

高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定禽蛋中的阿苯达唑及其代谢物残留

刘芸^{1*}, 顾贝贝¹, 王雪婷¹, 姚倩¹, 张晓燕¹, 张庶冉², 李优², 伊雄海²

(1. 南京海关动植物与食品检测中心, 江苏南京 210001)

(2. 上海海关动植物与食品检验检疫技术中心, 上海 200000)

摘要: 建立了高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱法测定禽蛋中阿苯达唑及其代谢物的检测方法。禽蛋样品经乙腈溶液提取、无水硫酸钠除水、正己烷脱脂净化、氮吹后, 用体积比为3:7的甲醇水溶液定容并溶解残渣, 充分涡旋混合后过0.45 μm滤膜。采用Phenomenex C₁₈ (100 mm×4.6 mm, 2.6 μm)色谱柱进行分离, 以乙腈-0.1%甲酸水溶液(体积分数)为流动相梯度洗脱。质谱采用正离子模式, 扫描范围: 100~1 000 *m/z*, 二级采用Target-*ms/ms*扫描模式, 在碰撞能为30 eV和分离窗口*m/z*为2.0的条件下, 提取响应值较高且在待测样品中无干扰的目标化合物的精确质量数, 以二级子离子为定量离子, 外标法定量。在所建立的色谱条件下, 阿苯达唑及三种代谢物能够得到较好的分离。该方法对阿苯达唑及代谢物的检测限可达3 μg/kg, 定量限可达10 μg/kg, 在20~200 ng/mL浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.99。通过加标验证, 在三个水平下的平均回收率为75.9%~97.4%, 相对标准偏差(Relative Standard Deviations, RSD)为4.3%~8.5%。该方法样品处理过程简单, 回收率高、稳定性好, 可以用于禽蛋中阿苯达唑及其代谢的测定, 为规范禽蛋中阿苯达唑兽药的使用具有重要意义。

关键词: 阿苯达唑及其代谢物; 高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱质谱; 高分辨率质谱; 禽蛋

文章编号: 1673-9078(2024)08-339-348

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.8.0838

Determination of Albendazole and Its Metabolites Residues in Poultry Eggs by High Performance Liquid Chromatography-quadrupole/electrostatic Field Orbitrap High-resolution Mass Spectrometry

LIU Yun^{1*}, GU Beibei¹, WANG Xueting¹, YAO Qian¹, ZHANG Xiaoyan¹,

ZHANG Shuran², LI You², YI Xionghai²

(1. Nanjing Customs Animal, Plant and Food Testing Center, Nanjing 210001, China)

(2. Animal, Plant and Food Inspection and Quarantine Technical Center of Shanghai Customs, Shanghai 200000, China)

Abstract: A method based on high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap

引文格式:

刘芸,顾贝贝,王雪婷,等.高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定禽蛋中的阿苯达唑及其代谢物残留[J].现代食品科技,2024,40(8):339-348.

LIU Yun, GU Beibei, WANG Xueting, et al. Determination of albendazole and its metabolites residues in poultry eggs by high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(8): 339-348.

收稿日期: 2023-07-12

基金项目: 海关总署课题(2021HK192); 上海市“科技创新行动计划”技术标准项目(21DZ2208500)

作者简介: 刘芸(1985-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 食品添加剂检测及掺假鉴别, E-mail: 412502603@qq.com

high-resolution mass spectrometry (HPLC-Q/Q Orbitrap MS) was developed for the determination of albendazole and its metabolites in poultry eggs. The egg samples were extracted with acetonitrile. The obtained extracts were dehydrated by anhydrous sodium sulfate, degreased by n-hexane and purified by nitrogen blowing. The residue was dissolved in methanol-water solution (volume ratio: 3:7, *V/V*), followed by well vortexing then filtration through 0.45- μm membrane filters. A Phenomenex C_{18} column (100 mm \times 4.6 mm, 2.6 μm) was used to separate the analytes by gradient elution using acetonitrile-0.1% (volume fraction) formic acid aqueous solution as the mobile phase. MS scanning experiments were performed over the range of *m/z* 100~1000 in positive mode. The Target-MS/MS scanning mode was used for the second stage. The collision energy was 30 eV and the separation window *m/z* was 2.0. The mass number of the target compound was accurate with high response value, and no interference in the to-be-analyzed sample was detected by the external standard method with the secondary ion as quantitative ion. The samples were determined based on external standard method with secondary quantitative ion. Under the established chromatographic conditions, albendazole and the three metabolites were well separated. The detection limits and quantification limits were 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Good linear relationship was obtained in the range of 20~200 ng/mL, and the correlation coefficients were all higher than 0.99. Spiking experiments were performed for verification, and the average recoveries at three levels were in the range of 75.9%~97.4% with the relative standard deviations (RSD) in the range of 4.3%~8.5%. The proposed method was simple, with a high recovery rate and good stability, thus, can be used for the determination of albendazole and its metabolites in poultry eggs. The method is of great significance for regulating albendazole veterinary drugs in poultry eggs.

Key words: albendazole and its metabolites; high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry; high resolution mass spectrometry; eggs

禽蛋的营养丰富且营养成分比较全面均衡, 含有十分丰富的人体必需氨基酸和优质蛋白, 是人们日常生活中常食用的食品之一^[1-3]。随着人们对禽蛋的需求量增大, 规模化养殖业也不断出现, 高密度的饲养会导致畜禽感染寄生虫, 因此抗寄生虫类药物在养殖中被广泛使用, 以达到防止畜禽感染寄生虫, 切断传播途径, 减少寄生虫生病造成的困扰^[4-6]。阿苯达唑又名丙硫咪唑, 是一种苯并咪唑类广谱驱虫药物, 可用于驱除蛔虫、蛲虫、绦虫等, 凭借“高效低毒”的药理性成为治疗动物的肠道寄生虫感染病的主要药物, 也是兽医临床在全世界范围内广泛使用的药物之一^[7,8]。阿苯达唑在人和动物体内可以通过肝粒酶的代谢作用转化成阿苯达唑砵、阿苯达唑-2-氨基砵、阿苯达唑亚砵等主要代谢产物^[9,10]。虽然目前国内外没有明确规定禽蛋中阿苯达唑及其代谢物的最大残留限量, 但长期食用含有阿苯达唑兽药残留的畜禽产品, 则可能导致人体染色体畸形、甚至导致癌症, 对人体产生严重危害^[10-12]。

近年来国内外对于阿苯达唑及其代谢物的研究主要集中于禽肉和牛奶等基质的残留分析, 常用的检测方法有液相色谱法^[13-16]和液相色谱-串联质谱法^[17-22]等, 而对于禽蛋中阿苯达唑及其代谢物的研

究较少。仅查到贺兆源等^[23]运用液相色谱法检测牛肉、鸡肉和鸡蛋中的阿苯达唑及三种代谢物。但液相色谱方法具有灵敏度和准确性差的缺点, 不能用于最终方法的确证实验。相对于液相色谱方法, 液相色谱-串联质谱法具有准确性高、灵敏度高的优势, 广泛应用于水产养殖产品中兽药残留的分析测定。

因此本研究采用高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱仪, 建立了一种快速、有效检测禽蛋中阿苯达唑及其代谢物的测定方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

阿苯达唑、阿苯达唑砵、阿苯达唑亚砵和阿苯达唑-2-氨基砵均来自 Sigma-Aldrich 试剂公司, 纯度大于等于 99%。

乙腈(色谱纯), 天津科密欧公司; 甲酸(色谱纯), 天津科密欧公司; 无水硫酸钠(分析纯), 上海源叶生物科技有限; 试验用水均为超纯水(自制)。

禽蛋样品共计 200 份, 分别购于南京市各大超市和企业送检样品。

表 1 阿苯达唑及其代谢物的质谱参数

Table 1 MS parameters of the Albendazole and its metabolites

目标物	保留时间/min	母离子	碰撞能/V	子离子(<i>m/z</i>)	子离子*(<i>m/z</i>)
阿苯达唑-2-氨基砜	5.10	240.080 12	30	198.033 17	165.053 28
阿苯达唑亚砜	7.03	282.090 69	30	240.043 74	208.017 52
阿苯达唑砜	7.28	298.085 60	30	266.059 39	244.012 44
阿苯达唑	8.31	266.095 77	30	234.069 56	191.014 78

注: * 为定量离子。

1.2 仪器与设备

Q-Exactive 四极杆静电场轨道阱高分辨质谱仪(配备有 HESI- II 源, 液相色谱系统为 Dionex 3000 高压液相色谱, 自动进样器), 赛默飞世尔科技 ThermoFisher Scientific 公司; KH-500B 超声波仪, 昆山禾创超声仪器有限公司; WH-861 型涡旋混合器, 太仓华利达实验室设备公司; HERAEUS Multifuge X1R 离心机, 赛默飞世尔科技 ThermoFisher Scientific 公司; EVA 48 氮吹仪, 普立泰科; SMATR 高纯水发生器, 上海和泰仪器有限公司。

1.3 标准溶液的配制

分别称取阿苯达唑、阿苯达唑砜、阿苯达唑亚砜和阿苯达唑-2-氨基砜四种标准品各 10.00 mg(精确至 0.01 mg), 分别置于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 摇匀, 配制成 1 mg/mL 的标准储备液, 于 4 °C 冰箱中密封保存。分别移取上述标准储备溶液各 100 μ L 于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈溶解并定容, 制得 10 μ g/mL 的混合标准中间溶液。标准工作溶液的配制: 分别吸取上述混合标准中间溶液适量, 用甲醇-水溶液(3:7, *V/V*) 稀释并定容, 配制成 20、50、80、100、200 ng/mL 的系列标准溶液。

1.4 样品前处理

1.4.1 禽蛋样品的制备

禽蛋样品, 去壳, 置于研磨仪中, 将全蛋、蛋清和蛋黄充分搅拌均匀, 置于 4 °C 冰箱中保存。

1.4.2 目标物的提取

称取 2.00 g 试样(精确到 0.01 g)于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 乙腈, 于涡旋混匀器上快速混合 2 min, 加入 3 g 无水硫酸钠, 涡旋 1 min, 超声提取 20 min(功率 500 W, 频率 40 Hz), 以 8 000 r/min 离心 3 min, 收集上清液于 20 mL 玻璃离心管中, 加

入 5 mL 正己烷在涡旋混匀器上混合 2 min, 弃上层正己烷层, 脱脂后的目标物溶液置于离心管中。

1.4.3 目标物的浓缩与复溶

将上述目标物溶液放入自动氮吹仪中, 样品在氮气仪上吹干后, 用 1.0 mL 的甲醇-水溶液(3:7, *V/V*) 溶液溶解样品管中剩余的残渣, 涡旋混匀, 过微孔滤膜(0.45 μ m), 供仪器测试。

1.5 色谱-质谱条件

1.5.1 色谱条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex C₁₈ (100 mm \times 4.6 mm, 2.6 μ m); 柱温: 25 °C; 进样量: 10 μ L; 流动相: A 相: 0.1% 甲酸水溶液(体积分数); B 相: 乙腈; 流速: 0.5 mL/min; 梯度洗脱程序: 0~1.0 min, 10% B; 1.0~3.0 min, 10%~40% B; 3.0~6.5 min, 40%~95% B; 6.5~10.5 min, 95% B; 10.5~11 min, 95%~10% B; 11.0~12.0 min, 10% B。

1.5.2 质谱条件

可加热的电喷雾离子源(HESI- II); 毛细管温度为 320 °C, 鞘气(N₂)流量 30 L/min, 辅助气(N₂)流速 10 L/min, 吹扫气(N₂)流速 5 L/min; 采用正离子扫描模式; 全扫描的分辨率 $R=35\ 000$, 扫描范围: 100~1 000 *m/z*, 二级采用 Target-*ms/ms* 扫描模式, 分辨率 $R=35\ 000$, 碰撞能为 30 eV。具体质谱参数如表 1 所示。

1.6 数据分析

若待测溶液中检出与对照品保留时间一致的色谱峰, 并且所选择的两个离子丰度比与标准溶液的离子丰度比相同(相对比例 > 50% 时, 允许偏差为 $\pm 20\%$; 相对比例为 20% 到 50% 时, 允许偏差为 $\pm 25\%$; 相对比例为 10% 到 20% 时, 允许偏差为 $\pm 30\%$; 相对比例 < 10% 时, 允许偏差为 $\pm 50\%$), 可判定样品中有该成分物质检出。

2 结果与分析

2.1 前处理方法优化

四种目标化合物的化学结构式如图 1 所示, 阿苯达唑及其代谢物中均含有 1,2- 二氨基苯结构, 不溶于水, 在冰醋酸和甲醇中溶解, 因此选用乙腈、甲醇和 0.1% 甲酸的乙腈溶液 (体积分数) 作为提取溶剂进行实验考察。禽蛋样品的基质复杂, 含有丰富的蛋白质、卵磷脂、固醇类、氨基酸等营养成分。在质谱分析中, 禽蛋中的蛋白质属于大分子物质, 会影响目标物的测定结果, 也会对仪器造成污染。由此, 质谱分析中常在样品中加入适量的沉淀剂或变性剂来改变蛋白质分子内及分子间的氢键, 使得蛋白质等生物大分子物质变性凝聚从而加以除去。实验中比较了常用的蛋白沉淀剂甲醇和乙腈, 发现乙腈对于禽蛋的除蛋白效果明显优于甲醇的沉淀蛋白效果。由于阿苯达唑及其代谢物在酸性溶液中较易溶解, 因此本实验又比较了乙腈和 0.1% 甲酸的乙腈溶液对于目标物的提取效果。结果发现, 乙腈和 0.1% 甲酸的乙腈溶液 (体积分数) 都能够完全提取出靶标物质, 目标物的回收率没有显著性差异, 因此最终选用乙腈作为提取溶剂。

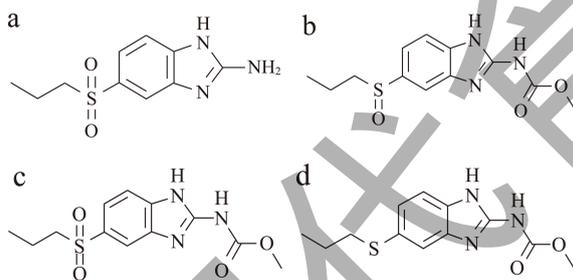


图 1 阿苯达唑及其代谢物的结构

Fig.1 Structure of Albendazole and its metabolites

注: (a) 阿苯达唑-2-氨基砜; (b) 阿苯达唑亚砜; (c) 阿苯达唑砜; (d) 阿苯达唑。

由于禽蛋中含有部分水分, 不利于后续的浓缩处理, 需要吸附剂除去禽蛋中的水溶性杂质和水分。因此本研究在前处理时加入了无水硫酸钠, 并考察了无水硫酸钠加入量为 1、2、3、4、5 g 时对目标物质提取效率的影响。结果发现, 随着无水硫酸钠的加入量增大, 目标物的响应也增大, 阿苯达唑及其代谢物的回收率也逐渐增大, 具体如表 2 所示。当无水硫酸钠的加入量为 3 g 时, 回收率达到最大值, 此时, 随着无水硫酸钠持续增加, 回收率不再变化, 因此, 本研究选取的无水硫酸钠加入量为 3 g。

表 2 无水硫酸钠加入量的优化

Table 2 Optimization of anhydrous sodium sulfate content

硫酸钠 加入量 /g	回收率/%			
	阿苯达唑-2- 氨基砜	阿苯达唑 亚砜	阿苯达 唑砜	阿苯 达唑
1	83.2	80.4	84.4	85.0
2	88.9	86.9	89.1	89.3
3	92.4	90.3	91.5	92.7
4	90.5	90.7	91.7	91.1
5	90.7	91.9	90.2	90.8

2.2 仪器条件的优化

2.2.1 色谱柱和流动相的优化

结合分析靶标物质的结构特性, 本实验以 0.1% 甲酸水溶液和乙腈为流动相梯度条件下, 考察了不同色谱柱 Phenomenex C₁₈ (100 mm×4.6 mm, 2.6 μm)、Diamond plus C₁₈ (150 mm×4.6 mm, 5 μm) 和 Sapphire C₁₈ (150 mm×4.6, 5 μm) 对目标物质分离的影响, 具体如图 2 所示, 四种化合物自上而下依次为阿苯达唑-2-氨基砜、阿苯达唑亚砜、阿苯达唑砜、阿苯达唑。由于阿苯达唑及其代谢物都含有苯环, 他们在 C₁₈ 色谱柱相对容易保留。图 2a 为 Phenomenex 色谱柱对阿苯达唑及代谢物进行分离, 可以看出, 所有化合物峰形对称、谱峰尖瘦。而 Diamond plus (图 2b) 和 Sapphire (图 2c) 色谱柱对四种物质分离时, 可以看出阿苯达唑-2-氨基砜的色谱峰对称, 峰形较好, 但对其他三个化合物的色谱保留增强, 但谱峰变宽, 峰形变差。因此实验过程中, 选择 Phenomenex (100 mm×4.6 mm, 2.6 μm) 色谱柱对阿苯达唑及其三种代谢物进行分离。

通常在正离子扫描模式下, 流动相中加入少量甲酸, 有助于目标物质的离子化和改善峰形, 故本实验比较了两个体系, 乙腈-0.1% 甲酸水溶液 (体积分数, 图 3a) 和乙腈-水 (图 3b) 溶液对分析物的分离效果, 四种化合物自上而下依次为阿苯达唑-2-氨基砜、阿苯达唑亚砜、阿苯达唑砜、阿苯达唑, 结果表明, 两种体系对靶标化合物的分离均较好。相同化合物浓度下, 在乙腈-水溶液体系中, 阿苯达唑亚砜和阿苯达唑的响应值有所增加, 但阿苯达唑-2-氨基砜的峰形明显变差, 拖尾严重, 具体如图 3b 所示。当水溶液中加入 0.1% 甲酸 (体积分数) 时, 阿苯达唑-2-氨基砜的峰形较好。因此, 乙腈和 0.1% 甲酸水溶液 (体积分数) 作为流动相, 梯度洗脱, 流量为 0.5 mL/min。

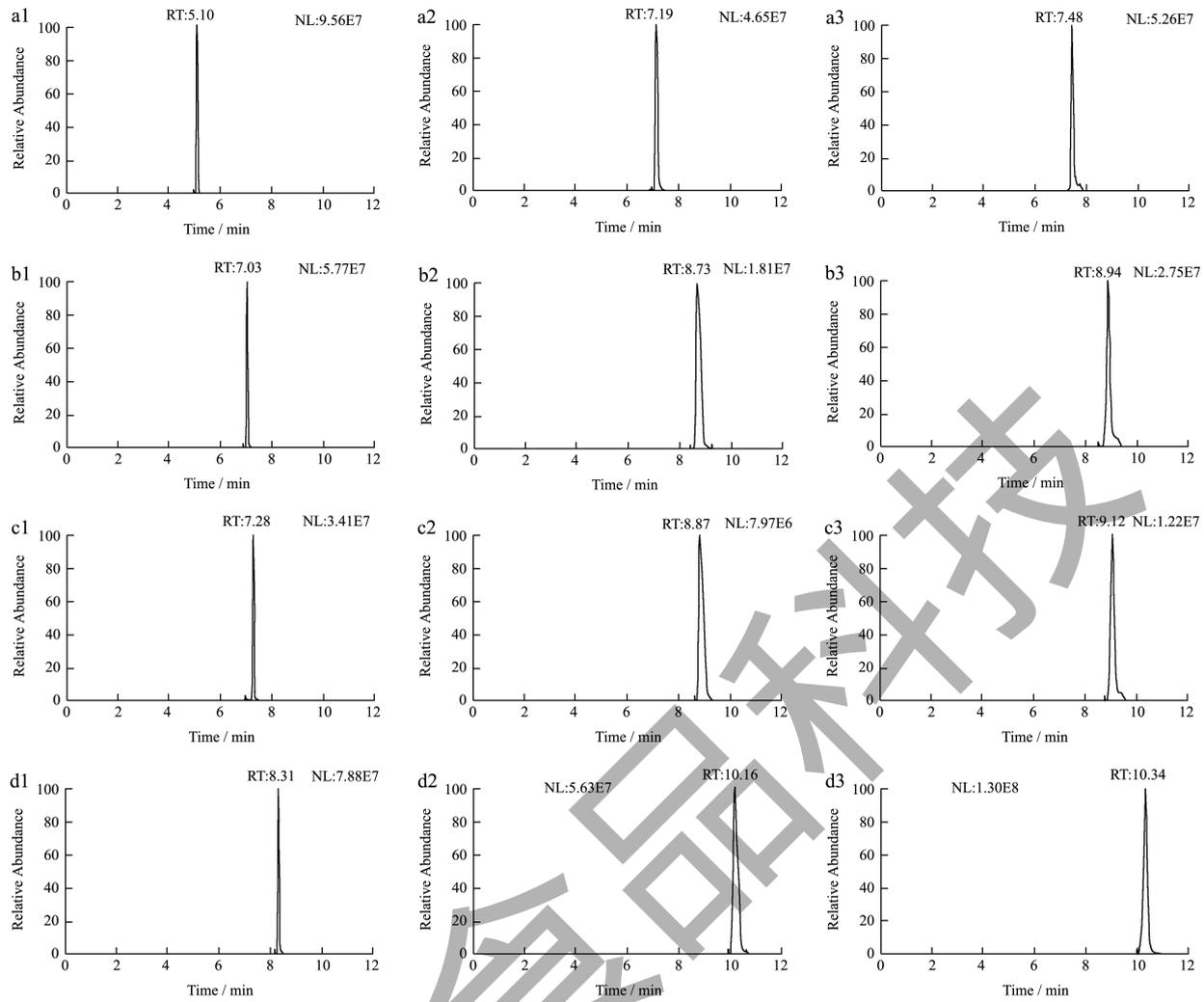
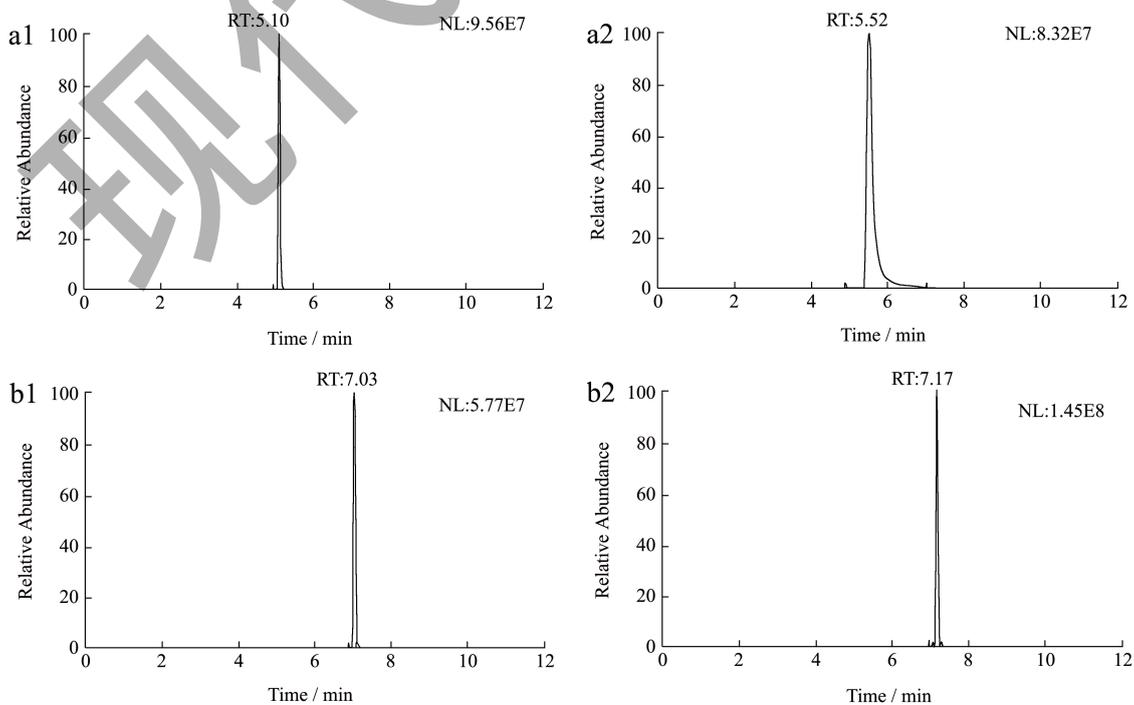


图2 三种不同色谱柱对阿苯达唑及其代谢物分离色谱图

Fig.2 Chromatogram of the albendazole and its metabolites compounds based on three different chromatographic column

注: 1: Phenomenex; 2: Diamond plus; 3: Sapphire. a: 阿苯达唑-2-氨基砒; b: 阿苯达唑亚砒; c: 阿苯达唑砒; d: 阿苯达唑。



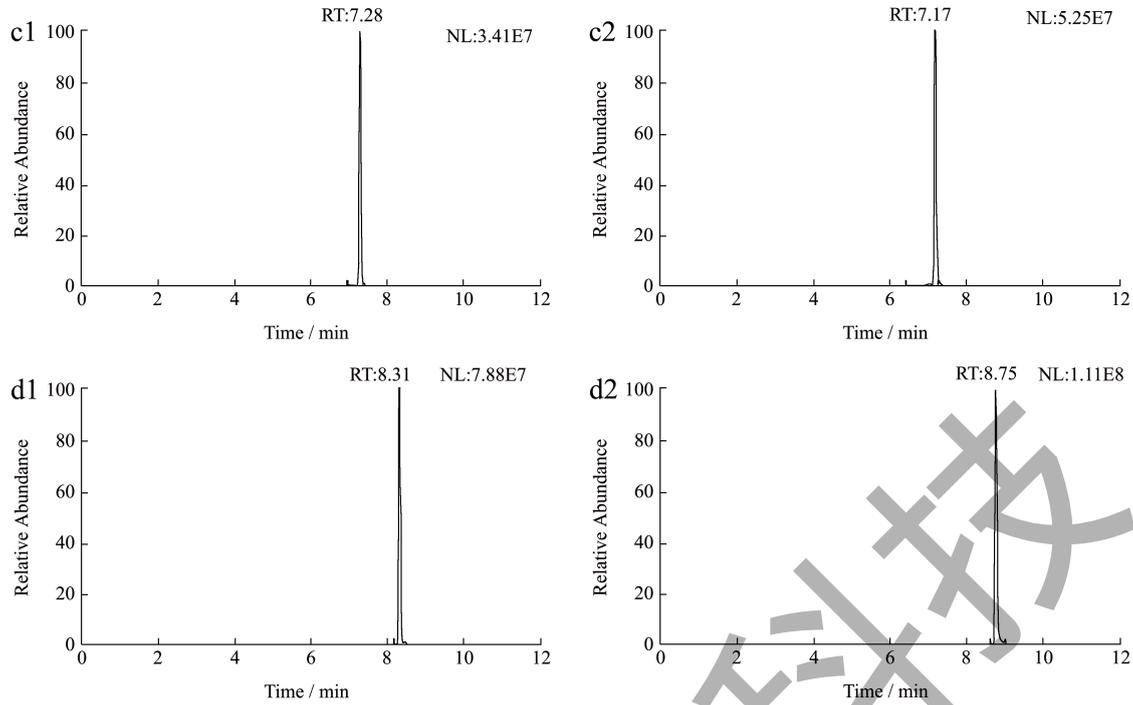


图3 两种不同流动相对阿苯达唑及其代谢物分离色谱图

Fig.3 Chromatogram of the albendazole and its metabolites compounds based on two different mobile phase

注: 1: 乙腈 - 水作为流动相; 2: 腈 - 0.1% 甲酸水溶液。a: 阿苯达唑 -2- 氨基砞; b: 阿苯达唑亚砞; c: 阿苯达唑砞; d: 阿苯达唑。

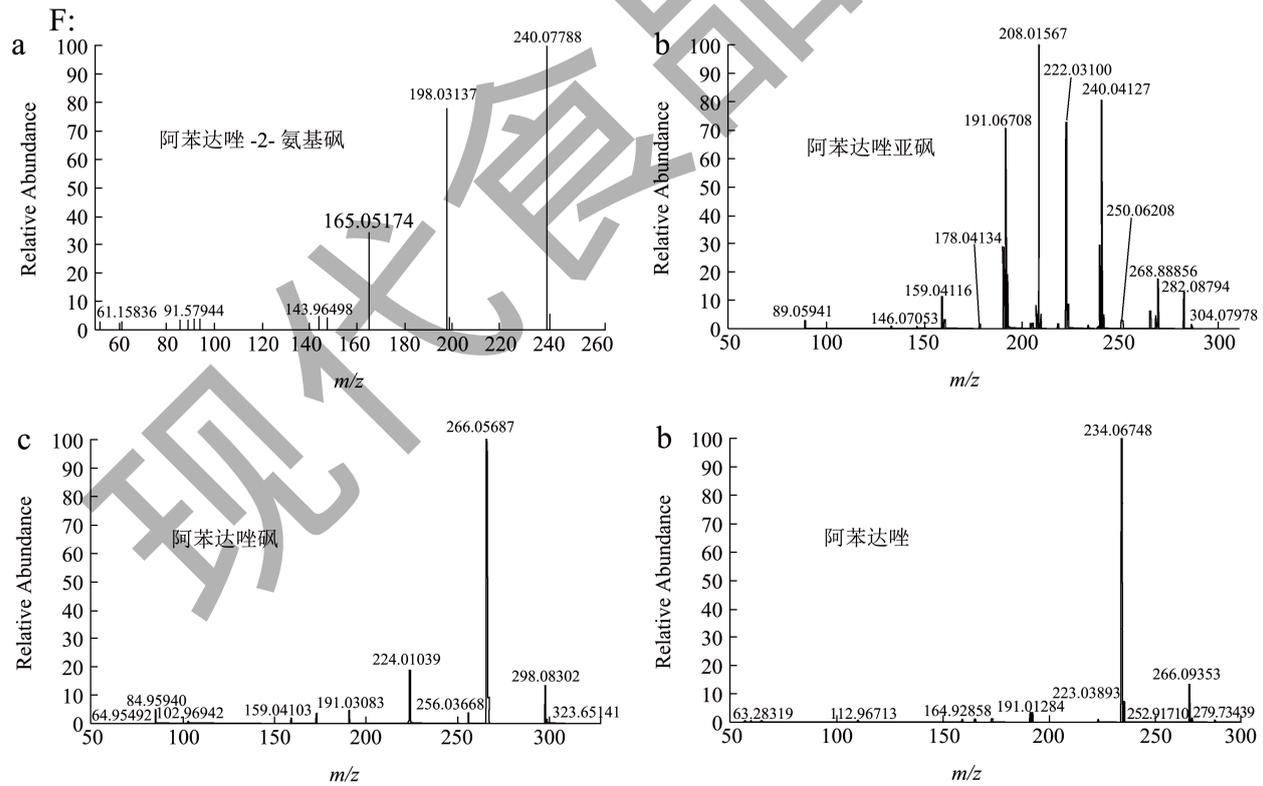


图4 阿苯达唑及其代谢物的二级质谱图

Fig.4 The product-ion mass spectrum of albendazole and its metabolites compounds

2.2.2 质谱条件的优化

为了优选靶标物质的电离方式和母离子,对质量浓度为 100 ng/mL 的阿苯达唑及三种代谢物的单个标准溶液,分别进行流动注射方式扫描。结果发现,4 种化合物均在正离子扫描下得到加氢母离子。再对各靶标物质离子进行考察,选取相对强度较高的两个子离子作为定性离子和定量离子,具体的阿苯达唑及三种代谢物的二级质谱图如图 4 所示。

2.3 方法学评价

2.3.1 线性范围及检出限

准确吸取混合标准储备溶液适量,采用甲醇-水溶液(3:7, V/V)溶液逐级稀释,配制一系列标准工作溶液,质量浓度分别为 20、50、80、100、200 ng/mL。通过以上实验选择的最佳条件,对阿苯达唑及其三种代谢物的标准溶液进行测定,采用外标法定量。以靶标物质的浓度(X)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标绘制标准曲线,结果见表 3,

当样品中的阿苯达唑及其代谢物的浓度超过此线性范围内,可适当增加样品的稀释倍数。从表 3 中可以看出,阿苯达唑及其三种代谢物的相关系数(R^2)大于 0.99,在 20~200 ng/mL 范围内,线性关系良好。以 3 倍信噪比为检出限,以 10 倍信噪比为定量限。选择空白鸡蛋和鹌鹑蛋样品,对检出限和定量限进行验证。在检出限和定量限浓度时,空白基质中的所有物质信噪比均满足要求。

2.3.2 回收率和精密度

选取未含有阿苯达唑及其代谢物的鸡蛋和鹌鹑蛋共 2 种禽蛋样品分别进行添加回收和精密度实验,每个水平重复测定 6 次,添加水平分别为 10、25、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$,按照 2.3 部分方法进行前处理,测得阿苯达唑及其三种代谢物的回收率范围、相对标准偏差范围和精密度结果分别如表 4 所示。3 个添加水平的平均回收率范围为 75.9%~97.4%,相对标准偏差为 4.3%~8.5%。表明所建立的分析方法可以用于实际禽蛋样品的测定。

表3 阿苯达唑及其代谢物的线性方程、相关系数(R^2)和检出限

Table 3 Regression equations, correlation coefficients (R^2), detection limit of each compound

化合物	线性方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	定量限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
阿苯达唑-2-氨基砜	$Y=12\ 787.7+29\ 147.2x$	0.998 2	3.0	10
阿苯达唑亚砜	$Y=2\ 991.5+17\ 794.5x$	0.999 8	3.0	10
阿苯达唑砜	$Y=2\ 193.4+6\ 417.3x$	0.993 2	3.0	10
阿苯达唑	$Y=23\ 894.2+49\ 828.3x$	0.996 6	3.0	10

表4 样品中阿苯达唑及其代谢物的加标回收率和精密度结果

Table 4 Recovery and RSD of albendazole and its metabolites spiked in egg samples ($n=6$)

分析物	鸡蛋			鹌鹑蛋		
	添加水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	相对偏差 RSD/%	添加水平/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	相对偏差 RSD/%
阿苯达唑	10	83.2	8.2	10	80.5	8.5
	25	85.7	7.7	25	83.1	7.9
	50	87.0	5.6	50	85.9	5.9
阿苯达唑砜	10	77.8	7.9	5.0	75.9	7.5
	25	83.3	7.1	25	80.4	6.4
	50	89.1	4.8	50	83.5	5.0
阿苯达唑亚砜	10	87.8	7.9	10	85.8	8.3
	25	93.4	6.4	25	90.4	6.5
	50	98.9	5.0	50	93.7	4.3
阿苯达唑-2-氨基砜	10	89.5	6.5	10	90.4	7.0
	25	92.4	5.2	25	94.3	5.3
	50	95.0	4.6	50	97.4	4.9

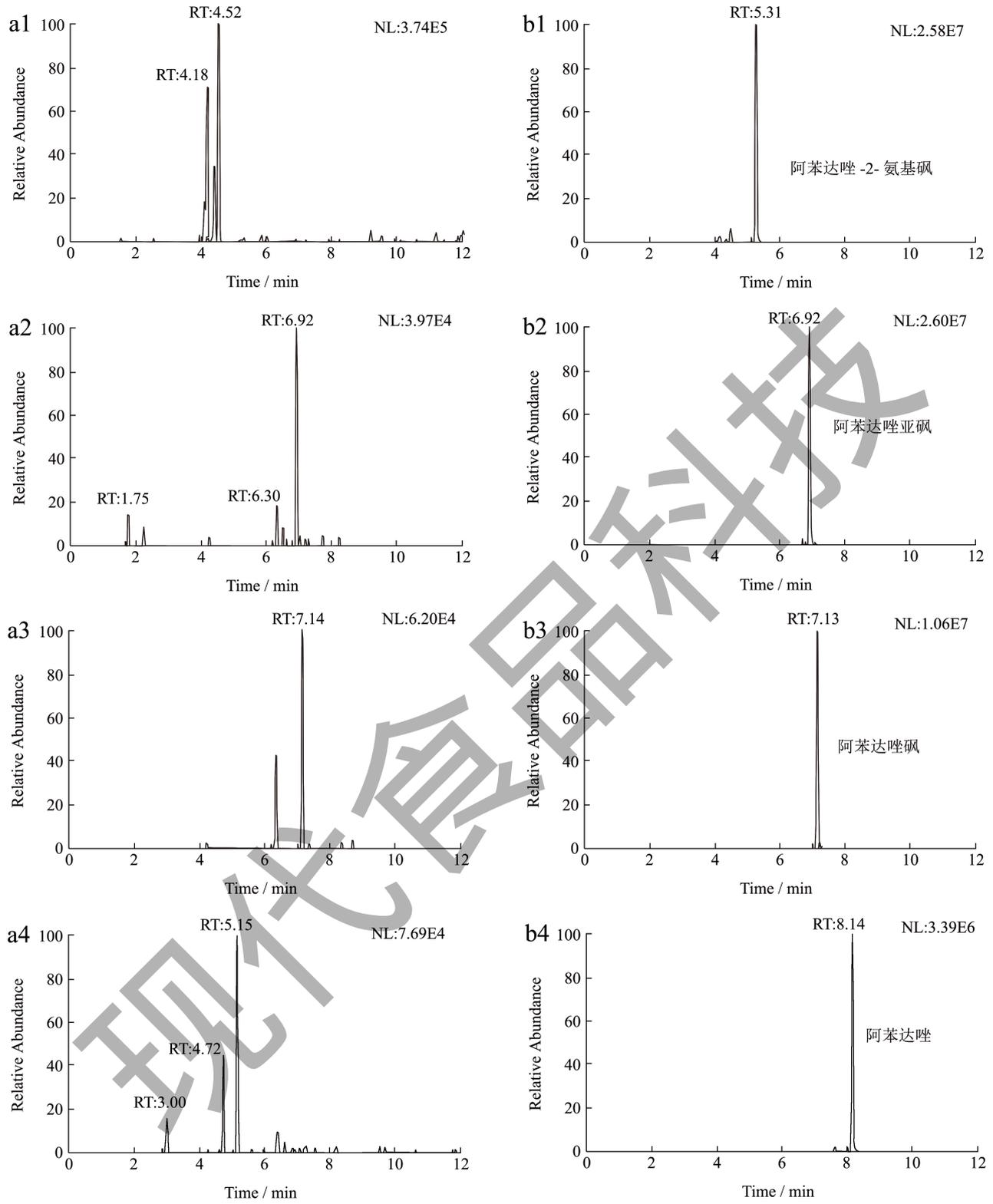


图 5 鸡蛋样品的提取离子流图 (a) 和鸡蛋中加入 10 ng/mL 标准溶液的提取离子流图 (b)

Fig.5 Extracted ion chromatogram from egg sample and extracted ion chromatogram from a soy sauce sample combined with 10 ng/mL standard solution

2.4 实际禽蛋样品中阿苯达唑及其代谢物的检测

本方法以江苏省超市和企业送检收集的 200 个禽蛋样品为研究对象,分析禽蛋中阿苯达唑的使用情况,其中包括 64 个鸡蛋、53 个鸽蛋、46 个鸭蛋、37 个鹌鹑蛋。其中检出有阿苯达唑及其代谢物的样品有 4 批次,具体检出数值详见表 5,检出率为 2.0%。阴性鸡蛋样品的提取离子流图如图 5a 所示,其中添加质量浓度为 10 ng/mL 的阿苯达唑及其三种代谢物和提取离子流图如图 5b 所示。

《GB 31650-2019 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》中虽然规定了阿苯达唑及其代谢物在食品动物中的肌肉、脂肪、肝、肾脏、奶中的限量,其中肌肉、脂肪和奶的限量为 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、肝和肾脏的限量为 5 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$,但本标准中缺少阿苯达唑及其代谢物在禽蛋中的限量规定。因此,本研究此次对禽蛋中阿苯达唑的摸底筛查,也是为监管部门制定禽蛋中阿苯达唑的限量提供了数据支持,相关部门对于禽蛋中的阿苯达唑及代谢物的限量规定刻不容缓。

表 5 禽蛋样品中检出阿苯达唑及其代谢物的含量

Table 5 The contents of albendazole and its metabolites based on egg samples

样品名称	检出物质	含量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
鸡蛋-1	阿苯达唑亚砷	110.7
	阿苯达唑砷	310.5
鸡蛋-2	阿苯达唑亚砷	7.6
	阿苯达唑砷	13.6
鸽蛋-1	阿苯达唑	11.2
	阿苯达唑砷	76.3
鸽蛋-2	阿苯达唑砷	247.7
	阿苯达唑亚砷	264

3 结论

本文充分利用四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱仪的卓越的抗干扰能和优秀的获得精确质量数的特点,建立了高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定禽蛋中阿苯达唑、阿苯达唑砷、阿苯达唑-2-氨基砷、阿苯达唑亚砷的方法。样品经乙腈提取,加入无水氯化钠除去样品中的水分,最后加入正己烷除去目标物中的脂肪后,氮吹后,用体积比为 3:7 的甲醇-水溶液定容,样品基

质对目标化合物的测定基本无干扰。该方法可以用于大多数实验室禽蛋样品中阿苯达唑及其代谢物的日常检测。该分析方法的建立,一方面填补了禽蛋中该成分尚无检测方法和国家标准的空白,为市场监管提供有力的技术支持;另一方面也可以为 GB 31650-2019《食品安全国家标准食品中兽药最大残留限量》中规定禽蛋的最大残留限量提供数据支撑。

参考文献

- [1] 荫士安.蛋类及其制品的营养价值[J].中国家禽,2004,26(24):32-33.
- [2] 王立克,戴四发,汪金菊,等.不同品种鸡蛋品质及营养成分比较研究[J].畜牧与兽医,2005,37(7):33-34.
- [3] 邢磊,赵乐乐,吴昊旻,等.不同品种蛋的蛋品质与营养价值研究[J].中国家禽,2020,42(10):6-11.
- [4] 崔紫烟,冶赓博,于文昊,等.阿苯达唑治疗多房棘球蚴病研究进展[J].中国血吸虫病防治杂志,2023,35(1):104-110.
- [5] 冯玮,王芬,刘许诺,等.阿苯达唑亚砷温敏型原位凝胶抗泡球蚴的效果[J].中国人兽共患病学报,2017,33(8):690-693.
- [6] 樊玉祥,任伟新,迪力木拉提·巴吾冬,等.阿苯达唑微球肝动脉灌注对大鼠肝泡状棘球蚴病的治疗作用[J].中国寄生虫学与寄生虫病杂志,2011,29(6):415-418.
- [7] 胡苏辉.河北及天津奶牛肠道寄生虫流行病学研究与人兽共患风险分析[D].郑州:河南农业大学,2018.
- [8] 岳振峰.食品中兽药残留检测指南[M].北京:中国标准出版社,2010.
- [9] 黄毅,闫明,康爱荣,等.高效液相法测定大鼠血浆中阿苯达唑及其代谢产物阿苯达唑亚砷的含量[J].中国新药杂志,2009,18(2):177-180.
- [10] 付文焕,施孝金,王蓓,等.RP-HPLC测定人血浆中阿苯达唑及代谢物的浓度[J].中国药理学杂志,2009,44(23):1812-1814.
- [11] SOMNATH DAS, MAIDUL ISLAM, GOPAL CHANDRA, et al. Molecular binding of toxic phenothiazinium derivatives, azures to bovine serum albumin: A comparative spectroscopic, calorimetric, and in silico study [J]. Journal of Molecular Recognition, 2017, 7: 1-11.
- [12] BAHATTIN CICEK, ERKAN PARLAK, SELCUK DISIBEYAZ, et al. Endoscopic therapy of hepatic hydatid cyst disease in preoperative and postoperative settings [J]. Digestive Diseases and Sciences, 2007, 4: 931-935.
- [13] 吴昊,刘红云,张莉,等.梯度洗脱HPLC法同时测定4种驱虫药物的含量[J].安徽农业科学,2019,47(14):210-212.

- [14] 周长行,张丽,刘平等.高效液相色谱法测定阿苯达唑的含量[J].中国兽药杂志,2013,47(7):30-32.
- [15] 图雅,张海燕.HPLC法测定猪肝中阿苯达唑残留量的测定不确定度评价[J].食品工程,2011,3:56-59.
- [16] 刘志辉.高效液相色谱法测定兽用阿苯达唑片的含量与有关物质[J].中国药师,2014,17(3):407-409.
- [17] 贺习文,雷浩,赵雪宁等.超高效液相色谱-串联质谱法结合固相萃取净化测定牛奶中阿苯达唑及其主要代谢物残留量[J].中国奶牛,2022,1:47-51.
- [18] 黄永桥,杨昌彪,马凯等.QuEChERS结合UHPLC-MS/MS法测定畜肉中阿苯达唑及其代谢物的残留量[J].食品与发酵工业,2021,47(19):258-263.
- [19] 余琼卫,孙欢,刘平等.SiO₂@NiO固相萃取结合超高效液相色谱-质谱法监测鸡蛋中阿苯达唑兽药及其代谢产物[J].食品安全质量检测学报,2016,7(8):3029-3033.
- [20] 陈思敏,吴映璇,蓝草等.超高效液相色谱-串联质谱法测定乳制品中苯并咪唑类药物及其代谢物的残留量[J].理化检验(化学分册),2020,56(5):553-564.
- [21] 翟纹静,徐振东,陈娟等.鸡肉中16种苯并咪唑及其代谢物残留量快速检测方法的研究[J].中国家禽,2018,40(18):40-44.
- [22] 温海滨,林洁纯,叶靖怡等.QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中20种苯并咪唑类药物及其代谢物残留[J].食品安全质量检测学报,2021,12(18):7214-7221.
- [23] 贺兆源.牛肉、鸡肉和鸡蛋中阿维菌素、伊维菌素、阿苯达唑及三种代谢物残留HPLC-PDA检测方法的研究[D].扬州:扬州大学,2023.