

DOI: 10.19663/j.issn2095-9869.20210322001

http://www.yykxjz.cn/

莫梦松, 蔡楠, 李来好, 王旭峰, 王强, 关婉琪, 赵东豪. 罗氏沼虾成虾中氨基脲的分布特征. 渔业科学进展, 2022, 43(3): 103-109

MO M S, CAI N, LI L H, WANG X F, WANG Q, GUAN W Q, ZHAO D H. Distribution characteristics of semicarbazone in adult *Macrobrachium rosenbergii*. Progress in Fishery Sciences, 2022, 43(3): 103-109

## 罗氏沼虾成虾中氨基脲的分布特征\*

莫梦松<sup>1,2</sup> 蔡楠<sup>2</sup> 李来好<sup>2①</sup> 王旭峰<sup>2</sup>  
王强<sup>2</sup> 关婉琪<sup>2</sup> 赵东豪<sup>2①</sup>

(1. 浙江海洋大学食品与药学学院 浙江 舟山 316022; 2. 中国水产科学研究院南海水产研究所  
农业农村部水产品加工重点实验室 广东省渔业生态环境重点实验室 广东 广州 510300)

**摘要** 从未使用呋喃西林的罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*)养殖场采集商品规格虾样品, 分离壳、肌肉、肌肉表皮层、内脏和复眼等组织测定氨基脲(semicarbazide, SEM), 探究其在商品规格罗氏沼虾不同组织中的本底含量, 为质量安全管理提供技术支撑。结果显示, 罗氏沼虾各组织中 SEM 平均含量为(12.90±2.47) μg/kg, 其中, 外骨骼(复眼、外壳和肢足)中的平均含量分别为(33.29±3.06)、(29.00±5.67)和(28.10±7.08) μg/kg, 占总量的 77.9%。肌肉中 SEM 含量最低, 平均值为(1.83±0.24) μg/kg。不同组织中 SEM 含量从高到低依次为复眼>外壳>肢足>肠>鳃>肌肉表皮层>肝>生殖腺>肌肉。鉴于目前的技术手段还难以区分罗氏沼虾体内 SEM 的来源是内源性还是外源性, 因此, 建议监管部门在开展罗氏沼虾中呋喃西林残留量的监控时, 考虑减去 SEM 的本底含量, 以避免误判情形的发生。

**关键词** 罗氏沼虾; 氨基脲; 呋喃西林; 分布特征

**中图分类号** O657.63 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2022)03-0103-07

氨基脲(semicarbazide, SEM)又名氨基甲酰肼, 是一种有机合成原料, 作为药物合成的中间体, 可用于生产呋喃西林等药物。呋喃西林具有广谱抗菌作用, 对大多数革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、某些真菌和原虫有杀灭作用(陈杖榴, 2002)。但该药物被认为有潜在的致癌和致突变作用, 中国、日本和欧盟等国家或地区已经禁止在养殖业中使用这些药物(Park *et al.*, 2017; Shendy *et al.*, 2016)。呋喃西林在用药数小时内迅速代谢为 5-硝基-2-糠醛(5-nitro-2-furaldehyde, NF)和 SEM (Wang *et al.*, 2019), 其中, SEM 可与组织结

合, 在动物体内持续停留数周, 甚至数月(Li *et al.*, 2010; Tang *et al.*, 2018; 赵东豪等, 2012), 常作为呋喃西林的残留标志物(Zhang *et al.*, 2016)。欧盟规定动物源性产品中 SEM 的最低限量要求为 1 μg/kg (Shendy *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019)。

针对 SEM 的检测方法较多(Du *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016), 其中, 液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)由于具备灵敏度和准确度高的优点, 是目前检测动物源性食品中 SEM 残留的首要推荐方法。该方法的流程: 对动物源性组织酸解游离出

\* 中国水产科学研究院南海水产研究所中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2021SD20)和广州市科技计划项目(201904010391)共同资助 [This work was supported by Central Public-Interest Scientific Institution Basal Research Fund, South China Sea Fisheries Research Institute, CAFS (2021SD20), and the Guangzhou Science and Technology Project (201904010391)]. 莫梦松, E-mail: 1297260525@qq.com

① 通讯作者: 李来好, 研究员, E-mail: laihao@163.com; 赵东豪, 副研究员, E-mail: donghaozhao@126.com

收稿日期: 2021-03-22, 收修改稿日期: 2021-04-28

的 SEM 进行衍生化反应,再经富集净化浓缩处理后上机测定(Wang *et al.*, 2019; 于慧娟等, 2012)。然而, SEM 衍生物也可能来源于偶氮二甲酰胺和尿素反应,这些化学物质通常用于食品保存(Calle *et al.*, 2005; Kwon *et al.*, 2017)。此外, SEM 在日本沼虾(*Macrobrachium nipponense*)、罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*)和河蟹(*Eriocheir sinensis*)等甲壳类水产品中经常检出,且外壳中 SEM 含量要高于肌肉(McCracken *et al.*, 2013; 王鼎南等, 2016),表明甲壳类动物体内 SEM 来源广泛,难以准确区分内源性产生、食源性引入或非法使用呋喃西林所致等,且 SEM 在甲壳类动物体内的组织分布特征不明确,缺少相关文献资料,对监管提出了新的要求。

本研究以未使用呋喃西林的罗氏沼虾为研究对象,采集商品规格样品,分离不同组织测定 SEM 含量,结合同时采集的饲料、水体、底泥及混养的鲫鱼(*Carassius auratus*)样品的检测结果,研究 SEM 在罗氏沼虾体内的组织分布特征,掌握其本底含量水平,在进行罗氏沼虾中呋喃西林代谢物的残留检测时,为区分其究竟是内源性产生还是外源性有目的使用提供科学依据,为避免质量安全监管误判情形的发生提供理论参考,具有重要的现实意义。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 样品采集

罗氏沼虾采自广东省养殖规模较大的罗氏沼虾养殖合作社,在合作社内挑选了不同区域的 6 家养殖场,每家养殖场抽取上市前商品规格的雌虾和雄虾各 3 kg,同时,采集池塘底泥、养殖水、饲料及混养的鲫鱼等样品。罗氏沼虾雌虾与雄虾的平均体重分别为(21.00±2.21) g 和(48.00±10.20) g,平均生物学体长分别为(9.93±0.31) cm 和(11.90±0.47) cm。

将采集的样品进行组织解剖,取肌肉、外壳(背壳和头胸壳)、肌肉表皮层、肝、复眼(眼球和眼柄)、生殖腺(精囊或卵巢)、鳃、肠和肢足(大小触角,大颚、第 1 小颚和第 2 小颚,第 1~3 颚足,第 1~3 步足,第 1~2 腹足及尾扇等,即除背壳和头胸壳外的所有外部肢足)等组织样品。将肌肉等样品制成肉糜,外壳和肢足部分(湿样)均制成小颗粒,肌肉表皮层是指肌肉与外壳接触部分剔除肌肉后的纤维薄膜,饲料为某虾用配合饲料和某南美白对虾(*Litopenaeus vannamei*)配合饲料 2 种,为合作社养殖罗氏沼虾用饲料。所有制备好的样品-20℃保存,备用。

### 1.2 化学品与试剂

甲醇、乙腈和乙酸乙酯均为色谱纯(Sigma, 美国);色谱纯 2-硝基苯甲醛、甲酸和氨水(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);色谱纯乙酸铵、二甲基亚砷和氢氧化钠(上海麦克林生化科技有限公司);分析纯磷酸氢二钾(国药集团化学试剂有限公司);37%发烟盐酸(Merck, 德国);60 mg/3 mL HLB 固相萃取柱(Waters, 美国);0.22 μm 有机相滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)。

呋喃西林标准品(纯度为 99.0%)和 SEM 标准品(纯度为 99.85%) (Dr. Ehrenstorfer, 德国);SEM 内标物标准品(纯度为 99.8%) (Sigma, 美国)。水为超纯水。

### 1.3 仪器设备

液相色谱为 Waters ACQUITY UPLC I-Class, 配有样品管理器、二元溶剂泵和柱温箱。质谱为 Xevo TQ-S 三重四极杆质谱仪, 配电泳雾(ESI)离子源, 使用仪器提供的 MassLynx 4.1 软件对数据进行处理;高效液相色谱 HPLC, Waters 2695 配 2998PDA 检测器;Anke DL-600B 型离心机(上海安亭科学仪器厂);ZHWY-200D 型多轨道恒温振荡器(上海智城分析仪器有限公司);MS3 basic 型旋涡振荡器(IKA, 德国);DTA-3 型超声清洗仪(广州凯江仪器有限公司);N-EVAP12 氮吹仪(Organomation 公司, 美国);JJ300 型电子天平(常熟双杰测试仪器厂);XS204 型万分之一电子天平(Mettler, 瑞士);FW100 型高速万能粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司)。

### 1.4 检测方法

罗氏沼虾和鲫鱼等生物样品的前处理参考农业部 783 号公告-1-2006, 并进行了优化, 具体如下: 将 HCl 的体积由 5 mL 增加至 10 mL, 浓度由 0.2 mol/L 提高至 0.5 mol/L。经乙酸乙酯萃取的样品, 于 40℃ 下氮气吹干, 残渣用 2 mL 10% 甲醇溶液复溶, 再经 5 mL 正己烷脱脂后过柱。先将 HLB 小柱用 3 mL 甲醇和 3 mL 水活化, 然后, 将复溶液以 1 mL/min 速率上样, 弃流出液, 3 mL 40% 甲醇溶液淋洗后, 挤干小柱, 再用 3 mL 甲醇洗脱, 收集洗脱液, 40℃ 下氮气吹至近干, 用初始比例的流动相定容至 1 mL, 过 0.22 μm 有机相滤膜, 待测。仪器检测方法参考实验室之前建立的方法(赵东豪等, 2016)。

池塘底泥和养殖水体中呋喃西林及 SEM 的检测, 分别参考王强等(2016)和索纹纹等(2013)的方法; 饲料中呋喃西林及 SEM 的检测, 参考农业部 1486 号公告-8-2010 及 Islam 等(2014)的方法。

## 2 结果与分析

### 2.1 酸解条件的优化

前处理过程参考农业部 783 号公告-1-2006, 该标准主要针对的是水产品可食性部分中硝基呋喃类代谢物残留测定。2 g 样品采用 5 mL 0.2 mol/L HCl 水解, 目的在于破坏代谢物与蛋白质的结合, 便于其以游离态与 2-硝基苯甲醛衍生化。但由于该研究中涉及外壳/肢足等, 其骨质结构中含有的  $\text{CaCO}_3$  会与 HCl 发生反应, 导致体系中 HCl 浓度下降, pH 升高, 会影响衍生化反应的效果, 导致回收率降低(于慧娟等, 2012)。为提高酸解效率, 方便后续的样品处理, 该研究将 HCl 溶液的体积由 5 mL 增至 10 mL。同时, 采集外骨骼和经呋喃西林药浴后的罗氏沼虾肌肉, 对比 10 mL 不同浓度的 HCl 溶液对两类样品的水解效果, 测得的 SEM 含量见图 1。当 HCl 溶液的浓度高于 0.5 mol/L 时, 肌肉和外骨骼样品中 SEM 含量均不再明显提高, 故所有测定 SEM 含量的样品, 均用 10 mL 0.5 mol/L HCl 溶液水解。

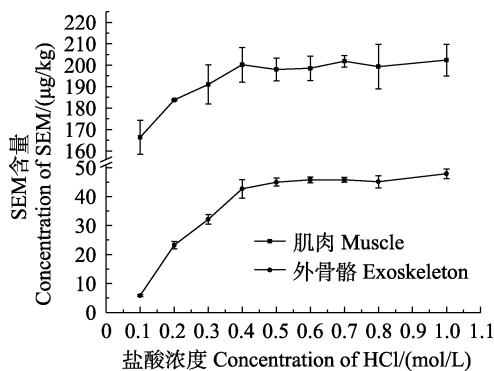


图 1 外骨骼和肌肉经不同浓度 HCl 溶液水解后测得的 SEM 含量( $n=5$ )

Fig.1 SEM concentrations in exoskeleton and muscle after acid hydrolysis with different concentrations of HCl ( $n=5$ )

### 2.2 固相萃取条件的优化

该研究涉及的样品种类比较多, 为减少不同种类生物样品基质对 SEM 含量测定的影响, 所有样品经酸解、衍生化、提取和浓缩后, 再用 HLB 小柱净化处理。配制不同比例的甲醇-水溶液进行梯度洗脱实验, 以获得最佳的净化效果。结果显示, 3 mL 40% 甲醇溶液复溶的样品上柱后, 当 3 mL 淋洗液中甲醇的比例为 40% 以下时, SEM 不会随柱漏穿; 当甲醇的比例增加至 50% 时, 回收的淋洗液中即可检测到少量目标物。为尽可能多地洗去杂质, 且不损失目标物,

确定淋洗液为 3 mL 40% 甲醇溶液。从图 2 可以看出, 将 SEM 从 HLB 小柱上完全洗脱需要 3 mL 甲醇, 故确定其为固相萃取时的洗脱液。优化后的方法适合罗氏沼虾、鲫鱼等多种组织样品中 SEM 衍生物的萃取。

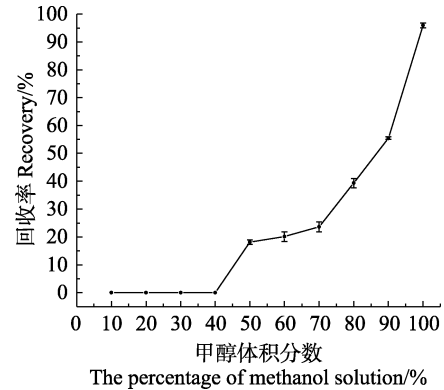


图 2 SEM 在 60 mg/3 mL 的 HLB 小柱上的洗脱曲线( $n=5$ )  
Fig.2 Elution curve of SEM performed on HLB cartridge (60 mg/3 mL) ( $n=5$ )

### 2.3 方法质量控制

该研究需要检测的样品除了罗氏沼虾的不同组织外, 还包括底泥、养殖水、饲料及混养的鲫鱼等, 不同样品采用不同的检测方法。为便于比较, 在表 1 中列出不同检测方法检测过程中的质量控制结果, 包括线性范围、加标回收率和相对标准偏差(RSD), 并分别以 3 倍和 10 倍信噪比(S/N)计算各方法的检出限和定量限。从表 1 可以看出, 使用的检测方法均能满足质量控制的要求, 加标回收率在 70%~120% 范围内, RSD<15%, 可以用于多种样品的检测。

### 2.4 罗氏沼虾样品检测结果

罗氏沼虾所有组织样品均检出不同含量的 SEM (图 3), 不同组织中 SEM 含量从高到低为复眼>外壳>肢足>肠>鳃>肌肉表皮层>肝>生殖腺>肌肉。不同组织样品 SEM 的平均含量为  $(12.90 \pm 2.47) \mu\text{g}/\text{kg}$ , 其中, 复眼中 SEM 含量最高, 达到  $(33.29 \pm 3.06) \mu\text{g}/\text{kg}$ ; 其次是外壳的  $(29.00 \pm 5.67) \mu\text{g}/\text{kg}$  和肢足的  $(28.10 \pm 7.08) \mu\text{g}/\text{kg}$ ; 肌肉中 SEM 平均含量最低, 为  $(1.83 \pm 0.24) \mu\text{g}/\text{kg}$ 。复眼中 SEM 含量是肌肉的 18.20 倍, 外壳和肢足则分别是肌肉的 15.85 倍和 15.35 倍。复眼、外壳和肢足都可以看成是罗氏沼虾的外骨骼部分(杜娟等, 2018; 王克行, 2002), 三者合计占罗氏沼虾 SEM 总含量的 77.9%。即使是 SEM 含量最低的肌肉样品, 也超过欧盟的限量要求  $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 仅以 SEM 的检测结果判断罗氏沼虾使用了呋喃西林, 极易导致误判情形的发生。

表1 方法质量控制  
Tab.1 Method quality control

样品 Sample	线性范围 Linear range /( $\mu\text{g/L}$ )	相关系数 Correlation coefficient ( $r$ )	回收率 Recovery /%	相对标准偏差 Relative standard deviation/%	检出限 Limit of detection /( $\mu\text{g/L}$ or $\mu\text{g/kg}$ )	定量限 Limit of quantitation /( $\mu\text{g/L}$ or $\mu\text{g/kg}$ )
生物样品 Biological sample	0.10~100	>0.999	82.4~107.0	0.678~8.670	0.25	0.50
底泥 Sediment	$2\sim 2.0\times 10^3$	>0.999	96.1~102.0	0.921~8.530	0.25	0.50
养殖水 Culture water	$2\sim 2.0\times 10^3$	>0.999	86.1~105.0	0.850~9.130	0.25	0.50
饲料 Feed	$50\sim 2.0\times 10^4$	>0.998	78.8~80.4	1.240~5.820	300.00	$1.0\times 10^3$

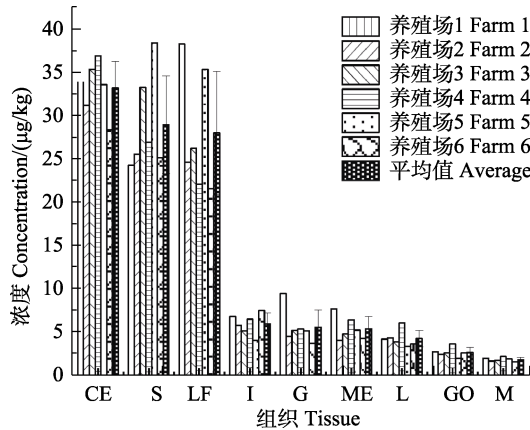


图3 罗氏沼虾成虾中不同组织的 SEM 含量  
Fig.3 SEM concentrations in different tissues of adult *M. rosenbergii*

CE: 复眼; S: 外壳; LF: 肢足; I: 肠; G: 鳃;  
ME: 肌肉表皮层; L: 肝; GO: 生殖腺; M: 肌肉  
CE: Compound eyes; S: Shell; LF: Limbs and feet;  
I: Intestine; G: Gills; ME: Muscle epidermis; L: Liver;  
GO: Gonad; M: Muscle

由图3可见, 外骨骼(复眼、外壳和肢足)中 SEM 含量最高, 肌肉中含量最低, 肌肉表皮层的含量高于肌肉, 外骨骼是罗氏沼虾最易富集 SEM 的组织, 而肌肉表皮层作为外骨骼和肌肉间的纤维膜, SEM 平均含量为 $(5.41\pm 1.40)\mu\text{g/kg}$ , 是肌肉中含量的 2.96 倍。当罗氏沼虾去壳后, 部分表皮层(合成新的外骨骼)留在壳上, 部分留在肉上, 会导致虾肌肉表皮层和肌肉的自然 SEM 水平不同。在表皮层中发现的 SEM 浓度会比在肌肉中发现的浓度高出 3 倍以上(McCracken *et al*, 2013)。因此, 当开展罗氏沼虾中呋喃西林的残留检测时, 制样过程中应小心分离肌肉表皮层, 仅取肌肉部分。

2.5 罗氏沼虾中 SEM 的性别分析

雌虾和雄虾不同组织中的 SEM 含量见图 4。雌

虾的外骨骼、肠和鳃等组织中 SEM 含量明显高于雄虾, 而雄虾肌肉表皮层、肝、生殖腺和肌肉中 SEM 含量则略高于雌虾。与其他组织相比, 外骨骼中 SEM 的含量呈现出更明显的性别分化现象。精囊和卵巢中 SEM 含量分别为 $(2.77\pm 0.72)\mu\text{g/kg}$  和 $(2.55\pm 0.92)\mu\text{g/kg}$ 。在所有样品中, 发现 4 份受精卵样品(母虾抱籽), 其 SEM 的平均含量为 $(1.17\pm 0.06)\mu\text{g/kg}$ 。van Poucke 等(2011)将罗氏沼虾从受精卵孵化, 杜绝呋喃西林药源, 用配方饲料将罗氏沼虾喂养至成虾, 从外壳样品中测得 SEM 的含量为  $25\mu\text{g/kg}$ , 同样证明 SEM 很可能在罗氏沼虾中天然存在。

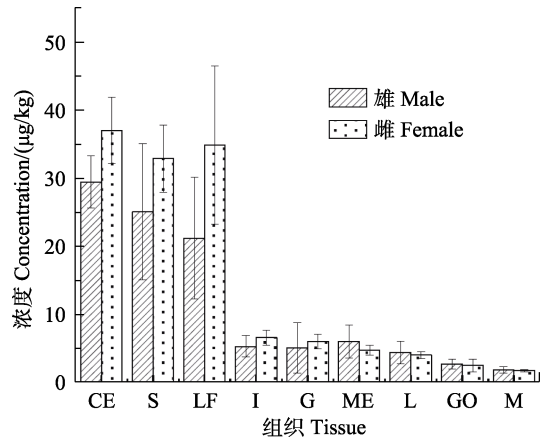


图4 雌、雄罗氏沼虾 SEM 含量对比  
Fig.4 Comparison of SEM concentrations in female and male *M. rosenbergii*

2.6 环境及投入品样品的检测结果

底泥、养殖水等环境样品及喂养罗氏沼虾的饲料中均未检出呋喃西林, 但从底泥中测得的 SEM 平均含量为 $(0.42\pm 0.02)\mu\text{g/kg}$ 。研究表明, 虾养殖场或海域的沉积物和水样中残留有较高水平的 SEM (Islam *et al*, 2014; Kwon *et al*, 2017; Tian *et al*, 2016)。事实上, SEM 来源广泛, 首先, 养殖水因限排政策一直

是循环利用的, 养殖水和底泥中 SEM 可来源于罗氏沼虾代谢或者死亡后分解所致; 其次, 养殖过程中使用投入品可能带入 SEM, 包括杀菌剂、水质改良剂和非呋喃西林药品等; 再次, 用作虾塘增肥原料的畜禽粪便可能有 SEM 残留(Islam *et al.*, 2014)。

值得注意的是, 鲫鱼作为混养水产品, 在鱼肉、肝和籽中均未检出 SEM。相关研究表明, 鱼、虾等使用呋喃西林后, 会快速代谢产生 SEM, 在 60~90 d 消除至检出限以下(李东利等, 2015; 刘书贵等, 2013; 刘永涛等, 2013; 赵东豪等, 2012)。SEM 在底泥中消除更加缓慢(索纹纹等, 2013), 当底泥中 SEM 稍高于检出限浓度时, 鱼不会对 SEM 明显富集。此外, 野生罗氏沼虾的肉中也能测出痕量的 SEM (Islam *et al.*, 2014), 说明罗氏沼虾很可能自然产生 SEM。

### 2.7 罗氏沼虾内源性 SEM 对呋喃西林残留检测的影响

罗氏沼虾体内可自然产生 SEM, 且其化学结构、理化性质等与使用呋喃西林代谢后产生的 SEM 完全相同。仅依靠化学手段, 目前, 还难以区分罗氏沼虾体内 SEM 的内源性与外源性。按现行的标准方法测定, 易造成未使用呋喃西林却被判定 SEM 不合格的情形。结合该研究的调查结果, 商品规格罗氏沼虾肌肉中内源性 SEM 的本底含量为 $(1.83 \pm 0.24) \mu\text{g}/\text{kg}$ , 可在进行呋喃西林的残留检测时, 考虑 SEM 的本底含量因素, 将判定限提高至  $5.00 \mu\text{g}/\text{kg}$ , 以避免误判。但该研究涉及的样品数量和代表性均有限, 研究结果尚需更多的实验数据进行验证。

## 3 结论

该研究优化了农业部 783 号公告-1-2006 检测方法, 使之适合罗氏沼虾多种组织的 SEM 检测, 调查了未使用呋喃西林的罗氏沼虾不同组织中 SEM 的含量。所有样品均检出 SEM, 其中, 复眼中含量最高, 而肌肉中含量最低, 罗氏沼虾体内可自然产生 SEM。通过调查罗氏沼虾不同组织中 SEM 的本底含量, 研究其分布特征, 在进行呋喃西林的残留检测时, 考虑减去 SEM 的本底含量因素, 避免误判情形的发生。

## 参 考 文 献

- CALLE M, ANKLAM E. Semicarbazide: Occurrence in food products and state-of-the-art in analytical methods used for its determination. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382(4): 968-977
- CHEN Z L. *Veterinary pharmacology* (2). Beijing: China Agriculture Press, 2002, 314 [陈杖榴. 兽医药理学(2). 北京: 中国农业出版社, 2002, 314]
- DU J, ZHANG J F, ZHENG Z F, *et al.* Changes in the ultrastructure of the carapace during the molt cycle of *Macrobrachium nipponense*. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2018, 25(2): 301-307 [杜娟, 张俊芳, 郑征帆, 等. 日本沼虾蜕皮过程中头胸甲外骨骼超微结构的改变. *中国水产科学*, 2018, 25(2): 301-307]
- DU N N, CHEN M M, SHENG L Q, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in shrimp by high performance liquid chromatography with fluorescence detection and liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a new derivatization reagent. *Journal of Chromatography A*, 2014, 1327: 90-96
- ISLAM M J, LISA A A, REZA A H M M, *et al.* Source identification and entry pathways of banned antibiotics nitrofurans and chloramphenicol in shrimp value chain of Bangladesh. *Eurasian Journal of Biosciences*, 2014(8): 71-83
- KWON J K. Semicarbazide: Natural occurrence and uncertain evidence of its formation from food processing. *Food Control*, 2017, 72: 268-275
- LI D L, LI J, CHANG Z Q, *et al.* The elimination rules of nitrofurazone metabolites and its effects on activities of metabolic enzymes in *Fenneropenaeus chinensis*. *Progress in Fishery Sciences*, 2015, 36(5): 87-94 [李东利, 李健, 常志强, 等. 呋喃西林代谢产物在中国对虾 (*Fenneropenaeus chinensis*) 体内的消除规律及其对代谢酶活性的影响. *渔业科学进展*, 2015, 36(5): 87-94]
- LI J, LIU J, ZHANG H C, *et al.* Broad specificity indirect competitive immunoassay for determination of nitrofurans in animal feeds. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 678(1): 1-6
- LI Z H, LI Z M, XU D K. Simultaneous detection of four nitrofurans metabolites in honey by using a visualized microarray screen assay. *Food Chemistry*, 2017, 221: 1813-1821
- LIU S G, WU S H, ZHENG G M, *et al.* Studies on the residue and degradation rules of nitrofurazone metabolites in hybrid snakehead [*Channa maculate* (♀) × *Channa argus* (♂)]. *Journal of South China Agricultural University*, 2013, 34(2): 2481-253 [刘书贵, 吴仕辉, 郑光明, 等. 呋喃西林代谢物在杂交鳢(斑鳢♀ × 乌鳢♂) 体内的残留消除规律研究. *华南农业大学学报*, 2013, 34(2): 248-253]
- LIU Y T, AI X H, SUO W W, *et al.* Tissue distribution and elimination rules of the metabolite of nitrofurazone SEM residues in channel catfish (*Ictalurus punctatus*) cultured in cage. *Journal of Fujian Agriculture and Forestry University (Natural Sciences)*, 2013, 42(1): 72-76 [刘永涛, 艾晓辉, 索纹纹, 等. 网箱养殖条件下呋喃西林代谢物 SEM 在斑点叉尾鲷体内组织分布及消除规律研究. *福建农林大学学报(自然科学版)*, 2013, 42(1): 72-76]
- MCCRACKEN R, HANNA B, ENNIS D, *et al.* The occurrence of semicarbazide in the meat and shell of Bangladeshi

- fresh-water shrimp. *Food Chemistry*, 2013, 136(3/4): 1562–1567
- PARK M S, KIM K T, KANG J S. Development of an analytical method for detecting nitrofurans in bee pollen by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 2017, 1046: 172–176
- SHENDY A H, AL-GHOBASHY M A, GAD ALLA S A, *et al.* Development and validation of a modified QuEChERS protocol coupled to LC-MS/MS for simultaneous determination of multi-class antibiotic residues in honey. *Food Chemistry*, 2016, 190: 982–989
- SUO W W, LIU Y T, AI X H, *et al.* Elimination rules of the semicarbazide in environment and assessment of semicarbazide in the channel catfish (*Ictalurus punctatus*) tissue. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(4): 681–688 [索纹纹, 刘永涛, 艾晓辉, 等. 环境中氨基脒消解规律及对斑点叉尾鮰残留评估. *农业环境科学学报*, 2013, 32(4): 681–688]
- TANG T, WEI F D, WANG X, *et al.* Determination of semicarbazide in fish by molecularly imprinted stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1076: 8–14
- TIAN X H, XU Y J, SONG X K, *et al.* Temporal and spatial distribution of semicarbazide in western Laizhou Bay. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 112(1/2): 393–398
- VAN POUCKE C, DETAVERNIER C, WILLE M, *et al.* Investigation into the possible natural occurrence of semicarbazide in *Macrobrachium rosenbergii* prawns. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(5): 2107–2112
- WANG D N, ZHOU F, LI S Y, *et al.* Background value survey and source analysis of semicarbazide in shellfish. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2016, 6(6): 6–11 [王鼎南, 周凡, 李诗言, 等. 甲壳类水产品中呋喃西林代谢物氨基脒的本底调查及来源分析. *中国渔业质量与标准*, 2016, 6(6): 6–11]
- WANG K X. Principle and technology of shrimp healthy culture. Beijing: Science Press, 2002, 447 [王克行. 虾类健康养殖原理与技术. 北京: 科学出版社, 2002, 447]
- WANG Q, WANG X F, JIANG Y Y, *et al.* Determination of 5-nitro-2-furaldehyde as marker residue for nitrofurazone treatment in farmed shrimps and with addressing the use of a novel internal standard. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 19243
- WANG Q, WANG X F, ZHAO D H, *et al.* Determination of four nitrofurans in water and sediment using ultra performance liquid chromatography. *Food Science*, 2016, 37(16): 249–253 [王强, 王旭峰, 赵东豪, 等. 超高效液相色谱法测定水体和沉积物中 4 种硝基呋喃类抗生素. *食品科学*, 2016, 37(16): 249–253]
- YU H J, LI B, CAI Y Q, *et al.* Determination of semicarbazide content in crustaceans by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(10): 1530–1535 [于慧娟, 李冰, 蔡友琼, 等. 液相色谱-串联质谱法测定甲壳类水产品中氨基脒的含量. *分析化学*, 2012, 40(10): 1530–1535]
- ZHANG Y B, QIAO H O, CHEN C, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites residues in aquatic products by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 2016, 192: 612–617
- ZHAO D H, LI Z G, LI L D, *et al.* Assessment of nitrofurazone and furazolidone residues in shrimp seedling. *South China Fisheries Science*, 2012, 8(3): 54–58 [赵东豪, 黎智广, 李刘冬, 等. 虾苗使用呋喃西林和呋喃唑酮的残留评估. *南方水产科学*, 2012, 8(3): 54–58]
- ZHAO D H, WANG X F, WANG Q, *et al.* Influence of solvent on nitrofurans metabolites response by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *South China Fisheries Science*, 2016, 12(6): 108–114 [赵东豪, 王旭峰, 王强, 等. 液相色谱串联电喷雾质谱检测中溶剂对硝基呋喃类代谢物响应的的影响. *南方水产科学*, 2016, 12(6): 108–114]

(编辑 冯小花)

## Distribution Characteristics of Semicarbazone in Adult *Macrobrachium rosenbergii*

MO Mengsong<sup>1,2</sup>, CAI Nan<sup>2</sup>, LI Laihao<sup>2①</sup>, WANG Xufeng<sup>2</sup>, WANG Qiang<sup>2</sup>,  
GUAN Wanqi<sup>2</sup>, ZHAO Donghao<sup>2①</sup>

(1. School of Food and Pharmacy of Zhejiang Ocean University, Zhoushan, Zhejiang 316022, China;  
2. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Key Laboratory of Aquatic Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fishery Ecology and Environment, Guangzhou, Guangdong 510300, China)

**Abstract** As the most stable metabolite of nitrofurazone (NFZ), semicarbazide (SEM) can be determined after the administration of NFZ in aquatic animals within a few hours. Because of extensive tissue distribution and a long residual period, SEM is used as the exclusive marker for NFZ. However, SEM is naturally present in the shells of crustaceans, such as crayfish, shrimp, prawns, and soft-shell crabs. To avoid false-positive results induced by SEM alone and to precisely identify the illegal use of NFZ, further investigations on the distribution characteristics of SEM in crustaceans is essential. In the present study, samples of shell, muscle, muscle epidermis, internal organs, and compound eye were collected from *Macrobrachium rosenbergii* shrimp farms that were not exposed to nitrofurazone, and SEM was determined in order to investigate the background concentrations in different tissues of the commercial shrimp. Samples were evaluated in accordance with Announcement No.783-1-2006 of the Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. As multiple tissue samples, including compound eye, outer shell, limbs, feet, intestine, gill, muscle epidermis, liver, gonad, and muscle were assessed, the method was suitable for monitoring the background concentration of SEM in different tissues of *M. rosenbergii*. The average concentration of SEM across all tissues was  $(12.90 \pm 2.47) \mu\text{g}/\text{kg}$ . The average concentrations of SEM in compound eyes, shells, and limbs were  $(33.29 \pm 3.06)$ ,  $(29.00 \pm 5.67)$ , and  $(28.10 \pm 7.08) \mu\text{g}/\text{kg}$ , respectively. The lowest concentration of SEM was found in muscle samples, with an average value of  $(1.83 \pm 0.24) \mu\text{g}/\text{kg}$ . The concentration of SEM in commercial *M. rosenbergii* tissues could be ordered as compound eye > outer shell > limbs and feet > intestine > gill > muscle epidermis > liver > gonad > muscle. Considering that it was difficult to distinguish the source of SEM in *M. rosenbergii*, the background concentration of SEM should be deducted when determining NFZ residues in this species.

**Key words** *Macrobrachium rosenbergii*; Semicarbazide; Nitrofurazone; Distribution characteristics

① Corresponding author: LI Laihao, E-mail: laihaoli@163.com; ZHAO Donghao, E-mail: donghaozhao@126.com