

# 土豆泥中痕量可卡因的表面解吸常压化学电离质谱直接检测

张华 贾滨 王姜 杨水平 陈焕文\*

(东华理工大学化学生物与材料科学学院, 抚州 344000)

**摘要** 采用纳升取样表面解吸常压化学电离质谱法 (nanoSDAPCI-MS), 无需任何样品预处理, 直接对肯德基生产的糊状土豆泥样品进行快速质谱检测。实验结果表明, nanoSDAPCI可以承受粘稠土豆泥样品中的大量基体, 直接检测土豆泥中痕量的可卡因等成分。本方法操作简单, 取样量少, 对含有复杂基体的粘稠样品的直接质谱检测具有借鉴意义。

**关键词** 表面解吸常压化学电离; 质谱; 粘稠基体; 可卡因; 豆泥

## 1 引言

可卡因 (cocaine, MW 303), 分子式为  $C_{17}H_{21}O_4N$ , 化学名称为苯甲基牙子碱 (methyl benzoylecgonine), 一般呈白色晶体状, 无臭, 味苦而麻, 是一种天然的中枢神经兴奋剂。可卡因具有特殊的兴奋作用, 长期摄入会形成瘾癖而对其产生依赖性, 对人的生理和心理造成巨大的影响, 口服致死量为  $0.5-1g^{[1-3]}$ 。一些不法商家为了牟取暴利在麻辣火锅底料、炸鸡的辛辣调料、汤面浓汤中加入罂粟壳 (含可卡因), 而使食客上瘾<sup>[4]</sup>。一般情况下, 不能根据口感判别食品中是否含有可卡因。因此, 食品中痕量可卡因的快速检测技术的开发具有现实意义。

可卡因的检测方法主要有气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)<sup>[5]</sup>、液相色谱-质谱联用法 (LC-MS)<sup>[6]</sup>、溶剂微萃取-在反线萃取-场放大进样-毛细电泳-紫外检测法 (SME-OLBE-FASI-CE-UV)<sup>[7]</sup>、高效液相色谱法 (HPLC)<sup>[8]</sup>等。这些方法大多需要比较复杂的样品预处理过程, 检测分析的时间较长。Hu<sup>[9]</sup>等采用纳喷雾萃取电离质谱法 (nanoEESI-MS) 快速测定了饮料中微量的可卡因; 但是, nanoEESI-MS无法直接分析高度粘滞的样品, 因为难以将粘稠样品如土豆泥等雾化。粘稠性样品在食品中占据重要比重, 为了开发一种能够对高度粘稠的食品中痕量可卡因进行快速检测的质谱学方法, 本文以自行研制的纳升取样表面解吸常压电离质谱法 (nanoSDAPCI-MS)<sup>[10]</sup>为主要技术手段, 以高度粘稠的土豆泥为代

表性样品, 在不需要任何样品预处理的条件下, 对粘稠的土豆泥样品中的微量可卡因进行直接检测。本方法是在SDAPCI技术<sup>[11-17]</sup>的基础上发展而来的, 具有采样少、实验操作方便、检测时间短等优点, 对粘稠的复杂基体中可卡因的快速检测具有重要意义。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

LTO-XL线性离子阱质谱仪 (美国Finnigan公司), Xcalibur数据处理系统 (美国Finnigan公司); nanoSDAPCI装置 (自制)<sup>[10-17]</sup>。可卡因 ( $1mg/mL$ , Fluka Co, Buchs, Switzerland), 实验时配成  $1 \times 10^{-6} g/mL$  的水溶液; 土豆泥, 购于当地肯德基连锁店, 实验时未做任何预处理; 实验所用水为二次蒸馏水。

### 2.2 实验方法

本实验采用的nanoSDAPCI装置如图1所示: 放电针高压放电, 产生大量的试剂离子, 该试剂离子在电场的作用下获得大量能量, 被加速后冲击到样品的表面, 对表面上的待测物进行常压解吸化学电离, 从而形成待测物的离子; 进样针根据文献介绍的方法进行制作<sup>[10]</sup>, 然后直接用于样品的采集; 解吸电离时, 针尖上的样品在热气流 (由针尖下方的可加热电阻丝产生) 的辅助作用下被解吸/电离, 与试剂离子在常压下发生碰撞, 进行能量和电荷的交换, 形成待测物离子后进入质谱仪进行分析。离子源放电针尖与质谱进样口保持同一轴线上, 与水平面的夹角  $\alpha$  为  $30^\circ$ ; 样品和质谱进样口之间的角度  $\beta$  为

## 作者简介

通讯作者: 陈焕文 (1973-) 男, 江西兴国人, 教授, 主要从事分析化学研究。E-mail: chw8868@gmail.com

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20827007) 和国家科技部创新方法专项基金 (No. 2008IM040400) 项目资助。

20°，与放电针尖和质谱进样口的距离分别为a、b，可以根据需要调节，本实验设定a=1.0 cm, b=0.8 cm。设置SDAPCI离子源为正离子模式，电压为+3.2 kV，质量检测扫描范围为50-400 Da，离子传输管温度设置为180℃。串联质谱分析时，母离子隔离宽度1.4 Da，碰撞能量为20% -30%，其它条件为系统自动优化。实验时，直接用取样针针尖划过样品表面，取得微量样品进行质谱分析。

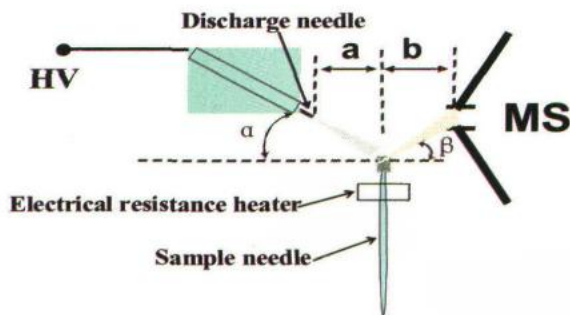


图1 纳克土豆泥样品表面解吸常压化学电离原理图

### 3 结果与讨论

本实验先取 $1 \times 10^{-6}$  g/mL的可卡因标准溶液样品进行串联质谱分析。在正离子的模式下，可卡因易被质子化形成分子离子 $(M+H)^+$ ，因而在质谱分析时获得较强信号峰 $m/z$  304。选择 $m/z$  304分子离子峰进行二级质谱研究，产生的特征碎片离子为 $m/z$  182、150和108，分别是母离子丢失中性碎片 $C_7H_6O_2$ 、 $C_8H_{10}O_3$ 和 $C_{10}H_{12}O_4$ 而形成 $C_{10}H_{16}NO_2^+$ 、 $C_9H_{12}NO^+$ 和 $C_7H_{10}N^+$ 离子。再取主要特征碎片离子 $m/z$  182进行三级质谱分析，主要产生碎片离子 $m/z$  150、108和82，其中 $m/z$  82碎片离子为 $C_5H_8N^+$ 。在可卡因的三级质谱中 $m/z$  150峰信号强度最大，表明在该条件下，母离子 $m/z$  182更容易丢失 $CH_4O$ 。上述实验数据与可卡因的纳喷雾萃取电离质谱结果<sup>[9]</sup>一致，表明SDAPCI也是与EESI质谱一样的软电离技术。

土豆泥样品的化学成分较为复杂，其一级质谱信号丰富，如图2a所示。从图2a可以看出，土豆泥样品的一级谱图中出现了 $m/z$  304离子峰。为进一步判断该信号是否为质子化的可卡因所致，需选择离子峰 $m/z$  304进行串联质谱分析。 $m/z$  304产生的质谱碎片比较复杂（如图2b所示），但是也存在碎片离子 $m/z$  182。但是，仅仅根据单一的碎片离子 $m/z$  182难以排除结果的假阳性，因此需要对二级质谱碎片 $m/z$  182进行三级质谱分析。在该离子的三级质谱的碎片离子中没有出现可卡因的三级质谱特征碎片

（即 $m/z$  108和150），如图2c所示。由此确定土豆泥原样品中不含有可卡因，一级质谱对原土豆泥样品中的可卡因的检测结果为假阳性。

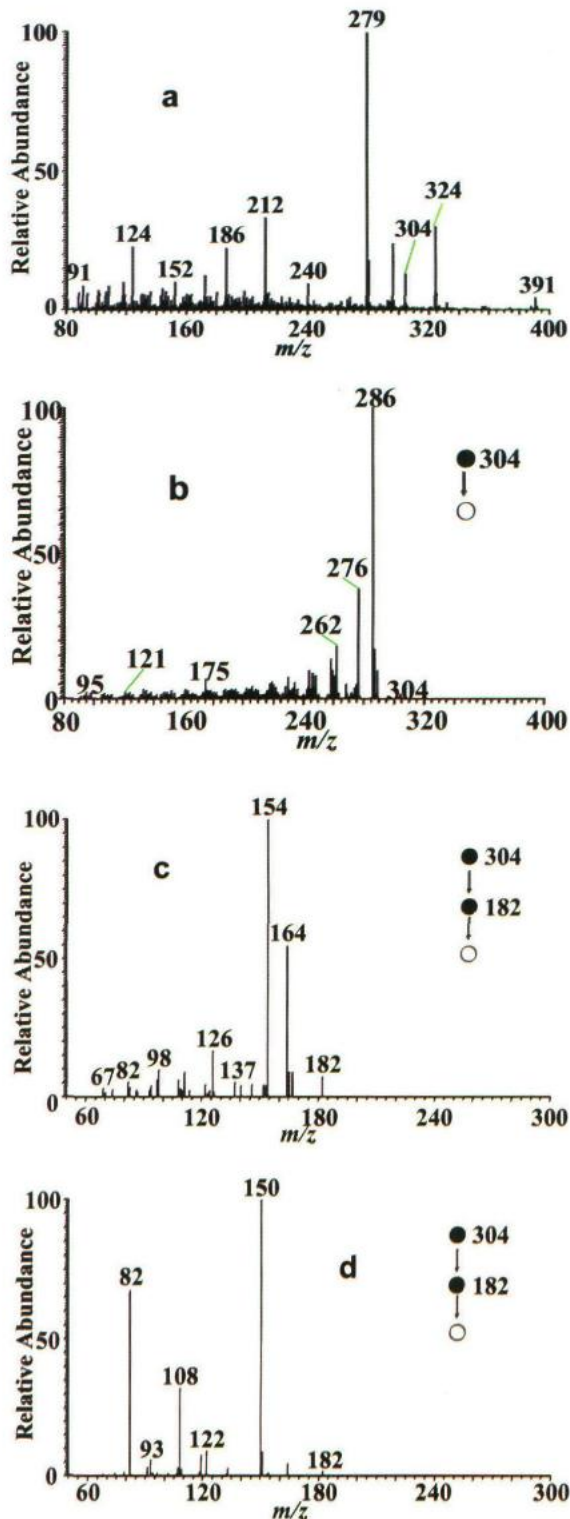


图2 肯德基土豆泥的质谱图。a：未加入可卡因的样品的一级谱图；b：未加入可卡因的样品二级谱图；c：未加入可卡因的样品的三级谱图；d：加入0.1 mL可卡因溶液( $1 \times 10^{-6}$  g/mL)之后的样品的三级谱图。

由于土豆泥样品较为粘稠,成分比较复杂,可卡因可能因受到基体的影响而无法被有效检测。为验证上述实验结果(图2a~c)是否为假阴性,实验取0.1 mL可卡因溶液( $1 \times 10^{-6}$  g/mL)加入到10g的土豆泥样品中,搅拌均匀后制成加标样品,用取样针取样进行串联质谱分析。加标样品一级质谱中的 $m/z$  304的碎片离子 $m/z$  182可以产生可卡因的三级质谱特征碎片( $m/z$  150、108和82,如图2d所示)。这些实验数据表明,图2a~c所示检测结果为阴性,原来的土豆泥样品中本来不含有可卡因成分。在商品土豆泥样品中添加10 ng/g的可卡因后,即可以在nanoSDAPCI三级串联质谱中特异性地检测出可卡因。因此,实验表明本方法可以承受粘稠土豆泥样品的基体,有效检测黏性样品中的可卡因。

为进一步考察本方法对实际样品的检测速度,实验获得4个加标样品(可卡因浓度分别为4 ng/g, 8 ng/g, 4 ng/g, 2 ng/g)在三级串联质谱中 $m/z$  182的碎片离子 $m/z$  150的离子流图,如图3所示。由图3可知,1~4号峰为有效进样峰,单个样品的实际检测时间约为18 s。此外,离子流的丰度与所进样品的浓度之间存在着良好的相关性,均大约为2:4:2:1,表明该方法的信号丰度与待测物浓度之间具有一定的定量响应。按照实验获得的分析速度计算,在批量产品检测时,每小时可以检测200个样品。实验获得 $m/z$  182离子信号不稳定的原因可能是由于手工进样不稳定和每次取样量不同造成的,如果采用自动进样的方法则可能克服此问题,并可以提高样品的检测速度。

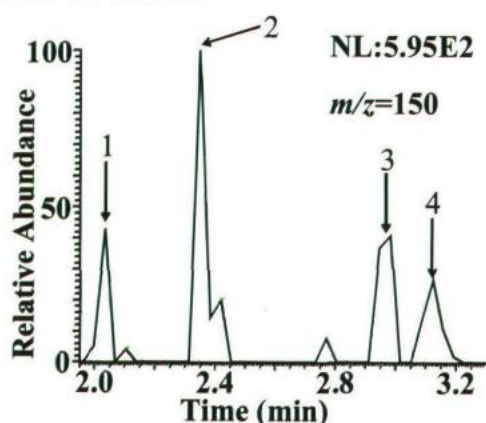


图3 加标样品三级串联质谱中碎片离子 $m/z$  150的离子流图

对食品中可卡因的检测,只要检测到样品中含有可卡因就可以判断该产品不合格。微量取样快速质谱分析技术能够对可卡因进行定量分析<sup>[9]</sup>,但是在粘稠复杂基体样品中能否有效检出可卡因主要依

靠多级质谱分析时强大的定性分析能力来完成。因此,本实验未对土豆泥中的可卡因进行定量测定。但是,nanoSDAPCI-M S技术无需任何样品预处理,即可快速完成土豆泥等粘稠样品的质谱分析,在承受样品中的大量基体的前提下实现对样品中痕量可卡因的快速准确检出,数据表明nanoSDAPCI-M S技术具有操作简单、耗样品量少等特点,为快速检测粘稠复杂基体中的可卡因提供了一种较好的途径。

### 参考文献:

- [1] Cregler L L. Adverse health consequences of cocaine abuse [J]. *Nat Med Assoc*, 1989, 81 (1): 27-38
- [2] Fattore L, Piras G, Corda M G, et al. The Roman high- and low-avoidance rat lines differ in the acquisition, maintenance, extinction, and reinstatement of intravenous cocaine self-administration [J]. *Neuropsychopharmacology*, 2009, 34 (5): 1091-1101
- [3] Fattore L, Puddu M C, Picciau S, et al. Australia in vivo response to cocaine in mouse dentate gyrus: A quantitative and qualitative analysis by confocal microscopy [J]. *Neuroscience*, 2002, 110 (1): 1-6
- [4] 汪芳芳, 吴亮, 曾爱明, 等. 食品中罂粟壳残留检测的研究现状 [J]. *现代商贸工业*, 2009, 03: 279-280
- [5] María-del-R, Brunetto, Yelitza D, Sabrina C, et al. Analysis of cocaine and benzoylecgonine in urine by using multisyringe flow injection analysis-gas chromatography-mass spectrometry system [J]. *J Sep Sci*, 2010, 33 (12): 1779-1786
- [6] 蒋和平. 尿液中可卡因及其代谢物的检测研究 [J]. *四川大学学报*, 2005, 42 (4): 794-797
- [7] 方怀防, 曾昭睿, 刘岚, 等. 毛细管电泳直接与水不互溶溶液中痕量物质的新方法 [J]. *高等学校化学学报*, 2006, 27 (5): 856-858
- [8] 孙林, 宋君, 何威, 等. 高效液相色谱法测定小鼠血清中的可卡因的含量 [J]. *中国法医学杂志*, 2002, 17 (3): 165-166
- [9] Hu Bin, Peng Xuejiao, Yang Shuiping, et al. Fast quantitative detection of cocaine in beverages using nanoextractive electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2010, 21 (2): 290-293
- [10] 王姜, 杨水平, 鄢飞燕, 等. 微量果汁中痕量乐果的快速质谱检测 [J]. *分析化学*, 2010, 38 (4): 453-457
- [11] Chen Huanwen, Zheng Jian, Zhang Xie, et al. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for direct ambient sample analysis without toxic

- chemical contamination[J]. *J Mass Spectrom*, 2007, 42(8): 1045-1054
- [12] Chen Huanwen, Liang Huazheng, Ding Jianhua, et al. Rapid differentiation of tea products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(25): 10093-10100
- [13] 陈焕文, 赖劲虎, 周瑜芬, 等. 表面解吸常压化学电离源的研制及应用[J]. *分析化学*, 2007, 35(8): 1233-1235
- [14] Yang Shuiping, Ding Jianhua, Zheng Jian, et al. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2009, 81(7): 2426-2436
- [15] 杨水平, 陈焕文, 杨宇玲, 等. 鸡蛋中三聚氰胺的表面解吸常压化学电离串联质谱法成像[J]. *分析化学*, 2009, 37(3): 315-318
- [16] Wu Zhongchen, Chen Huanwen, Wang Weiling, et al. Differentiation of dried sea cucumber products from different geographical areas by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(20): 9356-9364
- [17] 梁华正, 陈焕文. 表面解吸常压化学电离质谱法快速测定茶叶化学指纹图谱[J]. *应用化学*, 2008, 25(5): 519-523

## Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry for Rapid Detection of Cocaine in Mashed Potato Samples

ZHANG Hua, JIA Bin, WANG Jiang, YANG Shui-Ping, CHEN Huan-Wen\*

(East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

**Abstract** Without any sample pretreatment, nano surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (SDAPCI-MS) directly detected trace amounts of cocaine in the spiked Mashed Potato (produced by KFC) samples. The results demonstrated that, based on SDAPCI-MS, the trace amounts of cocaine in Mashed Potato could be directly detected by taking trace samples (ng), and the operation was simple and easy for direct detection of low-level cocaine. Promisingly, this technique can be used for the rapid determination of trace analytes in viscous complex matrix.

**Keywords** Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization; Mass spectrometry; Viscous matrix; Cocaine; Mashed Potato

### 新闻动态

2009年2月初,我国食品安全综合协调与卫生监督局所印发的《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第二批)》公布后仅一个月左右,浙江金华市晨园乳业被查出仍顶风作案,生产“皮革奶”,因此而被查封。“那之后,皮革水解蛋白也被列入了生鲜乳制品的检测项目中。”李长皓说,今年农业部的该安全监测计划中,关于对皮革水解蛋白的检测规定,和2010年计划中的一样,“只不过写法不太一样,去年要求抽检样品的三分之一进行皮革水解蛋白检测,今年的是30%。”

#### 只抽检30% 样品

对于乳与乳制品中皮革水解蛋白的鉴定,主要是通过对L-羟脯氨酸含量的测定。L-羟脯氨酸是胶原蛋白(皮革水解蛋白)特有的氨基酸,而牛奶中并不含此氨基酸。

与此同时,对于只对30%的抽检样品进行皮革水解蛋白检测,李长皓坦言,他们全年要进行6450批次的抽检,而检测一批样品的费用就要几百到近千元不等。而全国各地像他们这样的检测中心有40多家,全部都检测的话费用特别大。