

- 2009 212: 239-270.
- [5] VESTERGRÉN R , COUSINS I T . Tracking the pathways of human exposure to perfluorocarboxylates [J] . Environ Sci Technol 2009 , 43 : 5565-5575 .
- [6] ZHANG T , SUN H W , WU Q , et al . Perfluorochemicals in meat , eggs and indoor dust in China : assessment of sources and pathways of human exposure to perfluorochemicals [J] . Environ Sci Technol 2010 , 44 : 3572-3579 .
- [7] TITTELMIER S A , PEPPER K , SEYMOUR C , et al . Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat , fish , fast foods and food items prepared in their packaging [J] . J Agric Food Chem 2007 , 55 : 3203-3210 .
- [8] WANG Y , YEUNG L W , TANIYASU S , et al . Perfluorooctane sulfonate and other fluorochemicals in waterbird eggs from south China [J] . Environ Sci Technol 2008 , 42 : 8146-8151 .
- [9] TANIYASU S , KANNAN K , SO M K , et al . Analysis of fluorotelomer alcohols , fluorotelomer acids , and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota [J] . J Chromatogr A 2005 , 1093 : 89-97 .
- [10] LIU J Y , LI J G , ZHOU P P , et al . A modified method for determination of perfluoroalkylcarboxylic acids and perfluoroalkyl sulfonic acids in human milk by ultra-performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry [C] // Organohalogen Compd. Dioxin 2008 , Beijing : 2008 : 70 .

实验技术与方法

液相色谱同位素稀释串联质谱法测定牛奶和奶粉中3种硝基咪唑类禁用兽药及其代谢物的残留量

陈瑞春,艾连峰,郭春海,王凤池

(河北出入境检验检疫局,河北 石家庄 050051)

摘要:目的 建立了液相色谱同位素稀释串联质谱法同时测定牛奶和奶粉中3种硝基咪唑类禁用兽药(甲硝咪唑、二甲硝咪唑和罗硝咪唑)及其代谢物(羟甲基硝咪唑和1-甲基-2-羟甲基-5-硝基咪唑)残留量的方法。方法 采用乙腈沉淀样品蛋白,乙酸乙酯提取目标物,强阳离子交换固相萃取柱净化提取液,液相色谱-串联质谱测定,同位素内标法定量。结果 牛奶样品中5种分析物的检测限(LOQ)为0.5~1 μg/kg,奶粉样品中5种分析物的LOQ为2.5~5 μg/kg。5种分析物在0~50 μg/L的浓度范围内呈良好线性,线性相关系数>0.995。方法在3个水平的添加回收率在88.3%~104.4%之间,相对标准偏差在3.67%~8.52%之间。结论 方法采用同位素稀释法定量,回收率高、重现性好,适用于牛奶、奶粉等样品中硝基咪唑类药物残留的定量及确证检测。

关键词:液相色谱-串联质谱;同位素稀释;硝基咪唑类药物;代谢物;牛奶;奶粉;兽药残留;食品安全

中图分类号:O657.63;O657.72 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2011)06-0543-07

Determination of 3 kinds of banned nitroimidazole veterinary drug and their metabolites in milk and milk powder by liquid chromatography isotope dilution tandem mass spectrometry

Chen Ruichun , Ai Lianfeng , Guo Chunhai , Wang Fengchi

(Hebei Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau , Hebei Shijiazhuang 050051 , China)

Abstract: Objective A sensitive liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of 3 kinds of banned nitroimidazole veterinary drug and their metabolites including metronidazole , ronidazole , dimetridazole , metronidazole-OH (the metabolite of metronidazole) , and 2-hydroxymethyl-4-methyl-5-nitroimidazole (the metabolite of ronidazole and dimetridazole) in milk and milk powder .

Methods The protein in samples were precipitated with acetonitrile and the targets were extracted with ethyl acetate . Extracts were purified on a strong cation-exchange SPE column , and then LC-MS/MS analysis was performed on multiple reaction monitoring mode under positive ion electrospray ionization for each compound . Isotope dilution internal standard

收稿日期:2011-04-29

作者简介:陈瑞春 男 高级工程师 研究方向为食品安全

通信作者:艾连峰 男 工程师 E-mail: ai_lianfeng@126.com

method was used for quantitation analysis. **Results** The limits of quantitation of 5 analytes are 0.5 ~ 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in milk and 2.5 ~ 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in milk powder. The linearity of standard curve at concentrations ranging from 0 to 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ is satisfactory with a correlation coefficient of >0.995. Average recoveries of the analytes fortified at three levels of standards were in the range from 88.3% to 104.4%. **Conclusion** The method was suitable for quantitative analysis and confirmation of nitroimidazole residues in milk samples.

Key words: Liquid chromatography tandem mass spectrometry; isotope dilution; nitroimidazoles; metabolites; milk; milk powder; veterinary drug residues; food safety

硝基咪唑类药物(nitroimidazoles, NMZ)是一类广泛应用的人工合成的具有5-硝基咪唑基本结构的抗菌、抗原虫药物,对原虫及各种厌氧细菌具有显著抑制作用,也用作生长促进剂,以促进牛、猪、禽的生长及改善饲料转化率。用于兽药的硝基咪唑类药物主要包括甲硝哒唑(metronidazole, MNZ)、洛硝哒唑(ronidazole, RNZ)、二甲硝咪唑(dimetridazole, DMZ)。1-甲基-2-羟甲基-5-硝基咪唑(hydroxydimetridazole, HMMNI)为罗硝唑和二甲硝咪唑的代谢物,羟甲基甲硝唑(metronidazole-OH, MNZOH)为甲硝哒唑的代谢物,在动物源食品残留检测中,需同时检测该类药物的原药和代谢产物。MNZ、RNZ和DMZ具有致突变和致癌性^[1-3]。欧盟在96/23/EC欧盟理事会指令及EC 2377/90中,将这3种药物列入A类禁用药,同时规定残留量以原药和代谢物残留的加和量计。日本的肯定列表制度有15种农业化学品不得在任何食品中检出,上述3种硝基咪唑类药物均在其中。

硝基咪唑类药物的检测方法有气相色谱法(GC)^[4]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[5-6]、高效液相色谱法^[7-11]以及液相色谱-质谱法^[12-20],但应用于牛奶及奶粉中硝基咪唑类药物检测的方法不多^[20]。GC和GC-MS方法的缺点是需要衍生化,高效液相色谱的选择性和灵敏度较差,具有高特异性和灵敏度的液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS)是目前检测硝基咪唑类药物残留的首选方法。但LC-MS/MS的基质效应问题对定量分析影响较大,基质标准溶液可抵消一定的基质影响,但配置繁琐,且每种样品均需要各自的基质标准;同位素内标可有效抵消基质影响和前处理操作损失,是LC-MS/MS的最佳内标。国家标准GB/T 21318-2007 LC-MS/MS采用凝胶色谱净化和固相萃取净化,过程复杂费时,且没有采用同位素内标,需配制基质标准。本方法采用SCX固相萃取柱净化,液相色谱同位素稀释串联质谱法分析,实现了对牛奶和奶粉样品中3种禁用硝基咪唑类兽药及其代谢物残留量的检测,采用同位素稀释法定量,抵消了前处理损失和质谱基质影响,提高了方法的准确度和精密度,高分辨能力和检测灵敏度的LC-MS/MS能够对含量极低的阳性

样品进行确证。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

液相色谱串联质谱仪: Thermo TSQ Quantum Ultra AM 液相色谱-串联质谱联用仪,配有电喷雾电离源和Surveyor液相色谱系统(四元低压梯度质谱泵、自动进样器)(Thermo公司); Sigma 4K15型离心机(Sigma公司); LABOROTA 4000-Efficient 旋转蒸发仪(Heidolph公司); TurboVap 氮吹浓缩仪(Zymark公司); MS1型漩涡混合器(IKA公司); Milli-Q 纯化系统(Millipore公司)。

乙酸乙酯和氨水为分析纯,丙酮、甲醇和乙腈为色谱纯。5%氨水-乙腈: 5 ml 氨水用乙腈定容至100 ml; 水为Milli-Q高纯水。固相萃取柱Bond Elut SCX(500 mg, 3 ml)购于Varian公司,使用前分别用3 ml 甲醇、5 ml 乙酸乙酯处理,保持柱体湿润。

标准物RNZ、DMZ、HMMNI、MNZ和MNZOH以及内标物氘代羟甲基甲硝咪唑(MNZOH-D2)、氘代1-甲基-2-羟甲基-5-硝基咪唑(DMZOH-D3)、甲硝唑内标(MNZ-¹³C¹⁴N₂)、氘代罗硝唑(RNZ-D3)和氘代二甲硝咪唑(DMZ-D3),纯度 $\geq 98.0\%$,均购于德国WITEGA公司。

1.2 样品前处理过程

牛奶样品称取5 g(准确至0.01 g)于50 ml 具塞离心管中,奶粉样品称取1 g(准确至0.01 g)并加入5 ml 水,往称取好的样品中加入25 μl 100 ng/ml 内标混合液,混匀。在称好的样品离心管中首先加入5 ml 乙腈以沉淀蛋白,再加入20 ml 乙酸乙酯,振荡提取2 min后,3 000 r/min 离心10 min,移取上清液并通过5 g 无水硫酸钠过滤至鸡心瓶中。再用20 ml 乙酸乙酯重复提取一次,合并上清液于同一鸡心瓶中。将提取液于40 $^{\circ}\text{C}$ 下旋转蒸至约2 ml。

用5 ml 乙酸乙酯分两次洗涤鸡心瓶,将溶解液转移至已条件化的SCX固相萃取柱上,以小于2 ml/min流速滴下。接着依次用3 ml 丙酮,3 ml 甲醇,2 ml 氨水-乙腈(5+95)淋洗,最后用4 ml 氨水-乙腈(5+95)洗脱并收集(此过程流速小于2 ml/min)。洗脱液在45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上用氮气吹干,用1 ml 水涡旋溶解残渣,溶液过0.45 μm 水系滤膜供HPLC-MS/MS分析。

1.3 液相色谱和质谱分析条件

色谱条件: 色谱柱, Hypersil GOLD C₁₈ (2.1 mm × 150 mm, 5 μm); 流动相采用梯度洗脱, 流动相 A 体积比为 0.1% 的乙酸水溶液, 流动相 B 为甲醇, 洗脱程序为 0~5 min B 从 10% 升至 90%, 5~7 min 保持 B 为 90%, 7~7.1 min B 降至 10%, 7.1~9 min 保持 B 为 10%; 流速 200 μl/min; 柱温 30 °C; 进样量 15 μl。

质谱条件: 电喷雾离子源 (ESI); 多反应监测 (MRM) 正离子扫描模式; 鞘气压力: 20; 辅助气压力: 30; 电喷雾电压 (EIS): 4 000 V; 源内诱导解离电压: 10 V; 毛细管温度: 320 °C; Q1, Q3 单位分辨率: Q1 = 0.4, Q3 = 0.7; 其他测定条件见表 1。

表 1 硝基咪唑类药物的色谱峰保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞能量

化合物	保留时间 (min)	离子对 (<i>m/z</i>)	碰撞能量 (eV)
MNZO	3.57	188.0/122.9 ^a	13
		188.0/125.9	18
HMMNI	4.11	158.0/140.0 ^a	12
		158.0/112.0	19
RNZ	4.32	201.1/140.0 ^a	12
		201.1/110.0	17
MNZ	4.38	172.1/128.0 ^a	15
		172.1/82.0	15
DMZ	5.02	142.1/96.0 ^a	16
		142.1/81.0	29
MNZOH-D ₂	3.57	190.0/128.0	12
HMMNI-D ₃	4.11	161.0/143.0	13
RNZ-D ₃	4.32	204.0/143.0	11
MNZ- ¹³ C/ ¹⁵ N ₂	4.38	176.1/132.1	13
DMNZ-D ₃	5.02	145.1/99.1	15

注: ^a 为定量离子对。

2 结果与讨论

2.1 提取

牛奶样品为高蛋白液态样品, 参考相关文献提供的分析方法, 实验了不同的提取剂, 乙腈和甲醇能很好地沉淀蛋白, 但对罗硝咪唑的提取率只有 60% 左右且浓缩时比较费时。乙酸乙酯能很好地提取出 5 种目标分析物但是不能沉淀蛋白, 提取溶液易乳化。5 g 样品先加入 5 ml 乙腈来沉淀蛋白, 再加入 20 ml 乙酸乙酯来提取分析物, 便解决了以上单一有机溶剂提取时遇到的问题。所以方法提取溶液选择 5 ml 乙腈 + 20 ml 乙酸乙酯提取两次。

2.2 净化

硝基咪唑类药物为两性化合物, 在弱酸性溶液中呈分子状态。根据其性质, 在添加水平 5 μg/kg 时, 实验了不同类型的固相萃取柱, 包括 C₁₈ 柱 (反相萃取柱)、硅胶、氧化铝柱 (正相萃取柱)、SCX 柱 (强阳离子交换柱)。结果表明, 用 C₁₈ 柱净化效果

较差, 基质影响比较严重; 用硅胶柱和氧化铝柱处理 5 种药物的绝对回收率小于 60%; 而用 SCX 柱不仅可以消除干扰而且回收率在 90% 以上。这是因为强阳离子交换柱上的磺酸基能有效地吸附质子化的硝基咪唑类药物, 即使是极性强的有机溶剂亦不能洗脱。这样就可以用丙酮、甲醇淋洗掉大部分干扰成分, 然后用 5% 氨水-乙腈置换洗脱目标分析物。由洗脱曲线 (见图 1) 可知前 2 ml 洗脱液未将分析物洗脱下来, 而后 4 ml 洗脱液可将 5 种药物从固相萃取柱上完成洗脱下来。所以采用丙酮、甲醇和 2 ml 氨水-乙腈 (5+95) 淋洗杂质, 最后用 4 ml 氨水-乙腈 (5+95) 洗脱并收集。硝基咪唑类药物热不稳定, 在氮吹一步应注意不能将其完全吹干, 若完全吹干就会降低方法的回收率, 尤其是二甲硝咪唑吹干后会损失 30% 左右。

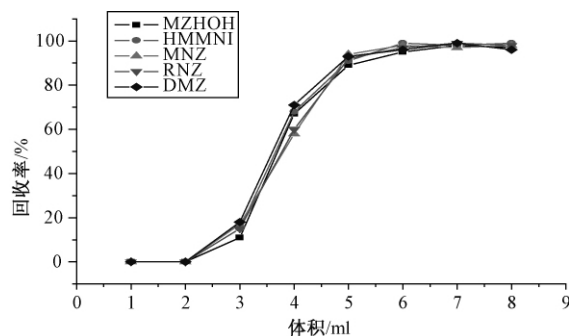


图 1 硝基咪唑类药物在 SCX 柱上的累积洗脱曲线

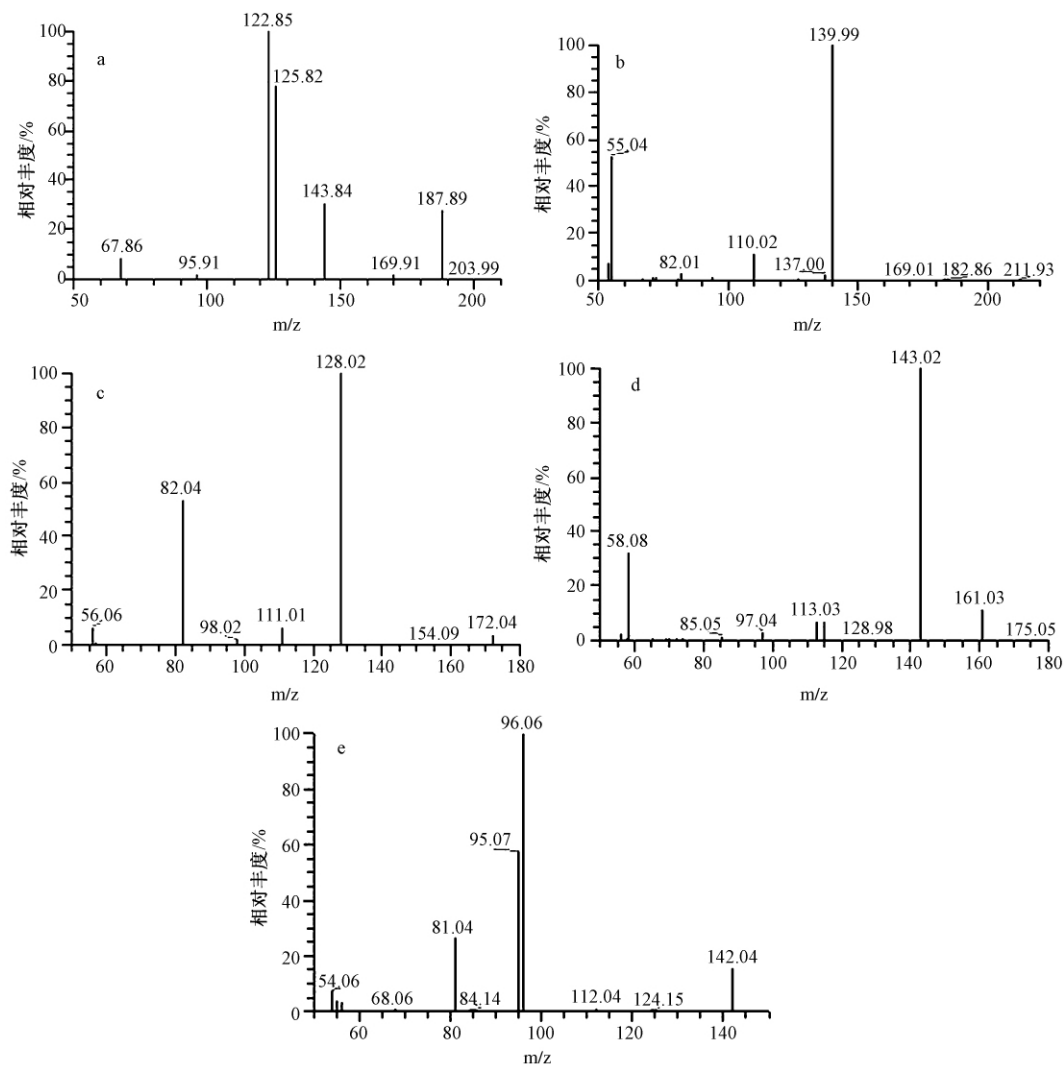
Figure 1 The accumulative elution curve of standard NMZs on SCX column

2.3 色谱条件的建立

实验采用了 0.1% 乙酸-乙腈做流动相, 时间梯度洗脱, 在 150 mm × 2.1 mm (i. d.) 填料颗粒直径 4.6 μm 的 Hypersil GOLD C₁₈ 分离待测组分, 分析物在最大程度上得到了分离, 且峰型对称尖锐, 加之质谱的高选择性, 通过 MRM 色谱图能够较好地定性定量 5 种分析物, 无内源干扰物影响组分的测定。

2.4 质谱条件的建立

用蠕动泵以 10 μl/min 注入 1 μg/ml 的混合标准溶液来确定各化合物的最佳质谱条件, 包括选择特征离子对, 优化电喷雾电压、鞘气、辅助气、碰撞能量等质谱分析条件。分析物的混标液和内标混合液进入 ESI 电离源, 在正、负离子扫描方式下分别对分析物进行一级全扫描质谱分析, 得到分子离子峰。5 种分析物及 3 种内标均在正模式下有较高的响应, 负模式下信号值很低。然后对各分子离子峰进行二级质谱分析得到碎片离子信息 (多反应监测 MRM 扫描, 见图 2), 根据响应值的大小确定定性、定量离子, 其结果见表 2。



a. MNZO; b. HMMNI; c. MNZ; d. RNZ; e. DMZ

图 2 子离子扫描质谱图

Figure 2 Mass spectra of NMZs at production ion scan mode (collision energy 15 eV)

表 2 不同基质溶液的线性范围、线性方程和相关系数

Table 2 The regression equation , linearity and range correlation coefficients (R^2) of different matrix solution

compound	matrix	regression equation	R^2	linearity range (ng/ml)
MNZO	水溶液	$Y = 0.00735 + 0.0479 * X$	0.9976	
	奶粉基质	$Y = 0.00373 + 0.0472 * X$	0.9974	0 ~ 500
	牛奶基质	$Y = 0.00320 + 0.0456 * X$	0.9979	
HMMNI	水溶液	$Y = 0.0107 + 0.0584 * X$	0.9976	
	奶粉基质	$Y = 0.00377 + 0.0633 * X$	0.9982	0 ~ 50
	牛奶基质	$Y = 0.00498 + 0.0614 * X$	0.9995	
RNZ	水溶液	$Y = 0.00297 + 0.101 * X$	0.9992	
	奶粉基质	$Y = -0.00085 + 0.106 * X$	0.9984	0 ~ 50
	牛奶基质	$Y = 0.00457 + 0.101 * X$	0.9984	
MNZ	水溶液	$Y = -0.00217 + 0.0323 * X$	0.9961	
	奶粉基质	$Y = -0.00111 + 0.0321 * X$	0.9956	0 ~ 50
	牛奶基质	$Y = 0.00467 + 0.0292 * X$	0.9952	
DMZ	水溶液	$Y = 0.00285 + 0.0818 * X$	0.9991	
	奶粉基质	$Y = 0.00088 + 0.0816 * X$	0.9961	0 ~ 50
	牛奶基质	$Y = 0.000358 + 0.0813 * X$	0.9988	

2.5 方法的线性和基质影响

根据每种硝基咪唑类药物的灵敏度,用水配成一系列标准工作溶液,牛奶、奶粉样品空白溶液配成一系列基质标准工作溶液,在选定的色谱条件和质谱条件下进行测定,进样量 15 μ l,用分析物峰面积与选定内标的峰面积比率对标准工作溶液中被测组分的浓度作图,其线性范围、线性方程和线性相关系数见表 2。由不同基质的线性方程可知,基质对分析物的测定影响不大,这可能是因为同位素稀释法校正了前处理过程的损失、色谱共洗脱组分的干扰以及质谱的离子化效率影响等因素。方法可采用标准工作液定量分析物,省去了基质匹配标准工作液的配制。

2.6 方法检出限

根据最终样液所代表的试样量,定容体积,进样量和干扰情况,以添加实测法确定本试样牛奶中甲硝哒唑、洛硝哒唑、二甲硝咪唑的 LOQ 为

0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,羟基甲硝唑和1-甲基-2-羟甲基-5-硝基咪唑的LOQ为1 $\mu\text{g}/\text{kg}$;奶粉中甲硝唑、洛硝唑、二甲硝唑检测低限2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,羟基甲硝唑的LOQ为5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,1-甲基-2-羟甲基-5-硝基咪唑的

LOQ为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。方法完全满足世界各国对硝基咪唑类药物残留的要求。5种硝基咪唑牛奶基质的空白和LOQ水平的添加MRM图,见图3。

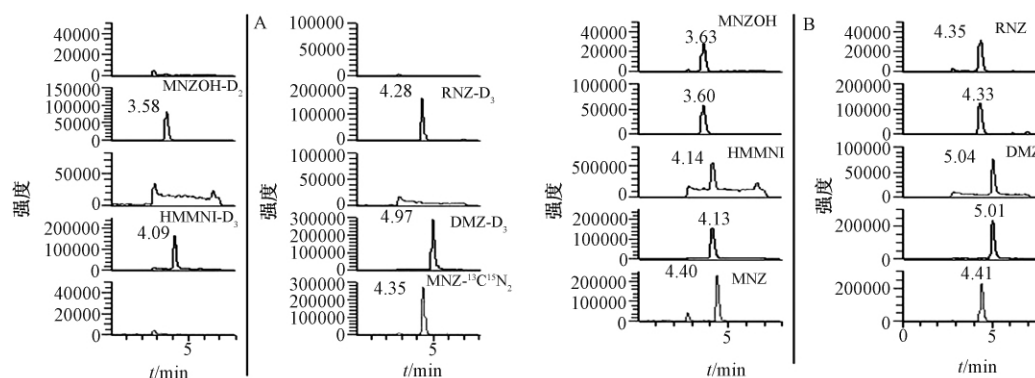


图3 空白牛奶样品(A)和添加LOQ水平的牛奶样品(B)多反应监测色谱图

Figure 3 MRM traces chromatograms obtained from blank samples (A) and milk samples (B) spiked at LOQ level

2.7 方法的回收率和精密度

用不含甲硝唑、洛硝唑、二甲硝唑及其代谢物的牛奶和奶粉样品进行添加回收率和精密度实验,样品中添加不同浓度标准后,摇匀,使样品充分吸收,然后按本方法进行提取和净化,用液相色谱-串联质谱测定,其回收率和精密度见表3。从

表中回收率及精密度数据可以看出,本方法牛奶基质的回收率数据全部在88.3%~104.4%之间,3个水平相对标准偏差在3.67%~8.52%之间;奶粉基质的回收率数据全部在89.0%~103.5%之间,3个水平相对标准偏差在5.27%~8.35%之间,方法回收率高,重现性很好。

表3 牛奶和奶粉基质添加回收率、精密度数据

Table 3 Precision and recovery of the method ($n=10$)

分析物	牛奶基质				奶粉基质			
	添加水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回 收率(%)	RSD (%)	添加水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均值 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回 收率(%)	RSD (%)
KMNZOH	1	1.00	99.9	7.02	5	4.61	92.2	7.38
	2	2.08	104.0	3.80	10	10.29	102.9	5.89
	5	5.02	100.3	5.59	25	25.00	100.0	7.01
HMMNI	1	1.01	100.7	5.16	5	5.03	100.5	5.27
	2	2.09	104.4	4.21	10	9.91	99.1	6.77
	5	5.07	101.3	6.98	25	25.88	103.5	8.35
MNZ	0.5	0.46	92.1	6.04	2.5	2.26	90.5	6.70
	1	0.99	98.9	7.10	5	5.08	101.5	7.71
	2.5	2.47	98.8	8.52	12.5	12.38	99.0	5.37
RNZ	0.5	0.45	90.7	6.41	2.5	2.22	89.0	8.31
	1	0.99	99.1	7.05	5	5.01	100.2	5.40
	2.5	2.50	100.1	6.34	12.5	11.34	99.7	5.57
DMZ	0.5	0.45	90.7	5.87	2.5	2.31	92.4	7.42
	1	0.88	88.3	5.24	5	4.80	96.1	6.57
	2.5	2.39	95.5	4.94	12.5	11.25	90.0	8.07

2.8 实际样品检测

按实验方法对送检本实验室的牛奶及奶粉进行了分析测定,均未检出硝基咪唑类药物残留,但运用该方法在猪肝样品中检出MNZ及MNZOHI,其MRM色谱图及质谱图见图4,化合物两个特征离子对均出现,且丰度比与标准一致,定性判断是阳性,定量结果分别为1.7和3.4 ng/g 。

3 结论

本文建立了液相色谱-同位素稀释串联质谱法同时测定牛奶和奶粉中3种禁用硝基咪唑类兽药及其代谢物残留量的方法。方法采用强阳离子交换固相萃取技术净化,高分辨能力和高灵敏度的液相色谱-串联质谱检测,同位素稀释内标法定量,实现了对牛奶和奶粉样品中硝基咪唑类药物残留的定

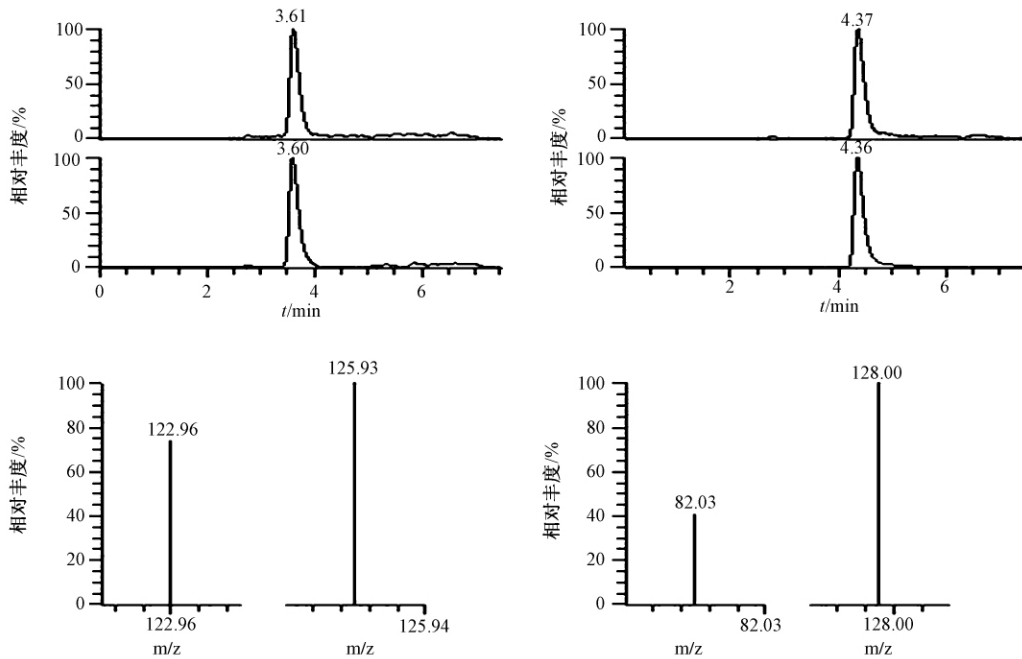


图4 阳性结果 MRM 色谱图和质谱图

Figure 4 MRM chromatogram and mass spectrum of a positive sample

量及确证分析。方法对于牛奶样品 5 种分析物测定低限在 $0.5 \sim 1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,对于奶粉样品测定低限在 $2.5 \sim 5 \mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,满足国内外的限量要求,方法已应用于本实验的日常检测。

参考文献

- [1] VOOGD C E. On the mutagenicity of nitroimidazoles [J]. *Mut Res*, 1981, 86(3): 243-277.
- [2] MÜLLER M. Reductive activation of nitroimidazoles in anaerobic microorganisms[J]. *Biochem Pharmacol*, 1986, 35(1): 37-41.
- [3] Establishment of maximum residue levels of veterinary medical products in foodstuffs of animal origin, Council Regulation (EEC) no. 2377/90. (1990) *Off J Eur Commun*. L2241-2248.
- [4] POLZER J, GOWIK P. Validation of a method for the detection and confirmation of nitroimidazoles and corresponding hydroxy metabolites in turkey and swine muscle by means of gas chromatography-negative ion chemical ionization mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2001, 761(1): 47-60.
- [5] NEILL G P, DAVIES N W, MCLEAN S. Automated screening procedure using gas chromatography mass spectrometry for identification of drugs after their extraction from biological samples [J]. *J Chromatogr B*, 1991, 565(1-2): 207-224.
- [6] SUN H W, WANG F C, AI L F. Simultaneous determination of seven nitroimidazole residues in meat by using HPLC-UV detection with solid-phase extraction [J]. *J Chromatogr B*, 2007, 857(2): 296-300.
- [7] ROMOS M, ARANDA A, REAVERS T H, et al. Determination of dimetridazole residues in bovine tissue by liquid chromatography [J]. *Anal Chim Acta*, 1993, 275(1-2): 317-321.
- [8] SEMENIUK S, POSYNIK A, NIEDZIŁSKA N, et al. Determination of Nitroimidazole Residues in Poultry Tissues, Serum and Eggs by High-Performance Liquid Chromatography [J]. *J Biomed Chromatogr*, 1995, 9(5): 238-242.
- [9] CAPITAN-VALLVEY L F, ARIZA A, CHECA R, et al. Determination of four nitroimidazole residues in poultry meat by liquid chromatography - mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2002, 978(1-2): 243-248.
- [10] CANNAVAN A, KENNEDY D G. Determination of dimetridazole in poultry tissues and eggs using liquid chromatography - thermospray mass spectrometry [J]. *Analyst*, 1997, 122(9): 963-966.
- [11] HURTAUD-PESEL D, DELEPINE B, LAURENTIE M. Determination of four nitroimidazole residues in poultry meat by liquid chromatography - mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 882(1-2): 89-98.
- [12] HOTMAZÁBAI V, YNDESTAD M. Determination of nitroimidazole residues in meat using mass spectrometry [J]. *J Liq Chrom Rel Technol*, 2001, 24(16): 2487-2494.
- [13] CAPITAN-VALLVEY L F, ARIZA A, CHECA R, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry determination of six 5-nitroimidazoles in animal feedstuff [J]. *Chromatographia*, 2007, 65(5-6): 283-290.
- [14] DAESELEIRE E, RUYCK H D, RENTERGHEM R V. Rapid confirmatory assay for the simultaneous detection of ronidazole, metronidazole and dimetridazole in eggs using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2000, 125(9): 1533-1535.
- [15] FRASELLE S, DEROP V, DEGROODT J M, et al. Validation of a method for the detection and confirmation of nitroimidazoles and the corresponding hydroxy metabolites in pig plasma by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 586(1-2): 383-393.
- [16] XIA X, LI X, ZHANG S, et al. Confirmation of four nitroimidazoles in porcine liver by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 586(1-2): 394-

- 398 .
- [17] 殷居易,谢东华,刘永明,等.蜂产品中9种硝基咪唑类药物原药及代谢物残留量的HPLC-APCI(+)-MS/MS分析[J].分析测试学报,2009,28(8):935-939.
- [18] 殷居易,谢东华,李佐卿,等.HPLC-APCI(+)-MS/MS分析动物源性食品中的硝基咪唑类药物残留量[J].分析测试学报,2007,26(3):385-388.
- [19] 杨成对,宋莉晖.家禽肌肉组织中硝基咪唑类药物残留的液相色谱串联质谱测定[J].分析测试学报,2006,25(4):101-103.
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 21318—2007 动物源性食品中硝基咪唑残留量检验方法[S].北京:中国标准出版社,2007.

实验技术与方法

微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定面制食品中的铝

赵馨, 马兰, 周爽, 杨大进

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100021)

摘要:目的 根据以往实际应用中发现的分光光度法操作繁复、干扰因素多,电感耦合等离子体质谱法仪器昂贵、运行成本较高等问题有针对性地建立微波消解石墨炉原子吸收法测定面制食品中的铝。方法 试样经微波消解后导入原子吸收分光光度计石墨炉中,原子化后吸收 257.4 nm 共振线,测得试样吸光度与标准系列比较定量。结果 铝在 0~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数大于 0.999;方法检出限为 2 mg/kg;定量限为 6 mg/kg。结论 该方法测定面制食品中的铝快速、简便、结果准确。

关键词:微波消解;石墨炉原子吸收光谱;铝;面食;食品污染物;食品安全

中图分类号:O657.31;R155.5 文献标识码:B 文章编号:1004-8456(2011)06-0549-04

Microwave digestion and GFAAS assay for the detection of aluminium in flour foods

Zhao Xin, Ma Lan, Zhou Shuang, Yang Dajin

(National Institute for Nutrition and Food safety, China CDC, Beijing 100021, China)

Abstract: Objective Considering the disadvantages of complicated operation steps for spectrophotometry methods with plenty of influencing factors, and the high cost for ICP-MS, an applicable determination method for aluminium in flour foods was established by microwave digestion and GFAAS assay. **Methods** After digested in microwave, the sample was introduced into GFAAS for analysis. The absorption resonance line at 257.4 nm of samples and standard series was compared and the content of aluminium was measured quantitatively. **Results** The absorbance of aluminium at 0~500 $\mu\text{g/L}$ was in good linear relation ($r > 0.999$); The limit of detection was 2 mg/kg and the limit of quantification was 6 mg/kg. **Conclusion** The method of detecting aluminium in flour foods with microwave digestion and GFAAS detection is fast, simple and accurate.

Key words: Microwave; GFAAS; aluminium; flour foods; food contaminants; food safety

铝虽然属于低毒元素,但被人体摄入后,大部分蓄积在体内,能与多种蛋白质、酶等结合,影响体内生化反应,长期摄入会损伤大脑,还可能出现贫血、骨质疏松等疾病^[1]。由于俗称明矾的硫酸铝钾具有特有的加工效果,在我国一直作为油条、油饼、馒头等面制食品和粉条等的加工辅料,目前硫酸铝

钾和硫酸铝铵被国家批准作为食品添加剂—膨松剂在食品工业中广泛应用,其结果是使加工后的食品口感更好的同时,也会使得加工后的终产品中铝含量增加。鉴于铝的潜在危害,各国都加强了对铝的检测,我国也制定了食品中铝含量测定方法的国家标准,现行的国标方法分别为 GB/T 5009.182—2003《面制食品中铝的测定》和 GB/T 23374—2009《食品中铝的测定 电感耦合等离子体质谱法》。其中《面制食品中铝的测定》中的分光光度法操作繁复、干扰因素多、费时费力;而电感耦合等离子体质

收稿日期:2011-06-23

作者简介:赵馨 女 主管技师 研究方向为食品安全

通信作者:杨大进 男 研究员 E-mail: ydj66513@sina.com