

海参中敌敌畏的LC-MS/MS快速定量方法

A Rapid Quantitative Method of LC-MS /MS for Dichlorvos in Sea Cucumbers

翟南南¹, 刘婷¹

Zhai Nannan¹, Liu Ting¹

¹ SCIEX, China

Key words: LC-MS/MS, Sea Cucumbers, Dichlorvos, QTRAP® 4500

海参因为其具有高蛋白，低脂肪，富含各种人体必需的氨基酸、维生素等营养价值而受到人们喜爱，但随着2020年7月17日“央视315”晚会曝光山东某海参养殖场违规投放过量敌敌畏事件，让海参一下子处于“风口浪尖”¹。海参里是否含有敌敌畏，海参还能不能吃，成为百姓关注的焦点。

本文在QTRAP® 4500 LC-MS/MS系统上，建立了海参中敌敌畏的快速定量方法，为海参中敌敌畏的残留问题提供了简单快速的解决方案。

本方法具有以下特点：

1. 灵敏度高，完全满足国标要求：检测限为0.2 µg /kg，定量限为0.5 µg /kg（即食海参、干海参对于敌敌畏的参考标准均为GB31650-2019，限量100 µg/kg）
2. 重现性好：定量限浓度下RSD%=2.39（n = 6），保定量结果的准确性
3. 样品前处理采用快速固相提取法（QuEChERS, Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe的缩写），简单、快速

仪器设备

SCIEX ExionLC™系统 + QTRAP® 4500系统

样品前处理

干海参：用纯净水浸泡24小时以上后，均质

即食海参：均质



SCIEX ExionLC™系统 + QTRAP® 4500系统

- 称量均质后样品2.5 g
- 加入10 毫升乙腈/水/乙酸=70/29/1（v/v/v），涡旋30 秒
- 加入QuEChERS提取试剂包，震荡1 分钟
- 离心5分钟,转速6000（转/分钟）
- 取上清液1 毫升，加入QuEChERS净化试剂包，震荡1 分钟
- 离心5分钟，转速6000（转/分钟）
- 取上清液，用水按体积1:1稀释后进样，进行LC-MS/MS分析
（备注：净化包分多次加完，防止吸水散热快凝固，每次加入后均混匀）

液相方法

色谱柱：Phenomenex Kinetex C18（50×3.0 mm，2.6 µm）

流动相：A：水（5 mM甲酸铵）；

B：甲醇（5 mM甲酸铵 + 0.1%甲酸）

流速：0.4 mL/min；

柱温: 40°C;

进样量: 5 µL

梯度洗脱程序:

Time (min)	A (%)	B (%)
0.00	95	5
0.80	95	5
1.50	5	95
2.80	5	95
2.81	95	5
4.00	95	5

质谱方法

离子源: ESI源, 正离子模式

离子源参数:

IS电压: 5500 V

气帘气 CUR: 25 psi

雾化气 GS1: 55 psi

辅助气 GS2: 65 psi

源温度 TEM: 650°C

碰撞气 CAD: Medium

质谱参数:

母离子 (Q1)	子离子 (Q3)	保留时间 (RT)	去簇电压 (DP)	碰撞能量 (CE)
221.0	127.0	2.70	70	25
221.0	109.0	2.7	70	23

实验结果

- 敌敌畏的典型色谱图 (见图1)
- 该方法灵敏度高, 重现性好, 完全满足国标要求; 检测限为 0.2 µg/kg, 定量限为 0.5 µg/kg, 连续进样6针0.5 µg/kg的RSD% = 2.39, 可用于实际样品的测定。(即食海参, 干海参对于敌敌畏的参考标准均为GB31650-2019, 限量100 µg/kg)

表1. 定量限浓度下重现性结果

Sample Name	Sample Type	Acquisition Date & Time	Component Name	Actual Concentration	Area	Retention Time	Used	Calculated Concentration	Accuracy
Matrix 0.5ppb	Unknown	7/20/2020 4:49:46 AM	Dichlorvos-1	N/A	7.656e2	2.70	<input checked="" type="checkbox"/>	<2 points	N/A
Matrix 0.5ppb	Unknown	7/20/2020 4:54:19 AM	Dichlorvos-1	N/A	7.549e2	2.70	<input checked="" type="checkbox"/>	<2 points	N/A
Matrix 0.5ppb	Unknown	7/20/2020 4:58:52 AM	Dichlorvos-1	N/A	7.305e2	2.70	<input checked="" type="checkbox"/>	<2 points	N/A
Matrix 0.5ppb	Unknown	7/20/2020 5:03:22 AM	Dichlorvos-1	N/A	7.625e2	2.71	<input checked="" type="checkbox"/>	<2 points	N/A
Matrix 0.5ppb	Unknown	7/20/2020 5:07:55 AM	Dichlorvos-1	N/A	7.596e2	2.72	<input checked="" type="checkbox"/>	<2 points	N/A
Matrix 0.5ppb	Unknown	7/20/2020 5:12:28 AM	Dichlorvos-1	N/A	7.234e2	2.70	<input checked="" type="checkbox"/>	<2 points	N/A

Row	Component Name	Sample Name	Num. Values	Mean	Standard Deviation	Percent CV	Value #1	Value #2
1	Dichlorvos-1	Matrix 0.5ppb	6 of 6	7.484e2	1.789e1	2.39	7.656e2	7.549e2

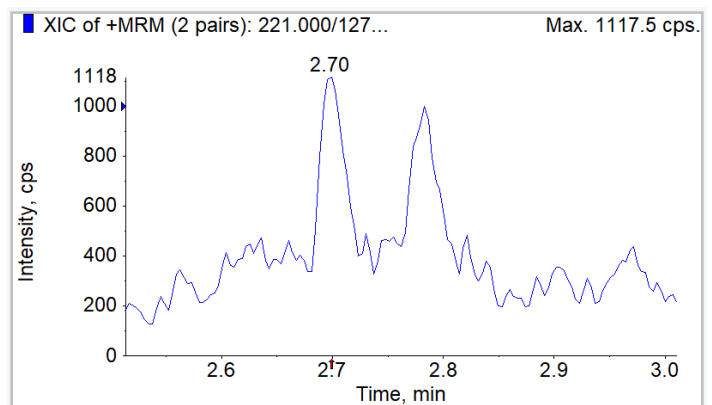
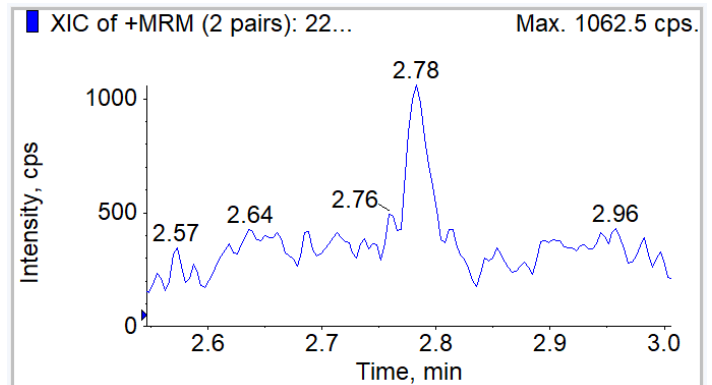


图1. 海参中敌敌畏的色谱图 (上图: 海参基质空白; 下图: 1 µg/kg, 保留时间2.70 min)

- 提取回收率和基质效应: 在2 µg/kg浓度下的提取回收率和基质效应分别为112.2%和87.6%, 满足检测要求

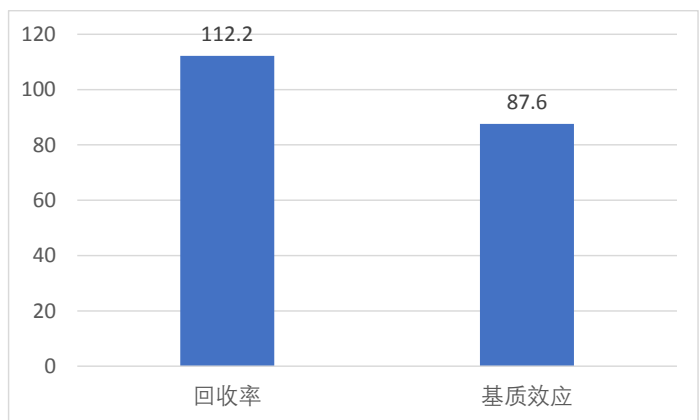
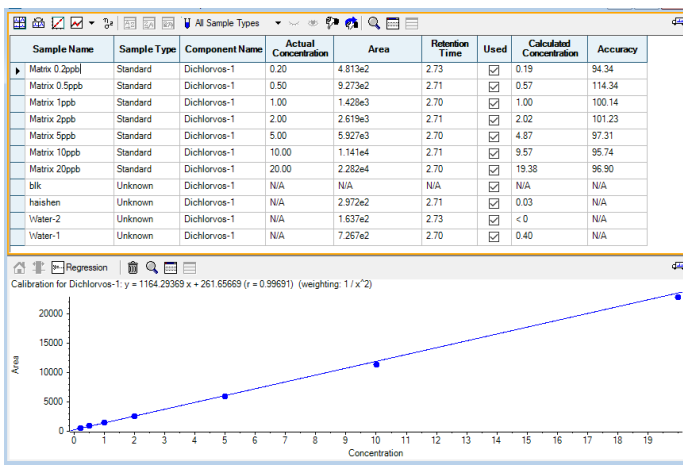


图2. 海参基质加标2 µg/kg 敌敌畏回收率和基质效应结果图

4. 实际样品测定：通过该方法分别对浸泡海参的水、海参及空白海参添加一定浓度敌敌畏的样品进行筛查和定量，结果表明：第一次浸泡海参的水中测定出敌敌畏0.4 μg/kg（小于本方法定量限）、第二次浸泡海参的水中及海参基质样品中均未检测出残留。添加一定浓度的样品的准确度在85%~115%之间，说明该方法准确可靠。

表2. 浸泡海参的水、海参样品及添加样品测定结果



总结

本方法在QTRAP® 4500 LC-MS/MS系统上建立了海参中敌敌畏快速定量检测方法。该方法分析时间仅为4分钟且样品前处理采用QuEChERS方法，简单快速。该方法灵敏度高，重现性好，可用于实际海参样品中敌敌畏的准确测定。

参考文献

1. 东方财富网7月16日报道 (<https://baijiahao.baidu.com/s?id=1672380899094060198&wfr=spider&for=pc>)

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。© 2020 DH Tech. Dev. Pte. Ltd.

RUO-MKT-02-12182-ZH-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市朝阳区酒仙桥中路24号院
1号楼5层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7200
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州分公司
广州市天河区珠江西路15号
珠江城1907室
电话: 020-8510-0200
传真: 020-3876-0835
官方微信: [ABSciex-China](https://www.absciex.com.cn)