

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241205001

引用格式: 霍文迪, 文字鹏, 张荣月, 等. 壳聚糖净化-超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法测定水产品中硝基呋喃类代谢物残留研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 71-77.

HUO WD, WEN YP, ZHANG RY, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in aquatic products by chitosan purification-ultra performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 71-77. (in Chinese with English abstract).

壳聚糖净化-超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法测定水产品中硝基呋喃类代谢物残留研究

霍文迪^{1,2,3}, 文字鹏^{2,3,4}, 张荣月^{1*}, 李晋成^{2,3*}

(1. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 北京 102617; 2. 中国水产科学研究院, 北京 100141;
3. 农业农村部水产品质量安全控制重点实验室, 北京 100141; 4. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306)

摘要: **目的** 建立一种基于壳聚糖净化结合超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法, 测定水产品中硝基呋喃类代谢物残留的快速检测方法。**方法** 样品经盐酸水解、2-硝基苯甲醛衍生、乙酸乙酯提取、壳聚糖净化、氮吹浓缩复溶后, 借助超高效液相色谱仪实现快速分离, 三重四极杆/复合线性离子阱质谱仪进行测定, 内标法定量分析, 实现快速、准确地测定水产品中硝基呋喃类代谢物残留量。**结果** 4种硝基呋喃类代谢物在 0.5~10.0 µg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.998, 定量限为 0.5 µg/kg; 以鲤鱼、大菱鲆以及南美白对虾为样品, 在 3 个不同添加水平下 4 种硝基呋喃类代谢物的平均回收率为 96.5%~116.5%, 日内相对标准偏差为 2.2%~9.3%, 日间相对标准偏差为 2.7%~9.7%。**结论** 该方法经济、简便、高效, 灵敏度高, 重复性好, 可作为水产品中 4 种硝基呋喃类代谢物残留的常规检测方法。

关键词: 壳聚糖; 水产品; 硝基呋喃类代谢物; 超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱法

Determination of nitrofurans metabolites in aquatic products by chitosan purification-ultra performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry

HUO Wen-Di^{1,2,3}, WEN Yu-Peng^{2,3,4}, ZHANG Rong-Yue^{1*}, LI Jin-Cheng^{2,3*}

(1. School of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China; 3. Key Laboratory of Control of Quality and Safety for Aquatic Products, Ministry of Agriculture, Beijing 100141, China; 4. College of Fisheries and Life Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

收稿日期: 2024-12-05

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(2025XT04); 国家现代农业产业技术体系项目(CARS-48); 中国水产科学研究院科技创新项目(2020TD75)

第一作者: 霍文迪(2000—), 男, 研究生, 主要研究方向为水产品质量安全监测。E-mail: 1307895486@qq.com

*通信作者: 张荣月(1979—), 男, 教授, 主要研究方向为大孔层析介质制备及应用。E-mail: zhangrongyue@bipt.edu.cn

李晋成(1983—), 男, 研究员, 主要研究方向为水产品质量安全检测技术。E-mail: lijc@cafs.ac.cn

ABSTRACT: Objective To develop a rapid method for the determination of nitrofurans metabolites in aquatic products based on chitosan purification combined with ultra performance liquid chromatography and triple quadrupole/composite linear ion trap mass spectrometer. **Methods** The samples were hydrolyzed by hydrochloric acid, derived by 2-nitrobenzaldehyde, extracted by ethyl acetate, rapidly purified by chitosan, and then concentrated and redissolved. Rapid separation was achieved by ultra performance liquid chromatography, measured by triple quadrupole/composite linear ion trap mass spectrometer, and quantified by internal standard method to achieve the rapid and accurate determination of nitrofurans metabolites residues in aquatic products. **Results** The 4 kinds of nitrofurans metabolites had a good linear relationship in the concentration range of 0.5–10.0 $\mu\text{g/L}$, the correlation coefficients were all more than 0.998, and the limit of quantification was 0.5 $\mu\text{g/kg}$. Taking carp, *Scophthalmus maximus* and *Litopenaeus vannamei* as samples, the average recovery of 4 kinds of nitrofurans metabolites at 3 different addition levels was 96.5%–116.5%, the intra-day relative standard deviation was 2.2%–9.3%, and the intra-day relative standard deviation was 2.7%–9.7%. **Conclusion** The method is economical, simple, efficient, sensitive and reproducible, and can be used as a routine method for the determination of 4 kinds of nitrofurans metabolites in aquatic products.

KEY WORDS: chitosan; aquatic products; nitrofurans metabolites; ultra performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry

0 引言

硝基呋喃类药物作为一种能够对抗大部分细菌的抗生素,其主要包括呋喃西林、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃唑酮 4 种化合物^[1-3]。已有研究表明,硝基呋喃类化合物毒副作用明显,可能造成致癌、致畸、致突变等严重后果^[4-6]。因此,其残留问题引起了国内外的广泛重视。我国农业农村部公告第 250 号^[7]明确规定硝基呋喃类化合物禁止在食品动物中使用。

呋喃西林、呋喃它酮、呋喃妥因和呋喃唑酮 4 种硝基呋喃类药物有着在鱼肉、虾肉等水产基质内快速代谢的特性,它们所对应的最终代谢后目标物分别为氨基脒(semicarbazide, SEM)、3-氨基-2-恶唑烷基酮(3-amino-2-oxazolidone, AOZ)、1-氨基-2-内酰胺(1-aminohydantoin, AHD)和 5-甲基吗啉-3-氨基-2-噁唑烷基酮(5-morpholinomethyl-3-amino-2-oxazolidone, AMOZ),这些产物容易与蛋白相结合且最终产物结构稳定。故常通过检测其相应的 4 种代谢产物来反映 4 种硝基呋喃类化合物残留水平^[8-9]。目前,硝基呋喃类代谢物残留的检测方法有免疫层析法^[10-12]、酶联免疫法^[13-14]和高效液相色谱法^[15]等。与超高效液相色谱-串联质谱法相比,免疫层析法受抗原的稳定性及灵敏度的影响,易受杂质干扰;酶联免疫法的操作过程中易受温度干扰;高效液相色谱法则存在灵敏度较低的问题。

水产品基质中成分相对复杂,杂质蛋白以及脂质成分较为丰富,因此需要选用合适的样品前处理方法对最终所得复溶上机液净化处理,以此来保障硝基呋喃类代谢物残留测定的准确性及稳定性,如正己烷去脂法^[16-17]、固相萃取法^[18]、基质分散固相萃取^[19]和 Oasis PRiME HLB 净化

法^[5]等。然而,传统的固相萃取净化方法的操作步骤烦琐,耗时长^[20]。GB 31656.13—2021《食品安全国家标准 水产品中硝基呋喃类代谢物多残留的测定 液相色谱-串联质谱法》需要采用 14000 r/min 超高速离心 10 min 的方式对最终的复溶后上机液进行净化操作。而在各领域的实际应用中,壳聚糖作为渔业副产物的一类天然聚合物^[21],其自身具有无毒^[22]、绿色环保、可降解^[23-24]且低成本^[25]的优势,此外,壳聚糖其表面富含众多的羟基、氨基等官能团^[26],赋予了它对多种油脂类杂质^[27-30]优异的吸附效果,同时在农药残留检测中,壳聚糖由于除脂能力,能够极大程度降低脂类杂质对于最终仪器检测的干扰。该材料将可以选择性吸附并去除提取液中的脂肪、磷脂类等干扰物,从而达到净化提取液的目的。与固相萃取、14000 r/min 超高速离心等传统样品前处理方法相比,使用壳聚糖来进行净化处理可以免除活化、淋洗以及洗脱等一系列步骤,仅需一步离心便可以完成提取液的净化处理,具有处理方法高效、操作便捷的优势。

本研究基于壳聚糖快速净化方法,结合超高效液相色谱-三重四极杆/复合线性离子阱质谱仪(ultra performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap-mass spectrometry, UPLC-QTRAP-MS/MS)建立了鲤鱼中 4 种硝基呋喃类代谢物的准确定量检测方法,以期在水产基质中硝基呋喃类代谢物的检测提供新思路。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

1.1.1 材料与试剂

壳聚糖(CAS: 9012-76-4,黏度: 100~200 mPa·s,阿拉丁生化科技股份有限公司); SEM、AOZ、AHD 和 AMOZ 4

种硝基呋喃类代谢物标准品(批号: S155597)、SEM-¹³C-¹⁵N₂、AOZ-D₄、AHD-¹³C₃和AMOZ-D₅ 4种硝基呋喃类代谢物同位素内标标准品(批号: S178961)(天津阿尔塔科技有限公司); 2-硝基苯甲醛(德国 CNW 科技公司); 乙酸乙酯和甲醇(色谱纯, 美国 J.T.Baker 公司); 盐酸(分析纯, 上海信裕生物科技有限公司); 二甲基亚砜、乙酸铵(色谱纯)、磷酸氢二钾(分析纯)(阿拉丁生化科技股份有限公司); 蒸馏水(广州屈臣氏食品饮料有限公司)。

1.1.2 仪器与设备

QTRAP 5500 HPLC-QTRAP-MS/MS(美国 AB SCIEX 公司); H-2050 R 台式高速离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); SB-5200 DTN 超声波水浴机(宁波新芝生物科技股份有限公司); MVM-2500 多管涡旋混匀仪(上海泰坦科技股份有限公司); AB265-S 双量程分析天平(0.01/0.1 mg)、MS 3 Basic 旋涡混匀器(德国 IKA 公司); ZHWY-110 X 30 水浴恒温振荡器(上海智城分析仪器制造有限公司); N-EVAPTM112 氮吹仪(美国 Organomation Associates 公司); Hypersil GOLD 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm)(美国沃特世公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

本研究用于方法建立与验证的鲤鱼采购于北京市水产市场, 通过冷藏运输转移至实验室; 去除鱼皮鱼骨, 保留可食用部位, 经均质机捣碎为鱼糜状, 于-20 °C下冷冻保存, 备用。

1.2.2 标准溶液配制

取适量硝基呋喃混合标准液采用甲醇稀释, 配制系列混合标准中间液(100.0、10.0、1.0 μg/mL)和混合内标标准中间液(100.0、10.0、1.0 μg/mL), -20 °C避光保存备用。于临近使用前, 用水进行逐级稀释, 分别制备得到混合标准工作液(100.0、10.0 ng/mL)和混合内标标准工作液(50.0 ng/mL)。

1.2.3 仪器条件

液相色谱柱为 Hypersil GOLD 色谱柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 进样量: 10.0 μL; 柱温箱设定温度: 40°C; 流动相由 A 相和 B 相两相组成, 其中 A 相: 醋酸铵水溶液(2 mmol/L), B 相: 甲醇; 梯度洗脱, 洗脱程序详见表 1。

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

时间/min	流速/(mL/min)	A/%	B/%
0	0.35	90.0	10.0
6.00	0.35	10.0	90.0
9.00	0.35	10.0	90.0
9.10	0.35	90.0	10.0
11.00	0.35	90.0	10.0

采用电喷雾离子源在正离子模式下电离分析物, 检测模式为多反应监测模式。离子源具体设置参数: 离子源温度: 650.0 °C; 离子化电压: 5.5 kV; 气帘气: 30.0 psi; 雾化气: 60.0 psi; 辅助气: 55.0 psi。4种硝基呋喃类代谢物在多反应监测模式下的质谱参数详见表 2。

表 2 4种硝基呋喃类代谢物及其内标物在多反应监测模式下的质谱检测参数

Table 2 Mass spectrometry detection parameters of 4 kinds of nitrofurans metabolites and their internal standards in multiple reaction monitoring mode

分析物	保留时间/min	准分子离子(m/z)	碎片离子(m/z)	碰撞气能量/eV
SEM	2.6	209.2	166.2 [*] , 192.1	14, 16
AOZ	2.5	236.1	133.9 [*] , 103.9	17, 31
AHD	2.3	249.2	134.1 [*] , 104.1	17, 27
AMOZ	3.3	335.2	291.1 [*] , 262.2	17, 23
SEM- ¹³ C- ¹⁵ N ₂	-	212.1	168.0	14
AOZ-D ₄	-	240.1	134.0	17
AHD- ¹³ C ₃	-	252.0	134.0	17
AMOZ-D ₅	-	340.4	296.2	17

注: *定量离子; -代表数据多变无明显参考意义。

1.2.4 样品前处理

(1) 水解和衍生化

取一支 50 mL 离心管, 准确称量并加入 2.0 g 样品, 加入 0.05 mL 混合内标工作溶液(100 μg/L), 涡旋混合均匀。随后分别加入 5.0 mL 盐酸(0.2 mol/L)和 0.15 mL 2-硝基苯甲醛溶液(0.05 mol/L), 涡旋混合至分散均匀。最后将离心管放于恒温水浴振荡器(水温 37 °C)内且避光振荡反应 16 h (衍生化反应方程式见图 1)。

(2) 提取和净化过程

取出离心管冷却至室温, 加入 1.0 mol/L 磷酸氢二钾 15 mL 调整 pH 至 7.0~7.5, 随后加入 8 mL 乙酸乙酯涡旋振荡 1 min, 6000 r/min 离心 5 min, 取上清液加入至 15 mL 离心管, 再加入 1.2 g 无水硫酸钠以及 80 mg 壳聚糖涡旋 1 min, 随后 8000 r/min 离心 10 min 并将全部液体转移至 10 mL 离心管, 40 °C 下氮吹至干, 加入 1 mL 5% 甲醇水溶液进行复溶, 过 0.22 μm 滤膜上机检测。

1.2.5 标准曲线制作

采用甲醇稀释混合标准工作溶液以分别得到 10.0 ng/mL 以及 100.0 ng/mL 混合标准工作溶液, 配制得到质量浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0 和 10.0 ng/mL 的系列标准溶液, 除不加实际样品和不进行净化处理外, 其余实验步骤按 1.2.4 进行前处理操作, 按 1.2.3 条件进行检测, 采用内标法制做标准曲线。

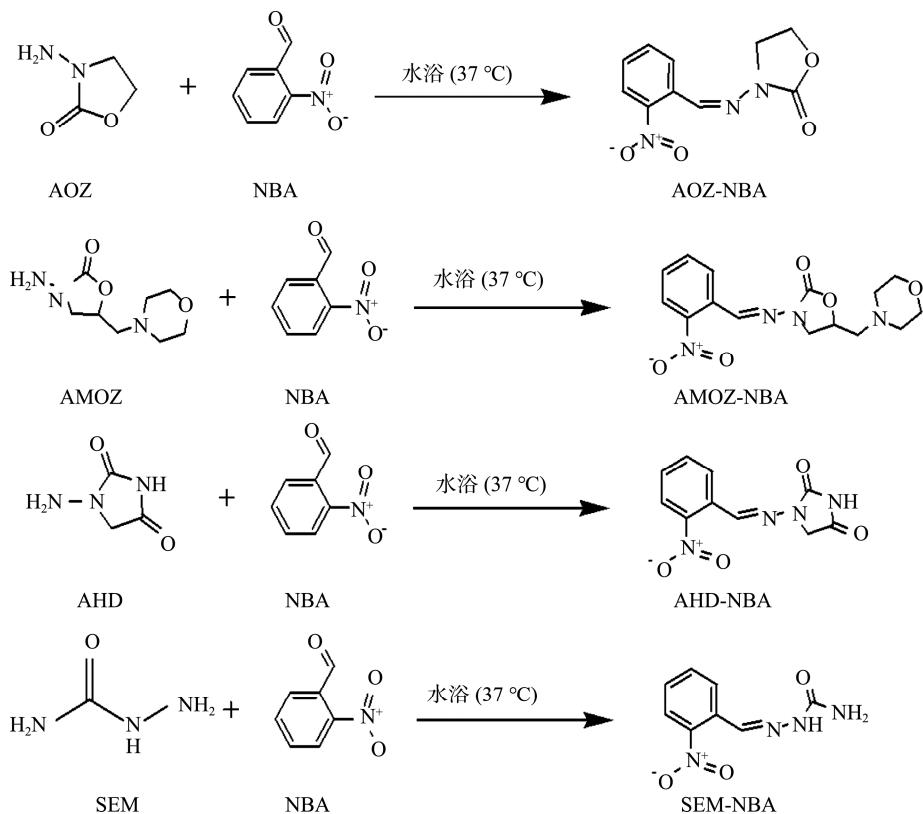


图 1 4 种硝基呋喃类代谢物衍生化反应方程

Fig.1 Derivation process of 4 kinds of nitrofur metabolites

1.3 数据处理

采用 SCIEX 的 Analyst® Software 软件对数据进行采集, MultiQuant 3.0.3 软件进行定量分析。所有数据均由 Word Processing System Excel 计算, 由 OriginPro 2022 软件作图。

2 结果与分析

2.1 净化方法选择

硝基呋喃类代谢物经水解、衍生、提取、浓缩等一系列前处理后的复溶液中仍含有干扰物质, 影响定量检测结果。本研究以鲤鱼样品为实验对象, 采用壳聚糖对乙酸乙酯提取液进行除杂净化处理。本研究以加标浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的鲤鱼肌肉为实验对象, 采用壳聚糖对乙酸乙酯提取液进行除杂净化处理。本研究先后对比了 1 g 无水硫酸钠组合不同质量壳聚糖(0、10、20、50、60、80、100 mg)净化效果。由图 2 可知, 随着壳聚糖用量的增加目标化合物的响应强度也随之增长, 使用 80 mg 壳聚糖净化乙酸乙酯提取液时目标化合物的峰响应强度综合水平较优。当壳聚糖的量低于 80 mg 时, 硝基呋喃类代谢物的仪器信号可能为受到基质效应的抑制, 导致仪器响应低; 当

壳聚糖的量高于 80 mg 时, 硝基呋喃类代谢物被壳聚糖吸附的效应显著, 从而导致硝基呋喃类代谢物的仪器响应降低。因此, 本研究采用 80 mg 壳聚糖对乙酸乙酯提取液进行除杂净化处理。

本研究先后对比了 80 mg 壳聚糖组合不同质量无水硫酸钠(200、500、700、1000、1200、1500 mg)净化效果(图 3)。结果表明, 采用 80 mg 壳聚糖和 1200 mg 无水硫酸钠对复溶液进行净化处理, 4 种目标物色谱峰的强度最高。因此, 本研究最终选择 80 mg 壳聚糖和 1200 mg 无水硫酸钠作为最佳净化填料组合。

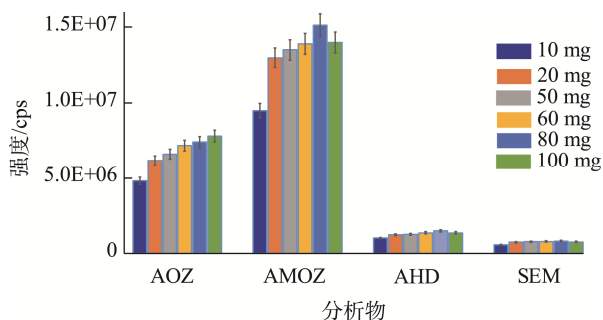


图 2 鲤鱼加标样品经不同质量壳聚糖处理后对比图(10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)
Fig.2 Comparison diagram of carp spiked samples treated with different quality chitosan (10 $\mu\text{g}/\text{kg}$)

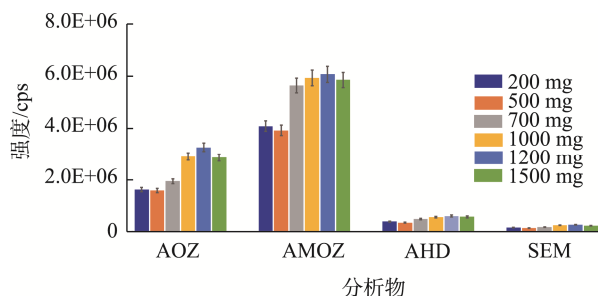


图3 鲤鱼加标样品经不同质量无水硫酸钠处理后对比图(10 µg/kg)

Fig.3 Comparison diagram of carp spiked samples treated with different mass of chitosan sodium sulfate (10 µg/kg)

2.2 与 GB 31656.13—2021 净化效果对比研究

在 GB 31656.13—2021 中, 采用 14000 r/min 高速离心 10 min 的方式对复溶液进行净化处理。本研究以鲤鱼样品为实验对象, 对比了经两种不同净化方式处理后净化液的色谱图(见图 4)。结果表明, 采用壳聚糖一步式净化, 4 种目标物色谱峰的强度均有明显提高; 在与国标法的实验流程对比时, 使用壳聚糖一步净化的方法实验步骤更为简便, 在最终上机检测前省去了额外的高速离心以分离杂质的操作, 整体实验流程更为安全便捷; 此外, 壳聚糖的加入可以吸附去除在乙酸乙酯提取液中的脂类杂质, 使得目标物峰响应值更强。综合考虑, 选择对样品进行壳聚糖净化处理。

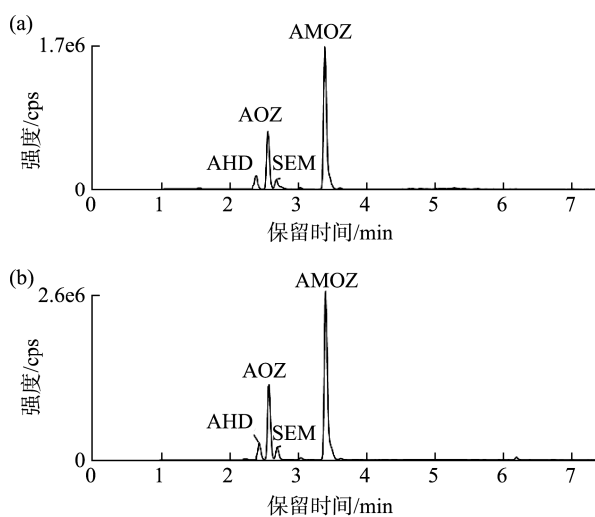


图4 14000 r/min 高速离心(a)和壳聚糖净化方法硝基呋喃类代谢物色谱图(b) (10 µg/kg)

Fig.4 14000 r/min high-speed centrifugation (a) and chromatographic diagram of nitrofurans metabolites by chitosan purification method (b) (10 µg/kg)

2.3 方法学验证

2.3.1 线性方程与定量限

按照 1.2.5 绘制标准曲线, 内标法定量。4 种目标化

合物的线性回归方程、相关系数和定量限见表 3。4 种硝基呋喃类代谢物在 0.5~10.0 µg/L 浓度范围内的线性关系良好, 相关系数(r)均大于 0.998, 选择 10 倍信噪比下的加标浓度为定量限即 0.5 µg/kg, 说明本方法具有较高的灵敏度。

2.3.2 准确度正确度和精密度

分别选择鲤鱼、大菱鲆以及南美白对虾为空白样品, 按照 1.2.4 中样品制备方法, 选用未加标基质为空白样品, 根据 GB 2704—2008 的要求, 选择以 1 倍、4 倍、20 倍定量限对应 3 个不同浓度水平制备加标样品(0.5、2.0、10.0 µg/kg)进行实验, 以保证样品在检测时浓度在一定程度内的不同变化都可以通过所设计方法进行正确的测定, 确保实验结果在不同浓度范围下的真实可靠。选择相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)作为该方法重复性的衡量标准。每个加标浓度下的样品采用 6 个平行, 计算回收率及 RSDs。结果如表 4 所示, 3 个添加浓度水平下, 4 种硝基呋喃类代谢物的平均回收率为 96.5%~116.5%, 日内 RSDs 为 2.2%~9.3%, 日间 RSDs 为 2.7%~9.7%。表明本研究建立的检测方法正确度高且重复性良好, 可满足常见水产品中 4 种硝基呋喃类代谢物的检测需求。

表3 4种硝基呋喃类代谢物的线性回归方程和定量限
Table 3 Linear regression equation and limit of quantitation of 4 kinds of nitrofurans metabolites

化合物	线性范围 / (µg/L)	回归方程	相关系数 (r)	定量限 / (µg/kg)
SEM	0.5~10.0	$Y=0.29683X+0.01936$	0.99964	0.5
AOZ	0.5~10.0	$Y=0.23747X+0.00523$	0.99875	0.5
AHD	0.5~10.0	$Y=0.32279X-0.00140$	0.99977	0.5
AMOZ	0.5~10.0	$Y=0.38553X+0.01646$	0.99937	0.5

表4 水产品中 4 种硝基呋喃类代谢物的回收率和 RSDs ($n=6$)

Table 4 Recoveries and RSDs of 4 kinds of nitrofurans metabolites in aquatic products ($n=6$)

水产样品	化合物	添加水平 / (µg/kg)	平均回收率 / %	日间 RSDs / %	日内 RSDs / %
鲤鱼	AOZ	0.5	115.9	7.7	9.3
		2.0	116.3	9.5	8.7
		10.0	116.5	3.8	4.5
	AMOZ	0.5	100.5	3.2	2.7
		2.0	102.6	3.2	2.5
		10.0	99.3	3.5	3.6
	AHD	0.5	104.1	4.8	6.4
		2.0	104.4	5.2	2.2
		10.0	102.0	4.2	4.5
	SEM	0.5	105.9	9.7	9.1
		2.0	102.6	5.1	5.9
		10.0	98.6	5.3	9.1
南美白对虾	AOZ	0.5	99.3	6.4	8.0
		2.0	106.4	8.1	5.0
		10.0	104.3	7.7	5.5

表 4(续)

水产样品	化合物	添加水平	平均回收率	日间	日内
		/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/%	RSDs/%	RSDs/%
南美白对虾	AMOZ	0.5	96.5	9.4	8.5
		2.0	97.2	2.8	2.7
		10.0	98.0	3.9	2.6
	AHD	0.5	103.8	6.0	5.9
		2.0	107.9	3.7	4.9
		10.0	105.6	3.6	2.6
	SEM	0.5	99.5	7.4	6.1
		2.0	103.7	4.3	5.4
		10.0	99.9	2.7	2.5
AOZ	0.5	102.3	7.2	6.3	
	2.0	105.4	5.9	7.4	
	10.0	104.9	5.7	4.6	
大菱鲆	AMOZ	0.5	101.2	3.7	4.3
		2.0	100.4	4.7	5.8
		10.0	98.7	4.0	2.8
	AHD	0.5	104.8	5.8	6.4
		2.0	100.6	4.6	5.2
		10.0	102.6	4.2	4.6
	SEM	0.5	101.3	6.3	5.8
		2.0	100.5	4.4	4.5
		10.0	98.6	3.6	3.3

3 结 论

本研究使用壳聚糖快速净化, 结合 UPLC-QTRAP-MS/MS, 建立了水产品中 4 种硝基呋喃类代谢物残留准确测定方法。实验结果表明, 该方法无需传统的高速离心净化, 且由于使用了壳聚糖对乙酸乙酯提取液进行净化, 使得目标物峰响应强度也变得更高。可以同时快速、准确测定水产品中 4 种硝基呋喃类代谢物残留量。此方法完全可以满足 GB 31656.13—2021 对 AOZ、AMOZ、AHD 和 SEM 4 种硝基呋喃类代谢物的检测要求。

参考文献

- [1] ZHANG YB, QIAO HO, CHEN C, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites residues in aquatic products by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2016, 192: 612–617.
- [2] WU SY, YANG BH, YU HQ, *et al.* A rapid derivatization method for analyzing nitrofurans metabolites in fish using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2020, 310: 125814.
- [3] VEACH BT, ANGLIN R, MUDALIGE TK, *et al.* Quantitation and confirmation of chloramphenicol, florfenicol, and nitrofurans metabolites in honey using LC-MS/MS [J]. *Journal of AOAC International*, 2017, 101(3): 897–904.
- [4] WANG KK, KOU YL, WANG M, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in fish by ultraperformance liquid chromatography-photodiode

array detection with thermostatic ultrasound-assisted derivatization [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(30): 18887–18893.

- [5] 刘新辉, 孙艳丽, 丁文慧, 等. Oasis PRiME HLB 净化法测定动物源性食品中的硝基呋喃代谢物[J]. *农产品质量与安全*, 2020(1): 32–36.
LIU XH, SUN YL, DING WH, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in animal-original food by Oasis PRiME HLB purification method [J]. *Quality and Safety of Agro-products*, 2020(1): 32–36.
- [6] 陈兴连, 林涛, 刘兴勇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鱼和虾中多类禁、限用兽药残留[J]. *色谱*, 2020, 38(5): 538–546.
CHEN XL, LIN T, LIU XY, *et al.* Rapid determination of multiple prohibited and restricted veterinary drug residues in fish and shrimp by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(5): 538–546.
- [7] 农业农村部. 中华人民共和国农业农村部公告 第 250 号[EB/OL]. (2020-01-06) [2022-9-18]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/202001/t202001066334375.htm
Ministry of Agriculture and Rural Affairs. Announcement of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. No.250 [EB/OL]. (2020-01-06) [2022-9-18]. http://www.moa.gov.cn/gk/tzgg_1/gg/202001/t20200106_6334375.htm
- [8] FERNANDO R, MUNASINGHE DMS, GUNASENA ARC, *et al.* Determination of nitrofurans metabolites in shrimp muscle by liquid chromatography-photo diode array detection [J]. *Food Control*, 2017, 72: 300–305.
- [9] 李燕, 王啸, 张祥. QuEChERS-HPLC-MS/MS 测定淡水鱼中硝基呋喃代谢物残留[J]. *食品与药品*, 2020, 22(5): 386–390.
LI Y, WANG X, ZHANG X. Determination of nitrofurans metabolites residues in freshwater fishes by QuEChERS combined with HPLC-MS/MS [J]. *Food and Drug*, 2020, 22(5): 386–390.
- [10] 彭鹏. 硝基呋喃类兽药胶体金免疫层析检测方法研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2016.
PENG P. Study of the colloidal gold-basic immunochromatographic assay for the detection of nitrofurans [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2016.
- [11] 吴烁. 硝基呋喃类兽药荧光微球免疫层析检测方法研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2021.
WU S. Study on immunochromatographic detection method of nitrofurans veterinary drug fluorescent microspheres [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2021.
- [12] DONG X, GAO YQ, ZHANG X, *et al.* Multiplex europium(III) nanoparticles immunochromatographic assay method for the detection of four nitrofurans metabolites in fish sample [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 150: 104207.
- [13] 徐冬梅, 李亚英, 李玉静. 呋喃西林代谢物酶联免疫吸附测定方法的建立及性能测定[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(6): 164–168.
XU DM, LI YY, LI YJ. Establishment of enzyme-linked immunosorbent assay for determination of furacillin metabolites and its properties [J]. *Food Research Development*, 2020, 41(6): 164–168.
- [14] SHEN JZ, WANG WJ, XIA X, *et al.* Determination of four nitrofurans

- metabolites and chloramphenicolin biological samples using enzyme-linked immunosorbent assay [J]. *Analytical Letters*, 2013, 46(9): 1404–1418.
- [15] 周敏, 赵月钧, 钟寒辉, 等. 冷冻去脂/分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法快速测定水产品中 43 种农药残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(3): 881–887.
- ZHOU M, ZHAO YJ, ZHONG HH, *et al.* Rapid determination of 43 kinds of pesticide residues in aquatic products by gas chromatography-tandem mass spectrometry with freezing lipid filtration and dispersed solid phase extraction [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(3): 881–887.
- [16] ZHAI HY, ZHANG LC, PAN YF, *et al.* Simultaneous determination of chloramphenicol, ciprofloxacin, nitrofurantoin antibiotics and their metabolites in fishery products by CE [J]. *Chromatographia*, 2015, 78: 551–556.
- [17] OYE BE, COUILLARD FD, VALDERSNES S. Complete validation according to current international criteria of a confirmatory quantitative method for the determination of nitrofurantoin metabolites in seafood by liquid chromatography isotope dilution tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 300(1): 125175.
- [18] 毛思浩, 刘柱, 梁晶晶, 等. 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中硝基呋喃类代谢物[J]. *分析科学学报*, 2020, 36(4): 572–578.
- MAO SH, LIU Z, LIANG JJ, *et al.* Determination of nitrofurantoin metabolites in honey by auto-solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 36(4): 572–578.
- [19] 邢丽红, 孙伟红, 彭吉星, 等. 液相色谱-串联质谱法测定贝类组织中硝基呋喃类代谢物残留量[J]. *环境化学*, 2019, 38(2): 287–296.
- XING LH, SUN WH, PENG JX, *et al.* Determination of nitrofurantoin metabolites residues in shellfish tissues by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(2): 287–296.
- [20] 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(9): 122310.
- [21] KUMAR S, MUKHERJEE A, DUTTA J. Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97: 196–209.
- [22] JAMKA Z, MOHAMMED W. Assessment of the feasibility of modified chitosan beads for the adsorption of nitrate from an aqueous solution [J]. *Journal of Ecological Engineering*, 2023, 24(2): 265–278.
- [23] KESHVARDOOSTCHOKAMI M, MAJIDI M, ZAMANI A, *et al.* A review on the use of chitosan and chitosan derivatives as the bio-adsorbents for the water treatment: Removal of nitrogen-containing pollutants [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118625.
- [24] XU JJ, LI Q, CAO J, *et al.* Extraction and enrichment of natural pigments from solid samples using ionic liquids and chitosan nanoparticles [J]. *Journal Chromatography A*, 2016, 1463: 32–41.
- [25] NAING NN, YAU LSF, LEE HK. Magnetic micro-solid-phase-extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1440: 23–30.
- [26] ZHOU X, ZHANG B, HUANG W. Carboxymethyl chitosan and dialdehyde cellulose nanocrystal based injectable self-healing emulsion gel [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 338: 122211–122223.
- [27] LI YQ, ZHANG H, MA C, *et al.* Durable, cost-effective and superhydrophilic chitosan-alginate hydrogel-coated mesh for efficient oil/water separation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 226: 115279.
- [28] LI XH, YU ZX, CHEN Q, *et al.* Chitosan-coated filter paper with superhydrophilicity for treatment of oily wastewater in acidic and alkaline environments [J]. *Materials Technology*, 2019, 34(4): 213–223.
- [29] MAHMOUDIAN MH, FAZLZADEH M, NIARI MH, *et al.* A novel silica supported chitosan/glutaraldehyde as an efficient sorbent in solid phase extraction coupling with HPLC for the determination of penicillin G from water and wastewater samples [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(9): 7147–7159.
- [30] QIN DK, YANG XJ, GAO SR, *et al.* Influence of dietary fibers on lipid digestion: comparison of single-stage and multiple-stage gastrointestinal models [J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 69(8): 382–392.

(责任编辑: 蔡世佳 于梦娇)