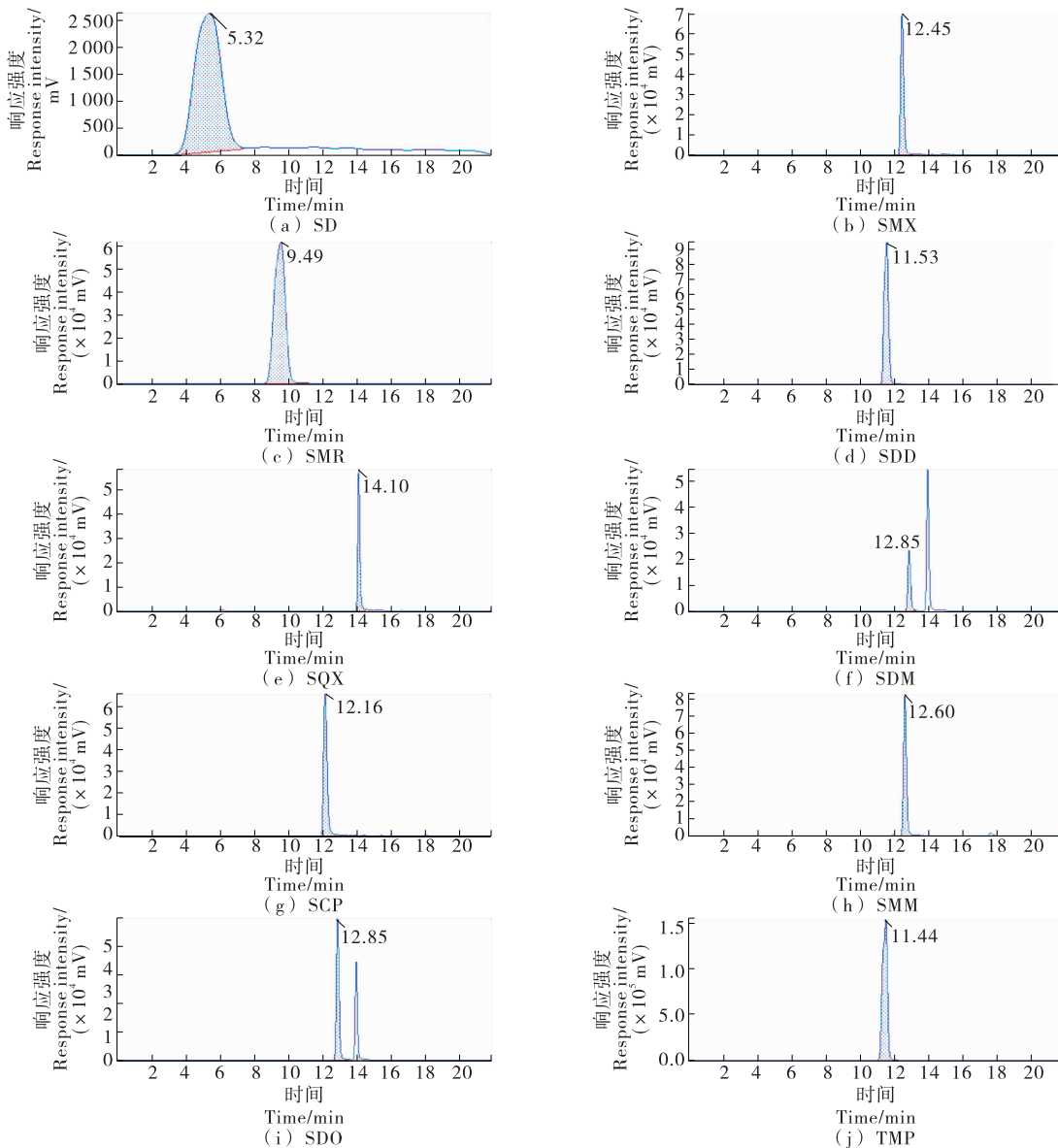


图 1 10 种磺胺类药物标准溶液 MRM 色谱图

Figure 1 MRM chromatograms of 10 sulfonamide drugs in standard solution

表 2 10 种磺胺类药物的线性方程、相关系数、线性范围及定量限

Table 2 The regression equations, correlation coefficients, linear ranges and limits of quantification of 10 sulfonamide drugs

名称	线性方程	相关系数	线性范围/(ng · mL ⁻¹)	定量限/(μg · kg ⁻¹)
磺胺嘧啶	$y=6\ 900.7x$	0.999 7	10~500	50
磺胺甲基嘧啶	$y=69\ 278.2x$	0.999 7	10~500	50
甲氧苄啶	$y=77\ 315.8x$	0.997 6	10~500	50
磺胺二甲基嘧啶	$y=41\ 568.3x$	0.999 6	10~500	50
磺胺氯哒嗪	$y=24\ 110.8x$	0.999 8	10~500	50
磺胺甲噁唑	$y=21\ 368.4x$	0.999 8	10~500	50
磺胺间甲氧嘧啶	$y=24\ 923.2x$	0.999 8	10~500	50
磺胺邻二甲氧嘧啶	$y=134\ 276.0x$	0.999 4	10~500	50
磺胺间二甲氧嘧啶	$y=6\ 291.7x$	0.999 7	10~500	50
磺胺喹噁啉	$y=12\ 955.9x$	0.999 0	10~500	50

表 3 不同浓度磺胺类药物在鸡肉中的回收率及精密度

Table 3 The recoveries and precision of 10 sulfonamide drugs in meat poultry %

名称	20 μg/kg		100 μg/kg		200 μg/kg	
	回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
磺胺嘧啶	82.5	6.2	85.4	4.7	84.7	3.5
磺胺甲基嘧啶	84.9	5.6	83.7	7.4	90.4	8.1
甲氧苄啶	81.2	8.4	85.4	5.7	87.4	6.6
磺胺二甲基嘧啶	87.6	8.8	86.7	9.2	91.5	6.8
磺胺氯哒嗪	90.0	5.3	91.1	3.7	96.4	8.2
磺胺甲噁唑	83.6	4.3	84.8	5.9	91.4	3.3
磺胺间甲氧嘧啶	84.3	4.1	87.4	6.4	92.6	3.4
磺胺邻二甲氧嘧啶	86.2	7.6	89.3	5.7	95.4	7.7
磺胺间二甲氧嘧啶	80.1	4.8	84.7	7.6	88.5	8.8
磺胺喹噁啉	82.7	8.0	80.6	5.3	86.2	5.4

表 4 湖南地区畜禽肉样品中 10 种磺胺类药物含量[†]

Table 4 10 sulfonamide drugs in meat poultry from Hunan province (n=325)

名称	检出限/ (μg · kg ⁻¹)	平均值/ (μg · kg ⁻¹)	中位值/ (μg · kg ⁻¹)	最小值/ (μg · kg ⁻¹)	最大值/ (μg · kg ⁻¹)	检出批次	检出率/ %
磺胺嘧啶	50	—	—	ND	ND	0	0.00
磺胺甲基嘧啶	50	—	—	ND	ND	0	0.00
甲氧苄啶	50	87.3	82.9	59.5	183.1	16	4.92
磺胺二甲基嘧啶	50	—	—	ND	ND	0	0.00
磺胺氯哒嗪	50	—	—	ND	ND	0	0.00
磺胺甲噁唑	50	76.4	—	64.6	88.3	2	0.62
磺胺间甲氧嘧啶	50	75.3	67.2	53.8	105.0	3	0.92
磺胺邻二甲氧嘧啶	50	—	—	ND	ND	0	0.00
磺胺间二甲氧嘧啶	50	—	—	ND	ND	0	0.00
磺胺喹噁啉	50	—	—	ND	ND	0	0.00

[†] ND表示未检出。

药物中,甲氧苄啶、磺胺间甲氧嘧啶、磺胺甲噁唑 3 种药物有检出,其中磺胺甲噁唑检出 2 批次,检出率为 0.62%;磺胺间甲氧嘧啶检出 3 批次,检出率为 0.92%;甲氧苄啶检出 16 批次,检出率高达 4.92%。甲氧苄啶作为抗菌药使用范围非常广,除单独使用外,还常与磺胺类药物联用,不仅可增加抗菌力,还可使抗菌谱扩大^[19]。其检出率高主要是因生产者普遍使用该药物且未规范用量导致。

2.2.2 湖南省不同地区畜禽肉样品中磺胺类药物含量水平对比 325 批次样品购自湖南省内 14 个不同地区,其中长沙、益阳等 7 个地区的样品检出磺胺类药物,将 14 个地区畜禽肉样品检出的磺胺含量取平均值进行比较,结果见图 2。14 个地区中,长沙、益阳、湘潭、怀化、张家界、邵阳、娄底 7 个地区畜禽肉样品中检出磺胺类药物,磺胺检出平均值最低的为长沙市(66.2 μg/kg),最高的为娄底市(101 μg/kg),与国家食品安全监督抽检允许的磺胺类最大限量值(100 μg/kg)相比,邵阳、娄底地区的畜禽肉磺胺类药物残留风险性较高,可能与近年来邵阳、娄底地区出现禽流感等畜禽类疾病现象相对较多,生产者为了防治畜禽类疾病而加强磺胺等药物的使用有关。

2.2.3 磺胺类药物在畜禽肉样品细类中差异情况 325 批次畜禽肉样品中有 8 批次乌鸡肉、2 批次土鸡肉、1 批次普通鸡肉、3 批次猪肉、2 批次猪内脏、2 批次牛肉、3 批次羊肉检测出磺胺类药物,总体检出率达到 5.92%,除鸭肉样品外,其他类样品均有检出磺胺类药物,详细结果见表 5。其中有 11 批次鸡肉类产品检出磺胺类药物,占检出总批次数的 52.4%,说明磺胺类药物在鸡肉样品中残留的风险性较大,特别是乌鸡肉中磺胺类药物检出率达到了乌鸡肉样品总数的 32.0%;与鸭、鹅等需要依靠水域活动生长的禽类饲养方式不同,养殖场大多将鸡关在笼中饲养,狭小的生长环境、极高的个体密度、有限的通风条件,都使鸡在养殖过程中出现疾病的概率性相对较高;乌鸡由于其营养价值和药用价值高,其饲养成本和售价都要高于普通鸡种,养殖者为防治乌鸡疾病,降低风险,对药物的使用可能比一般鸡种更频繁^[20]。检出磺胺的 8 种畜禽肉

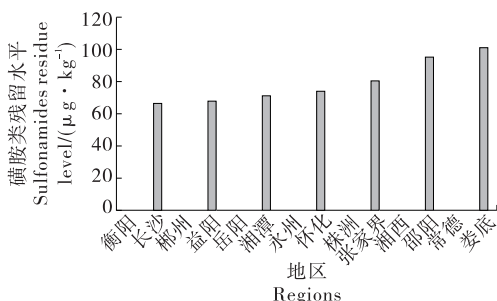


图 2 湖南不同地区畜禽肉样品中 10 种磺胺类药物的含量

Figure 2 Levels of 10 sulfonamide drugs in meat poultry samples from different areas in Hunan province

表 5 10 种磺胺类药物在湖南地区畜禽肉样品细类中的检出情况

Table 5 The detection of 10 sulfonamide drugs in meat poultry sub-categories in Hunan province

产品类别 (标称)	批次数	检出磺胺种类数	检出批次	检出率/%
乌鸡肉	25	1	8	32.00
土鸡肉	25	1	2	8.00
普通鸡肉类	75	1	1	1.33
猪肉	80	1	3	3.75
猪内脏	30	1	2	6.67
牛肉	40	1	2	5.00
羊肉	40	1	3	7.50
鸭肉	40	0	0	0.00
合计	325	—	21	5.92

样品细类中,检出磺胺种类数均为 1 种,说明湖南省内单个畜禽肉细类的磺胺类药物给药可能比较单一。

3 结论

研究通过优化前处理方法,实现了液相色谱—质谱/质谱法快速测定湖南省内畜禽肉中 10 种磺胺类药物残留。通过分析发现,湖南省畜禽肉中磺胺类药物残留的风险性依旧存在,尤其是甲氧苄啶在鸡肉类样品中残留的风险性较高,不同区域、不同产品中磺胺类药物残留的水平差异性较大。建议加强对市场上鸡肉类样品的抽查力度,在加强食品安全监管的同时,也应当加强对畜禽肉生产者的食品安全意识培训和畜禽安全用药培训,使生产者能够合理用药、安全用药,药物研发环节也应当注重于研发对人体危害性更小的畜禽疾病防治用药。

参考文献

- [1] 于淼. 养殖业中磺胺类药物残留的危害及现状[J]. 现代畜牧科技, 2015(2): 133.
- [2] 段振娟, 张鸿雁, 王硕. 动物性食品中磺胺类药物残留分析研究进展[J]. 食品研究与开发, 2007(6): 149-152.
- [3] 陈旭晋. 我国动物性食品中兽药残留的现状 & 改进对策[J]. 当代畜禽养殖业, 2017(7): 52.
- [4] 刘怡君, 边海涛, 曲宝成, 等. 食品中磺胺类药物检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3 420-3 430.
- [5] 魏新军, 颜振敏, 陈万霞, 等. 高效液相色谱法测定鸡肉中 6 种磺胺类药物残留[J]. 食品与机械, 2009, 25(5): 120-122.
- [6] 郭萌萌, 李兆新, 谭志军, 等. 超高效液相色谱法(UPLC)快速测定水产品中 17 种磺胺类抗生素残留[J]. 渔业科学进展, 2010, 31(5): 97-104.
- [7] 汪莘, 罗杰鸿. 高效液相色谱串联质谱法同时测定猪肉中 9 种磺胺类药物残留[J]. 应用化工, 2018, 47(10): 254-257.
- [8] 刘畅. 改良 QuEChERS/超高效液相色谱—串联质谱法同时检测蔬菜中 14 种喹诺酮类抗生素残留[J]. 分析科学学报, 2019, 35(1): 130-134.

(下转第 107 页)

- 2020, 53(1): 142-149.
- [5] 班海琴. 区块链和 RFID 技术在商品溯源防伪中的应用研究[J]. 电脑知识与技术, 2019, 15(23): 237-239.
- [6] WANT R. An introduction to RFID technology[J]. IEEE Pervasive Computing, 2006(1): 25-33.
- [7] 禹忠, 郭畅, 谢永斌, 等. 基于区块链的医药防伪溯源系统研究[J]. 计算机工程与应用, 2020, 56(3): 35-41.
- [8] 刘尧. 基于 RFID 物联网的猪肉信息跟踪追溯系统开发[D]. 南京: 南京农业大学, 2012: 3-4.
- [9] 肖程琳, 李妹萱, 胡敏思, 等. 区块链技术在食品信息溯源中的应用研究[J]. 物流工程与管理, 2018, 40(8): 77-79.
- [10] 陈腾. 浅谈区块链防伪溯源[J]. 互联网经济, 2018(12): 26-31.
- [11] 王红梅, 于跃成. 基于区块链的食品安全溯源技术研究[J]. 电子设计工程, 2019, 27(13): 16-20, 25.
- [12] 蔡维德, 郁莲, 王荣, 等. 基于区块链的应用系统开发方法研究[J]. 软件学报, 2017, 28(6): 1 474-1 487.
- [13] 曾小青, 彭越, 王琪. 物联网加区块链的食品安全追溯系统研究[J]. 食品与机械, 2018, 34(9): 100-105.
- [14] XIAO Yang, SHEN Xue-min, SUN Bo, et al. Security and privacy in RFID and applications in telemedicine[J]. IEEE Communications Magazine, 2006, 44(4): 64-72.
- [15] 张亮, 张翰林, 孔凡玉, 等. 基于 Ethereum 的房地产供应链系统设计与实现[J]. 计算机工程与应用, 2020, 56(3): 214-223.
- [16] 吴远. 基于区块链技术的食品安全追溯方法研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2019: 10-11.
- [17] 周博轩, 满毅, 刘宁宁, 等. 基于 Hyperledger Fabric 的生物数据安全治理[J]. 网络空间安全, 2019, 10(4): 55-60.
- [18] 田承东. 同态加密在物联网区块链数据安全中的应用[J]. 网络安全技术与应用, 2018(3): 34-36.
- [19] DANNEN C. Introducing ethereum and solidity[M]. Berkeley: Apress, 2017: 2-3.
- [20] 刘宗妹. “区块链+”智慧监狱应用研究[J]. 通信技术, 2019, 52(9): 2 271-2 277.
- [21] 李丹. 基于区块链技术在社会公益领域的应用初探[J]. 信息技术, 2019(10): 149-153.
- [22] 李明佳, 汪登, 曾小珊, 等. 基于区块链的食品安全溯源体系设计[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 279-285.
- [23] 张旭凤, 宛如星, 郑忠义. 基于区块链技术的农产品物流信息系统模式[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(15): 263-268.
- [24] 侯宝佳. 基于智能手机和 RFID 技术的农产品物流信息系统[D]. 北京: 中国地质大学, 2010: 1-2.
- [25] 仵冀颖, 杜聪, 马志远, 等. 应用于食品追溯体系的区块链架构设计[J]. 计算机应用与软件, 2019, 36(12): 46-50, 86.

(上接第 86 页)

- [9] 吴锁连, 康怀彬, 李冬姣, 等. 动物食品中磺胺类药物残留的分析方法[J]. 农产品加工(下半月), 2017(20): 64-67, 73.
- [10] 蒋文晓. 动物性食品中喹噁啉类药物代谢物和磺胺类一喹诺酮类药物多残留免疫分析方法研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2014: 143.
- [11] 杨璐齐, 李蓉, 高永清, 等. UPLC-Q-Orbitrap HRMS 同时检测水产品中磺胺和喹诺酮类药物残留[J]. 食品与机械, 2017, 33(8): 38-43.
- [12] 李杏翠, 李宝明, 田亚平. UPLC-MS/MS 法测定动物源性食品中 3 种磺胺类药物残留[J]. 中国药师, 2015(18): 38-41.
- [13] 张宁. 高效液相色谱法测定鸡肉中磺胺类药物研究[J]. 天津农学院学报, 2017(1): 34-37.
- [14] 刘洪斌, 姚喜梅, 蔡英华, 等. UPLC-MS/MS 检测鸡蛋中 16 种磺胺类药物残留[J]. 分析实验室, 2015(10): 1 141-1 144.
- [15] 李仪, 张炎, 张雅婷, 等. 微萃取超高效液相色谱检测磺胺类药物的研究[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2019(2): 156-163.
- [16] 刘桂英, 宋广军, 王召会, 等. 固相萃取—超高效液相色谱串联质谱法测定水产品中磺胺类药物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2019(8): 2 240-2 246.
- [17] 刘思思, 杜鹃, 陈景文, 等. 加速溶剂萃取—高效液相色谱—串联质谱联用测定莱州湾海水养殖区野生鱼肌肉中 19 种抗生素及 2 种磺胺代谢产物残留[J]. 色谱, 2014(12): 1 320-1 325.
- [18] 王露, 汪怡, 杭学宇, 等. 磁性固相萃取—高效液相色谱法测定牛奶中 4 种磺胺类药物[J]. 理化检验(化学分册), 2017(5): 562-565.
- [19] 孙红祥, 许英雷. 抗菌药物与甲氧苄啶联合抗菌作用的测定[J]. 中国兽药杂志, 2001, 35(4): 25-27.
- [20] 楼立峰, 章学东, 张成先, 等. 商品乌鸡饲养管理技术要点[J]. 杭州农业与科技, 2013(3): 36-38.

(上接第 96 页)

- [26] 宋韶芳, 陈坤才, 刘于飞, 等. 广州市市售大米镉污染及健康风险评估[J]. 预防医学, 2020, 32(7): 723-725.
- [27] 段夏菲, 曾雅, 李映霞, 等. 食品安全指数法评估广州市海珠区果品中有机磷类农药残留的风险[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(1): 87-90.
- [28] 金征宇, 胥传来, 谢正军. 食品安全导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 255-257.
- [29] 生吉萍, 宿文凡, 罗云波. 食品流通领域风险分析与风险控制[J]. 食品工业科技. (2020-05-11). [2020-08-03]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20200511.1212.008.html>.
- [30] 刘宗妹. “区块链+射频识别技术”赋能食品溯源平台研究[J]. 食品与机械. (2020-06-02). [2020-08-03]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1183.TS.20200602.1350.008.html>.