

LCMS 方法分析检测水产品鳗鱼中四种硝基呋喃代谢物

硝基呋喃类药物是人工合成的广谱抗生素，曾经被广泛应用，作为猪、禽类和水产促生长的添加剂。但在长时间的实验室研究过程中发现，硝基呋喃类的药物和代谢物均可使实验动物发生癌变和基因突变。硝基

呋喃与氯霉素一样，已被欧盟确定为不得检出的抗生素之一。此文采用 LC-APCI-MS 对鳗鱼样品中硝基呋喃代谢物 AOZ, AMOZ, SC, AH 进行检测分析。

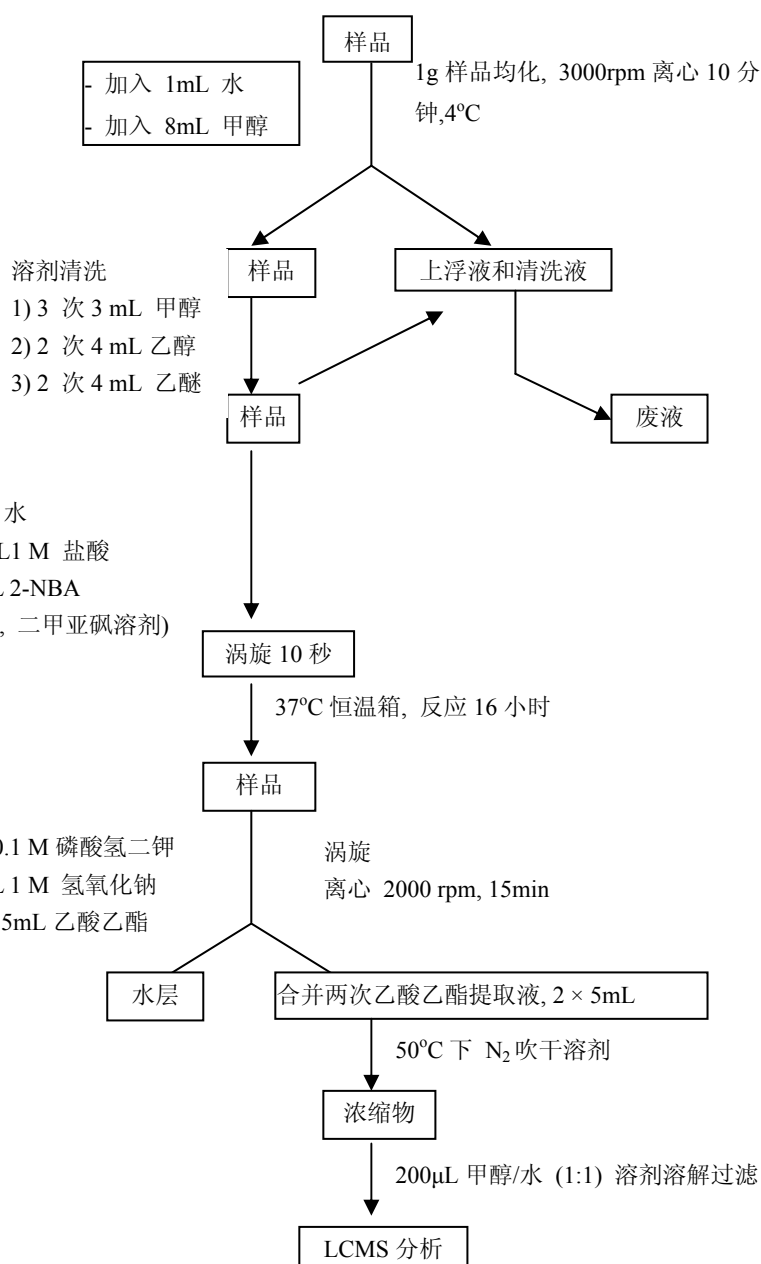
■ 样品前处理

清洗

衍生化

中和,提取

浓缩



■ LCMS 分析条件时

仪器配置

Shimadzu LCMS-2010EV 高效液相色谱-质谱联用仪（含 LC-20AD 泵，在线真空脱气机，柱温箱，大气压化学离子化接口的

四极杆质谱检测器以及 LCMSsolution 3.2 质谱工作站）。

LC 分析条件

色谱柱：Shimadzu VP-ODS (C₁₈),
4.6mm I.D × 250 mm, 5μm
柱温：40℃
流速：0.8mL/min
流动相：A:MeOH B: Water (10mM NH₄Ac)

Time (min)	B (%)
0.01	50
13.00	50
13.01	5
17.00	5
17.01	50
27.00	stop

进样体积：50μL

MS 分析条件

质谱检测模式：大气压化学离子化（APCI）；离子极性：Positive；雾化气流速 2.5L/min，反吹气 0.03MPa，曲形脱溶剂装置（CDL）温度：250℃，电压(Probe Voltage) 4.5KV；加热块(Block)温度：200℃；检测器

电压 1.50 kV。选择性离子检测方式(SIM), 检测衍生化反应之后四个产物的目标离子 m/z, 2-NBA-AOZ: 253, 2-NBA-AMTZ: 335, 2-NBA-AH: 266, 2-NBA-SC: 226,

■ 分析结果

硝基咪唑代谢物的衍生物标准品

谱图结果

在上述分析条件下，四种硝基咪唑衍生物标准品 2-NBA-AOZ、2-NBA-AMTZ、2-NBA-AH、2-NBA-SC 色谱图如图 1 所示。

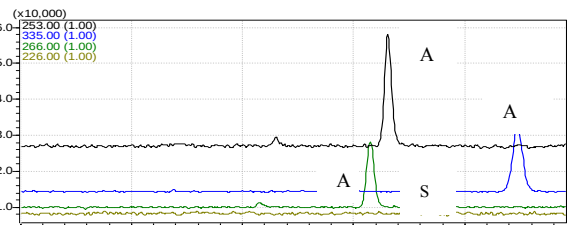
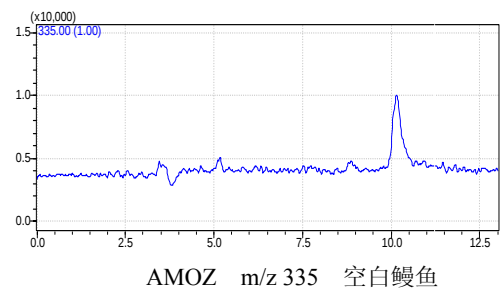
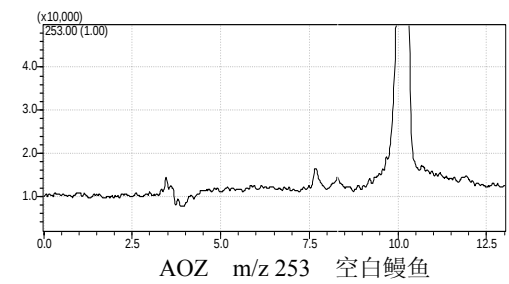


图 1 4 种硝基咪唑代谢物衍生物的标准品色谱图相应于 AOZ,AMTZ,AH,SC 的浓度分别为 0.43,0.62, 2.32, 0.36 ppb

空白鳗鱼样品

取空白鳗鱼样品，按上述预处理方法进行操作，得到空白样品谱图，见图 2。由图

可见该条件下，背景杂质对 AOZ、AMTZ、AH、SC 检测不存在明显干扰。



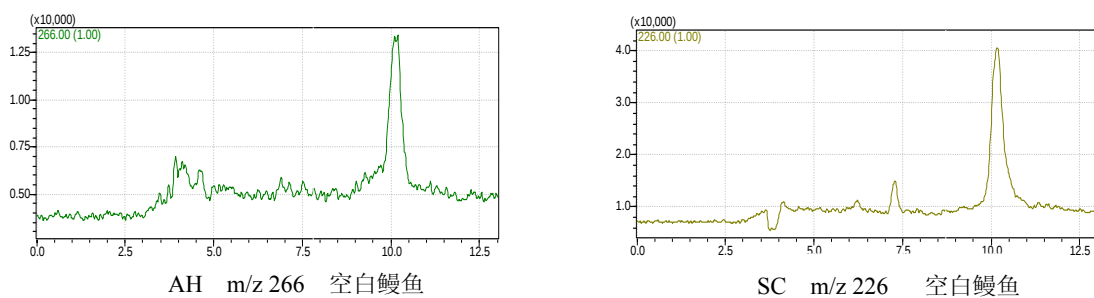


图 2 空白鳊鱼样品谱图

回收率, 检测限, 定量限结果

在空白鳊鱼样品中加入硝基呋喃代谢物标准品溶液, 使 AOZ、AMOZ、AH、SC 的浓度为 0.5, 0.5, 2.5, 0.5ppb。按上述方法进行衍生化提取等前处理, 由 LCMS 分析得到

加标样品色谱图, 见图 3。利用加标样品得到方法回收率、检测限、定量限, 结果见表 1。

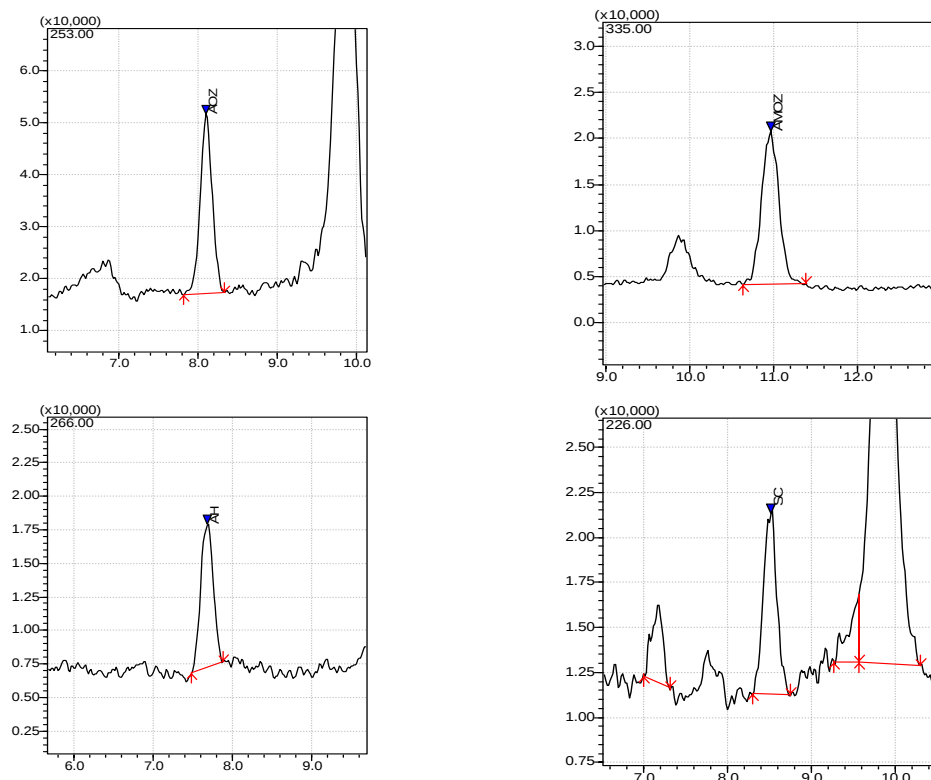


图 3 空白鳊鱼样品中加入 AOZ, AMOZ, AH, SC 标准品后的分析谱图

表 1 方法回收率、检测限、定量限结果

	Conc (ng/g)	Mean (n=2)	Recovery (%)	RSD%	LOD (ng/g)	LOQ (ng /g)
AOZ	0.5	0.45	89.10	2.7	0.077	0.25
AMOZ	0.5	0.36	74.54	5.8	0.063	0.21
AH	2.5	0.94	42.13	16.3	0.163	0.55
SC	0.5	0.50	106.8	10.2	0.151	0.50

■ 测定活鳎样品结果

取活鳎鱼样品 1g,按上述方法进行样品制备,得到的谱图如图 4 所示。

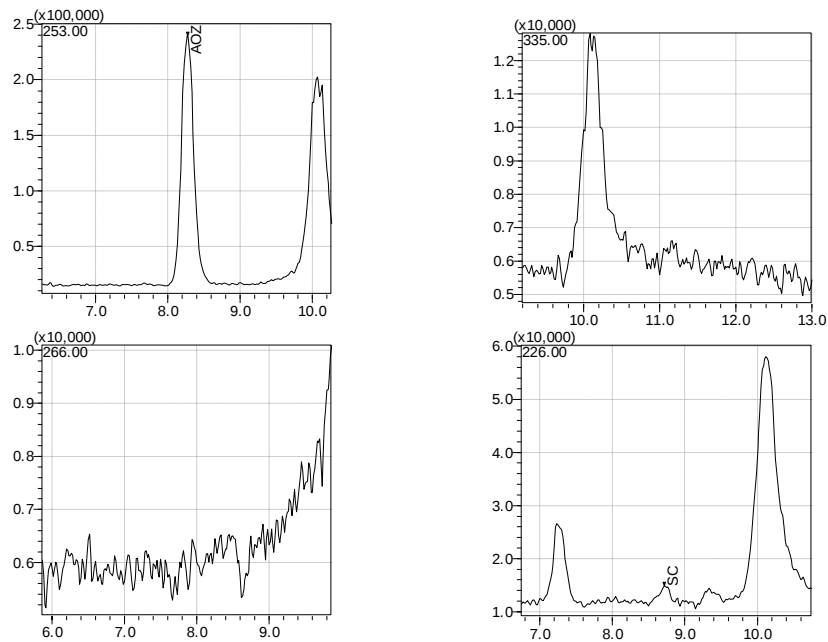


图 4 活鳎样品谱图结果

可以得到以下结论, 此鳎鱼样品中含 AOZ 3.8ppb, 含有 SC 代谢物,在定量限以下,

不含硝基呋喃代谢物 AMOZ 和 AH。

■ 结论

利用 LC-APCI-MS 对鳎鱼样品中呋喃唑酮代谢物 AOZ,呋喃它酮代谢物 AMOZ,呋喃西林代谢物 SC 和呋喃妥因代谢物 AH 同时进行检测分析,AOZ 和 AMOZ 的检测限为 0.1ng/g 以下,定量限为 0.3ng/g,AH 的检测

限和定量限分别为 0.2ng/g 和 0.6ng/g,SC 的检测限和定量限分别为 0.15ng/g 和 0.5ng/g。此方法可以很好的用于鳎鱼企业内部对水产品中硝基呋喃抗生素代谢物的检测分析。

注：数据出自岛津公司北京分析中心