

doi:10.11751/ISSN.1002-1280.2019.09.05

超高效液相色谱 – 串联四级杆质谱法测定水产品中硝基呋喃类代谢物的方法改进

包永华¹, 王璐璐²

(1. 浙江经贸职业技术学院, 杭州 310018; 2. 浙江方圆检测集团股份有限公司, 杭州 310013)

[收稿日期] 2019-07-14 [文献标识码] A [文章编号] 1002-1280 (2019) 09-0027-07 [中图分类号] S859.84

[摘要] 以 GB/T 20752-2006 中的实验方法为基础, 对超高效液相色谱 – 串联质谱法 (UPLC-MS/MS) 检测水产品中呋喃它酮 (AMTZ)、呋喃西林 (SEM)、呋喃妥因 (AHD) 和呋喃唑酮 (AOZ) 4 种硝基呋喃代谢物的样品前处理方法进行了改进。试样用 0.2 mol/L 盐酸溶液溶解后, 经 2-硝基苯甲醛衍生化, 加入 0.1 mol/L 磷酸氢二钾, 混匀后用 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节 pH 约为 7.4。经乙酸乙酯直接振荡离心提取上清液, 氮气吹干经超高效液相色谱串联质谱, 采用正离子多反应监测 (MRM) 模式检测, 同位素内标法定量。结果表明, 四种代谢物回收率控制在 90% ~ 120% 之间, $RSD < 10\%$ 。实际样品分析结果显示, 新的样品前处理方法简单、分析时间短、结果可靠, 适合水产品中硝基呋喃代谢物残留的测定。

[关键词] 水产品; 硝基呋喃类代谢物; 超高效液相色谱 – 串联四级杆质谱

Improvement on Determination of Nitrofuran Metabolites in Aquatic Products Using Ultra-high Performance Liquid Chromatography – tandem Quadrupole Mass Spectrometry

BAO Yong-hua¹, WANG Lu-lu²

(1. Zhejiang Economic and Trade Polytechnic, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Fang Yuan Test Group Co., Ltd, Hangzhou 310013, China)

Abstract: Based on GB/T 20752-2006, a sample pretreatment method for determining the four nitrofurans metabolites (furantazone (AMTZ), furacillin (SEM), furantoin (AHD) and furazolidone (AOZ)) in aquatic products by ultra-high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was optimized. The sample was dissolved in 0.2 mol/L hydrochloric acid solution, derivatized by 2-nitrobenzaldehyde, mixed with 0.1 mol/L potassium hydrogen phosphate, and adjusted the pH by 1 mol/L sodium hydroxide solution to 7.4. The supernatant was extracted by ethyl acetate direct oscillating centrifugation, dried by nitrogen, detected by ultra-high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry, and

基金项目: 浙江省教育厅科研项目 (Y201840745); 浙江经贸职业技术学院大学生创新项目 (04)

作者简介: 包永华, 硕士, 副教授, 从事食品质量与安全检测研究, E-mail: byhspeed@126.com

quantified by positive ion multi-reaction monitoring (MRM) mode and isotope internal standard method. The results showed that the recoveries of four metabolites were controlled between 90% and 120%, *RSD* was less than 10%. The actual sample analysis results showed that the new sample pretreatment method was simple, the analysis time was short and the results were reliable. It was suitable for the determination of nitrofurantoin metabolite residues in aquatic products.

Key words: aquatic product; nitrofurantoin metabolites; ultra-high performance liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry

硝基呋喃类药物(呋喃它酮、呋喃唑酮、呋喃妥因、呋喃西林)是一类人工合成的具有硝基呋喃基本结构的广谱抗生素,曾广泛应用于水产养殖业,治疗由大肠杆菌或沙门氏菌所引起的肠炎、疥疮、溃疡等^[1]。该类药物及其代谢物具有潜在的致癌、致畸、致突变等毒副作用,因而引起人们的高度重视^[2-3]。目前,全球大多数国家均将其列为禁用药物,硝基呋喃类药物及其代谢物残留是国际动物源性食品贸易的必检项目^[3]。有关水产品中硝基呋喃类代谢物的检测方法,主要有酶联免疫法(ELISA)^[4]、高效液相色谱法(HPLC)^[5]、液相色谱-紫外法^[6]、液相色谱-质谱法(HPLC-MS)^[7]、液相色谱-串联质谱法((HPLC-MS/MS)^[8]、超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)^[9]等。UPLC-MS/MS法能够充分发挥超高效液相色谱的高分离度、高分析速度与串联质谱的高特异性和高灵敏度的优势,成为检测水产品硝基呋喃类代谢物的最常用的技术路线。本研究以国家标准 GB/T 20752-2006^[10](猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和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)中的实验方法为基础,对样品前处理过程进行了优化,样品衍生后乙酸乙酯直接提取,确保在能达到低检出限要求的同时,控制回收率在 90%~110% 以内,*RSD* 均小于 10%。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂 水产样品(鱼片、河虾、明虾、螃蟹),购于杭州世纪联华超市。试剂:呋喃它酮代谢物(AMTZ),Dr. Ehrenstorfer GmbH,10 mg/瓶,纯度

≥99.2%;呋喃西林代谢物(SEM),Dr. Ehrenstorfer GmbH,0.1 g/瓶,纯度≥99.5%;呋喃妥因代谢物(AHD),Dr. Ehrenstorfer GmbH,0.1 g/瓶,纯度≥99.38%;呋喃唑酮代谢物(AOZ),Dr. Ehrenstorfer GmbH,50 mg/瓶,纯度≥98.2%;呋喃它酮代谢物的内标物(D5-AMTZ),WITEGA,10 mg/瓶,纯度≥99.10%;呋喃西林代谢物的内标物(13C15N-SEM),WITEGA,10 mg/瓶,纯度≥99%;呋喃妥因代谢物的内标物(13C3-AHD),WITEGA,100 mg/瓶,纯度≥99.10%;呋喃唑酮代谢物的内标物(D4-AOZ),WITEGA,50 mg/瓶,纯度≥99.80%;2-硝基苯甲醛(C7H5NO3),含量≥99.0%;二甲基亚砜(C2H6OS),含量≥99%;乙酸乙酯,德国 Merck 公司,含量≥99.8%,规格 4 L;磷酸氢二钾(K₂HPO₄),含量≥98%;乙腈,德国 Merck 公司,含量 99.9%,规格 4 L。

1.2 仪器与设备 1290 Infinity 高效液相色谱仪(Agilent Technologies 公司);QTRAP 5500 串联四极杆质谱仪(AB SCIEX 公司)超纯水仪,美国 Millipore 公司;氮气吹干仪;分析天平:感量 0.1 mg;离心机:转速 4000 r/min 以上。

1.3 方法

1.3.1 色谱条件 色谱柱:C18 柱,100 mm × 2.1 mm,1.7 μm;柱温:35 °C;进样量:10 μL;流动相及流速见表 1。

1.3.2 质谱条件 离子源:ESI;扫描方式:正离子扫描;检测方式:MRM;雾化气 GS1:55.0 psi;辅助加热气 GS2:55.0 psi;气帘气 CUR:35.0 psi;辅助

气温度 TEM:600 ℃;喷雾电压 IS:5500 V;入口电压 EP:10.0 V;碰撞池电压 CXP:12.0 V;碰撞气 CAD:MEDIUM。4 种硝基呋喃类代谢物及其内标物质谱条件参数见表 2。

表 1 梯度洗脱程序

Tab 1 Program of gradient elution

时间 /min	流速 /($\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.1% 甲酸 水溶液/%	乙腈 /%
0.00	0.2	80	20
1.00	0.2	80	20
3.50	0.2	30	70
5.00	0.2	30	70
5.01	0.2	80	20
8.00	0.2	80	20

表 2 质谱条件

Tab 2 Condition of mass spectrometry

物质名称	监测离子对	去簇电压 DP/V	碰撞电压 CE/V
呋喃它酮代谢物 (2-NP-AMOZ)	335.2/291.1 * 335.2/262.2	160	15,23
呋喃西林代谢物 (2-NP-SEM)	209.0/166.2 * 209.2/192.1	80	15,15
呋喃妥因代谢物 (2-NP-AHD)	249.2/134.1 * 249.1/104.1	120	17,11
呋喃唑酮代谢物 (2-NP-AOZ)	236.1/133.9 * 236.1/103.9	110	18,28
呋喃它酮代谢物内标物 (2-NP-D ₅ -AMOZ)	340.4/296.2	80	17
呋喃西林代谢物内标物 (2-NP- ¹³ C ¹⁵ N-SEM)	212.0/195.1	150	17
呋喃妥因代谢物内标物 (2-NP- ¹³ C ₃ -AHD)	252.3/134.0	120	17
呋喃唑酮代谢物衍生物 (2-NP-D ₄ -AOZ)	240.1/134.0	180	18

* 为定量离子

1.3.3 标准溶液的配制 将呋喃它酮代谢物 (AMOZ),呋喃西林代谢物 (SEM),呋喃妥因代谢物 (AHD),呋喃唑酮代谢物 (AOZ) 及其相对应的四种内标物分别配制成浓度为 1 mg/L 的标样待用。

1.3.4 样品预处理 取样 2 g,加入 10 μL ,浓度为 1 mg/L 的内标,20 mL 0.2 mol/L 盐酸溶液,0.3 mL 衍生剂,充分涡旋混匀后 37 ℃ 恒温振荡水浴避光反应 16 h。衍生后加入 5 mL 磷酸氢二钾,混匀后用氢氧化钠溶液调节 pH 约为 7.4。加入 5 mL 乙酸乙酯,充分振荡后离心提取上清液,重复操作两次,合并上清液,氮气吹干,加入定溶液 1 mL 复溶后过 0.22 μm 滤膜,上机待测即可。

2 结果与分析

2.1 标样质谱图 根据 GB/T 20752-2006 标准中要求,呋喃它酮代谢物 (AMOZ),呋喃西林代谢物 (SEM),呋喃妥因代谢物 (AHD),呋喃唑酮代谢物 (AOZ) 检出限为 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。因此,按照改进步骤中的质量数,将配制好的标准溶液再次稀释后分别适量加入空白样的水产品中,使得四种硝基呋喃类代谢物标样上机浓度为 1 $\mu\text{g/L}$,经过改进的实验方法处理后,进样分析 (图 1~图 8)。

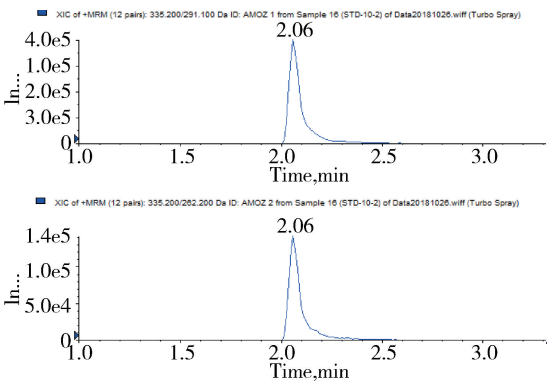


图 1 呋喃它酮代谢物 (AMOZ) 定量及定性离子出峰质谱图

Fig 1 The mass-spectrogram of AMOZ

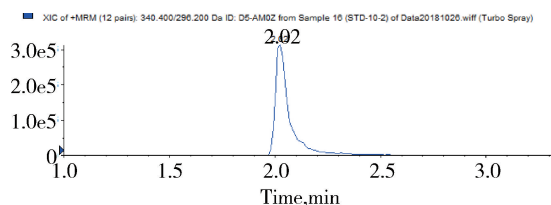


图 2 呋喃它酮代谢物的内标物 (D5-AMOZ) 出峰质谱图

Fig 2 The mass - spectrogram of internal - standard for AMOZ

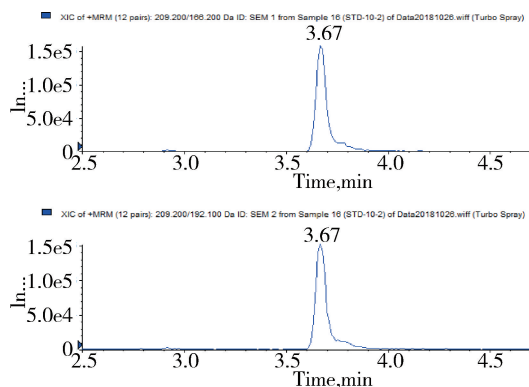


图 3 呋喃西林代谢物 (SEM) 定量及定性离子出峰质谱图

Fig. 3 The mass - spectrogram of SEM

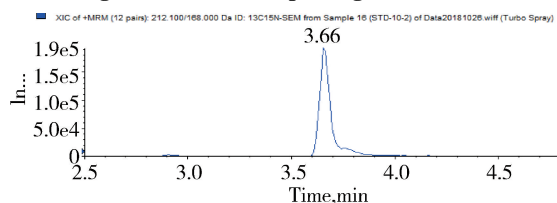


图 4 呋喃西林代谢物的内标物 (13C15N-SEM) 出峰质谱图

Fig. 4 The mass - spectrogram of internal - standard for SEM

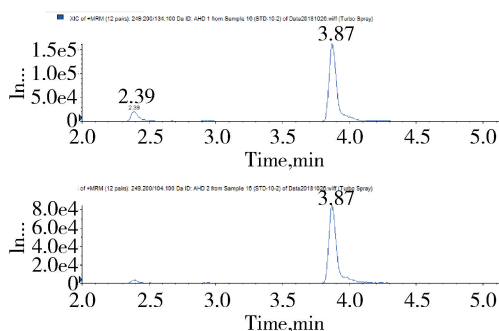


图 5 呋喃妥因代谢物 (AHD) 定量及定性离子出峰质谱图

Fig. 5 The mass - spectrogram of AHD

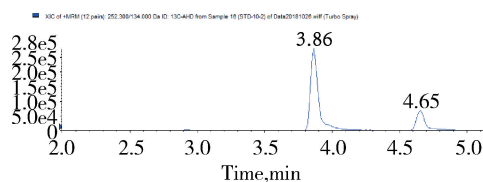


图 6 呋喃妥因代谢物的内标物 (13C3-AHD) 出峰质谱图

Fig. 6 The mass - spectrogram of internal - standard for AHD

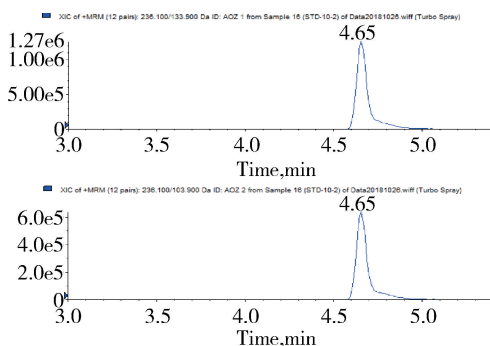


图 7 呋喃唑酮代谢物 (AOZ) 定量及定性离子出峰质谱图

Fig. 7 The mass - spectrogram of AOZ

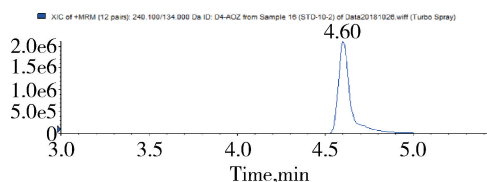


图 8 呋喃唑酮代谢物的内标物 (D4-AOZ) 出峰质谱图

Fig. 8 The mass - spectrogram of internal - standard for AOZ

从图 1 ~ 图 8 出峰质谱图来看,呋喃它酮出峰时间在 2.06 min, 峰高最大值 4.0 e5cps, D5-AMOZ 内标出峰时间在 2.02 min, 峰高最大值 3.1 e5cps;呋喃西林出峰时间在 3.67 min, 峰高最大值 1.6 e5cps, 13C15N-SEM 内标出峰时间在 3.66 min, 峰高最大值 1.9 e5cps;呋喃妥因出峰时间在

3.87 min,峰高最大值 1.6 e5cps,13C3 – AHD 内标出峰时间在 3.86 min,峰高最大值 2.85 e5cps;呋喃唑酮出峰时间在 4.65 min,峰高最大值 1.3 e6cps,D4 – AOX 内标出峰时间在 4.60 min,峰高最大值 2.1 e6cps。由此可见水产品中的基质对硝基呋喃类代谢物的检测并无干扰,出峰时间稳定峰型较为明显。

2.2 回收率试验 取上述阴性样品,分别加入标准溶液,使得四种硝基呋喃类代谢物理论上机浓度分别为 1、5、10、15、20 μg/L,按照样品预处理方法进行处理,上机进样分析后,结果如表 3,由此可见,经过多次实验表明,该改良版实验步骤,能够完全保证实验数据的有效可行性,回收率控制在 90% ~ 120% 之间。

表 3 各目标物加标回收率

Tab 3 The recovery rate of four nitrofuran metabolites				
目标物	理论值 /(μg · L ⁻¹)	实际测得值 /(μg · L ⁻¹)	回收率 /%	平均回收率 /%
呋喃它酮 代谢物 (AMOZ)	1	1.123	112.3%	102.2
	5	5.029	100.6%	
	10	10.112	101.1%	
	15	14.986	99.9%	
	20	19.467	97.3%	
呋喃西林 代谢物 (SEM)	1	1.112	111.2%	103.4
	5	5.079	101.6%	
	10	10.023	100.2%	
	15	13.989	93.3%	
	20	22.105	110.5%	
呋喃它酮 代谢物 (AHD)	1	1.075	107.5%	103.1
	5	5.189	103.8%	
	10	10.273	102.7%	
	15	16.123	107.5%	
	20	18.751	93.8%	
呋喃唑酮 代谢物 (AOZ)	1	0.974	97.4%	102.4
	5	4.765	95.3%	
	10	10.516	105.2%	
	15	16.241	108.3%	
	20	21.169	105.8%	

2.3 精密度试验 取浓度为 1 μg/L 的基质标准溶液,重复进样 3 次,结果(表 4)表明,四种硝基呋喃类代谢物 3 次相应的 RSD 值均 < 10%,精密度良好。

表 4 检测方法精密度

Tab 4 Precision of inspection method				
名称	理论值/ (μg · L ⁻¹)	实际测得值/ (μg · L ⁻¹)	平均值/ (μg · L ⁻¹)	RSD /%
呋喃它酮 代谢物 (AMOZ)	1	1.023, 0.986, 1.112	1.040	6.23
呋喃西林 代谢物 (SEM)	1	1.037, 1.102, 0.995	1.045	5.16
呋喃它酮 代谢物 (AHD)	1	1.059, 1.026, 0.917	1.001	7.43
呋喃唑酮 代谢物 (AOZ)	1	1.063, 1.056, 0.982	1.034	4.34

2.4 实际样品测定 为验证方法的可靠性,从超市购买了多种类水产品(鱼片、河虾、明虾、螃蟹),根据改进后的方法进行测定。多数阴性样品各离子谱图较为干净,没有检出。其中一明虾样品检出含有呋喃西林代谢物 (SEM),该样品在对应时间出峰明显(图 9),多次重复检测后判定其为阳性样品。

3 讨论与结论

在硝基呋喃类代谢物残留检测时,固相萃取方法在样品前处理的净化方面具有明显效果,可同时完成样品的提取与净化,大大提高检测灵敏度。华正罡^[11]等采用超高效液相色谱 – 串联质谱法测定鸡肉中硝基呋喃类药物残留,对阴离子交换混合机理柱 (MAX) 和亲水 – 亲脂平衡料固相萃取柱 (HLB) 的净化效果进行考察,实验结果表明,在 pH 7.2 ~ 7.4 时 HLB 固相萃取柱回收率最高。王娜^[12]等在高效液相色谱与质谱联用法检测猪肉中四种硝基呋喃类代谢物中,衍生溶液用 Oasis HLB 固相萃取柱净化,甲醇洗脱,流动相定容,使用 Oasis HLB 柱所得四硝基呋喃代谢物各自的平均回收率均在

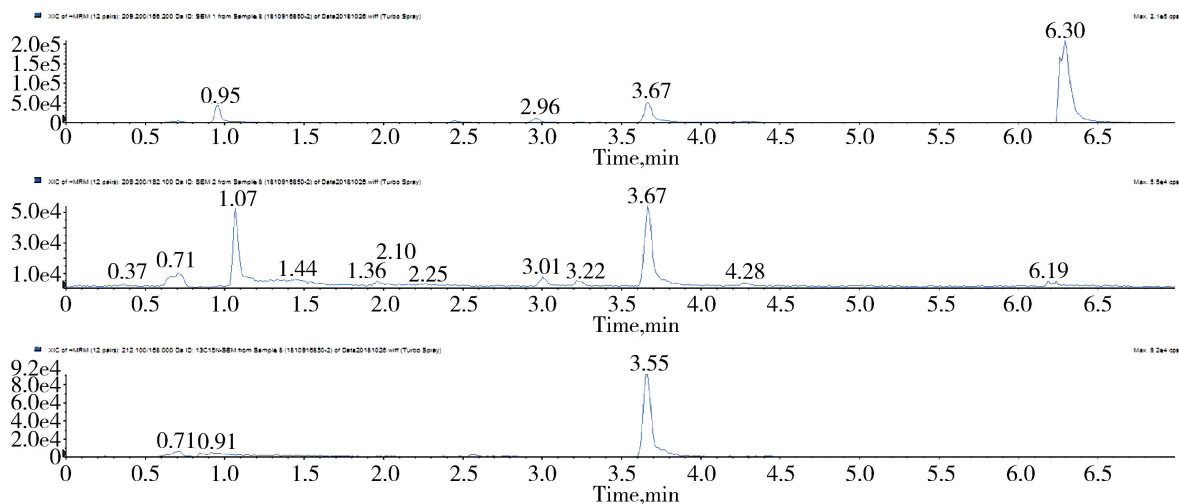


图 9 阳性样品 SEM 及其内标出峰谱图

Fig 9 The mass - spectrogram of SEM and its internal - standard for of Positive Sample

96.3% 以上。但是固相萃取方法也存在操作繁琐、费时较多、需要耗费大量的有机溶剂等缺点。GB/T 20752 - 2006《猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和水产品中硝基呋喃类代谢物残留量的测定》^[10]中采用 Oasis HLB 固相萃取柱净化,Oasis HLB 需要提前用甲醇和水活化,同时一定要保证柱体湿润。另外,固相萃取对畜肉、禽肉等动物组织具有较好的提取净化效果,但对基质比较复杂的水产样品(鱼、虾、蟹和贝类),样品组织提取液呈黏稠、胶体状,则易产生堵塞、不宜洗脱。因此,采用 GB/T 20752 - 2006 的方法处理样品,效果并不好,因此,需要改进样品的提取净化方式。

刘四新^[13]等研究液相色谱串联质谱法检测水产品硝基呋喃类代谢物,对现行 GB/T 20752 - 2006 中的前处理中的样品称取量、水解和衍生化、净化和定容试剂都进行了改进,其中在净化环节采用乙酸乙酯液液萃取,改进后方法的回收率为 81.3% ~ 106.0%,相对标准偏差小于 11%。吴亚梅^[14]等就农业部 783 号公告 - 1 - 2006(简称方法 1)和 GB/T 20752 - 2006(简称方法 2)两种检测方法进行对比研究,结果发现方法 1 采用乙酸乙酯提取的前处理方法简单,检测信号干扰少,检出限、精密度和回收率优于方法 2,结果相对更准确可靠。

在水产中硝基呋喃类代谢物检测时,样品经酸水解后衍生化,采用乙酸乙酯直接提取,氮吹后用流动相溶解残留物,然后上机检测。该方法操作简单,提取液易挥干(约 20 min),无需固相萃取特殊装置,成本较低,并且通过二级质谱的高选择性,可以进一步排除杂质的干扰,结果也比较稳定。

在本文研究中,以国家标准 GB/T 20752 - 2006 的实验方法为基础,对样品前处理过程进行了改进,样品衍生后采用乙酸乙酯直接提取,操作步骤简单方便。经过多次试验,证明改进后方法的结果及稳定性可靠,四种代谢物回收率控制在 90% ~ 120% 以内, $RSD < 10\%$,能够达到标准要求的目标物检出限,可适用于日常水产品中硝基呋喃类代谢物的大批量样品检测工作。

参考文献:

- [1] 徐伟,耿士伟,刘路,等. 硝基呋喃类药物及其代谢物检测方法的研究进展[J]. 天津农业科学, 2018, 24(8):16 - 20.
Xu W, Geng S W, Liu L, et al. Research Progress on the Detection Methods of Nitrofurant Antibiotics and Their Metabolites [J]. Tianjin Agricultural Sciences, 2018, 24(8):16 - 20. ,
- [2] 王群,马兵,吕海燕,等. 食品中硝基呋喃类及其代谢物对人体健康的安全性评价[J]. 中国渔业质量与标准, 2013, 2(3):4 - 10.

- Wang Q, Ma B, Lv H Y, *et al.* Risk Assessment of Nitrofurans in Food[J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2013, 2(3): 4-10.
- [3] 王玉堂. 禁用渔药——硝基呋喃类药物的毒性及危害[J]. 中国水产, 2017, (4): 85-86.
- Wang Y T. Toxicity and Harm of Prohibited Fishery Drug Nitrofurans[J]. China Fisheries, 2017, (4): 85-86.
- [4] 王瑞, 吕月霞, 黄登宇, 等. 呋喃妥因代谢物化学发光酶联免疫检测方法的研究[J]. 中国兽药杂志, 2015, 49(4): 35-41.
- Wang R, Lv Y X, Huang D Y, *et al.* Study of Chemiluminescent Enzyme Immunoassay Method for Nitrofurantoin Metabolite[J]. Chinese Journal of Veterinary Drug, 2015, 49(4): 35-41.
- [5] 辛少平, 邓建朝, 杨贤庆, 等. 高效液相色谱法测定硝基呋喃类药物代谢物及其在对虾体内的代谢[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 151-157.
- Xin S P, Deng J C, Yang X Q, *et al.* Determination of Nitrofurantoin Metabolites by High Performance Liquid Chromatography and Their Metabolism in Shrimp[J]. Food Science, 2014, 35(24): 151-157.
- [6] 黄宣运, 李冰, 蔡友琼, 等. 高效液相色谱法同时测定水产品中 4 种硝基呋喃原药残留[J]. 分析试验室, 2013, 32(2): 44-49.
- Huang X Y, Li B, Cai Y Q, *et al.* Determination of Four Nitrofurantoin Residues in Aquatic Products Using High Performance Liquid Chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(2): 44-49.
- [7] Kim D, Kim B, Hyung S W, *et al.* An Optimized Method for the Accurate Determination of Nitrofurans in Chicken Meat Using Isotope Dilution - liquid Chromatography/mass Spectrometry[J]. Journal of Food Composition & Analysis, 2015, 40(18): 24-31.
- [8] 赵东豪, 黎智广, 王旭峰, 等. 高效液相色谱-串联质谱法检测水产品中硝基呋喃类代谢物的优化研究[J]. 南方水产科学, 2015, 11(6): 58-64.
- Zhao D H, Li Z G, Wang X F, *et al.* Optimization of Determination of Nitrofurantoin Metabolites in Aquatic Products by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. South China Fisheries Science, 2015, 11(6): 58-64.
- [9] 高月明, 冯笑军, 李倩莹. 超高效液相色谱-串联质谱法测定淡水鱼中硝基呋喃类代谢物残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(8): 3231-3236.
- Gao Y M, Feng X J, Li Q Y. Determination of Nitrofurantoin Metabolites Residues in Freshwater Fishes by Ultra Performance Liquid Chromatography - tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(8): 3231-3236.
- [10] GB/T 20752-2006. 猪肉、牛肉、鸡肉、猪肝和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].
- GB/T 20752-2006. Method for the Determination Residues of the Metabolites of Nitrofurantoin in Pork, Beef, Chicken, Pork Liver and Aquatic Products—LC-MS-MS method[S].
- [11] 华正罡, 冯静, 伊萍. 超高效液相色谱-串联质谱法测定鸡肉中硝基呋喃类药物残留[J]. 中国卫生检验杂志, 2014, 24(11): 1556-1559.
- Hua Z G, Feng J, Yi P. Determination of Nitrofurantoin Residues in Chicken by UPLC-MS/MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2014, 24(11): 1556-1559.
- [12] 王娜, 潘治利, 凡静云, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定预出口猪肉中硝基呋喃代谢物[J]. 食品科学, 2008, 29(9): 533-537.
- Wang N, Pan Z L, Fan J Y, *et al.* Determination of Metabolites of Nitrofurantoin Antibiotics in Pre-export Pork by High Performance Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometry[J]. Food Science, 2008, 29(9): 533-537.
- [13] 刘四新, 胡先娥, 林正峰, 等. 液相色谱串联质谱法检测水产品硝基呋喃类代谢物的改进[J]. 食品科学, 2009, 30(20): 331-335.
- Liu S X, Hu X E, Lin Z F, *et al.* Improved Liquid Chromatography - Tandem Mass Spectrometric Method for Determination of Nitrofurantoin Metabolites Residues in Aquatic Products[J]. Food Science, 2009, 30(20): 331-335.
- [14] 吴亚梅, 符云, 李绪鹏. 水产品中硝基呋喃类代谢物检测方法对比研究[J]. 黑龙江水产, 2019, (3): 37-46.
- Wu Y M, Fu Y, Li X P. Comparative Study on Detection Methods of Nitrofurantoin Metabolites in Aquatic Products[J]. Fisheries of Heilongjiang, 2019, (3): 37-46.

(编辑: 侯向辉)