

超高效液相色谱-串联质谱法检测中华圆田螺 硝基呋喃代谢物残留量

肖曼^{1,2}, 张玲^{1,2*}, 张杨^{1,2}, 李凯华^{1,2}, 徐媛原^{1,2}, 张微^{1,2},
钟仕花^{1,2}, 张兵^{1,2}

(1. 深圳市农产品质量安全检验检测中心, 深圳 518000;
2. 广东省市场监督管理局食用农产品监管重点实验室, 深圳 518000)

摘要: 目的 建立了超高效液相色谱-串联质谱法同时测定中华圆田螺中呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃西林 4 种硝基呋喃代谢物的方法。**方法** 样品经 50% 甲醇水洗涤除杂后, 进行衍生, 用磷酸氢二钾溶液调 pH 后, 经过乙酸乙酯提取, 氮吹浓缩, 乙酸铵和乙腈混合溶液定容, 且正己烷除脂, 吸取下层液体过膜待测。在正离子模式下, 采用多反应监测模式同时测定中华圆田螺中的 4 种硝基呋喃代谢物。**结果** 在优化后的仪器工作条件下进行测定, 4 种代谢物的质量浓度在 1.0~10 ng/mL 的范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9994~0.9998, 检出限为 1.07×10^{-2} ~ 7.02×10^{-2} ng/g。加标回收率为 92.0%~104.0%, 批内和批间相对标准偏差均小于 10%, 测定结果的相对标准偏差为 0.7%~4.7%(n=6)。**结论** 该方法具有良好的精密度、准确度和重现性, 可用于同时测定中华圆田螺中的呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃西林 4 种硝基呋喃代谢物。

关键词: 超高效液相色谱-串联质谱法; 中华圆田螺; 硝基呋喃代谢物

Determination of nitrofurans metabolites residues in *Cipangopaludina cahayensis* by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

XIAO Man^{1,2}, ZHANG Ling^{1,2*}, ZHANG Yang^{1,2}, LI Kai-Hua^{1,2}, XU Yuan-Yuan^{1,2},
ZHANG Wei^{1,2}, ZHONG Shi-Hua^{1,2}, ZHANG Bing^{1,2}

(1. Shenzhen Agricultural Product Quality Safety Inspection Testing Center, Shenzhen 518000, China; 2. Key Laboratory of Supervision for Edible Agricultural Products, Administration for Market Regulation of Guangdong Province, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for simultaneous determination of the four metabolites of furazolidone, furaltadone, furantoin and furacilin in *Cipangopaludina cahayensis* by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry(UPLC-MS/MS). **Methods** The sample was washed and purified with 50% methanol water, and then derived. After pH was adjusted with dipotassium hydrogen phosphate solution, the sample was extracted by ethyl acetate, concentrated by nitrogen blowing, mixed with ammonium acetate and acetonitrile at a constant volume, and hexane was lipid removed. The lower liquid was absorbed through the membrane to be measured, and four nitrofurans metabolites in *Cipangopaludina cahayensis* were determined

*通讯作者: 张玲, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为水产品质量安全监测与分析工作。E-mail: zhangling923@163.com

*Corresponding author: ZHANG Ling, Ph.D, Senior Engineer, Agricultural Product Quality Inspection Testing Center of Shenzhen, No.1085, Chaguang Road, Nanshan District, Shenzhen 51801, China. E-mail: zhangling923@163.com

simultaneously in the positive ion mode by the multi-reaction monitoring mode. **Results** Under optimized instrument operating conditions, four kinds of nitrofurans had good linear relationship in the range of 1.0-10 ng/mL, the correlation coefficients were 0.9994-0.9998, the limits of detection were 1.07×10^{-2} - 7.02×10^{-2} ng/g. The average recovery rates were 92.0%-104.0%. Relative standard deviations within and between batches were less than 10%, and the relative standard deviations of determination results were 0.7%-4.7% ($n=6$). **Conclusion** The method has good precision, accuracy, and reproducibility, and it is suitable for the determination of four metabolites of furazolidone, furaltadone, furantoin and furacilin in *Cipangopaludina cahayensis* at the same time.

KEY WORDS: ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry; *Cipangopaludina cahayensis*; nitrofurans metabolic residues

1 引言

中华圆田螺 [*Cipangopaludina Cathayensis* (Heude)] 俗称田螺、螺蛳, 属软体动物门 (phylum mollusca), 腹足纲 (gastropoda), 前鳃亚纲 (prosobranchia), 中腹足目 (mesogastropoda), 田螺科 (viviparidae), 圆田螺属 (*Cipangopaludina Hannibal*)^[1], 是我国淡水螺中较大型的食用螺类, 其广泛分布我国各地淡水湖泊、水库、稻田、池塘沟渠中, 一年四季均可生产^[2]。其营养高, 具有清热明目、利尿、通淋等功效, 主治目赤肿痛、尿闭、痔疮、黄疸等疾病。螺壳也可入药, 有散结、敛疮、止痛等功效, 主治湿疹、胃痛及小儿惊风等症^[3]。同时, 中华圆田螺的养殖技术日益完善, 王明宝等从种螺来源、自然繁殖、池塘准备、科学投饵、水体调控、日常管理、病害防治等多方面总结中华圆田螺池塘人工养殖技术^[4]; 于朝敏从养殖池设施及饲养方法两大方面入手, 提出养殖技术优化方法^[5]。《2019 中国渔业统计年鉴》显示 2018 年我国淡水螺类养殖产量已达 9.5 万吨^[6]。市场上也时常可见中华圆田螺的销售。因此, 中华圆田螺的质量安全监测也应纳入日常监管中。

硝基呋喃类药物是一种广谱抗生素, 常见有呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃西林 4 种。硝基呋喃类药物对大多数真菌和病毒具有较好的杀灭作用, 且价格低廉, 被广泛用于水产养殖业中, 主要治疗由大肠杆菌或沙门氏菌所引发的疾病^[7]。硝基呋喃类原型药在体内迅速代谢, 并与蛋白质结合后, 形成具有致癌、致畸副作用的代谢产物 3-氨基-2-噁唑烷酮基酮 (3-amino-2-oxazolidinone, AOZ), 5-甲基吗啉-3-氨基-2-噁唑烷酮基酮 (5-morpholino-methyl-3-amino-2-oxazolidinone, AMOZ), 1-氨基-2-内酰胺 (1-aminohydantoin, AHD), 氨基脲 (semicarbazid, SEM)。这 4 类化合物结构稳定, 难以通过普通的食品加工方法降解^[8-10]。目前我国水产品质量安全监测中, 大多参照《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 液相色谱-串联质谱法》^[11] 进行水产品中硝基呋喃类化合物的监测。在日常监测工作中, 研究发现参照该

方法无法检测中华圆田螺样品中的硝基呋喃含量, 主要是 4 种化合物的内外标均没有响应, 且在提取过程中, 乙酸乙酯层出现大量絮状物质。鉴于外国学者在研究硝基呋喃类代谢物的相关实验中, 前处理时大部分在水解衍生之前对样品进行洗涤, 并能广泛用于检验和测定, 不仅限于鱼类和甲壳类的水产品, 如 Øye 等^[11] 提出通过优化洗涤程序可以有效降低假阳性结果的产生; Kulikovskii^[13] 提出通过添加甲醇水溶液反复洗涤样品可以有效减少有机杂质对检验结果的影响; Radovnikovic 等^[14] 在进行 2009~2010 年度爱尔兰人群中对于不同食物中硝基呋喃类代谢物的残留物分析和暴露评估的相关研究时, 前处理使用甲醇水溶液、甲醇、乙醇、乙醚洗涤样品。李凯华等^[15] 提出检测水产品中孔雀石绿 (malachite green, MG) 和隐色孔雀石绿 (leucomalachite green, LMG) 的残留量时, 最后用乙酸铵和乙腈混合溶液定容, 并在乙酸铵中加入 0.1% 甲酸能增加 MG 和 LMG 的离子化效率, 提高上机灵敏度。但应用于中华圆田螺中呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃西林 4 种硝基呋喃类代谢物的检测鲜有报道。

本研究通过优化前处理方法, 建立超高效液相色谱-串联质谱法同时测定中华圆田螺中呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃西林 4 种硝基呋喃类代谢物的方法。为相关部门的检测工作提供新的参考方法。

2 材料与方法

2.1 试剂与仪器

乙腈、甲醇、乙酸乙酯、正己烷 (色谱级, 德国 Merck 公司); 乙酸铵 (色谱级, $\geq 99.0\%$)、甲酸 (色谱级, 99.0%) (上海阿拉丁公司); 二甲亚砜 [色谱级, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司]; 2-硝基苯甲醛 (99%, 山东西亚化学股份有限公司); 磷酸氢二钾 (色谱级, 98%, 上海麦克林生化科技有限公司); MilliQ 超纯水 (德国默克 Millipore 公司); 聚醚砜 (polyether sulfone, PES) 滤膜 (0.22 μm , 上海安谱实验科技股份有限公司)。

5 mmol/L 乙酸铵溶液的配制: 准确称取 0.375 g 乙酸铵, 用超纯水溶解并定容至 1 L, 加 500 μL 99% 浓度甲酸,

超声约 5 min。

乙酸铵和乙腈定溶液的配制: 5 mmol/L 乙酸铵和乙腈按照 9: 1(V:V)混合, 冷藏备用。

标准物质: 呋喃西林、呋喃唑酮、呋喃妥因、呋喃它酮(纯度 $\geq 99.0\%$, Dr.Ehrenstorfer 公司); 内标物质: 呋喃西林内标物(SEM- ^{13}C - $^{15}\text{N}_2$)、呋喃唑酮内标物(AOZ-D₄)、呋喃妥因内标物(AHD- $^{13}\text{C}_3$)、呋喃它酮内标物(AMOZ-D₅)(纯度 $\geq 99.0\%$, 德国 Witega 公司)。

Triple Quad TM 5500 液相色谱-串联四级杆质谱仪(配 Agilent 1290 超高效液相色谱仪, 配 ESI 离子源, 美国 AB Sciex 公司); NEVAP24 水浴氮吹仪(美国 Organomation 公司); XS105DU 型电子分析天平(十万分之一天平, 瑞士 Mettler Toledo 公司); KS-250EI 超声波清洗仪(宁波海曙科生超声设备有限公司); DMT-2500 多管旋涡混合仪(杭州米欧仪器有限公司); 3-30KS 高速离心机(德国 Sigma 公司); SW22 恒温水浴振荡器(德国优莱博公司); MS3 基本型涡旋混合机(德国 IKA 公司)。

中华圆田螺购自当地市场。

2.2 实验方法

2.2.1 样品处理

(1)制样

取中华圆田螺可食部分, 切成不大于 0.5 cm \times 0.5 cm \times 0.5 cm 的小块, 充分匀浆, 备用。

(2)样品洗涤

基于《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 液相色谱-串联质谱法》^[11]改进的样品前处理: 准确称取匀浆中华圆田螺样品 2.00 g 于 50 mL 具螺旋盖聚丙烯离心管中, 加入 5 mL 50%甲醇水溶液, 用多管旋涡混合仪 2500 r/min, 涡旋振荡 5 min 后, 以 8000 r/min 转速离心 5 min, 用胶头滴管小心吸取上清液弃去。

(3)水解和衍生化

向上述 2.2.1 弃去上清液的 50 mL 离心管中, 加入 100 $\mu\text{g/L}$ 混合内标工作溶液 50 μL 涡旋混合 50 s, 再加入 5 mL 0.2 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 50 s 后, 置于恒温水浴振荡器中 37 $^{\circ}\text{C}$ 避光振荡 16 h。

(4)提取净化

取出水解和衍生化样液冷却至室温, 加入 5 mL 1.0 mol/L 的磷酸氢二钾, 并用 1.0 mol/L 的氢氧化钠溶液调 pH 至 7.4, 加入 4 mL 乙酸乙酯, 涡旋振荡 50 s, 8000 r/min 转速离心 5 min, 取上层清液转移至 10 mL 玻璃离心管中; 再加入 4 mL 乙酸乙酯重复上述操作, 合并上清液于 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴氮吹近干。准确加入 1.0 mL 定溶液涡旋振荡溶解残留物(用多管旋涡混合仪 1500 r/min, 涡旋振荡 50 s), 过 0.22 μm 滤膜, 待测。

2.2.2 仪器条件

(1)色谱条件

色谱柱: C₁₈ 色谱柱(3.0 mm \times 100 mm, 1.7 μm); 流动相: A 为 5 mmol/L 乙酸铵溶液, B 为甲醇; 流速: 0.40 mL/min; 柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量: 2 μL ; 梯度洗脱程序见表 1。

表 1 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution procedure

时间/min	流量/(mL/min)	A/%	B/%
0	0.4	70	30
2.00	0.4	5	95
3.50	0.4	5	95
3.51	0.4	70	30
5.00	0.4	70	30

(2)质谱条件

离子源: 电喷雾离子源; 扫描方式: 正离子扫描; 检测方式: 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM); 电喷雾电压: 5.5 kV; 离子源温度: 550 $^{\circ}\text{C}$; 气帘气压力: 35.0 psi; 碰撞气压力: 9 psi; 雾化器压力: 55.0 psi; 辅助加热器压力: 55.0 psi。以子母离子的保留时间和丰度比定性, 以峰面积定量。定性离子对、定量离子对、锥孔电压及碰撞能量参数见表 2。

2.2.3 标准工作曲线

向草鱼阴性样品中分别添加浓度为 1.00、2.00、4.00、5.00、10.0 $\mu\text{g/L}$ 的硝基呋喃代谢物(AHD、AOZ、SEM、AMOZ)标准工作液, 按照 2.2.1 样品处理方法测定, 以标准工作液质量浓度为横坐标, 标准工作液响应值为纵坐标, 制作标准工作曲线。

2.2.4 加标回收实验

向经 2.2.1 中(1)(2)方法处理的中华圆田螺阴性样品(样品未检出且基质效应可忽略不计)中分别添加 100 μL 浓度为 10、30、100 $\mu\text{g/L}$ 硝基呋喃代谢物(AHD、AOZ、SEM、AMOZ)标准物质(0.50、1.50、5.00 $\mu\text{g/kg}$ 浓度水平), 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏过夜后, 按照 2.2.1 中(3)(4)方法处理样品并测定, 平行测定 6 次, 并计算检出限, 精密度和回收率。

3 结果与分析

3.1 中华圆田螺样品洗涤的必要性

设置一组对照组, 分别取 2.00 g 中华圆田螺样品, 一组经 50%甲醇水溶液洗涤, 涡旋振荡离心后弃去上清液, 另一组不作洗涤处理。均添加等量的硝基呋喃代谢物(AHD、AOZ、SEM、AMOZ)标准物质, 4 $^{\circ}\text{C}$ 冷藏过夜后水解和衍生化, 经磷酸氢二钾及氢氧化钠溶液调 pH 呈中性, 加入乙酸乙酯提取。中华圆田螺样品未洗涤时, 加入乙酸乙酯后上清液混浊且难提取。吸取上层混浊液体氮吹、定

容、过膜后进行测试,发现目标化合物内外标均不出峰。另一组中华圆田螺样品经本研究方法洗涤后再进行后续测试,目标化合物内外标均能正常出峰。分析原因可能与中华圆田螺体液丰富有关,多篇文献报道中华圆田螺体液中含有大量丰富的生物活性物质,具备一定药效,如李娜等发现中华圆田螺的脂溶性提取物具有明显的抑菌效果,并且随着冻融次数的增加,对其抑菌效果影响不大^[16],杨丽丽等^[17]发现中华圆田螺抗菌肽对人体肺腺癌细胞 A549 细胞具有生长抑制作用。可能是这些体液影响了硝基呋喃代谢物的提取。具体原因有待进一步研究。

3.2 基质效应分析与样品净化的分析

化学分析中,基质常常对分析过程造成严重干扰,影响分析结果的准确性,此为基质效应^[6]。在液相色谱-串联质谱分析中,存在的基质效应对方法的灵敏度、精密度以及准确度造成影响,本研究采用基质加标的方法建立标准工作曲线,同时加入同位素内标物,降低基质效应的影响,确保定量结果的准确性。4 种硝基呋喃代谢物的内外

标多反应监测色谱图见图 1。

水产品中蛋白、磷脂含量较高,基质较为复杂,本研究采用液液 2 次萃取法和正己烷除脂法,操作简便且能有效除去干扰物质,避免离子抑制效应。

3.3 线性方程、线性范围与检出限

用 0.5 ng/g 试样进样分析,计算 4 种物质的信噪比,按照 $S/N=3$ 计算检出限。线性方程、线性范围、相关系数与检出限见表 3。由表 3 可知,在 1.0 ~ 10.0 ng/mL 的线性范围内,相关系数为 0.9994~0.9998,线性关系良好。

3.4 加标回收和精密度试验

在空白基质中加入标准样品进行回收试验,共设置 0.5、1.5、5.0 ng/g 3 个浓度梯度,回收试验结果见表 4。由表 4 可知,回收率为 92.0% ~ 104.0%,该方法具有较高的准确度,能够满足检测要求。4 种硝基呋喃代谢物测定结果的相对标准偏差为 0.7% ~ 4.7%($n=6$),说明该方法的精密度符合残留分析要求。

表 2 4 种硝基呋喃代谢物及其内标物质质谱参数
Table 2 Mass spectrometry parameters of four nitrofurans metabolites and their internal standard substances

化合物	定性离子对(m/z)	定量离子对(m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
AOZ	236.1/133.9	236.1/133.9	50	17
	236.1/103.9			27
AOZ-D ₄	240.1/134.0	240.1/134.0	50	20
	335.2/291.1			15
AMOZ	335.2/262.2	335.2/291.1	40	23
	340.4/296.2			17
AMOZ-D ₅	249.2/134.1	249.2/134.1	60	15
	249.2/104.1			23
AHD	252.3/134.0	252.3/134.0	40	15
	209.2/166.2			15
SEM	209.2/192.1	209.2/166.2	40	17
	212.1/168.0			17
SEM- ¹³ C- ¹⁵ N ₂	212.1/168.0	212.1/168.0	40	17

表 3 4 种硝基呋喃代谢物线性方程、线性范围、相关系数及检出限
Table 3 Linear equations, linear ranges, correlation coefficient and detection limits of the four nitrofurans metabolites

化合物	线性方程	相关系数 r	线性范围/(ng/mL)	检出限/($\times 10^{-2}$ ng/g)
AOZ	$Y=0.20587X-0.00624$	0.9998	1.0 ~ 10.0	1.07
AMOZ	$Y=0.20122X-0.00918$	0.9995	1.0 ~ 10.0	1.28
AHD	$Y=0.24231X+0.01316$	0.9994	1.0 ~ 10.0	7.02
SEM	$Y=0.28868X+0.07719$	0.9995	1.0 ~ 10.0	1.14

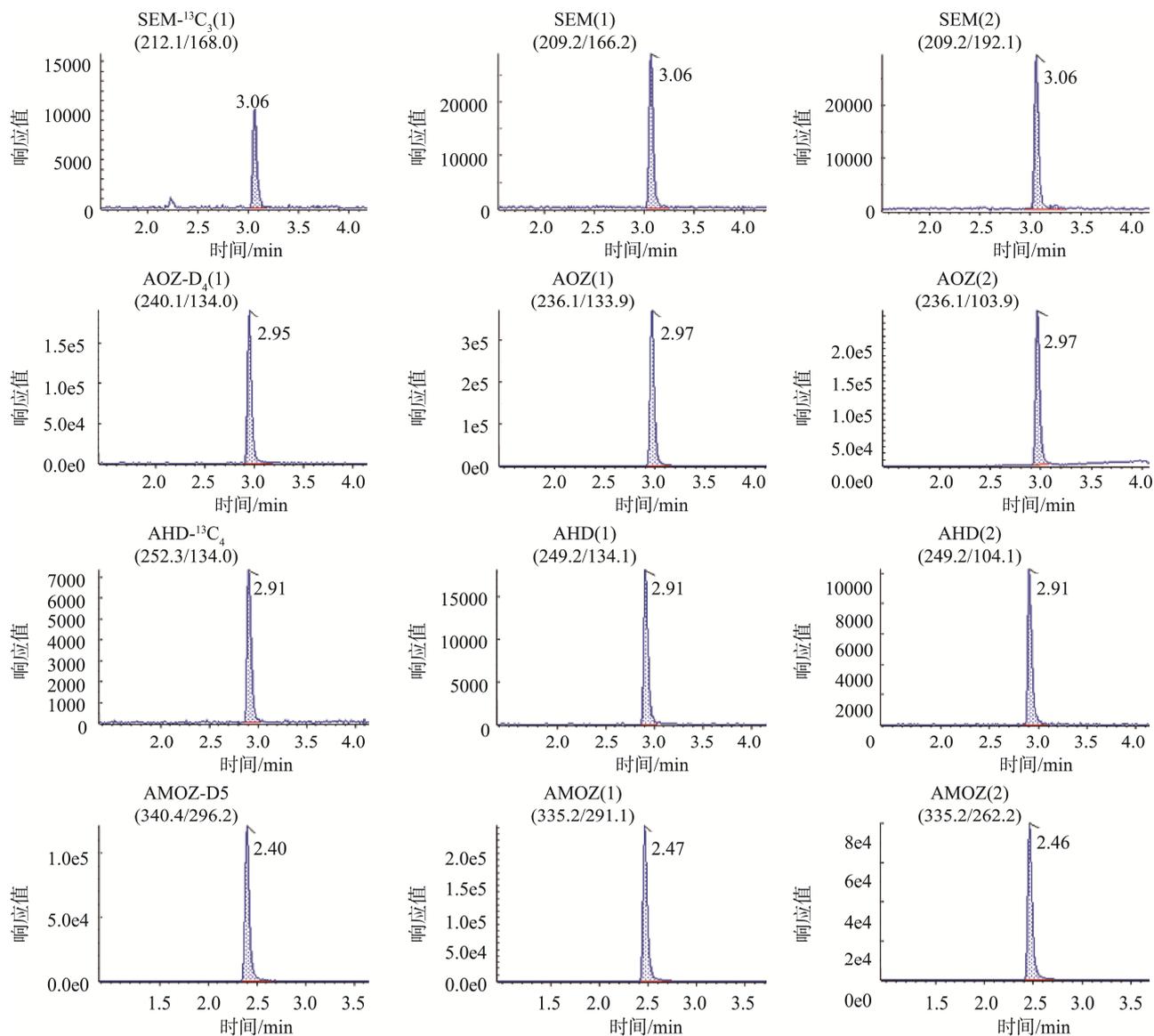


图 1 4 种硝基呋喃代谢物的内外标多反应监测色谱图

Fig.1 Multiple reaction monitoring chromatograms of internal and external standard substances of four nitrofurans metabolites

表 4 加标回收和精密度实验结果

Table 4 Results of spike recovery and precision experiments

化合物	添加浓度/(ng/g)	测定平均值/(ng/g)	回收率/%	相对标准偏差/%
AOZ	0.5	0.52	104.0	2.9
	1.5	1.50	100.0	0.7
	5.0	5.03	100.6	1.0
AMOZ	0.5	0.502	100.4	4.0
	1.5	1.50	100.0	0.8
	5.0	5.00	100.0	1.0
SEM	0.5	0.473	94.6	3.6
	1.5	1.38	92.0	2.1
	5.0	4.90	98.0	1.0
AHD	0.5	0.516	103.2	1.2
	1.5	1.49	99.3	4.7
	5.0	5.01	100.2	1.4

3.5 实际样品的检测

对购买的中华圆田螺进行检测,4种硝基呋喃代谢物均没有检出。

4 结论与讨论

本研究基于相关机构无法按照《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液相色谱-串联质谱法》^[11]检测中华圆田螺中硝基呋喃代谢物残留量并对其进行监测的事实,通过优化前处理方法,建立了用超高效液相色谱-串联质谱法同时测定中华圆田螺中呋喃唑酮、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃西林4种硝基呋喃类代谢物残留量的方法。

在实验中发现,实验试剂纯度不够,试验器皿清洗不干净,使用新的50 mL具螺旋盖聚丙烯离心管,洗针液洗脱能力不够,液相系统残留或者离子源污染等原因均可能导致SEM测定不准确的问题。呋喃西林在动物体内会快速代谢成和蛋白结合的氨基脲,因此氨基脲一直以来都被认为是抗生素呋喃西林的标志物^[18]。但是很多途径都会引入SEM的污染,如试验样品制备、样品前处理过程中使用的试剂或者耗材中含有偶氮二甲酰胺为发泡剂的包装材料^[20];甲壳类水产品等部分动物源性产品中可能本身就含有氨基脲或能产生氨基脲的成分,如虾壳及介于虾壳与肌肉组织间一种可分泌甲壳素的单细胞表皮层的SEM水平均高于内部肌肉^[19],均可能造成SEM批量检出或异常检出的问题,从而影响检测结果的准确性。因此,开展这类实验一定要设置试剂空白并保证试验器皿和离心管清洗干净,避免外源性SEM污染引起的实验误差。

在优化后的仪器工作条件下进行加标回收实验测定,4种代谢物的质量浓度在1.0~10 ng/mL的范围内线性关系良好,相关系数为0.9994~0.9998,检出限为 1.07×10^{-2} ~ 7.02×10^{-2} ng/g。测定结果的相对标准偏差为0.7%~4.7% ($n=6$),加标回收率为92.0%~104.0%,批内和批间相对标准偏差均小于10%。该法简便、可靠,检出限低,准确度和精密度符合残留分析要求,能满足中华圆田螺中非法使用硝基呋喃类药物的检测监控要求,为相关部门开展针对中华圆田螺监测提供了新的参考方法。

参考文献

- [1] 刘月英,张文珍,王耀先,等. 中国经济动物志:淡水软体动物[M]. 北京:科学出版社,1979.
Liu YY, Zhang WZ, Wang YX, et al. China Economic fauna: freshwater molluscs [M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [2] 张志恒,范友德,吴孝安,等. 高山有机中华圆田螺人工养殖技术示范试验[J]. 水利渔业, 2008, 28(3): 76-77.
Zhang ZH, Fan YD, Wu XA, et al. Demonstration experiment on the technique of artificial culture of organic Chinese snails in alpine region [J].

- Res Fish, 2008, 28(3): 76-77.
- [3] 陈继培. 药食俱佳话田螺[J]. 家庭医学, 1997, (21): 44.
Chen JP. A good story of medicine and food [J]. Family Med, 1997, (21): 44.
- [4] 王明宝,陈斌. 中华圆田螺特征特性及池塘人工养殖技术[J]. 现代农业科技, 2012, (9): 343, 347.
Wang MB, Chen B. Characteristics and artificial pond culture technology of *Cipangopaludina cahayensis* [J]. Mod Agric Sci and Technol, 2012, (9): 343, 347.
- [5] 于朝敏. 田螺的养殖技术[J]. 渔业致富指南, 2016, (12): 43-44
Yu ZM. Field snail breeding technology [J]. Fishery Guid Rich, 2016, (12): 43-44
- [6] 农业农村部渔业渔政管理局. 2019 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2019.
Fisheries and Fisheries Administration of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs. China fishery statistical yearbook in 2019 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2019.
- [7] 王跃,尹燕杰,赵丹,等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定水产品中的硝基呋喃代谢物[J]. 化学分析计量, 2018, 27(5): 43-47.
Wang Y, Yin YJ, Zhao D, et al. Determination of nitrofurans metabolites in aquatic product by UPLC-MS/MS [J]. Chem Anal, 2018, 27(5): 43-47.
- [8] 陈丽惠,洪超,贾玉珠. 市售动物源食品中硝基呋喃类药物代谢物残留量的调查研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(24): 3602-3604.
Chen LH, Hong C, Jia YZ. Survey of nitrofurans metabolite residues in animal-origin foods in the city retailer [J]. Chin J Health Lab Technol, 2014, 24(24): 3602-3604
- [9] 李剑,陈泽暖,蔡楠. 超高效液相色谱-串联质谱法快速检测水产品中硝基呋喃类代谢物残留研究[J]. 江苏调味副食品, 2019, (1): 34-37, 44.
Li J, Chen ZN, Cai N. Study on the rapid detection of nitrofurans metabolites in aquatic products by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Jiangsu Cond Subsid Food, 2019, (1): 34-37, 44.
- [10] 丁军伟,邓建朝,杨贤庆,等. 4种硝基呋喃类代谢物在青石斑鱼肌肉中的富集与消除规律[J]. 南方水产科学, 2018, 14(1): 60-67.
Ding JW, Deng JC, Yang XQ, et al. Accumulation and elimination of four nitrofurans metabolites in muscle of grouper (*Epinephelus awoara*) [J]. South China Fisher Sci, 2018, 14(1): 60-67.
- [11] 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液相色谱-串联质谱法[S].
Ministry of agriculture No. 783 announcement-1-2006-Determination of residual nitrofurans metabolites in aquatic products-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [12] Øye BE, Couillard FD, Valdernes S. Complete validation according to current international criteria of a confirmatory quantitative method for the determination of nitrofurans metabolites in seafood by liquid chromatography isotope dilution tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, 300: 300.
- [13] Kulikovskii AV, Gorlov IF, Slozhenkina MI, et al. Determination of nitrofurans metabolites in muscular tissue by high-performance liquid chromatography with mass spectrometric detection [J]. J Anal Chem, 2019, 74(9): 74.
- [14] Radovnikovic A, Conroy ER, Gibney M, et al. Residue analyses and exposure assessment of the Irish population to nitrofurans metabolites from

- different food commodities in 2009-2010 [J]. *Food Addit Contam A*, 2013, 30(11): 1858-1869.
- [15] 李凯华, 张玲, 闫清华, 等. 优化高效液相色谱-串联质谱法检测水产品中孔雀石绿及隐色孔雀石绿的残留量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(6): 1350-1357.
- Li KH, Zhang L, Yan QH, *et al.* Optimization of methods for determination of malachite green and leucomalachite green in aquatic products by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2018, 9(6): 1350-1357.
- [16] 李娜, 李瑾. 中华圆田螺脂溶性提取物抑菌活性及理化性质研究[J]. *亚太传统医药*, 2018, 14(8): 59-60.
- Li N, Li J. Antibacterial activity and physicochemical properties of the liposoluble extracts from *Cipangopaludina cathayensis* [J]. *Asia-Pac Tradit Med*, 2018, 14(8): 59-60.
- [17] 杨丽丽, 王斌, 朱化化, 等. 中华圆田螺抗菌肽理化性质及抑癌活性测定[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(20): 5-8.
- Yang LL, Wang B, Zhu HH, *et al.* Bacteriostatic effect of antibacterial peptide from *Cipangopaludina cathayensis* and the determination of physical and chemical properties and tumor-suppressor activity [J]. *Food Res Dev*, 2013, 34(20): 5-8.
- [18] 李春风, 康海宁, 岳振峰, 等. 食品中氨基脲来源的研究进展[J]. *中国兽医杂志*, 2010, 46(2): 88-89.
- Li CF, Kang HN, Yue ZF, *et al.* Research progress on sources of semicarbazide in food [J]. *Chin J Vet Med*, 2010, 46(2): 88-89.
- [19] 陈志锋, 李成, 孙利, 等. 食品接触材料中的氨基脲问题[J]. *食品与机械*, 2009, 25(2): 5-7.
- Chen ZF, Li C, Sun L, *et al.* Overview of the problem of semicarbazide in food contacting material [J]. *Food Mach*, 2009, 25(2): 5-7.
- [20] 李金莉, 吴晓怡. 水产品中硝基呋喃类兽残检测去除空白污染关键点[J]. *农民致富之友*, 2019, (4): 162.
- Li JL, Wu XY. Key points for removing blank pollution of detecting nitrofurantol animal residues in aquatic products [J]. *Rich Friend Farmer*, 2019, (4): 162.
- [21] 张晓燕, 张睿, 陈雷, 等. 甲壳类水产品中氨基脲的来源分析[J]. *食品研究与开发*, 2013, 34(13): 125-127.
- Zhang XY, Zhang R, Chen L, *et al.* Analysis to the occurrence of semicarbazide in shellfish [J]. *Food Res Dev*, 2013, 34(13): 125-127.
- [22] 马卉, 魏云计, 顾蓓蓓, 等. 浅谈动物源性产品中氨基脲的来源及控制[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(17): 183-185.
- Ma H, Wei YJ, Gu BB, *et al.* Analysis of origin and control of semicarbazide in animal products [J]. *Food Res Dev*, 2015, 36(17): 183-185.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



肖曼, 主要研究方向为水产品质量安全检验检测工作。
E-mail: 627582392@qq.com



张玲, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为水产品质量安全监测与分析工作。
E-mail: zhangling923@163.com