

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250418003

引用格式: 杨挺, 张今君, 罗振玲, 等. 甲壳类水产品中氨基脲残留水平及来源分析研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(16): 304–311.

YANG T, ZHANG JJ, LUO ZL, *et al.* Study on semicarbazide residue levels and sources in crustacean aquatic [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(16): 304–311. (in Chinese with English abstract).

甲壳类水产品中氨基脲残留水平及来源分析研究

杨挺, 张今君, 罗振玲, 林刚健, 夏慧丽*

(台州市食品药品检验研究院, 台州市特色农产品质量安全与品质提升重点实验室, 台州 318000)

摘要: 目的 了解甲壳类水产品虾蟹中氨基脲残留水平, 分析内源性和外源污染原因。**方法** 对2017—2023年每年全国范围内甲壳类水产品抽检数据进行分析, 对自抽检178批次虾类、136批次蟹类和养殖塘水, 参照农业部783号公告-1-2006《水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定》标准进行定量测定。**结果** 蟹类氨基脲检出水平明显低于虾类, 蟹类氨基脲检出水平跟种类关系不大, 虾类不同品种检出水平相差较大, 养殖塘水中未检测出氨基脲残留。**结论** 虾蟹等甲壳类水产品中氨基脲来源与内源性有关, 但是内源性来源导致的氨基脲检出水平很低, 建议国家层面恢复甲壳类水产品呋喃西林代谢物项目的日常监督抽检, 建立甲壳类水产品呋喃西林代谢物项目全国数据库, 利用大数据分析等方式补上目前客观存在的政策缺口, 同时在对全国数据库进行分析的基础上推动甲壳类水产品中氨基脲残留限量标准制订, 保障甲壳类水产品养殖产业健康发展。

关键词: 甲壳类水产品; 氨基脲; 来源; 残留水平

Study on semicarbazide residue levels and sources in crustacean aquatic

YANG Ting, ZHANG Jin-Jun, LUO Zhen-Ling, LIN Gang-Jian, XIA Hui-Li*

(Taizhou Institute for Food and Drug Control, Taizhou Key Laboratory for Safety and Quality Enhancement of Characteristic Agricultural Products, Taizhou 318000, China)

ABSTRACT: Objective To understand the residual levels of semicarbazide in crustacean aquatic products such as shrimp and crabs, analyze the causes of endogenous and exogenous contamination. **Methods** Data from nationwide sampling inspections of crustacean aquatic products from 2017 to 2023 were analyzed. A total of 178 batches of shrimp, 136 batches of crabs, and aquaculture pond water samples were collected and tested. The quantitative determination was conducted following the standard of Ministry of Agriculture Announcement No.783-1-2006 *Determination of nitrofurans metabolite residues in aquatic products*. **Results** The detection level of semicarbazide in crabs was significantly lower than that in shrimp. The semicarbazide levels in crabs showed little correlation with species, while significant variations were observed among different shrimp species. No semicarbazide residues were detected in aquaculture pond water. **Conclusion** The presence of semicarbazide in crustacean aquatic products such as shrimp and crabs is primarily related to endogenous sources, though the detected levels from endogenous origins

收稿日期: 2025-04-18

基金项目: 浙江省市场监督管理局科技计划项目青年项目(QN2025058)

第一作者: 杨挺(1992—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测和分析。E-mail: 960144521@qq.com

*通信作者: 夏慧丽(1978—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测和分析。E-mail: 64463403@qq.com

are very low. It is recommended that national authorities resume routine supervision and sampling inspections for nitrofurazone metabolites in crustacean products, establish a national database for semicarbazide monitoring, and utilize big data analysis to address current policy gaps. Furthermore, based on the analysis of the national database, efforts should be made to develop semicarbazide residue limit standards for crustacean aquatic products to ensure the healthy development of the aquaculture industry.

KEY WORDS: crustacean aquatic products; semicarbazide; sources; residue levels

0 引言

甲壳类水产品主要包括虾、蟹、龙虾、淡水鳌虾等 4 大类别的所有产品形式, 因含有丰富的蛋白质等多种营养物质^[1-2], 深受消费者喜爱。我国甲壳类水产品资源丰富, 是世界甲壳类水产品主要供给国。近年来, 随着消费需求的持续增长, 甲壳类水产品的养殖总产量年均增幅超过 5.5%, 2023 年中国甲壳类水产品养殖总产量已超过 3000 万 t, 比 2018 年上涨了 70%。然而, 随着养殖规模的不断增大, 养殖水产品的质量安全问题引起了社会的广泛关注, 尤其是滥用兽药问题成为当下影响我国水产养殖可持续发展的关键制约因素。

呋喃西林是一种广谱抗菌药, 对多种革兰阳性和阴性菌有抗菌作用, 是世界卫生组织国际癌症研究机构公布的一种致癌物, 被国家列为水产养殖禁用兽药^[3]。氨基脒 (semicarbazide, SEM) 是呋喃西林的特征性代谢产物, 具有一定致畸、致癌和致病性^[3-5], 严重时还会影响内分泌系统和神经系统的运作^[6]。SEM 在动物体内能与蛋白质结合形成稳定的结合物^[7], 故通常作为判断水产品中是否滥用呋喃西林的标志物^[8]。为掌握了解全国食品抽检不合格情况, 给当地市场监督管理部门制定食品抽样靶向依据, 台州市食品检验检测中心成立全国食品抽检情况分析小组, 每年对国家市场监督管理总局和除港澳台外的其余各省、自治区、直辖市市场监督管理局(厅)官网公布的安全监督抽检信息进行汇总分析, 形成了 2017—2023 年每年全国食品抽检情况数据库和分析报告。在对 2017—2023 年全国食品抽检情况数据库进行分析发现, 虾、蟹等甲壳类水产品中 SEM 的检出率超过 40%。然而, 越来越多的研究发现^[9-11], 在养殖过程中没有使用呋喃西林药物的情况下, 在虾、蟹等甲壳类水产品中仍有不同程度的 SEM 检出。表明 SEM 作为内源性物质在甲壳类产品中是普遍存在的^[12-14], 从而导致该类产品的质量安全问题备受质疑, 严重影响养殖业的发展。

当前研究主要集中在证明虾蟹等甲壳类水产品中存在 SEM 内源性因素, 但是对内源性水平尤其是不同种类虾蟹中 SEM 内源性水平差异性研究不多, 暂无办法对推动甲壳类水产品中呋喃西林代谢物项目进行常态化检测提供数据支撑, 杜绝个别养殖户抓住政策缺口, 为提升存活率在养殖过程中违规使用呋喃西林药物, 给甲壳类水产品

的质量安全带来严重威胁。因此, 本研究通过对 2017—2023 年全国范围内甲壳类水产品监测数据进行分析, 结合对养殖和流通环节自抽检 314 批次虾蟹进行定量检测, 摸清甲壳类水产品中不同虾蟹体内 SEM 的残留水平, 为推动出台甲壳类水产品中 SEM 内源性限值标准提供数据支撑, 进而推动水产品养殖业健康发展。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

青蟹均采自浙江三门湾区域养殖塘, 其他蟹及虾采自台州市域各菜市场、农贸市场, 用便携保温箱运回实验室。

SEM 标准品(质量浓度 100 mg/L)、SEM-¹³C¹⁵N₂ 标准品(质量浓度 100 mg/L)(上海安谱云实验用品有限公司); 甲醇(色谱纯, 美国默克公司); 盐酸(优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 醋酸铵(色谱纯)、磷酸氢二钾、二甲基亚砜(分析纯)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 2-硝基苯甲醛(色谱纯, 德国 CNW 技术有限责任公司); 乙酸乙酯(色谱纯, 美国天地有限公司)。

1.2 仪器与设备

Qtrap5500 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); BUCHI B-400 均质仪(瑞士 BUCHI 有限公司); VORTEX 3 涡旋混匀器、KS4000ic 恒温振荡器(德国 IKA 公司); LebTecH MV5 氮吹浓缩仪(北京莱伯泰科仪器股份有限公司); Allegra X-30 离心机(美国 BECKMAN 公司); PR1602ZH/E 电子天平[精度 0.01 g, 奥豪斯国际贸易(上海)有限公司]; Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(Waters 爱尔兰分公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 仪器分析条件

色谱条件: Waters ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 30 °C; 流速: 0.30 mL/min; 进样量: 5.0 μL; 流动相水相 A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, 流动相有机相 B 为乙腈; 梯度洗脱程序见表 1。

质谱条件: 电喷雾离子源(electrospray ionization, ESI), 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)正离子模式; 电喷雾电压: 5000 V; 离子源温度 500 °C; 气帘气 35 psi; 喷雾气 GS1 50 psi; 辅助气 GS2 50 psi。其他质谱参数见表 2。

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Program of gradient elution

时间/min	流速/(mL/min)	A 相比例/%	B 相比例/%
0	0.30	90.0	10.0
0.50	0.30	90.0	10.0
4.00	0.30	5.0	95.0
5.50	0.30	5.0	95.0
6.00	0.30	90.0	10.0
7.00	0.30	90.0	10.0

表 2 SEM 的 MRM 参数

Table 2 MRM parameters for SEM

化合物	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	去簇电压/V	碰撞能/V
SEM	209.200	192.100	80.000	16.000
	209.200	166.200	80.000	14.000
SEM- ¹³ C ¹⁵ N ₂	212.100	168.000	80.000	14.000

1.3.2 样品制备

将采集到的虾蟹外表面清洗干净后去壳取可食部分,尤其是蟹要用专业取肉工具仔细去壳取可食部分,混浆机混匀后-18℃保存。

1.3.3 样品前处理

称取样品 2.0 g(精确到 0.01 g)于 50 mL 棕色离心管中,分别用 8 mL 冰浴甲醇、冰浴乙醇、冰浴乙醚清洗 2 次,洗涤后的样品离心管中加入 SEM 内标工作溶液 5 ng,涡旋混合后再加入 5 mL 0.5 mol/L 盐酸溶液和 0.15 mL 0.05 mol/L 2-硝基苯甲醛溶液,涡旋振荡 1 min 后,置于恒温振荡器中 37℃避光振荡 16 h(通过前期研究发现置于 50℃恒温水浴锅中避光 4 h 也能达到衍生效果)。取出离心管冷却至室温,用磷酸氢二钾溶液调节 pH 至 7.0~7.5,加入 8 mL 乙酸乙酯,涡旋振荡 50 s,4000 r/min 离心 5 min,取上层清液转移至 15 mL 棕色离心管中于 40℃下氮气吹干。准确加入 1.0 mL 10%甲醇水溶液涡旋振荡溶解残留物,过 0.22 μm 滤膜,待测。

1.3.4 标准工作曲线制作

准确移取适量 SEM (100 ng/mL)标准中间液于 50 mL 棕色离心管中,加入 SEM 内标工作溶液 5 ng,除不加样品外,其余按照样品前处理步骤衍生提取净化,配制成质量浓度为 0.5、1.0、2.5、5.0、10.0、20.0 ng/mL 的标准系列曲线,其中内标质量浓度均为 5.0 ng/mL。

1.4 数据处理

实验数据分析采用 Qtrap5500 超高效液相色谱-串联质谱仪自带软件 MultiQuant,所有样品均采用双平行同步进行,检测结果以平均值计,有效数字保留至小数点后一位,要求批内相对标准偏差 ≤10%。

2 结果与分析

2.1 甲壳类水产品中 SEM 残留状况

2.1.1 甲壳类水产品 SEM 抽检监测情况

为全面掌握甲壳类水产品中 SEM 的残留状况,项目

组对国家市场监督管理总局和除港澳台外其余各省、自治区、直辖市市场监督管理局(厅)官网公布的 2017—2023 年食品安全监督抽检信息进行汇总分析(信息发布网址见表 3)。通过分析 2017—2023 年每年全国食品抽检情况数据库和相关的食品抽检分析报告^[15],发现食品中检出的呋喃西林代谢物大都来源于水产品,具体情况见表 4。从表 4 中数据可以看出:2017—2021 年,呋喃西林代谢物在水产品中的检出率占不合格水产品的 5.8%以上,占呋喃西林代谢物总不合格批次的 73%以上,主要集中在虾、蟹等甲壳类水产品,但检出值相对不高,虾类检出值介于 8.6~45.5 μg/kg 之间,蟹类检出值介于 1.5~5.2 μg/kg,蟹类检出水平明显低于虾类。甲壳类水产品中 SEM 检出率情况与王鼎南等^[6]研究结果基本一致,可能是虾、蟹中存在内源性呋喃西林代谢物。诸多研究 ZHANG 等^[17]、于慧娟等^[18]发现甲壳类水产品中可能存在内源性呋喃西林代谢物,从科学角度出发,自 2022 年开始,国家食品安全监督抽检实施细则不再将呋喃西林作为甲壳类水产品监督抽检项目,因此从 2022 年开始国家市场监督管理总局及除港澳台外其余各省、自治区和直辖市公布食品安全监督抽检信息中没有了虾蟹中呋喃西林项目的不合格数据。

2.1.2 甲壳类水产品中 SEM 残留水平验证

为科学评估甲壳类水产品中 SEM 残留内源性影响程度,减少外源性污染包括养殖塘水水质和运输环节污染等干扰,项目组针对养殖环节和流通环节共采集虾类样品 178 批次、蟹类样品 136 批次、养殖塘水 79 瓶,其中流通环节主要是野生海水虾和野生海水蟹,样本来源以三门湾、乐清湾区域为代表,三门湾和乐清湾是虾蟹主要养殖区域,三门湾和乐清湾的地理特点是三面环陆,辖区内水网密布,众多支流最终都汇集于此,存在重金属污染、富营养化污染等风险,可见三门湾、乐清湾区域是天然的污染汇集地。实地调研发现,在养殖过程中养殖户没有使用禁用兽药呋喃西林,样品检测以农业部 783 号公告-1-2006 检测标准为主^[19-20],对其 SEM 含量进行检测。涉及的具体品种有淡水虾、蟹和海水虾蟹,淡水虾包括小龙虾、青虾、河虾、白虾等,淡水蟹包括中华绒螯蟹(毛蟹、大闸蟹)等,海水蟹包括梭子蟹、青蟹,海水虾包括基围虾、虾姑、对虾、龙虾等,各样品中 SEM 检出情况如表 5 所示。从表 5 中数据可以发现,海水类产品中检出率明显低于淡水类(青蟹除外),海水类除个别在咸淡水交接处养殖外其余皆为野生,野生海水虾蟹检出平均值为 0.33 μg/kg,但 79 批养殖塘水中均未检出 SEM,这表明样品中检出的 SEM 与内源性有关,但是内源性导致的 SEM 检出影响较少。另外发现不同品种的虾类样品中,SEM 的检出水平差别较大,蟹类样品的检出水平与其品种关系不大,检出值大都处于 1.5 μg/kg 以内,具体见图 1。同时对 71 批次青蟹数据(表 6)分析发现,销售旺季青蟹的检出率和检出值相对较低,老蟹的检出值相对较高,这可能是养殖时间越长,SEM 在体内蓄积越多。

表 3 国家市场监督管理总局及除港澳台外其余各省、自治区、直辖市食品安全抽检信息公开网址

Table 3 Official websites for the release of food safety sampling inspection information by the State Administration for Market Regulation and all provinces, autonomous regions and municipalities directly under the central government (excluding Hong Kong, Macao and Taiwan)

国家市场监督管理总局及除港澳台外其余各省、自治区和直辖市	网址
国家市场监督管理总局	https://www.samr.gov.cn/zw/zfxxgk/fdzdgknr/spcjs/art/2025/art_67e00f420f8f417fb8e2fe16663ecc70.html
北京市	https://scjgj.beijing.gov.cn/zwx/gs/202505/t20250530_4103174.html
上海市	http://scjgj.sh.gov.cn/922/20250529/2c984ad696f2ccd9019719b560f47ac6.html
江苏省	http://scjgj.jiangsu.gov.cn/art/2025/6/6/art_78970_11577949.html
山东省	http://amr.shandong.gov.cn/col/col76551/index.html?number=SD089001
天津市	https://scjgj.tj.gov.cn/tjsscjdglwyh_52651/xwdt/gs/spcjxx/cjgg/
黑龙江省	http://amr.hl.gov.cn/amr/c103775/public_list.shtml
吉林省	http://scjgj.jl.gov.cn/jianguan/
辽宁省	https://scjgj.ln.gov.cn/scjdgj/fw/wyk/tbtg/spcj/index.shtml
河北省	http://scjgj.hebei.gov.cn/node/939_2
河南省	https://scjgj.henan.gov.cn/2025/05-28/3162717.html
山西省	https://scjgj.shanxi.gov.cn/zwgk/jgfl/gstg/202506/t20250605_9856902.shtml
陕西省	https://snamr.shaanxi.gov.cn/sy/ztlz/spaqcjlz/spaqcjjfb/spaqcjjfb_21339/
湖北省	http://scjgj.hubei.gov.cn/bmdt/ztlz/cpzlanjg/zxcx_cpzlanjg/spcjgg_spaqjg/
湖南省	http://amr.hunan.gov.cn/amr/ztx/ssjyqkx/spcj/index.html
浙江省	http://zjamr.zj.gov.cn/col/col1228969898/index.html
安徽省	https://amr.ah.gov.cn/public/column/5248926?type=4&action=list&nav=3&catId=29785052
江西省	https://amr.jiangxi.gov.cn/amr/spcjxx/index.html
福建省	https://scjgj.fujian.gov.cn/zw/zfjd/ccjc/202506/t20250606_6922413.htm
四川省	http://scjgj.sc.gov.cn/scjgj/c104536/ccxx.shtml
甘肃省	http://scjgj.gansu.gov.cn/scjgj/c110156/202505/174148760.shtml
宁夏回族自治区	http://scjgj.nx.gov.cn/tslm/spjg/spaqcjjxgs/
内蒙古自治区	http://amr.nmg.gov.cn/zw/tzgg/202505/t20250528_2730829.html
新疆维吾尔自治区	https://scjgj.xinjiang.gov.cn/xjaic/c112985/zfxxgk_gknr.shtml
新疆生产建设兵团	http://sji.xjbt.gov.cn/xxgk/cjxx/
青海省	http://scjgj.qinghai.gov.cn/Article/ArticlePageSJJ?ParentSectionName=%E9%A3%9F%E5%93%81%E6%8A%BD%E6%A3%80%E4%BF%A1%E6%81%AF&section_id=666C81E4-9E71-4405-98D1-A89BE67C661C&page=1&pagesize=15
西藏自治区	http://amr.xizang.gov.cn/channel/spaqjdcjxxgs/index.htm
重庆市	https://scjgj.cq.gov.cn/zfxxgk_225/fdzdgknr/jdcj/spaq_1/jcjgxx/202505/t20250520_14640567.html
贵州省	https://amr.guizhou.gov.cn/zwgk/xxgkml/zdlyxx/sjpcjtg/
云南省	https://amr.yn.gov.cn/zwgk/fdzdgknr/spjg.htm
广西省	http://scjdgj.gxzf.gov.cn/zwgk/fdzdgk/zdxx/spaq/
海南省	https://amr.hainan.gov.cn/zw/spcjxx/
广东省	https://amr.gd.gov.cn/zwgk/zdlyxxgk/cjjc/spcj/index.html

表 4 2017—2023 年我国食品中呋喃西林项目抽检检测情况

Table 4 Sampling and testing results of nitrofurazone in food products in China (2017—2023)

年份/年	水产品 总不合格 批次	呋喃西林 代谢物 检出批次	水产品中 SEM 检出批次(占水产品 总不合格比%)	水产品中 SEM 检出批次(占呋喃西林 总不合格比%)	甲壳类产品虾、蟹、牛蛙中 SEM 的检出情况
2017	505	61	59 (11.7)	59 (96.7)	虾: 28, 47.5%, 检出平均值为 27.1 μg/kg 蟹: 8, 13.6%, 检出平均值为 4.7 μg/kg
2018	881	100	93 (10.6)	93 (93.0)	虾: 69, 74.2%, 检出平均为 45.5 μg/kg 蟹: 7, 7.2%, 检出平均值为 2.5 μg/kg
2019	807	65	55 (6.8)	55 (84.6)	虾: 30, 54.5%, 检出平均值为 13.1 μg/kg 蟹: 10, 15.4%, 检出平均值为 5.2 μg/kg
2020	1448	136	126 (8.7)	126 (92.7)	虾: 111, 88.1%, 检出平均值为 8.6 μg/kg 蟹: 4, 3.2%, 检出平均值为 4.8 μg/kg
2021	1963	153	113 (5.8)	113 (73.9)	虾: 93, 81.6%, 检出平均值为 14.4 μg/kg 蟹: 3, 2.6%, 检出平均值为 1.5 μg/kg
2022	1773	56	26 (1.5)	26 (46.4)	虾: 不作监督要求 蟹: 不作监督要求 牛蛙: 20, 72.92%
2023	1418	52	37 (2.6)	37 (71.2)	虾: 不作监督要求 蟹: 不作监督要求 牛蛙: 30, 81.08%

表 5 项目组监测的不同品种虾蟹中 SEM 检出情况
Table 5 SEM detection in different shrimp and crab species monitored by the research team

样品大类	样品亚类	品种	检出率/%	SEM 检出平均值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	备注
虾类	淡水虾	小龙虾	96.2 (51/53)	0.86	
		罗氏沼虾	94.4 (17/18)	2.02	
		其他淡水虾	87.5 (21/24)	5.70	其中有一批长潭虾检出 84.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 去掉后平均值为 1.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$
	海水虾	对虾	51.4 (36/70)	0.29	
		基围虾	0 (0/2)	0	
		其他海水虾	63.6 (7/11)	0.58	
蟹类	淡水蟹	中华绒螯蟹	90.9 (40/44)	0.80	
	海水蟹	梭子蟹	23.8 (5/21)	0.29	
		青蟹	95.8 (68/71)	0.48	

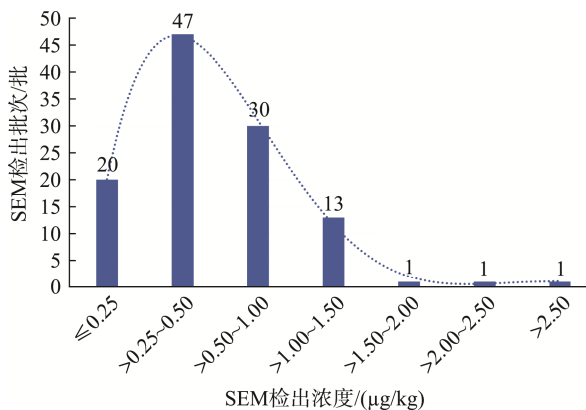


图1 113批次蟹类中检出SEM水平

Fig.1 SEM levels detected in 113 crab batches

表 6 71 批次自抽检青蟹不同取样时间 SEM 检出表
Table 6 SEM detection table in 71 self-sampled mud crab batches at different sampling times

检测值	上市初期 (7—8月)	销售旺季 (9—10月)	老蟹 (1—3月)
检测批次	48	16	7
检出批次	48	13	7
检出率/%	100.00	81.25	100.00
检出平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.48	0.20	0.94

2.2 甲壳类水产品中 SEM 来源分析

2.2.1 甲壳类水产品中内源性 SEM 的来源

根据农业部 783 号公告-1-2006 等检测标准,水产品中 SEM 的检测均取可食部位^[21],分析抽检监测和各研究报道的数据发现,甲壳类水产品中 SEM 的检出值大多较低,且未同时检出其他硝基咪唑类代谢物,由此可推断甲壳类水产品中存在内源性 SEM。MCCRACKEN 等^[22]对孟加拉国野生淡水明虾研究发现,虾肉和虾壳均有 SEM 检

出,虾壳中 SEM 含量明显高于虾肉中 SEM 含量;王鼎南等^[16]在嘉兴养殖日本沼虾,期间不使用咪唑西林药物,每月定期抽样,发现虾壳中 SEM 含量是虾肉中的 8.43~31.52 倍,且比值随养殖时间逐渐增大;于慧娟等^[18]在千岛湖、洞庭湖、南京、上海、舟山等地取样,对虾蟹等甲壳类生物体中 SEM 进行研究,发现不同品种的虾蟹中 SEM 含量均呈现出甲壳远高于肌肉的分布特征^[23],由此可以推断,甲壳在甲壳类水产品 SEM 内源性来源中扮演着重要角色^[24-25],对于甲壳类水产品内源性 SEM 的具体产生原理,目前获得相对共识的是可能与甲壳中的结合蛋白、尿素及氨基酸有关,是由含氮物质(如精氨酸、组氨酸、瓜氨酸和肌酐)与酰胺或尿素反应形成的,但具体形成机制还有待研究。

氨基酸是蛋白质的基本构成单位,是许多动物生物合成和代谢过程中的主要代谢产物,通常作为前体物质参与物质的代谢,还可以通过形成催化酶调节代谢。蛋白质通过各种酶的联合作用分解成氨基酸。尿素循环可将体内积累的含氮有毒副产物氨转换为尿素排出体内。HOENICKE 等^[26]发现甲壳类水产品中含量最丰富的氨基酸是精氨酸,认为 SEM 是由含氮物质(如精氨酸、组氨酸、瓜氨酸、尿素和肌酐)通过尿素降解形成。在高盐、高氨氮环境下,甲壳动物体内的尿素循环加快,导致血淋巴中的氨和尿素积累,改变精氨酸酶和过氧化氢酶的活性从而影响虾体内的 SEM 生成,并且胍作为参与尿素循环的重要中间物质,可与酸根离子反应生成 SEM^[27-29]。对此文献[20,30-31]认为虾体中尿素和尿素循环与内源性 SEM 的生成有潜在关联,其中胍是一个重要的中间体,内源 SEM 的形成与精氨酸的胍基和酰胺基、瓜氨酸和尿素的酰胺结构密切相关。同时工业上通常用尿素与水合胍合成 SEM,推测甲壳类水生动物体内 SEM 的生成离不开尿素的参与,在南美白对虾生长期间对参与尿素循环的相关物质含量进行检测后认为对虾体内的精氨酸等物质确实是通过参与尿素循环最终

形成 SEM。同时渔民在养殖过程中会在养殖池塘里面泼洒大量的尿素以促进池塘底部的水草等植物的生长, 由此推测, 精氨酸和尿素在罗氏沼虾内源性 SEM 的生成中起到了巨大的作用。

2.2.2 甲壳类水产品中外源性 SEM 的来源

(1) 外部环境污染引入 SEM

外部污染主要有养殖环节污染和流通环节污染。养殖环节污染主要是养殖场地水质和土壤污染, 流通环节污染主要是使用了含氯消毒剂^[32-34]或者因偶氮二甲酰胺热化后污染^[35-38]。以青蟹为例, 青蟹养殖位于咸淡水交接处, 在养殖期间需要不断交换养殖水, 在水体遭受污染过程中, SEM 不断地从河道汇集到入海口, 并在入海口沉积, SEM 水溶性高, 因此沉积物中含量要小于水中, 且沉积物的富集是一个长期过程, 随着河流的冲击, 淤泥会不断地被更新, 淤泥沉积物中的 SEM 会不断地与水交互, 最终将进入生物体内。徐英江等^[39]研究发现, 在入海口临近海域 SEM 污染普遍存在, 水体中 SEM 质量浓度在 0.18~70.6 μg/L, 沉积物中含量为 0.26~18.9 μg/kg。TIAN 等^[40]在山东北部海湾海水和沉积物中均不同程度检出 SEM, 且 SEM 浓度分布趋势为在靠近河流入湾口出现高位值。于召强等^[41]研究发现随着时间推移, 海水中 SEM 含量逐渐增多, 与近岸养殖的水产品中 SEM 含量呈正相关。另有研究发现, 甲壳类水生动物可通过摄食水体中的藻类或喂养饲料引入 SEM。范清涛等^[10]研究发现, 在一些被证实含有 SEM 的红藻类、褐藻类等作为天然食物被甲壳类水生动物摄食会导致体内产生 SEM 残留; 在水产养殖业中将含有 SEM 成分的藻类(如红藻类物质)作为原料生产为饲料, 在虾蟹食用这些饲料后体内产生 SEM 残留。

(2) 养殖过程中非法使用呋喃西林引入 SEM

呋喃西林作为广谱抗菌药物, 具有良好的抗菌效果。一些养殖户为了降低水产品疾病发生率, 在养殖过程中可能非法使用呋喃西林药物。呋喃西林进入水生动物体内后, 在弱酸性条件下迅速分解成 SEM, 从而与蛋白形成难以代谢的结合体。KWON^[42]研究表明, 在混合养殖的过程中, 一些养殖户会将长期饲喂呋喃西林等抗生素的家禽产生的垫料作为肥料施用于池塘, 从而对养殖水体造成 SEM 污染, 进而进入养殖动物体内。文献^[43-45]发现水生动物摄入含有呋喃西林的饲料后无法实现完全代谢, 其代谢物 SEM 会长期残留在水产动物源性食品中, 最终对人体产生毒副作用。

3 结 论

从上述分析可见, 甲壳类水产品中确实普遍存在着内源性 SEM, 但其含量相对较低, 还不足以对人体产生急性或亚急性危害, 但其具有的蓄积毒性特征, 若长期食用可能存在一定的健康风险, 客观上一些养殖户也可能存在

非法使用禁用兽药呋喃西林情况。因此亟需摸清不同品种甲壳类水产品中内源性 SEM 含量水平, 建立甲壳类水产品中呋喃西林代谢物含量数据库, 利用大数据分析等方式设定甲壳类水产品 SEM 含量检出限值, 如蟹虽然种类较多, 但是 SEM 检出含量均在一定范围内, 不同虾类中 SEM 含量虽然差异较大, 但是可以细化到 4 级分类的最小类等, 为推动国家尽早制定出台水产品中 SEM 残留限量值标准或规范提供技术支撑。

另一方面, 面对甲壳类水产品中 SEM 的污染现状, 建议检测机构和相关科研机构深入开展甲壳类水产品中 SEM 来源途径及内源性 SEM 形成机制的科学研究, 通过科普宣传减少养殖环节尿素等物质的使用, 推动维护甲壳类水产品产业健康发展。

参考文献

- [1] 孟凡同. 海南野生和养殖雌性拟穴育蟹营养和滋味物质分析研究[D]. 海口: 海南大学, 2017.
MENG FT. Analysis of nutritional and flavor substances in wild and cultured female mud crabs from Hainan [D]. Haikou: Hainan University, 2017.
- [2] 檀东飞, 吴国欣, 林跃鑫, 等. 锯缘青蟹营养成分分析[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2000, 16(4): 79-84.
TAN DF, WU GX, LIN YX, *et al.* Analysis of nutritional components in mud crab [J]. Journal of Fujian Normal University (Natural Science Edition), 2000, 16(4): 79-84.
- [3] 龙彪, 单军, 杨立军. 食品中氨基脲的风险评估[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(7): 236-238.
LONG B, SHAN J, YANG LJ. Risk assessment of semicarbazide in food [J]. Food Research and Development, 2012, 33(7): 236-238.
- [4] 贺永健. 氨基脲对大鼠的神经行为毒性和氧化损伤毒性及其机制研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2015.
HE YJ. Study on neurobehavioral toxicity and oxidative damage of semicarbazide in rats and its mechanisms [D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2015.
- [5] HE YJ, LIU RJ, LIU H, *et al.* The neurobehavioral toxicity and biochemical mechanism of semicarbazide in rats [J]. China Environmental Science, 2018, 38(12): 4713-4719.
- [6] 李嘉. 食品添加剂副产物氨基脲的毒理学研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2008.
LI J. Toxicological study of semicarbazide as a byproduct of food additives [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2008.
- [7] 陈霞霞, 张祚, 项德胜, 等. 基于非靶向代谢组学研究呋喃西林胁迫下克氏原螯虾体内氨基脲的代谢[J]. 食品科学, 2023, 44(22): 235-242.
CHEN XX, ZHANG Y, XIANG DS, *et al.* Untargeted metabolomics-based study on semicarbazide metabolism in *Procambarus clarkii* under nitrofurazone stress [J]. Food Science, 2023, 44(22): 235-242.
- [8] 汤水粉, 钱卓真, 李雷斌, 等. 呋喃西林代谢物氨基脲在菊黄东方鲀肌

- Food Additives & Contaminants: Part A, 2015, 32(9): 1416–1430.
- [28] CHEN JC, CHEN KW. Hemolymph oxyhemocyanin, protein levels, acid-base balance, and ammonia and urea excretions of *Penaeus japonicus* exposed to saponin at different salinity levels [J]. Aquatic Toxicology, 1996, 36(1-2): 115–128.
- [29] SHINJI J, WILDER MN. Dynamics of free amino acids in the hemolymph of Pacific whiteleg shrimp *Litopenaeus vannamei* exposed to different types of stress [J]. Fisheries Science, 2012, 78: 1187–1194.
- [30] VAN-POUCKE C, DETAVERNIER C, WILLE M, *et al.* Investigation into the possible natural occurrence of semicarbazide in *Macrobrachium rosenbergii* prawns [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(5): 2107–2112.
- [31] YU W, LIU W, SANG Y, *et al.* Analysis of endogenous semicarbazide during the whole growth cycle of *Litopenaeus vannamei* and its possible biosynthetic pathway [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(29): 8235–8242.
- [32] 白亚敏, 梁静. 次氯酸钠消毒对水发食品中产生氨基脲的影响[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(18): 165–169.
BAI YM, LIANG J. Effect of sodium hypochlorite disinfection on semicarbazide formation in water-processed aquatic products [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(18): 165–169.
- [33] 王鼎南, 马骋, 李诗言, 等. 含氯石灰暴露与黑斑蛙中呋喃西林代谢物超标的相关性研究[J]. 中国水产, 2025(3): 83–85.
WANG DN, MA C, LI SY, *et al.* Correlation between chlorinated lime exposure and nitrofurazone metabolite exceedance in black-spotted frogs [J]. China Fisheries, 2025(3): 83–85.
- [34] YANG X, LI HG. Study on the metabolites of furacilin produced by aquatic products under the action of disinfected water [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(4): 158–159.
- [35] 闵宇航, 张文平, 李科, 等. 食品中内源性食品添加剂和化学污染物的本底研究[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(10): 74–81.
MIN YH, ZHANG WP, LI K, *et al.* Background study of endogenous food additives and chemical contaminants in foods [J]. China Food Additives, 2024, 35(10): 74–81.
- [36] HUANG XS, GUAN MX, HANG YP. Study on degradation of flour additive azodicarbamide to semicarbazide under heat treatment [J]. Instrumentation and Analysis, 2018, 37(8): 977–980.
- [37] JIANG ZH, WU XP, WANG MX, *et al.* Relationship of added azodicarbamide with the formation of semicarbazide in heated flour and deep-fried breaded shrimp [J]. Food Science, 2014, 35(19): 91–95.
- [38] 冯凯, 张辰辰, 付彤, 等. 小麦粉及其制品中偶氮甲酰胺、氨基脲质量控制研究[J]. 中国标准化, 2024(24): 239–243.
FENG K, ZHANG CC, FU T, *et al.* Quality control study of azodicarbamide and semicarbazide in wheat flour and its products [J]. China Standardization, 2024(24): 239–243.
- [39] 徐英江, 孙玉增, 宋秀凯, 等. 潮河口邻近海域氨基脲污染现状调查研究[J]. 海洋与湖沼, 2010, 41(4): 538–542.
XU YJ, SUN YZ, SONG XK, *et al.* Survey of semicarbazide contamination in coastal waters adjacent to the Chaohe River estuary [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2010, 41(4): 538–542.
- [40] TIAN XH. Temporal and spatial distribution of semicarbazide and its biological toxicity to sea cucumber *Apostichopus japonicus* in three typical cultured bays of northern Shandong Province [D]. Yantai: University of Chinese Academy of Sciences (Yantai Institute of Coastal Zone, Chinese Academy of Sciences), 2018.
- [41] 于召强, 徐英江, 田秀慧, 等. 四十里湾海洋贝类对氨基脲的生物富集特性[J]. 海洋环境科学, 2023, 32(1): 39–42.
YU ZQ, XU YJ, TIAN XH, *et al.* Bioaccumulation characteristics of semicarbazide in marine shellfish from Sishili bay [J]. Marine Environmental Science, 2023, 32(1): 39–42.
- [42] KWON JW. Semicarbazide: Natural occurrence and uncertainty of its formation from food processing [J]. Food Control, 2017(72): 268–275.
- [43] 丁春燕. 青虾中硝基呋喃代谢物残留的检测研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2019.
DING CY. Detection of nitrofurazone metabolites residues in oriental river prawn [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2019.
- [44] HUANG XY, SHEN XS, HUANG DM, *et al.* Elimination rules of nitrofurazone metabolite residue in *Eriocheir sinensis* cultured in outdoor ponds [J]. Marine Fisheries, 2017, 39(6): 674–681.
- [45] DING JW, DENG JC, YANG XQ, *et al.* Accumulation and elimination of four nitrofurazone metabolites in muscle of grouper *Epinephelus awoara* [J]. South China Fisheries Science, 2018, 14(1): 60–67.

(责任编辑: 安香玉 于梦娇)