

硝基呋喃代谢物的 LC/MS/MS 分析

Analysis of Nitrofuran metabolites by LC/MS/MS

硝基呋喃类药物是一种广谱抗生素，曾广泛用于畜禽及水产养殖业，用于细菌性感染的治疗，但是由于其有致癌、致畸胎的副作用，诸多国家都已经禁止使用。中国目前现行的相关标准 GB/T 21311-2007 是采用高效液相色谱/串连质谱法测定动物源性食品中硝基呋喃类药物代谢物的残留量。

日本的肯定列表制度 (Positive List System) 中，将呋喃西林、呋喃妥因、呋喃唑酮以及呋喃他酮列为“食品中不得检出的农药等成分物质”，并制定了图 1 中所示物质代谢物的分析检测方法（食品残留农药、饲料添加剂或动物药品成分的检测方法）。其中，关于硝基呋喃代谢物的氨基脲

(SEM)，由于瓶盖中使用到的发泡剂也会产生该物质，因此现将其从分析对象中排除。另外，关于呋喃西林化合物本身而非代谢物的分析方法则另行制定。

本报告将图 1 中的 AHD、AOZ 以及 AMOZ 等 3 种物质作为分析对象，并参照日本检测法规定的前处理方法以及分析法，对食品（添加样品）中各代谢物的分析实例进行介绍。采用 LC/MS/MS 方法，为了保护反相色谱柱以及确保质谱的高灵敏度检测，采用硝基苯衍生法对样品进行前处理。

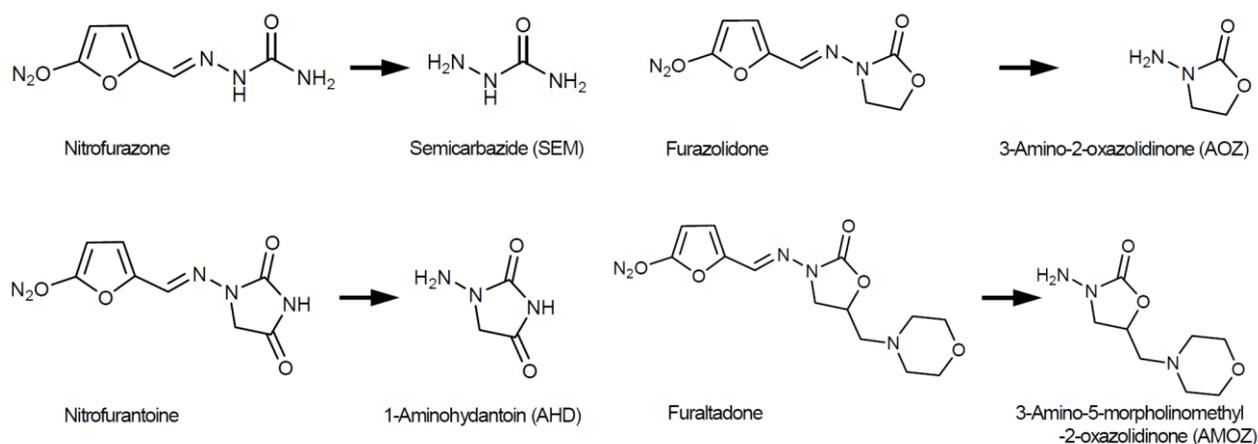


图 1 硝基呋喃及其代谢物

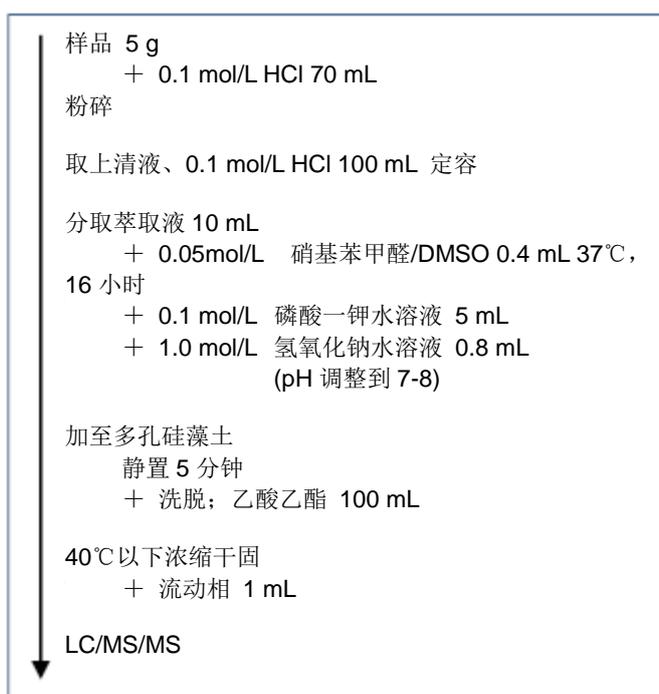
表 1 分析条件

色谱柱: TSKgel ODS-100V 3 μ m (2.0 mmI.D. x 150 mm, 3 μ m)		
流动相: A; 0.1 % CH ₃ COOH B; CH ₃ CN		
梯度: B conc (0 min) 20 % \rightarrow (10-15 min) 100 % \rightarrow (13.1 min) 20 %		
流速: 0.2 mL/min		
柱温: 40°C		
进样量: 2 μ L		
MS: QTRAP (SCIEX)		
离子源: ESI(+)		
模式: SRM		
母离子/子离子:	NP-AHD	249/134
	NP-AOZ	236/134
	NP-AMOZ	335/291

根据标准样品制成的校准曲线结果显示，所有分析对象在 0.05~10 µg/L 的浓度范围内，均可得到相关系数 $r^2=0.998$ 以上的良好线性关系。

此外，采用标准样品 0.5 µg/L 测定时，重现性 (n=6) 为 1.2~1.9%，结果良好。各分析对象的定量下限值 (LOQ) 为 AHD: 0.15 µg/L、AOZ: 0.07 µg/L、AMOZ: 0.05 µg/L，参照通知法中指定的前处理方法 (图 2) 时，分别相当于 0.3 µg/kg、0.15 µg/kg、0.11 µg/kg。

在蒲烧鳗鱼中添加 AHD、AOZ 以及 AMOZ 的标准样品，使各浓度为 2 µg/kg，然后参照通知中的方法进行前处理和测定，色谱图如图 3 所示。未观察到干扰峰，各分析对象的加标回收率分别为：AHD: 87.5%、AOZ: 109.2%、AMOZ: 105.1%，结果良好。



根据食品、添加剂等规范标准 (1959 年厚生劳动省公告第 370 号) 规定的检测方法 (公告检测法)

图 2 蒲烧鳗鱼样品的前处理

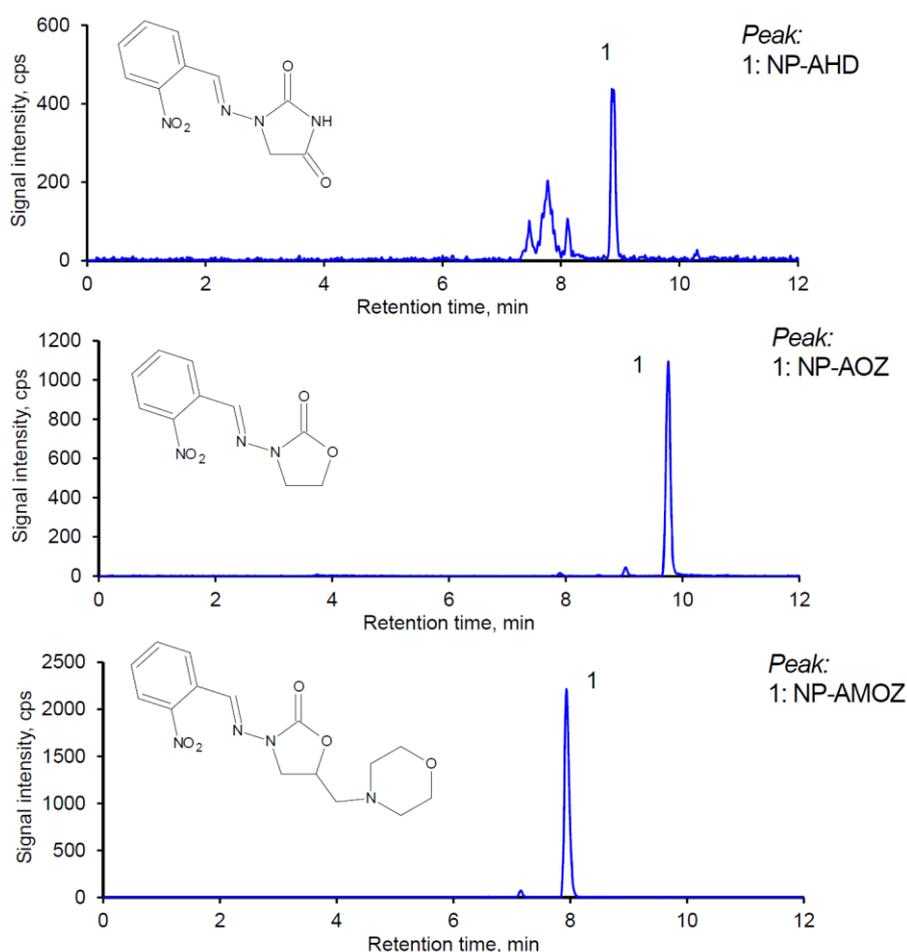


图 3 蒲烧鳗鱼 (2 µg/kg 添加样品) 萃取样品的色谱图