

食品中硝基呋喃类药物残留检测技术研究进展

胡家勇¹, 柳鑫^{2,3}, 张莉¹, 刘言^{2,3}, 王桥^{2,3}, 李玉芝^{1,2,3*}, 宫智勇^{2,3}

[1. 国家市场监管重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 武汉 430075; 2. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430048; 3. 农产品加工与转化湖北省重点实验室, 武汉 430048]

摘要: 硝基呋喃类抗菌药因价格便宜、抗菌效果好, 曾被广泛应用于畜禽水产等养殖行业。其代谢物可在动物体内长时间残留, 对人体有强毒性和潜在的致畸致癌致突变风险, 对此各国已出台限量标准和管控政策。本文概述了 5 种硝基呋喃类原药(含硝呋索尔)及其代谢物的理化性质; 色谱技术、液相色谱-质谱法和免疫学技术等常用检测技术用于食品中硝基呋喃类药物残留检测的近 3 年研究进展, 比较了各方法的前处理技术和检测技术的特点及检测效果; 着重介绍了表面增强拉曼、电化学传感、基于金属有机框架的荧光传感等新型快速检测技术用于硝基呋喃类药物残留检测的发展, 从材料设计和检测方法等方面归纳比较, 并就硝基呋喃类药物残留的检测技术进行了展望, 以期对硝基呋喃类药物及其代谢物的检测、监管等提供新思路。

关键词: 硝基呋喃类药物; 硝呋索尔; 代谢物; 检测方法

Research progress on detection technology of nitrofurans drug residues in food

HU Jia-Yong¹, LIU Xin^{2,3}, ZHANG Li¹, LIU Yan^{2,3}, WANG Qiao^{2,3},
LI Yu-Zhi^{1,2,3*}, GONG Zhi-Yong^{2,3}

(1. Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Wuhan 430075, China; 2. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430048, China; 3. Hubei Key Laboratory for Processing and Transformation of Agricultural Products, Wuhan 430048, China)

ABSTRACT: Nitrofurantoin antibiotics had been widely used in livestock, poultry, and aquaculture industries because of their low-cost and good antibacterial effects. The metabolites of nitrofurans can remain in animal bodies for a long time which have intense toxicity and potential risks of teratogenicity, carcinogenicity, and mutagenicity to humans. In this regard, limit standards and control policies have been introduced in countries. This article reviewed the physicochemical properties of 5 kinds of nitrofurans (including nifursol) and their metabolites; the research progress of commonly used detection techniques such as chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry, and immunology in the past three years was compared in terms of pre-treatment techniques and detection effectiveness; the development of rapid detection methods such as surface enhanced Raman spectroscopy, electrochemical sensing, and fluorescence sensing

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF1102500)、国家市场监管重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术)开放课题项目(KF-202203)、武汉轻工大学科研项目(2023Y11)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2022YFF1102500), the Open Project of Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation (KF-202203), and the Scientific Research Project of Wuhan Polytechnic University (2023Y11)

*通信作者: 李玉芝, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品质量与安全分析。E-mail: yuzhili_226@163.com

*Corresponding author: LI Yu-Zhi, Ph.D, Lecturer, School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, No.36, Huanhu Middle Road, Dongxihu District, Wuhan 430048, China. E-mail: yuzhili_226@163.com

technology based on metal organic frameworks were emphasized and summarized through materials' design and detection technique. The paper also made prospects for the detection technology of nitrofurans residues, in order to provide new ideas for the detection and regulation of nitrofurans metabolites.

KEY WORDS: nitrofurans; nifursol; metabolites; determination techniques

0 引言

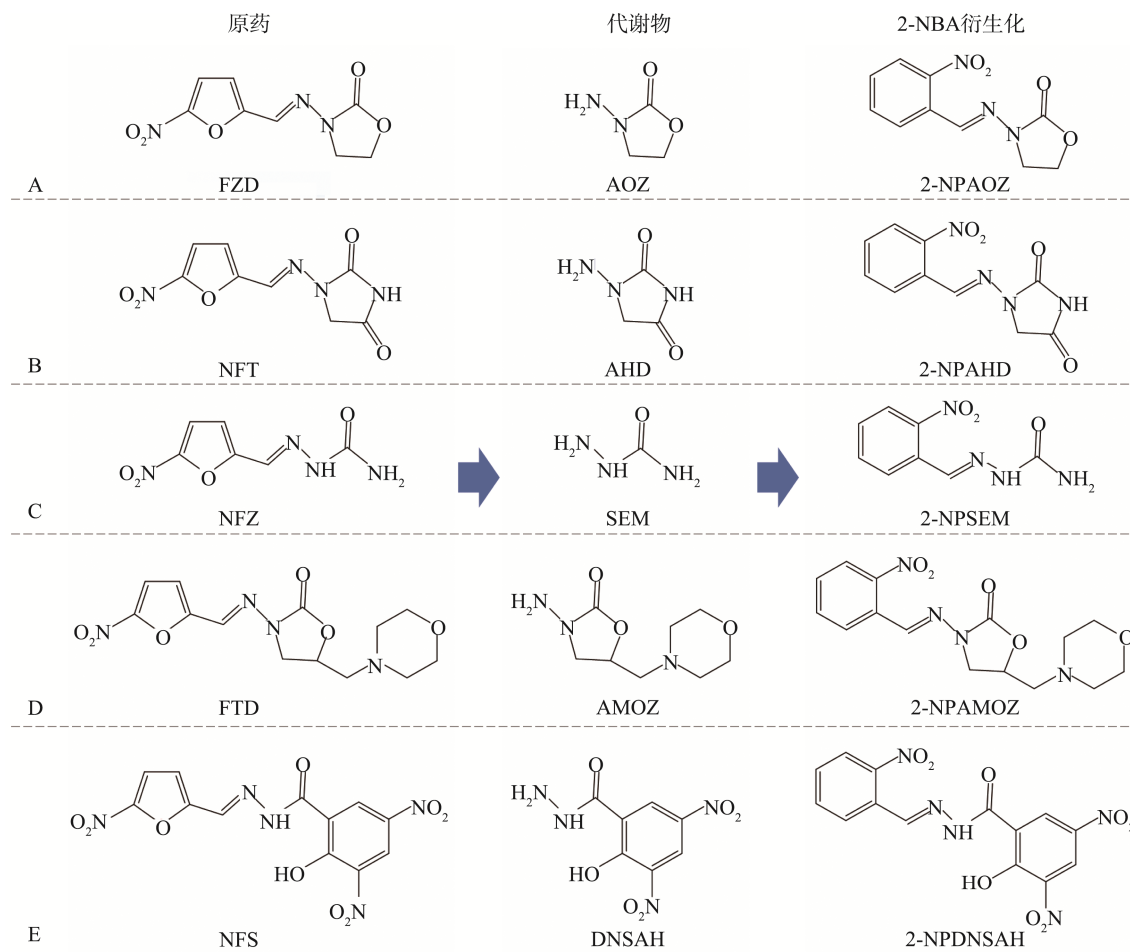
硝基呋喃类药物是一种人工合成的 5-硝基结构的广谱抗菌药物,因其低廉的价格和优异的抗菌效果,曾被广泛应用于畜禽水产等养殖行业。硝基呋喃类原药在动物体内代谢速度快,代谢物可与蛋白组织结合形成稳定化合物,从而长时间残留。研究发现,硝基呋喃类代谢物可引起人体过敏、腹泻等症状,有致畸致癌致突变风险;动物实验表明其有生殖系统毒性,可导致先天性畸形、卵巢萎缩、精子量减少等^[1-2]。以呋喃唑酮为例,其蛋白结合态残留物在人体弱酸性胃环境下释放后,代谢为致癌致突变的 β -羟乙基肼^[3]。各国相继规定,硝基呋喃类药物严禁用于食用性动物。我国硝基呋喃类抗生素违规使用案例对水产品出口贸易造成严重影响:《中国与欧盟水产品污染物与兽药残留限量指标研究报告》中指出,2002年,水产品中硝基呋喃类抗生素残留导致欧盟限制我国动物源性食品进口;据《关于日本对我出口水生动物和水产品实施呋喃类药物命令检查的警示通报》(国质检食函[2006]193号),由于多批次水产品中硝基呋喃类抗生素残留,日本对我国水产品检查比例提高至50%。欧盟(EU)2019/1971法规《动物源性食品中的禁用药物残留测定限值》要求,2022年11月28日起,动物源性食品中硝基呋喃代谢物的测定限值降为0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,并且新增硝呋索尔。硝基呋喃类药物检出限值的降低和检测种类的增加,对我国市场监管和检测技术提出了更高要求。近3年,市场监督管理总局抽检不合格仍有硝基呋喃类药物报道,陕西西安242批次淡水鱼样品中,检出1批次呋喃唑酮代谢物残留^[4];广东茂名231份水产样品中检出呋喃唑酮代谢物残留3例,329份畜禽样品中呋喃唑酮代谢物残留1例^[5];潍坊市30份猪肉样品和水产品分别检出呋喃西林和呋喃他酮残留1份^[6]。虽然抽检样品有外源性污染的可能,但是污染物仍对人体健康存在严重危害。本文将介绍5种硝基呋喃类药物及其代谢物的理化性质,分析高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)和免疫学等常用检测技术在近3年的发展,总结表面增强拉曼(surface enhanced Raman spectroscopy, SERS)、电化学传感器、荧光传感器等新型快速检测方法的进展,以期对硝基呋喃类代谢物的灵敏

快速检测提供新思路。

1 硝基呋喃类物质及其代谢物的性质

硝基呋喃类药物的呋喃核的5位为硝基,2位为其他基团,都具有C=N双键,具有相似的主要骨架结构。抗菌效果是基于呋喃核的5位硝基,通过细菌还原酶催化硝基还原实现药物的代谢激活后,抑制参与葡萄糖和丙酮酸降解的酶,从而抑制细菌活性^[7]。硝基呋喃类物质在动物体内代谢速度快,原药存留时间短。研究发现,其代谢物可与动物组织蛋白结合形成稳定的结合物,残留时间长达数周^[3]。硝基呋喃类代谢物对人体的神经系统、生殖器官和免疫器官等具有毒性作用,可与DNA和染色体反应导致遗传物质突变^[8]。因此,对于动物源性食品样品中的硝基呋喃类药物残留,围绕代谢物展开检测更有意义,5种硝基呋喃类物质及其代谢物的化学结构如图1所示。

FZD 相对分子质量 225.2,难溶于水和乙醇,微溶于氯仿。通过干扰氧化还原酶的活性阻断细菌的正常代谢,用于敏感菌和原虫引起的痢疾、肠炎、胃溃疡等胃肠道疾病的治疗^[9]。呋喃唑酮的代谢标志物为AOZ,食品样品的标准检测方法主要为液相色谱法和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS),其相关标准有NY/T 3410—2018《畜禽肉和水产品中呋喃唑酮的测定》、GB/T 18932.24—2005《蜂蜜中呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢物残留量的测定方法 液相色谱-串联质谱法》、SB/T 10387—2004《畜禽肉和水产品中呋喃唑酮的测定》、SC/T 3022—2004《水产品中呋喃唑酮残留量的测定 液相色谱法》、SN0530—1996《出口肉品中呋喃唑酮残留量检验方法 液相色谱法》、20079613-T-469《牛奶和奶粉中呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢物残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》等。FTD 相对分子质量 324.3,难溶于水,具有广谱抗菌效果,主要用于肠道感染,也可用于球虫病、火鸡黑头病的治疗^[10]。呋喃唑酮的代谢标志物为AMOZ,其相关检测标准有GB/T 18932.24—2005、20079613-T-469等。NFT 相对分子质量 238.2,溶于二甲基甲酰胺,微溶于丙酮或乙醇,不溶于水或氯仿。对肠球菌、大肠埃希氏菌等革兰氏菌有较好的抑制作用,可治疗尿路感染^[11]。其代谢物为AHD,相关检测标准有GB/T 18932.24—2005、20079613-T-469等。NFZ 相对分子



注: 呋喃唑酮(furazolidone, FZD); 3-氨基-2-唑烷基酮(3-amino-2-oxazolidinone, AOZ); 3-(2-硝基苯甲醛)-2-唑烷基酮[3-(2-nitrobenzylidenamino)-2-oxazolidinone, 2-NPAOZ]; 呋喃妥因(nitrofurantoin, NFT); 1-氨基-2-内酰脲(1-aminohydantoin, AHD); 1-(2-硝基苯甲醛)-2-内酰脲[1-(2-nitrobenzylidenamino)-2,4-imidazolidinedione, 2-NPAHD]; 呋喃西林(nitrofurazone, NFZ); 氨基脲(semicarbazide, SEM); 2-硝基苯甲醛缩氨基脲(2-nitrobenzaldehyde semicarbazide, 2-NPSEM); 呋喃它酮(furaltadone, FTD); 3-氨基-5-甲基吗啉-2-唑烷基酮[3-amino-5-methyl-2-oxazole-morpholine generation ketone of alkanes, AMOZ]; 3-(2-硝基苯甲醛)-5-甲基吗啉-2-唑烷基酮[3-(2-nitrobenzylidenamino)-5-methyl-2-oxazole-morpholine generation ketone of alkanes, 2-NPAMOZ]; 硝呋索尔(nifursol, NFS); 3,5-二硝基水杨肼(3,5-dinitrosalicylhydrazide, DNSAH); 3,5-二硝基水杨-2-硝基苯甲醛衍生物[(*E*)-2-hydroxy-3,5-dinitro-*N'*-(2-nitrobenzylidene)benzohydrazide, 2-NPDNSAH]。

图 1 5 种硝基呋喃类物质及其代谢物、代谢物衍生物的分子结构图

Fig.1 Chemical structures of 5 kinds of nitrofurantoin antibiotics and their related metabolites, derivatives

质量 198.1, 微溶于水或乙醇。能干扰细菌的糖代谢过程和氧化酶系统而发挥抑菌或杀菌作用, 对革兰氏菌、真菌和原虫等引起的痢疾等疾病效果显著, 曾被广泛应用于畜禽和甲壳类水产的养殖^[11]。其代谢物为 SEM, 相关检测标准有 GB/T 18932.24—2005、20079613-T-469 等。NFS, 相对分子质量 365.2, 可溶于二甲基亚砜。常作为饲料添加剂用于预防和治疗家畜原虫感染^[12], 其代谢物为 DNSAH 和 5-硝基-2-糠酸(5-nitro-2-furoic acid), 以 DNSAH 检测居多。欧盟针对硝呋索尔代谢物的进出口限量标准于 2022 年 11 月实行, 目前相关的方法标准较少, SN/T 4520—2016《出口动物源食品中硝呋索尔代谢物残留量的测定 液相色谱-

质谱/质谱法》中为 LC-MS/MS。

早在 2003 年, 欧盟通过了 2003/181/EC 委员会决议, 规定禽肉产品和水产品中 AOZ、AMOZ、AHD、SEM 的检出值低于 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。因此, 国际和国内已建立较多的检测方法标准, 如美国 FDA21CFR530.41 章节对危害公共健康的新动物药物的附加限制, 欧盟 2377/90/EEC 条例中动物源性食品中兽药最大残留量检测程序, GB/T 21311—2007《动物源性食品中硝基呋喃类药物代谢物残留量检测方法 高效液相色谱/串联质谱法》等, 主要为高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)及酶联免疫吸附法。欧盟

(EU)2019/1971 法规中将 AOX、AMOZ、AHD、SEM、DNSAH 的检出值降低至 0.5 $\mu\text{g/kg}$, 对检出方法的灵敏度和准确性提出了更高的要求。同时, 灵敏准确的新型快速检测技术的研发, 有利于样品现场抽检, 为出口商品和国内市场商品安全提供保障。

2 硝基呋喃类药物残留检测方法

在硝基呋喃类代谢物 AOX、AMOZ、AHD、SEM、DNSAH 的检测报道中, 传统检测方法 HPLC、HPLC-MS、HPLC-MS/MS、酶联免疫等方法居多。近 3 年, 传统检测方法在样品前处理、仪器方法等方面逐步完善, 显著提高了检测效率。同时, SERS 传感器、电化学传感器、化学发光法等快速检测方法不断创新, 硝基呋喃类药物残留的检测技术取得了重要发展。

2.1 常规检测技术

高效液相色谱法对待测样品的纯度要求较高, 食品基质样品中目标物需进行分离提取后检测。硝基呋喃类药物的代谢物具有较强的极性, 在使用反相固相萃取柱等进行前处理分离时, 可使用 2-硝基苯甲醛(2-nitrobenzaldehyde, 2-NBA)等作为衍生剂, 将 $-\text{NH}_2$ 端进行硝基苯基团衍生化, 改变结构, 优化其在色谱柱中的保留时间和峰形。其次, 硝基呋喃类代谢物的紫外吸收不明显, 衍生化可提高目标物的紫外吸收, 增强检测灵敏度。最后, 在与质谱联用检测时, 衍生化可提高离子化效率和离子碎片的特征性, 提高检测的灵敏度和特异性。衍生化一般在酸性条件下, 37 $^{\circ}\text{C}$ 衍生 16 h, 耗时较长^[13]。因此, 前处理方法的优化改进对检测的效率和准确度有重要意义。

2.1.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法可通过目标物在流动相和色谱柱之间的分配系数不同, 对目标物进行高效分离和定性定量检测。硝基呋喃类代谢物因与动物组织蛋白结合较为稳定, 样品提取过程中需要使用盐酸等进行水解分离; 呋喃结构的紫外吸收不明显, 代谢物使用 2-NBA 等在 $-\text{NH}_2$ 端进行硝基苯基团衍生化, 可获得更好的分离检测效果。FAYISSA 等^[14]优化样品水解和衍生化条件, 将反应时间从传统的 16 h 缩短至 90 min; 之后联合液液微萃取的前处理方法, 使用二极管阵列检测器(diode array detector, DAD)实现了鸡肉中硝基呋喃代谢物的检测, AMOZ、SEM、AHD、AOZ 的最低检出浓度在 1.07~2.25 $\mu\text{g/kg}$ 范围内。

2.1.2 高效液相色谱-串联质谱法

紫外检测器的定性定量性能不能满足欧盟的检测要求, 更加精确的测定需结合质谱分析。质谱方法, 可通过离子片段分析, 进一步增强检测的准确性和灵敏度。目前, 色谱串联质谱方法成为国际公认的硝基呋喃类药物及其代谢物检测的确证性方法。在 HPLC-MS/MS 样品的基质处理过程中, 提高目标物的提取纯度和浓度, 有利于获得更

好的检测特异性和灵敏度。

动物性食品基质中含有较多的脂肪、蛋白等干扰物, 衍生化处理后需进一步纯化, 以提高色谱质谱法检测的准确性。液液萃取是传统的萃取方法, 根据衍生物在溶剂中的不同溶解度实现分离提取^[15]。固相萃取是基于衍生物与填料固定相的键合作用力进行洗脱分离, 具有高效、快速的优点。研究发现, 以乙烯吡咯烷酮-二乙烯基苯共聚物为吸附剂的固相萃取柱, 可能通过 $\pi-\pi$ 键作用增加衍生物的选择性保留, 纯化效果较好^[16]。动物肌肉类样品, 商品化 LiChrolutEN 固相萃取柱和亲水-亲脂平衡固相萃取柱有较好的提取纯化效果; 鱼、虾、内脏等粘稠性样本, 在固相萃取前可使用乙酸乙酯等有机试剂预处理, 提高纯化效率^[17]。吴刚^[18]使用固相萃取柱(CNW POLY-SERY MCX)净化水产品样品, 实现了浓度低于 1 $\mu\text{g/kg}$ 的 AOX、AHD、SEM 3 种代谢物残留的检测。MELEKHIN 等^[19]开发了磁性超交联聚苯乙烯磁性固相萃取净化方法, 蜂蜜样品中 AOX、AHD、SEM、AMOZ 残留经 5-硝基-2-呋喃醛衍生化后, 可实现高效分离富集, 最低检出限范围在 0.1~0.3 $\mu\text{g/kg}$ 。GONG 等^[20]将生物相容性聚丙烯腈和 *n*-乙基吡咯烷酮-共二乙烯基苯涂覆在木尖上, 开发了新型木尖固相微萃取探针, 以替代传统固相萃取方法。基于新型的萃取方式, LC-MS/MS 对 AOX、AHD、SEM、AMOZ 残留在猪肉、花鱼、蜂蜜样品中的最低检出限(limit of detection, LOD)分别为 0.011、0.009、0.010 $\mu\text{g/kg}$ 。以上检测方法的灵敏性均满足欧盟(EU)2019/1971 法规最新要求的检出值 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。

超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)的色谱柱填充颗粒更为细小, 分离时需要更高的柱压, 从而实现目标物更为快速、高效的分离。LV 等^[21]简化了实验前处理和衍生化的步骤, 优化了色谱和质谱条件, 使用 UPLC-MS/MS 实现了 4 种硝基呋喃代谢物的检测, AOX、SEM、AMOZ、AHD 在猪肉、鸡、鱼、鸭、猪肝、蟹、虾、蛋 8 种动物性食品基质中的检出限分别为 0.1、0.2、0.2 和 0.4~0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。质控样品的加标回收率在 80.3%~119.0%之间, 其检测结果与 GB/T 20752—2006 接近。KRISHNAN 等^[22]使用 UPLC-MS/MS 对包含 DNSAH 的 5 种硝基呋喃代谢物进行了同时检测。鱼和虾样品中的残留物经 HCl 酸解和 2-NBA 衍生化后, 检出限在 0.32~0.36 $\mu\text{g/kg}$, 低于(EU)2019/1971 法规限值。其中, 对 DNSAH 的检测限制为 0.32 $\mu\text{g/kg}$ 。CHEN 等^[23]对蜂蜜样品中的 DNSAH 残留使用固相萃取柱净化, 采用电喷雾电离源和内标法定量检测, DNSAH 的检出限可达 0.1 $\mu\text{g/kg}$ 。硝基呋喃及其代谢物(DNSAH)的限量标准自 2022 年 11 月 28 日起实施, 相关定量检测报道与 AOX、SEM、AMOZ、AHD 相比较少。同时, DNSAH 在不同食品基质中的提取方法以及 5 种硝基呋喃代谢物灵敏、快速、同时检测的方法有待探究。不同色谱串联质谱方法对硝基呋喃代谢物的检测总结见表 1。

表 1 近 3 年色谱串联质谱法在硝基咪唑类药物及其代谢物检测中的应用总结
Table 1 Summary of the detection of nitrofuran antibiotics and their metabolites by chromatographic tandem mass spectrometry in recent three years

目标物	食品基质	色谱柱	样品前处理方法	检测方法	检出限	文献
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	畜禽肌肉样本	XTera C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生, 液液萃取	HPLC/DAD	0.5 µg/kg	[14]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	鸡蛋	Acclaim™120 C ₁₈ column	酸水解, 2-NBA 衍生化, 己烷萃取, Diapak P-3 超交联聚苯乙烯填充的样品盒萃取纯化	HPPLC-MS/MS	0.04~0.2 ng/g	[24]
FZD, FTD, NFT, NFZ 及代谢物	泥鳅、鲢鱼、虾、龙虾、扇贝和鳗鱼	Aegispak C ₁₈ -L column	HCl 处理, 2-NBA 衍生	HPPLC-MS/MS	0.02~0.29 µg/L	[25]
FZD, FTD, NFT, NFZ	牛奶	Acclaim™ 120 C ₁₈ column	己烷脱脂, 进行磁性固相萃取	HPPLC-MS/MS	0.05~1 µg/kg	[26]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	猪肉、黄花鱼和蜂蜜	ZORBAX Eclipse Plus C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生, 新型木尖 SPME 探针萃取	HPPLC-MS/MS	猪肉 11 ng/kg, 黄花鱼 9 ng/kg, 蜂蜜 10 ng/kg	[20]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	蜂蜜	ACCLAIM 120 C ₁₈ column	酸处理, 5-硝基-2-呋喃醛衍生, 进行磁性固相萃取	HPPLC-MS/MS	0.1~0.3 µg/kg	[19]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	肉类	Agilent ZORBAX 苯基-己基柱	微波辅助衍生化, QuEChERS 萃取	UHPLC-MS/MS	0.013~0.200 µg/kg	[27]
AOZ, AHD, SEM	两种水产品	ACQUITY UPLC BEH C ₁₈ column	甲酸-乙醇提取, 固相萃取柱 (CNW POLY-SERY MCX) 净化	HPPLC-MS/MS	<1 µg/kg	[18]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	克原氏螯虾	—	HCl 处理, 2-NBA 衍生	HPPLC-MS/MS	0.5 µg/kg	[28]
AHD, AOZ, AMOZ	鲷鱼、鲤鱼、鲈鱼等	Agilent Eclipse Plus C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生	UPLC-MS/MS	0.1 µg/L	[29]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	猪肉、鸡、鱼、鸭、猪肝、蟹、虾、蛋	Agilent Eclipse Plus C ₁₈ RRHD column	HCl 处理, 2-NBA 衍生	UPLC-MS/MS	0.1, 0.2, 0.2, 0.4~0.5 µg/kg	[21]
DNSAH	蜂蜜	Acquity UPLC BEH C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生, 固相萃取、柱层析	UPLC-MS/MS	0.1 µg/kg	[23]
FZD, NFZ 及其代谢物	鲫鱼	Zorbox SB-C ₁₈ analytical column	解剖, 匀浆	UPLC-MS/MS	—	[30]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM, DNSAH	贝类和鱼类	Waters Atlantis® dC ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生	UPLC-MS/MS	0.01~0.2 µg/kg	[31]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM, DNSAH	虾和鱼	XBridge BEH C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生	UPLC-MS/MS	0.32~0.36 µg/kg	[22]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	虾、猪肉、猪肝、牛奶和鸡蛋等	Agilent RRHD Eclipse plus-C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生, EMR-Lipid QuEChERS 净化	UPLC-MS/MS	0.02~0.05 µg/kg	[32]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM, DNSAH	鸡肉	CNW C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生	UPLC-MS/MS	0.02~0.06 µg/kg	[33]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	乌鳢、鲢鱼、鲫鱼和草鱼	ACQUITY UPLC BEH C ₁₈ column	HCl 处理, 2-NBA 衍生	UPLC-MS/MS	0.25 µg/kg	[34]
AMOZ, AOZ, AHD, SEM	草鱼肌肉冻干粉	Hypersil GOLD column	HCl 处理, 2-NBA 衍生, 过 C ₁₈ 为净化填料的 CAFS clean-up 滤过型净化柱	UPLC-MS/MS	0.12 µg/kg	[35]

注: —表示原文献中没有相关信息, 下同。

2.2 免疫学技术

免疫学技术是基于抗原抗体的特异性结合反应对目标物进行分析, 具有灵敏度高、特异性强、操作简单等优点^[36]。抗体的抗干扰能力较弱, 基质干扰易出现假阳性结果。将硝基呋喃类代谢物使用 3-羧基苯甲醛衍生化, 可通过衍生物的免疫半抗体实现识别检测, 但是操作耗时、成本高^[37]。识别硝基呋喃类代谢物本身的抗体逐渐被开发应用。酶联免疫分析法和免疫胶体金法对硝基呋喃类药物残留的检测已有较多研究, 如使用抗 DNSAH 单抗修饰胶体金涂于硝化纤维素膜, 对鱼肉样品中 DNSAH 进行检测^[36]。胶体金在检测过程中显色不够灵敏, 使用高信号强度的新型复合材料对纳米金进行修饰或替代, 是提高检测灵敏度和特异性的有效途径。YIN 等^[38]通过在金属有机框架材料表面还原吸附金纳米, 制备了 MIL-101(Cr)@AuNPs 的新型复合材料作为信号标签, 用于呋喃西林免疫层析分析。该方法结合双抗修饰的多检测免疫支架, 以试纸条的形式检测虾样品中呋喃西林残留, 最低检出限可达 1.0 ng/mL。LIU 等^[39]使用具有绿色和红色荧光的聚集诱导发射纳米粒子, 偶联抗体后合成了两种探针, 建立了基于双色聚集诱导发射纳米粒子作为信号标记的多重免疫层析方法, 实现了 AMOZ 和 AHD 的同时检测, 最低检测浓度分别为 3 和 5 ng/mL。荧光微球^[40-41]、量子点^[42-43]等纳米材料被应用于硝基呋喃类药物残留的免疫学检测, 信号探针的信号强

度及信号形式(荧光、拉曼、光热、磁信号等)的不断改进^[44], 为免疫分析检测方法提供了优势。免疫层析试纸条作为一种主流的呈现方式, 具有方便快捷、成本低等优势。结合手机光学软件等, 有望实现硝基呋喃类药物残留的现场快速检测。免疫法对硝基呋喃代谢物的检测总结见表 2。

2.3 表面增强拉曼散射技术

SERS 是一种振动光谱技术, 通过构建合适的纳米基底材料, 可以获得目标分子独特的指纹振动光谱信息, 从而实现特异性灵敏检测^[46]。银纳米球(AgNP)具有良好的表面等离子体共振特性, 可显著强化拉曼散射信号, 用于硝基呋喃代谢物的特异性检测^[47]。基底的性质对 SERS 检测效果影响显著, FAN 等^[48-49]使用溴化物修饰 AgNP, 对海参样品中的 AOZ 和 AHD 残留进行了检测。915、1175、1369 和 1620 cm^{-1} 处的拉曼峰分别归属于 C-N-C 拉伸、C-H 面内弯曲、*n*-苯基拉伸和 C-C 拉伸^[50]。1470 cm^{-1} 处峰的变化是由于 AOZ 衍生物中 C=N 键的形成^[51]。食品样品中的目标物经无水硫酸钠柱和中性氧化铝柱纯化后, 最低检出浓度可达 5 ng/g。对于食品表面的农药残留, 可将 AgNP 与聚甲基丙烯酸甲酯薄膜结合构建柔性支撑底物, 可实现鱼皮等样品表面的药物残留原位检测^[52]。金纳米球(AuNP)作为常用的 SERS 基底材料, 相较于 AgNP 性质更为稳定, 且可调控性强, 在 SERS 基底构建中应用广泛。SERS 不具备分离功能, 因此基底对目标物的特异性分离富集可显著

表 2 近 3 年免疫法在硝基呋喃类药物及其代谢物检测中的应用总结
Table 2 Summary of the detection of nitrofuran antibiotics and their metabolites by immune methods in recent three years

目标物	食品基质	样品前处理方法	检测方法	检出限	检测时间	文献
NFZ, FZD	虾	HCl 处理, 2-NBA 衍生化	MIL-101(Cr)@AuNPs 纳米复合材料作为信号标签	<1.0 ng/mL	—	[38]
DNSAH	鱼	超声提取、离心、过滤、干燥、悬浮制备	抗 DNSAH 单抗标记胶体金	25 ng/mL	5 min	[23]
AMOZ, AHD	扇贝、虾、红鼓和草鱼	HCl 处理, 2-NBA 衍生化, 乙酸乙酯提取	具有绿色和红色荧光的聚集诱导发射纳米粒子, 与抗体偶联作为信号探针	3 ng/mL, 5 ng/mL	15 min	[39]
SEM	鸡蛋、鸡肉、鱼和虾	HCl 处理, 2-NBA 衍生化	AuNP 标记的抗体免疫探针	0.09, 0.10, 0.12, 0.15 $\mu\text{g/kg}$	13 min	[45]
AOZ, SEM	红鼓鱼、草鱼、虾和扇贝	超声收集上清	含有 CdSe/ZnS 量子点的两种不同颜色的纳米球作为信号标记	1 ng/mL, 0.5 ng/mL	—	[42]
AOZ, AHD, SEM, AMOZ	红鼓、草鱼、虾和扇贝	HCl 处理, 2-NBA 衍生化	抗体修饰发射色为红色、黄色、绿色和橙色的量子点纳米球(QBs)制备探针	50 ng/mL	10 min	[43]
AOZ	蜂蜜、鸡肉、猪肉和奶粉	超声, 离心	AOZ 单克隆抗体修饰小粒径四氧化三钴, 制备 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-mAb}$ 探针	3, 3, 3, 1 ng/mL	—	[40]
AOZ	蜂蜜、鸡肉、猪肉和牛肉	超声, 离心	抗体与不对称的 Au-SiO ₂ 金二氧化硅复合材料偶联制备信号探针	1 ng/mL	—	[40]
AMOZ, SEM, AHD	草鱼、青虾、牛蛙等 40 种水产品	HCl 处理, 2-NBA 衍生化	紫外灯下呈鲜亮红色的镧荧光微球与抗体结合作为信号标记物	0.25 mg/kg	—	[40]
AHD, AMOZ, AOZ, SEM	多宝鱼、虾	HCl 处理, 2-NBA 衍生化	抗体偶联荧光微球制备 FMs-Ab 复合物作为信号探针	0.004, 0.01, 0.008, 0.009 $\mu\text{g/L}$	10 min	[41]

提高检测的灵敏度。 γ - Al_2O_3 具有吸附功能,通过构建 β -环糊精保护的 AuNPs/ γ - Al_2O_3 纳米颗粒,鸡肉和鸭肉中低至 0.37 nmol/L 的呋喃西林实现了特异性检测。在预处理过程中加入磁性纳米材料,有利于目标物的分离和富集,ZHANG 等^[53]在高岭土纳米管(halloysite nanotubes, HNTs)内填充 CoFe_2O_4 磁珠,表面修饰 AuNP,构建了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HNTs}/\text{AuNPs}$ 复合纳米材料。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HNTs}/\text{AuNPs}$ 作为磁性固相萃取材料,在复杂基质中快速磁分离呋喃妥因的同时,放大被富集的呋喃妥因的拉曼信号,呋喃妥因的 LOD 值为 0.014 mg/L。SERS 方法对硝基呋喃代谢物的检测总结见表 3。多功能拉曼基底材料的开发和便携式拉曼仪的应用,有望实现硝基呋喃类药物残留的现场快速检测。

2.4 电化学传感技术

电化学传感器将分析物的物理信号转为可读电信号,通过差分脉冲伏安法(differential pulse voltammetry, DPV)、方波伏安法(square wave voltammetry, SWV)、循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)、计时安培法(chronoamperometry, CA)等实现目标物分析的作用。工作电极是电化学工作站的核心部分,对检测的准确度和灵敏性起决定性作用。功能性纳米材料如石墨烯、金属及其氧化物纳米粒子、分子印迹聚合物或有机框架等对传统玻碳电极(glassy carbon electrode, GCE)进行修饰,可大大提高电化学传感器对分析物的检测灵敏度。ZOUBIR 等^[57]在 GCE 表面合成纳米银构建了 Ag-NPs@CPE 电极的传感器,DPV 检测了牛奶

中的呋喃西林残留,LOD 可达 1.2×10^{-8} mol/L。氧化锌和氧化锌钴修饰 GCE 电极形成纳米异质结构,可实现鱼肉中 1.46 nmol/L 呋喃他酮的检测^[58]。YU 等^[59]将 GCE 电极使用羧化单壁碳纳米管和壳聚糖进行功能化,结合计算机辅助建模合成 SEM 分子印迹聚合物,构建了对 SEM 特异性检测的电化学传感器。猪肉、蜂蜜、羊肠衣和虾样品使用盐酸处理和乙酸乙酯萃取,传感器对 SEM 的线性范围为 0.04~7.6 ng/mL,可实现 0.025 ng/mL 浓度 SEM 的灵敏检测。沸石咪唑酯骨架结构材料(zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)、高导电性共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)、金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)等材料也被应用于电极材料构建检测硝基呋喃药物残留^[60-62]。王博韬^[62]使用铈基金属有机骨架(Ce-MOFs)表面生长金纳米颗粒制备电极,采用 SWV 对猪肉中的 AHD 残留实现了灵敏检测。MOFs 材料因其可修饰性和光学特性,也被应用于硝基呋喃类药物残留的荧光传感器等的构建。电化学传感器本身不具备分离能力,因此,有较多的电化学检测方法实现了硝基呋喃类药物残留的灵敏检测,仅用于尿液、环境水等样本,未进行食品样本中的检测性能验证^[63-64]。电化学传感器因其成本低、快速、灵敏等特性,在硝基呋喃类残留快速检测领域有较大优势,近 3 年的代表性研究总结见表 4。开发电子传输性能强和化学稳定性好的新型复合电极,结合分子印迹聚合物(molecular imprinted polymer, MIP)等特异性识别材料,有望实现硝基呋喃类药物残留的现场快速检测。

表 3 近 3 年表面增强拉曼散射技术在硝基呋喃类药物及其代谢物检测中的应用总结
Table 3 Summary of the detection of nitrofuran antibiotics and their metabolites by surface enhanced Raman spectrometry in recent three years

目标物	食品基质	基底	样品前处理方法	检出限	文献
NFT	蜂蜜	AgNPs	稀释,滴注	0.1321 mg/kg	[47]
FZD 及其代谢物	海参、鲑鱼	溴化物修饰的 AgNPs	HCL 处理,乙酸乙酯/二氯甲烷提取,无水硫酸钠柱和中性氧化铝柱纯化	海参、鲑鱼中 FZD 的 LOD 为 2、0.2 ng/g。海参中, AOZ 的 LOD 为 5 ng/g	[49]
NFT 及其代谢物	海参	溴化钾修饰 AgNPs (Ag-BrNPs)	HCL 处理, 2-NBA 衍生化, 乙酸乙酯/二氯甲烷提取, 无水硫酸钠柱和中性氧化铝柱纯化	海参中 NFT 的 LOD 为 1 ng/g, AHD 的 LOD 为 5 ng/g	[48]
NFT	鱼	银纳米颗粒/聚甲基丙烯酸甲酯薄膜柔性复合材料	鱼皮表面原位检测	2.08×10^{-10} mol/L	[52]
FTD, NFT	鲷鱼	AgNPs 在水/油界面自组装制备的银纳米膜 SERS 衬底	超声提取, 亲水-亲脂平衡固相萃取柱萃取, 甲醇溶解收集	10^{-5} mol/L	[54]
NFT	鱼、虾	高岭土纳米管内填充 CoFe_2O_4 磁珠, 外部修饰 AuNP, 制备磁性固相萃取柱 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HNTs}/\text{AuNPs}$	甲醇超声提取浓缩, 滤液用 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{HNTs}/\text{AuNPs}$ 萃取	0.014 mg/L	[53]
NFZ	鸡肉、鸭肉	β -环糊精保护的 AuNPs/ γ - Al_2O_3 纳米颗粒(β -CD/AuNPs/ γ - Al_2O_3)	超声甲醇提取	0.37 nmol/L	[55]
NFT	水	AuNPs/氧化石墨烯复合纳米材料	—	5 ng/mL	[56]

表 4 近 3 年电化学法在硝基呋喃类药物及其代谢物检测中的应用总结

Table 4 Summary of the detection of nitrofuran antibiotics and their metabolites by electrochemical methods in recent three years						
目标物	食品基质	电极	样品前处理方法	检测方法	检出限	文献
FZD, FTD, NFZ, NFT	牛奶、蜂蜜	掺硼金刚石电极	稀释, 过滤	CV, DPV	0.033, 0.042, 0.02, 0.03 $\mu\text{mol/L}$	[65]
NFZ	牛奶	石墨烯片上合成纳米银的 Ag-NPs@CPE 电极	离心, 过滤	DPV	1.2×10^{-8} mol/L	[57]
FTD	金枪鱼	绿色深共晶溶剂合成钼酸锆(PrVO_4)	有机溶剂超声处理, 过滤, 离心稀释	CV	0.002 $\mu\text{mol/L}$	[66]
FTD	鱼肉	氧化锌和氧化锌钴在 GCE 电极形成纳米异质结构, 制备 $\text{ZnO-ZnCo}_2\text{O}_4$ NH 电极	三氯乙酸分散组织, 超声处理, 离心, 稀释	CV, DPV	1.46 nmol/L, 34.1 nmol/L	[58]
SEM	猪肉、蜂蜜、羊肠衣和虾	羧化单壁碳纳米管-壳聚糖功能层修饰 GCE 的 MIP/swnt-cooh/CS/GCE 电极	盐酸处理样品后乙酸乙酯萃取	DPV	0.025 ng/mL	[59]
FZD	蜂蜜、牛奶	Agcore@ Fe_3O_4 -Shell 电极	稀释, 离心	DPV	0.24 $\mu\text{mol/L}$	[67]
AHD	猪肉	铈基金属有机骨架(Ce-MOFs)表面生长金纳米颗粒(AuNPs)	乙酸乙酯萃取, 离心	SWV	1.35×10^{-7} $\mu\text{g/L}$	[62]
SEM	猪肉	聚乙烯亚胺还原的氧化石墨烯复合金纳米棒(PEI-rGO/AuNRs)	—	DPV, SWV	0.488 pg/mL (DPV) 0.0157 ng/mL (SWV)	[62]
SEM	猪肉	镍硫化物复合金纳米花(NiCo_2S_4 @AuNFs)修饰的金电极	—	DPV	0.043 pg/mL	[62]
FZD	牛肉、猪肉	核壳结构的高导电性共价有机框架 COF@ NH_2 -CNT 修饰到 GCE 表面	超声处理, 二氯甲烷提取	CV, DPV	7.75×10^{-8} mol/L	[61]
NFZ	小龙虾	功能化多金属氧酸盐与石墨烯修饰, 层层组装法制备 $[\text{Ru-PMO}_{12}/\text{PDDA-GO}]_3$ 电极	超声, 乙腈提取	CV, DPV, CA	8.9520×10^{-8} mol/L	[68]

2.5 基于金属有机框架的荧光传感器

MOFs 是金属离子/金属簇与有机配体通过配位键结合形成的晶体结构材料, 有较大的比表面积和可调控的孔隙结构, 易于修饰实现催化或分离等功能^[69]。MOFs 材料可通过多种设计, 如单个金属中心发光、多金属发射发光、有机发色团配体设计或发色团引入 MOFs 孔道等, 实现荧光 MOFs 的构建。硝基呋喃类及其代谢物与 MOFs 结合后, 可通过光诱导电子转移和能量竞争吸收引起荧光猝灭效应, 从而实现检测。目前, 基于 MOFs 荧光检测的研究多为水样品, 结合前处理技术, 此类 MOFs 检测方法可应用于动物源性食品基质中硝基呋喃类药物残留的检测。

FAN 等^[70]以 2-氨基-1,3,5-苯三羧酸和 ZnCl_2 为原料, 水热法合成了新型的基于氨基功能化纳米笼的三维 ZnMOFs。ZnMOFs 的孔隙率高达 42.9%, 具有优异的热稳定性和化学稳定性, 对呋喃妥因和呋喃西林的检出限可达 68 ppb 和 61 ppb。LIU 等^[71]以 1,1,2,2 四(4-羧基苯基)乙烯配体和硝酸铅为原料, 构建了双色二维双联锁结构的铅-有机框架(F3)。F3 是具有优异荧光性能的二维阴离子骨架, 对硝基呋喃类药物具有选择性, 定量检测浓度范围 0.86~29.91 $\mu\text{mol/L}$, 最低检出限为 0.26 $\mu\text{mol/L}$ 。同时, 研究者将 F3 制成便携式荧光试纸, 实现了硝基呋喃类药物残留可视化快速检测。张晓贤^[72]将两种荧光染料分子嵌入

钨基框架, 制备双发射的荧光复合材料, 实现了呋喃妥因和呋喃西林的检测。锌离子、镉离子、咪唑配体、钨系金属配合物等合成的有机框架材料, 在硝基呋喃类药物残留的检测中有较多报道, 检测效果优异^[73-74]。MOFs 的荧光响应主要依赖于其与靶分子之间的电子/能量转移引起的荧光变化。通过提高 MOFs 中的永久孔隙和功能位点, 有助于硝基呋喃类药物残留的可逆预富集, 从而提高检测的特异性和灵敏度^[75]。基于 MOFs 的荧光传感器对硝基呋喃代谢物的检测总结见表 5。

2.6 其他方法

在上述具有成熟检测模型的方法之外, 仍有其他对硝基呋喃类药物残留检测的方法探索。AOZ 可与 2-羟基-1-萘甲醛(2-HN)反应, 生成具有荧光特性的物质, 雷渊雄等^[83]基于此原理, 使用荧光检测仪扫描反应后的样品得到荧光数据, 结合偏最小二乘法分析, 建立了小龙虾样品中 AOZ 残留的预测模型。太赫兹超表面传感检测方法快速方便, 袁婷婷等^[84]提出了基于对称开口环微结构器件的太赫兹超表面传感器。将硝基呋喃类药物置于超表面, 太赫兹脉冲垂直入射进行光谱采集, 利用分析物的折射率变化, 对呋喃唑酮和呋喃妥因的最低检测浓度可达 10 mg/dL。硝基呋喃类药物残留检测方法的多样性开发, 为其市场监管方法的建立提供了更多的参考依据。

表 5 近 3 年基于 MOFs 的传感器在硝基呋喃类药物及其代谢物检测中的应用总结
Table 5 Summary of the detection of nitrofurantoin antibiotics and their metabolites by sensors based on MOFs in recent three years

目标物	框架材料	检出限	文献
NFT, NFZ	以 2-氨基-1,3,5-苯三羧酸(NH ₂ -H ₃ TCB)和 ZnCl ₂ 为原料, 构建基于氨基功能化纳米笼的三维 ZnMOFs{(Me ₂ NH ₂)[Zn(NH ₂ -TCB)]} _n	NFT: 68 ppb, NFZ: 61 ppb	[70]
FZD, NFZ	Cd ²⁺ 配合物镉金属有机配合物(MOCs)	FZD: 0.066 μmol/L, NFZ: 0.051 μmol/L	[76]
NFT, NFZ	新型金属-有机骨架 Zn ₃ (5HQ) ₂ (H ₂ dhdcb) ₂ 5DMF (HNU-52)	NFT: 9.2×10 ⁻⁷ mol/L, NFZ: 7.2×10 ⁻⁷ mol/L	[77]
NFT, NFZ	H ₄ TCBPE 配体和硝酸铅为原料, 构建荧光性能的铅基阴离子二维金属有机骨架(MOFs){[(CH ₃) ₂ NH ₂] ₂ [Pb(TCBPE)(H ₂ O) ₂]} _n (F3)	0.26 μmol/L	[71]
NFZ, FZD	基于不同金属离子具有不同配位模式的两种 MOFs: Zn-MOFs (1)和 Cd-MOFs (2)	FZD: 6.9×10 ⁻⁷ mol/L NFZ: 4.0×10 ⁻⁷ mol/L	[78]
NFZ, NFT	锌(II)和芳烃有机骨架构建的三维荧光 MOFs {[Zn ₂ (HDDB)(bib) _{1.5}]·3H ₂ O} _n	17 ppb, 22 ppb	[79]
NFT, NFZ	3 种 Cd-MOFs CUST-555:[Cd ₃ (NTB) ₂ (DPE)]·H ₂ O、CUST-556:[Cd ₃ (NTB) ₂ (BIMB)]·H ₂ O、CUST-557: Cd ₃ O(NTB) ₂ (DPE)	CUST-555、CUST-556、CUST-557 对 NFT 和 NFZ 的 LOD 分别为 11.4 和 6.4 μmol/L, 10.7 和 6.0 μmol/L, 12.5 和 10.6 μmol/L	[80]
NFZ, NFT	配体 3,3'-[(1E,1E)-(1,10-菲罗啉-2,9-二基)双(乙烯-2,1-二基)]二苯甲酸(H ₂ L)和 CdI ₂ 进行金属定向组装, 合成了三叶草形的菲罗啉基金属有机笼[Cd ₃ L ₃ ·6MeOH·6H ₂ O]	NFZ: 0.52 μmol/L, NFT: 0.53 μmol/L	[81]
NFT, NFZ	铜系-金属有机框架材料[Eu(pta)(C ₂ O ₄) _{0.5} (H ₂ O) ₂]·2H ₂ O	NFT 2.69×10 ⁻⁵ mol/L	[74]
NFZ, NFT, FZD	设计并合成三齿羧酸配体 H ₃ BTETA 和 H ₃ TTETA, 与硝酸铜反应合成两例荧光性质不同的金属有机框架(BUT-128 和 BUT-129)	61, 55, 59 ppb (BUT-128) 27, 34, 40 ppb (BUT-129)	[82]

3 结 束 语

硝基呋喃类药物残留是动物源性食品安全重要威胁之一, 各国已出台相应的管控政策并制定标准检测方法。目前, 5 大类硝基呋喃药物残留的检测方法主要为色谱串联质谱法, 地方标准和行业标准中硝呋索尔及其代谢物的检测方法相对较少, 有待完善。实际应用过程中, 质谱仪器成本高且需要专业技术人员, 限制了该方法的普及应用。近几年, 免疫试纸条、拉曼、电化学等方法发展迅速且取得了良好的检测效果。此类快速检测技术具有操作简便且成本低等优点, 通过建立成熟稳定的检测方法, 有望实现养殖场、市场等环境的现场检测。

HPLC-MS/MS 作为标准检测方法, 其样品多为复杂食品基质, 样品需进行规范的前处理操作使其满足检测要求。在多种目标物共存的样品中, HPLC-MS/MS 更具检测优势。免疫检测法中抗体的抗干扰能力较弱, 基质干扰容易出现假阳性结果, 因此, 样品前处理要求较为严格。SERS 检测方法和电化学检测方法中, 当样品基质较为简单时, 如蜂蜜、环境水, 可进行简单处理后检测。以牛奶中 FZD 电化学检测为例, 碱性条件下 FZD 在阳极氧化产生电流信号, 基质中蛋白影响较小, 样品前处理为过滤稀释。基于 MOFs 材料的传感器, 考虑到目标物识别特异性及 MOFs 荧光性质, 实验多数以环境水为样品展开。针对不同的食品基质样品, 开发对应的预处理方法有助于实现更为灵敏的特异性检测。

色谱质谱法和免疫检测法, 受限于核心技术: 色谱柱、仪器、抗体的更新换代, 其检测方法的优化主要集中在样品前处理技术及与其他技术的联用。相较而言, SERS、电化学检测、荧光检测法等快速检测方法发展迅速, 从材料合成、反应原理设计、传感机制构建等全过程改进, 其检测灵敏度和特异性满足检测需求, 并且具有快速、易操作的优势。通过便携式检测设备、软件、试剂盒等的开发, 可助力硝基呋喃类药物残留的现场检测, 有望实现从源头到餐桌的全链条风险防控, 为国民健康和进出口贸易保驾护航。

参 考 文 献

[1] KYUCHUKOVA R. Antibiotic residues and human health hazard-review [J]. *Bulg J Agric Sci*, 2020, 26: 664-668.

[2] QUILLARDET P. Organ-targeted mutagenicity of nitrofurantoin in big blue transgenic mice [J]. *Mutagenesis*, 2006, 21: 305-311.

[3] HOOGENBOOM LAP, BRUCHEM GD, SONNE K, *et al*. Absorption of a mutagenic metabolite released from protein-bound residues of furazolidone [J]. *Environ Toxicol Pharm*, 2002, 11: 273-287.

[4] 张凡, 董曼曼, 李国薇, 等. 2020 年西安市淡水鱼中兽药残留质量分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12: 4269-4273.

ZHANG F, DONG MM, LI GW, *et al*. Analysis of veterinary drug residues quality of freshwater fish in Xi'an in 2020 [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12: 4269-4273.

[5] 李伟华, 李海丽. 2020 年茂名市食用农产品质量安全抽样检测数据分析与建议[J]. *食品工程*, 2022, 2: 8-11, 15.

LI WH, LI HL. Analysis and suggestions on sampling test data of quality and safety of edible agricultural products in Maoming City in 2020 [J]. *Food Eng*, 2022, 2: 8-11, 15.

[6] 王丹, 马淑青, 李琳, 等. 潍坊市市售动物源性食品中多种兽药残留

- 留分布研究[J]. 中国卫生工程学, 2022, 21: 48–50, 53.
- WANG D, MA SQ, LI L, *et al.* Investigation on the distribution of various veterinary drug residues in animal food in Weifang City [J]. Chin J Public Health Eng, 2022, 21: 48–50, 53.
- [7] RAMOS F, LUCIA S, BARBOSA J. Nitrofurantoin veterinary drug residues in chicken eggs [J]. Egg Innov Strateg Improv, 2017, 43: 457–464.
- [8] MCCALLA DR. Mutagenicity of nitrofurantoin derivatives: Review [J]. Environ Mol Mutagen, 2010, 5: 745–765.
- [9] 李军. 畜禽饲料中硝基呋喃类药物快速检测技术研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2011.
- LI J. Study on the methods for rapid determination of nitrofurans in animal feeds [D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2011.
- [10] BARBOSA J, FREITAS A, MOURAO J. Determination of furaltadone and nifursol residues in poultry eggs by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2012, 60: 4227–4234.
- [11] BOGIALLI S, CORCIA A. Recent applications of liquid chromatography-mass spectrometry to residue analysis of antimicrobials in food of animal origin [J]. Anal Bioanal Chem, 2009, 395: 947–966.
- [12] WANG C, QU L, LIU X, *et al.* Determination of a metabolite of nifursol in foodstuffs of animal origin by liquid-liquid extraction and liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2017, 40: 671–676.
- [13] 李芳, 陈莹, 李献刚, 等. 动物源性食品中硝基呋喃及其代谢产物检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7: 2320–2327.
- LI F, CHEN Y, LI XG, *et al.* Progress on determination of nitrofurantoin and their metabolites in animal-derived food [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7: 2320–2327.
- [14] FAYISSA GR, DUBE S, NINDI MM. Fast screening method to determine metabolites of nitrofurans in chicken meat using partitioned dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC/DAD [J]. Food Addit Contam A, 2023, 40: 56–66.
- [15] 陆春波, 应永飞, 吕伟军. 饲料中呋喃唑酮的 HPLC 法测定[J]. 中国家禽, 2005, 27(23): 13–15.
- LV CB, YING YF, LV WJ. Determination of furazolidone in feedstuff with HPLC [J]. China Poul, 2005, 27(23): 13–15.
- [16] 彭涛, 邱月明, 李淑娟, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物肌肉中硝基呋喃类抗生素代谢物[J]. 检验检疫学报, 2003, 13(6): 23–25.
- PENG T, QIU YM, LI SJ, *et al.* Determination of nitrofurantoin antibiotic metabolites in animal muscles by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Inspect Quar, 2003, 13(6): 23–25.
- [17] 林黎明, 林回春, 高彦惠. 液相色谱/串联质谱线性组合法测定动物组织中硝基呋喃类代谢产物[J]. 分析化学, 2005, 33: 1081–1086.
- LIN LM, LIN HC, GAO YH. Determination of nitrofurantoin metabolites in animal tissues by isotope dilution linear combination high performance liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2005, 33: 1081–1086.
- [18] 吴刚. LC/MS-MS 法测定水产品中硝基呋喃类代谢物(AOZ、AHD、SEM)方法研究[J]. 食品安全导刊, 2022, 11: 70–74.
- WU G. LC/MS-MS method for determination of nitrofurantoin metabolites (AOZ, AHD, SEM) in aquatic products [J]. Chin Food Saf Magaz, 2022, 11: 70–74.
- [19] MELEKHIN AO, TOLMACHEVA VV, SHUBINA EG, *et al.* Determination of nitrofurantoin metabolites in honey using a new derivatization reagent, magnetic solid-phase extraction and LC-MS/MS [J]. Talanta, 2021, 230: 122310.
- [20] GONG XM, LI K, XU WJ, *et al.* Determination of nitrofurantoin metabolites in complex food matrices using a rough, cheap, easy-made wooden tip-based solid-phase microextraction probe and LC-MS/MS [J]. J Chem, 2022. DOI: 10.1155/2022/1315276
- [21] LV Z, LUO Z, LU J, *et al.* Analysis of metabolites of nitrofurantoin antibiotics in animal-derived food by UPLC-MS/MS [J]. Int Food Res J, 2021, 28: 467–478.
- [22] KRISHNAN AA, THELUKUTLA V, SENGAR AS, *et al.* Simultaneous determination of five metabolites of nitrofurans including the metabolite nifursol in shrimp and fish by UPLC-MS/MS: In-house method validation according to commission implementing regulation (EU) 2021/808 [J]. Food Addit Contam A, 2023, 40: 222–234.
- [23] CHEN R, LI JX, YANG ZW, *et al.* Determination of 3,5-dinitrosalicylic acid hydrazide in honey by solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Protect, 2020, 83: 910–914.
- [24] MELEKHIN AO, TOLMACHEVA VV, SHUBINA EG, *et al.* A new derivatizing agent for determining nitrofurantoin metabolites in chicken eggs by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Anal Chem, 2021, 76: 1312–1320.
- [25] RYU E, PARK JS, GIRI SS, *et al.* A simplified modification to rapidly determine the residues of nitrofurans and their metabolites in aquatic animals by HPLC triple quadrupole mass spectrometry [J]. Environ Sci Pollut R, 2021, 28: 7551–7563.
- [26] MELEKHIN AO, TOLMACHEVA VV, GONCHAROV NO, *et al.* Multi-class, multi-residue determination of 132 veterinary drugs in milk by magnetic solid-phase extraction based on magnetic hypercrosslinked polystyrene prior to their determination by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2022, 387: 132866.
- [27] REGAN G, MOLONEY M, DI ROCCO M, *et al.* Development and validation of a rapid LC-MS/MS method for the confirmatory analysis of the bound residues of eight nitrofurantoin drugs in meat using microwave reaction [J]. Anal Bioanal Chem, 2022, 414: 1375–1388.
- [28] 朱晓玲, 刘杰, 江丰, 等. 超声波辅助衍生-液相色谱串联质谱法快速测定克氏原螯虾中的硝基呋喃类代谢物残留[J]. 现代食品科技, 2021, 37: 271–278.
- ZHU XL, LIU J, JIANG F, *et al.* Rapid determination of nitrofurantoin metabolites in *Procambarus clarkii* by ultrasonic assisted derivatization-liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Mod Food Sci Technol, 2021, 37: 271–278.
- [29] WU SY, YANG BH, YU HQ, *et al.* A rapid derivatization method for analyzing nitrofurantoin metabolites in fish using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2020, 310: 125814.
- [30] ZHANG S, YANG ZS, YU HX, *et al.* Furazolidone and nitrofurazone metabolic studies in *Crucian carp* by ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr Sci, 2022, 60: 963–969.
- [31] YUAN GX, ZHU Z, YANG P, *et al.* Simultaneous determination of eight nitrofurantoin residues in shellfish and fish using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Food Compos Anal, 2020, 92: 103540.
- [32] 王丹, 谷翠梅, 李琳, 等. EMR-Lipid QuEChERS UPLC-MS/MS 法测定动物源性食品中残留氯霉素及 4 种硝基呋喃类代谢物[J]. 中国卫生工程学, 2023, 22: 17–19, 23.
- WANG D, GU CM, LI L, *et al.* The determination of chloramphenicol and four nitrofurantoin metabolites in food of animal origin by EMR-lipid QuEChERS UPLC-MS/MS [J]. Chin J Public Health Eng, 2023, 22: 17–19, 23.
- [33] 李招, 李剑, 徐巧. UPLC-MS/MS 法测定鸡肉中 5 种硝基呋喃类代谢物[J].

- 食品工业, 2023, 44: 282–286.
- LI Z, LI J, XU Q. Determination of 5 nitrofurans metabolites in chicken by UPLC-MS/MS [J]. Food Ind, 2023, 44: 282–286.
- [34] 郭添荣, 韩世鹤, 吴文林, 等. UPLC-MS/MS 法快速检测人工养殖淡水鱼中硝基呋喃类代谢物[J]. 环境化学, 2022, 41: 3534–3543.
- GUO TR, HAN SH, WU WL, *et al.* Rapid detection of nitrofurans metabolites in cultured freshwater fish by UPLC-MS/MS [J]. Environ Chem, 2022, 41: 3534–3543.
- [35] 封腾望, 王新新, 穆树荷, 等. 滤过型净化-超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法测定草鱼肌肉冻干粉中4种硝基呋喃类代谢物[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13: 4180–4187.
- FENG TW, WANG XX, MU SH, *et al.* Determination of 4 kinds of nitrofurans metabolites in grass carp muscle lyophilized powder by pass-through cleanup-ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole/compound linear ion trap mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13: 4180–4187.
- [36] MENG XR, JI DJ, ZHANG W, *et al.* Determination of 3,5-dinitro-N'-(5-nitrofurfurylidene) salicylic acid hydrazide in fish using immunochromatographic strip tests [J]. Food Agric Immunol, 2019, 30: 475–486.
- [37] COOPER K, CADDELL A, ELLIOTT C, *et al.* Production and characterisation of polyclonal antibodies to a derivative of 3-amino-2-oxazolidinone, a metabolite of the nitrofurans furazolidone [J]. Anal Chim Acta, 2004, 520: 79–86.
- [38] YIN XC, DOU LN, HU HL, *et al.* An immune-scaffold relying biosensor for simultaneous detection of nitrofurazone and furazolidone [J]. Sensor Actuat B-Chem, 2021, 345: 130399.
- [39] LIU XY, XIA F, ZHANG SE, *et al.* Dual-color aggregation-induced emission nanoparticles for simultaneous lateral flow immunoassay of nitrofurans metabolites in aquatic products [J]. Food Chem, 2023, 402: 134235.
- [40] 王立博, 邓莉, 张永辉, 等. 荧光免疫层析试纸在水产品中呋喃唑酮代谢物快速检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12: 7952–7959.
- WANG LB, DENG L, ZHANG YH, *et al.* Application of fluorescence immunochromatographic strip for rapid detection furazolidone metabolites in aquatic products [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12: 7952–7959.
- [41] 吴烁, 张彪, 张万利, 等. 荧光微球免疫层析方法定量检测水产品中4种硝基呋喃代谢物[J]. 食品科学, 2021, 42: 299–304.
- WU S, ZHANG B, ZHANG WL, *et al.* Microsphere-based fluorescence immune-chromatographic assay for quantitative detection of four nitrofurans metabolites in aquatic products [J]. Food Sci, 2021, 42: 299–304.
- [42] CHENG YY, LIU XY, YANG M, *et al.* Ratiometric fluorescent immunochromatography for simultaneously detection of two nitrofurans metabolites in seafoods [J]. Food Chem, 2023, 404: 134698.
- [43] LIU XY, CHENG YY, GUAN BB, *et al.* Quantum dot nanobeads as multicolor labels for simultaneous multiplex immunochromatographic detection of four nitrofurans metabolites in aquatic products [J]. Molecules, 2022, 27: 8324–8335.
- [44] WANG LY, WANG XK, CHENG L, *et al.* SERS-based test strips: Principles, designs and applications [J]. Biosens Bioelectron, 2021, 189: 113360.
- [45] WU YP, WANG J, ZHOU Y, *et al.* Quantitative determination of nitrofurazone metabolites in animal-derived foods based on a background fluorescence quenching immunochromatographic assay [J]. Foods, 2021, 10: 1668–1677.
- [46] LIAO W, LU XN. Determination of chemical hazards in foods using surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with advanced separation techniques [J]. Trends Food Sci Technol, 2016, 54: 103–113.
- [47] YAN S, LI YY, PENG YK, *et al.* Detection of nitrofurans residues in honey using surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. J Food Sci, 2022, 87: 3318–3328.
- [48] FAN WL, GAO WX, JIAO J, *et al.* Highly sensitive SERS detection of residual nitrofurantoin and 1-amino-hydantoin in aquatic products and feeds [J]. Luminescence, 2022, 37: 82–88.
- [49] FAN WL, YANG SW, GAO WX, *et al.* Highly sensitive bromide aided SERS detection of furazolidone and 3-amino-2-oxazolidinone residual in aquaculture products [J]. Microchem J, 2021, 169: 106532.
- [50] FARQUHARSON S, BROUILLETTE C, SMITH W, *et al.* A surface-enhanced Raman spectral library of important drugs associated with point-of-care and field applications [J]. Front Chem, 2019, 7: 706–722.
- [51] ALDEEK F, HSIEH KC, UGOCHUKWU ON, *et al.* Accurate quantitation and analysis of nitrofurans metabolites, chloramphenicol, and florfenicol in seafood by ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Method validation and regulatory samples [J]. J Agric Food Chem, 2018, 66: 5018–5030.
- [52] BARVEEN NR, WANG TJ, WANG YY, *et al.* Flexible silver-nanoparticles/PMMA SERS substrate derived from nanotips-equipped chemically patterned ferroelectric crystals for detecting antibiotics on irregular surfaces [J]. Surf Interfaces, 2023, 41: 103169.
- [53] ZHANG HD, LAI HS, WU XR, *et al.* CoFe₂O₄@HNTs/AuNPs substrate for rapid magnetic solid-phase extraction and efficient SERS detection of complex samples all-in-one [J]. Anal Chem, 2020, 92: 4607–4613.
- [54] TENG YJ, WANG ZN, ZUO SH, *et al.* Identification of antibiotic residues in aquatic products with surface-enhanced Raman scattering powered by 1-D convolutional neural networks [J]. Spectrochim Acta A, 2023, 289: 122195.
- [55] BI SY, SHAO D, YUAN Y, *et al.* Sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) determination of nitrofurazone by β -cyclodextrin-protected AuNPs/ γ -Al₂O₃ nanoparticles [J]. Food Chem, 2022, 370: 131059.
- [56] WANG Y, CHEN HC, JIANG L. A highly reproducible SERS sensor based on an Au nanoparticles/graphene oxide hybrid nanocomposite for label-free quantitative detection of antibiotics [J]. Analyst, 2021, 146: 5740–5746.
- [57] ZOUBIR J, RADAA C, BOUGDOUR N, *et al.* A sensor based on silver nanoparticles synthesized on carbon graphite sheets for the electrochemical detection of nitrofurazone: Application: Tap water, commercial milk and human urine [J]. J Indian Chem Soc, 2022, 99: 100590.
- [58] AMALRAJ AJJ, MURTHY UN, SEA-FUE W. Ultrasensitive electrochemical detection of an antibiotic drug furaltadone in fish tissue with a ZnO-ZnCo₂O₄ self-assembled nano-heterostructure as an electrode material [J]. Microchem J, 2021, 169: 106566.
- [59] YU WL, TANG YW, SANG YX, *et al.* Preparation of a carboxylated single-walled carbon-nanotube-chitosan functional layer and its application to a molecularly imprinted electrochemical sensor to quantify semicarbazide [J]. Food Chem, 2020, 333: 127524.
- [60] 陆欢. 基于分子印迹技术构建的电化学传感器及其在抗生素检测中的应用[D]. 上海: 上海大学, 2022.
- LU H. Construction of electrochemical sensor based on molecular imprinting technique and its application in antibiotic detection [D]. Shanghai: Shanghai University, 2022.
- [61] 孙玉奉. 纳米材料基电化学传感器的构建及其对抗生素的检测方法与机理研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2021.

- SUN YF. Studying on the construction of electrochemical sensors based on nanomaterial for antibiotics detection and mechanism [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2021.
- [62] 王博韬. 基于纳米复合材料构建电化学免疫传感器检测硝基呋喃类代谢物残留研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023.
- WANG BT. Construction of electrochemical immunosensors based on nanocomposites for the detection of nitrofurantoin residues [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023.
- [63] SHI SC, CAO GJ, CHEN YM, *et al.* Facile synthesis of core-shell Co-MOF with hierarchical porosity for enhanced electrochemical detection of furaltadone in aquaculture water [J]. *Anal Chim Acta*, 2023, 1263: 341296.
- [64] ZOUBIR J, ASSABBANE A, BAKAS I. Electroanalysis of nitrofurantoin at silver particles and graphite powder composite electrode [J]. *Carbon Lett*, 2022, 32: 767–780.
- [65] RADULESCU MC, BUCUR MP, BUCUR B, *et al.* Rapid determination of 5-nitrofurantoin ring antibiotics in complex samples using a boron-doped diamond electrode and differential pulse voltammetry [J]. *Anal Lett*, 2021, 54: 2363–2375.
- [66] CHEN TW, PRIYA TS, CHEN SM, *et al.* Synthesis of praseodymium vanadate in deep eutectic solvent medium for electrochemical detection of furaltadone [J]. *Process Saf Environ*, 2023, 174: 368–375.
- [67] ANH NT, DINH NX, HUYEN NN, *et al.* Promoting electron transfer kinetics and adsorption capacity for the detection of furazolidone in real food samples by using Ag-core@Fe₃O₄-shell-based electrochemical sensing platform [J]. *J Electrochem Soc*, 2023, 170: 017510.
- [68] 蔡思学. 新型电化学传感器用于水产品中三种药物残留检测的研究[D]. 厦门: 集美大学, 2022.
- CAI SX. Research on the detection of three drug residues in aquatic products by new electrochemical sensors [D]. Xiamen: Jimei University, 2022.
- [69] YAGHI OM, LI H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 10401–10402.
- [70] FAN LM, ZHAO DS, ZHANG HH, *et al.* A hydrolytically stable amino-functionalized Zinc(II) metal-organic framework containing nanocages for selective gas adsorption and luminescent sensing [J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2021, 326: 111396.
- [71] LIU YH, ZHANG Y, KARMAKER PG, *et al.* Dual-color 2D lead-organic framework with two-fold interlocking structures for the detection of nitrofurantoin antibiotics and 2,6-dichloro-4-nitroaniline [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 51531–51544.
- [72] 张晓贤. 染料负载型金属有机骨架的构筑及荧光识别性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
- ZHANG XX. Study on the construction of dye-supported metal-organic skeleton and its fluorescence recognition performance [D]. Taiyuan: North University of China, 2023.
- [73] 李贝. 金属有机配合物的构筑及其荧光识别性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
- LI B. Construction of metal organic complexes and their fluorescence recognition properties [D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [74] 王璐. 吡啶羧酸 Eu/Gd 金属—有机框架材料的制备及荧光传感性能研究[D]. 宁夏: 宁夏大学, 2022.
- WANG L. Preparation and fluorescence sensing properties of Eu/Gd metal-organic framework of pyridine carboxylic acid [D]. Ningxia: Ningxia University, 2022.
- [75] ZHANG L, WANG J, REN XY, *et al.* Internally extended growth of core-shell NH₂-MIL-101(Al)/ZIF-8 nanoflowers for the simultaneous detection and removal of Cu(II) [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 21029–21038.
- [76] SONG DX, JI XX, CHEN SY, *et al.* A luminescent sensor based on a Cd²⁺ complex for the detection of nitrofurantoin antibiotics in aqueous solution [J]. *Inorg Chem Commun*, 2022, 138: 109220.
- [77] YANG YH, REN GJ, YANG WK, *et al.* A new MOF-based fluorescent sensor for the detection of nitrofurantoin antibiotics [J]. *Polyhedron*, 2021, 194(10): 114923.
- [78] CONG ZZ, SONG ZF, MA YX, *et al.* Highly emissive metal-organic frameworks for sensitive and selective detection of nitrofurantoin and quinolone antibiotics [J]. *Chem-Asian J*, 2021, 16: 1773–1779.
- [79] FAN LM, ZHAO DS, LI B, *et al.* Luminescent binuclear Zinc(II) organic framework as bifunctional water-stable chemosensor for efficient detection of antibiotics and Cr(VI) anions in water [J]. *Spectrochim Acta A*, 2022, 264: 123232.
- [80] ZHANG XY, WANG K, CHANG Y, *et al.* Three Cd-MOFs with water stability act as novel fluorescent probes for detecting nitrofurantoin, nitrofurantoin and Fe³⁺ [J]. *J Solid State Chem*, 2022, 313: 123170.
- [81] MENG ZX, YANG FN, WANG XJ, *et al.* Trefoil-shaped metal-organic cages as fluorescent chemosensors for multiple detection of Fe³⁺, Cr₂O₇²⁻, and antibiotics [J]. *Inorg Chem*, 2023, 62: 1297–13055.
- [82] 赵砚珑. 荧光MOFs的构筑及其选择性检测水中污染物研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2022.
- ZHAO YL. Construction of fluorescent MOFs for selective detection of pollutants in water [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2022.
- [83] 雷渊雄, 夏阿林. 基于偏最小二乘法测定小龙虾中呋喃唑酮代谢物残留量[J]. *中国食品工业*, 2022, 2: 120–124, 128.
- LEI YX, XIA AL. Determination of residual furazolidone metabolites in crayfish using partial least squares method [J]. *China Food Ind*, 2022, 2: 120–124, 128.
- [84] 袁婷婷, 吴靖文, 薄艳华, 等. 基于太赫兹超表面传感器的硝基呋喃类药物痕量检测[J]. *光学学报*, 2023, 43(7): 171–179.
- YUAN TT, WU JW, BO YH, *et al.* Trace detection of nitrofurantoin drugs based on Terahertz meta-surface sensor [J]. *Acta Optica Sin*, 2023, 43(7): 171–179.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



胡家勇, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全与检测。
E-mail: hjyong0213@163.com



李玉芝, 博士, 讲师, 主要研究方向为食品质量与安全分析。
E-mail: yuzhili_226@163.com