

# LC-MS/MS 检测水产品中的地西洋残留

## LCMSMS-795

**摘要：**本文建立了使用岛津超高效液相色谱三重四极杆质谱联用测定水产品中的地西洋残留的方法。地西洋在 0.2 µg/L~50.0 µg/L 浓度范围内线性良好，相关系数  $r$  在 0.999 以上。在高、中、低三个浓度下，化合物的保留时间和峰面积的 RSD% 分别在 0.04%~0.06% 和 0.66%~4.65% 之间，仪器精密度良好。加标浓度为 0.5~2 µg/kg 的样品，回收率在 83.8%~93.5% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于水产品中地西洋残留量的准确定量检测。

**关键词：**三重四极杆液质联用仪 水产品 地西洋

### 技术特点：

- ❖ 相较《SN/T 3235-2012》，本方法检测地西洋的灵敏度更高。
- ❖ 标准曲线的线性范围更宽，可适用于不同残留水平的水产品分析。

地西洋 (Diazepam,  $C_{16}H_{13}ClN_2O$ ) 属于苯二氮卓类镇静剂，具有镇静、抗惊厥等作用，畜牧生产中经常被用作动物生长促进剂，以达到镇静催眠、促进生长和增重催肥的目的。

近年来，一些不法商贩擅自在水产动物捕捞和运输过程中非法使用地西洋，导致其在水产品中残留，人体长期摄入这类水产品，中枢神经系统会受到严重干扰，被许多国家列为水产动物捕捞和运输过程中禁用药物。我国《水产养殖用药明白纸 2022 年 1 号》规定在水产养殖过程中不得使用地西洋，《GB 31650-

2019 食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》中也规定地西洋不得在动物性食品中检出。

为了保障人们的食品安全，我们参考标准《SN/T 3235-2012 出口动物源食品中多类禁用药物残留量检测方法 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》，建立了水产品中地西洋残留的检测方法。样品中残留的地西洋，分别用氨化乙腈和酸化乙腈提取，QuEChERS 吸附剂净化后，采用液相色谱 - 串联质谱仪检测，外标法定量。该方法快速、简单、灵敏度高，可实现对水产品中地西洋的有效检测。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

本实验采用岛津 Nexera LC-40 X3 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8045 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	SCL-40	自动进样器：	SIL-40C X3
输液泵：	LC-40B	质谱仪：	LCMS-8045
柱温箱：	CTO-40S	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.114
在线脱气机：	DGU-405		

### 1.2 分析条件

液相条件

- 色谱柱：Shim-pack Scepter C18-120 (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 µm)  
岛津 (上海) 实验器材有限公司, P/N: 227-31012-05
- 流动相：A 相 - 0.1% 甲酸水溶液, B 相 - 0.1% 甲酸 - 甲醇溶液。
- 柱温：35°C
- 流速：0.25 mL/min
- 进样体积：10 µL
- 洗脱方式：梯度洗脱, 初始浓度为 B 相 5%, 时间程序见表 1

表 1 梯度洗脱程序

Time	Module	Command	Value
4.00	Pumps	Pump B Conc.	55
5.00	Pumps	Pump B Conc.	95
8.00	Pumps	Pump B Conc.	95
8.01	Pumps	Pump B Conc.	5
13.00	Controller	Stop	

**质谱条件**

离子源：	ESI, 正离子模式	DL 管 温 度：	250°C
接口电压：	3.5 kV	加热模块温度：	400°C
雾化气：	氮气 3.0 L/min	接 口 温 度：	300°C
干燥气：	氮气 10 L/min	扫 描 模 式：	多反应监测 (MRM)
加热气：	空气 10 L/min	MRM 参 数：	见表 2
碰撞气：	氩气 (230 kPa)		

表 2 MRM 参数

化合物	化学分子式	CAS No.	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE (V)	Q3 Pre Bias(V)
地西洋	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O	439-14-5	285.1	193.1*	-11.0	-31.0	-19.0
				154.1	-11.0	-27.0	-28.0

\* 表示定量离子

## ■ 样品前处理

参考《SN/T 3235-2012 出口动物源食品中多类禁用药物残留量检测方法 液相色谱 - 质谱 / 质谱法》中 7.1 和 7.2 样品提取与净化的方法。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性

空白样品和 0.2 ng/mL 地西洋药物的 MRM 色谱图如图 1 所示，色谱峰分离良好，通道无干扰。

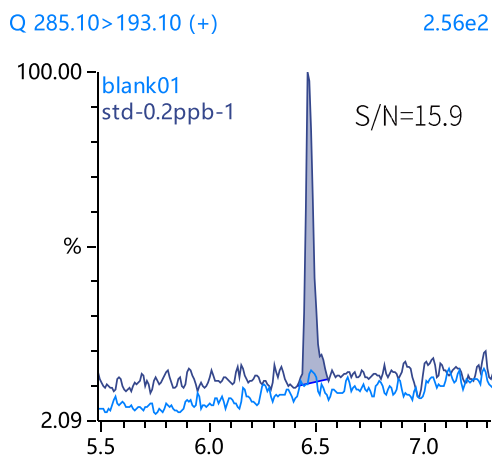


图 1 空白样品和 0.2 ng/mL 地西洋药物的 MRM 色谱图

### 3.2 校准曲线和检出限

选取空白样品按照标准中 7.1 和 7.2 样品的前处理步骤获取空白基质液，再用空白基质液稀释标准中间液配制成各浓度的基质校准曲线（0.2、0.5、1、2、5、10、20、50 ng/mL），液相色谱 - 串联质谱测定。以特征离子质量色谱峰面积为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标，绘制标准曲线，求回归方程和相关系数。根据 0.2 μg/L 标样数据，以 3 倍信噪比计算地西洋的方法检出限，其结果如表 2 所示。

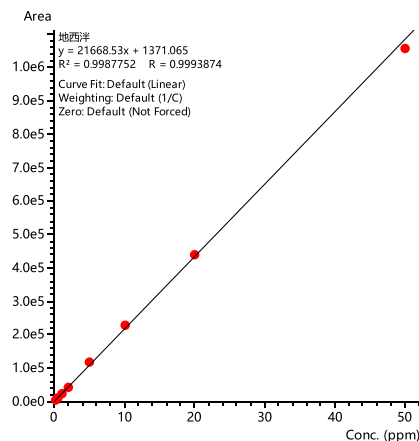


图 2 地西洋标准曲线

表 3 地西洋的校准曲线及检出限

化合物	校准曲线	相关系数 R	准确度 %	检测限 (ng/mL)	定量限 (ng/mL)
地西洋	$Y=(21668.53)X+(1371.065)$	0.9994	83.8~113.8	0.03	0.11

### 3.3 重复性实验

取 0.5、5 和 50 μg/L 标准品溶液，连续进样 6 次，考察仪器的重复性，测定结果见表 4。

表 4 地西洋保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	RSD% (0.5 μg/L)		RSD% (5 μg/L)		RSD% (50 μg/L)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
地西洋	0.06	4.65	0.06	0.66	0.04	0.92

### 3.4 加标回收率

取空白鱼肉 2 g，加入混标工作液，使加标浓度为 0.5~2 μg/kg，样品经提取及净化后，按照 1.2 中的分析条件测定地西洋的加标回收率，平行测定 3 次，其回收率在 83.8%~93.5% 之间。基质空白样品与加标浓度为 1 μg/kg 的样品对比图见图 3，具体结果见表 5。

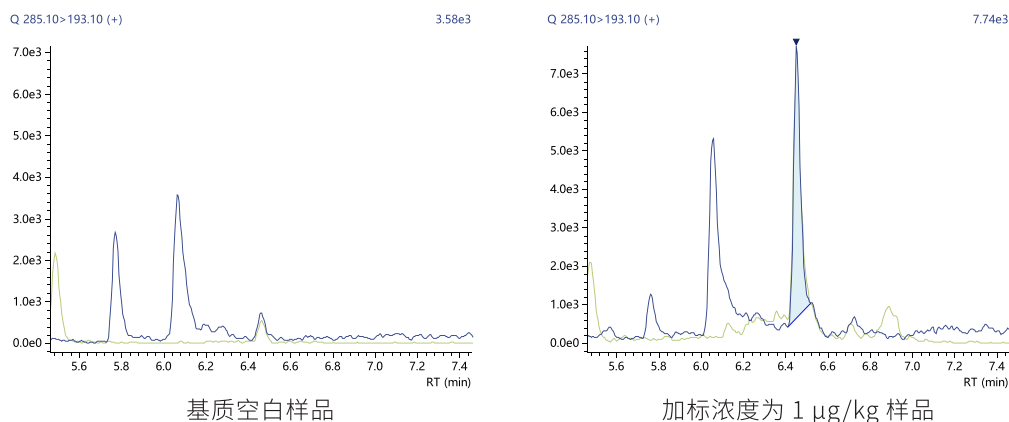


图 3 基质空白样品与加标浓度为 1 μg/kg 的样品对比色谱图

表 5 地西洋回收率结果 (n=3)

化合物	加标浓度 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标浓度 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$		加标浓度 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%	回收率 %	RSD%
地西洋	83.8	8.86	89.4	5.90	93.5	6.41

## ■ 结论

依据国家标准《SN/T 3235-2012 出口动物源食品中多类禁用药物残留量检测方法 液相色谱-质谱/质谱法》建立了使用岛津三重四极杆液质联用仪测定鱼肉中地西洋残留的方法。地西洋在 0.2  $\mu\text{g}/\text{L}$ ~50  $\mu\text{g}/\text{L}$  浓度范围内线性良好，相关系数  $r$  在 0.999 以上。加标浓度为 0.5~2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的样品，回收率在 83.8%~93.5% 之间。该方法灵敏度高，分析时间短，结果准确，可用于水产品中地西洋残留量的准确检测。

岛津应用云

