

使用 DPiMS™-2020 进行杂质分析 (2) - 检测饮料中的农药制剂

村田 匡、脇 华菜

特点

- ◆ 使用 PESI 法，无需复杂前处理，即可对样品进行简单、快速地分析。
- ◆ 建立了可以简便判别饮料中是否有农药制剂混入的方法。
- ◆ 可灵敏、简单地筛选有无杂质混入。

前言

饮料和食品中出现杂质混入的事件，已有多次报道，有时也会混入其他常见的化学物质。因此，检查饮料和食物中是否混入杂质时，需要分析数量庞大的化学物质。为了高效进行此类分析，建立快速、准确地筛选有无杂质混入的分析方法是非常必要的。

本文中以农药制剂混入饮料为杂质混入事例，使用 DPiMS-2020 建立了只需简单前处理即可进行高灵敏度检测的分析方法。此外，本方法作为简便快捷的杂质判别手段，对杂质混入的可疑饮料进行检测的适用性进行了讨论，并对讨论结果进行了总结。

PESI 法适用性

本实验中使用探针电喷雾电离法 (Probe electrospray ionization, PESI) 进行了分析。该方法将探针插入试样进行采样，直接电离附着在探针上的组分。因此，不需要使用有机溶剂萃取等前处理操作，即可迅速、简便地进行分析。因此，在需要对大量样本进行快速、全面地分析杂质混入的事件中，PESI 将会有较高适用性。

表 1 探针驱动条件

电离位置	-37 mm
电离停止时间	200 msec
采样位置	-46.3 mm
采样停止时间	50 msec
探针速度	250 mm/s
探针加速度	0.63 G

农药制剂的分析

检测对象为农药制剂中的 3 种草甘膦除草剂和 1 种马拉硫磷杀虫剂。为提高土壤和植物对有效成分的吸收效率，这些农药制剂中多含有各种表面活性剂作为添加剂。因此，在分析时，应对农药制剂的有效成分和表面活性剂两方面进行分析。关于农药制剂含有的表面活性剂成分，前期使用液相色谱质谱法 (LC/MS) 先行进行确认、鉴定 (表 3)。

使用原位探针离子化质谱仪 DPiMS-2020 分析农药制剂。将试样溶液 9 μ L 注入专用样品板，以表 1、2 所示的探针驱动条件及质谱仪条件进行测定。

对 3 种含有不同草甘膦制剂的 A、B、C (含有 40% 左右草甘膦的制剂) 稀释水溶液进行分析后发现，在所有制剂 (制剂含有率 0.001 - 0.1%) 中，负离子模式下，检测出草甘膦去质子化分子 m/z 168。对于含有马拉硫磷制剂 D 也进行同样的分析。在正离子模式下，马拉硫磷检测质子化分子离子 (m/z 331)、钠加合离子 (m/z 353) 与钙加合离子 (m/z 369)。

表 2 质谱分析条件

DL 温度	250 °C
加热块温度	30 °C
接口电压	± 2.45 kV
扫描速度	5,000 u/sec
检测时间	0-1 min: 负离子模式 1-2 min: 正离子模式

表 3 分析对象化合物一览

组分	农药制剂 对象化合物	检出离子 (正离子 (+) / 负离子 (-))
H	草甘膦	m/z 168 (-)
	烷基双 (2-羟乙基) 甲基铵 (C10, 12, 14)	m/z 260, 288, 316 (+)
I	草甘膦	m/z 168 (-)
	聚氧乙烯烷基胺 (C12, E07~11)	m/z 494, 538, 582, 626, 670 (+)
J	草甘膦	m/z 168 (-)
	聚氧乙烯丁基苯基醚 C9, E08~11)	m/z 590, 634, 678, 722 (+)
K	烷基苯磺酸盐 (直链) (C12)	m/z 325 (-)
	马拉硫磷	m/z 331, 353, 369 (+)

此外，经检测，草甘膦制剂与马拉硫磷制剂中所含表面活性剂均在正离子模式下响应较强。根据上述结果，使用表 3 所示离子用于目标离子。

■ 杂质混入试样的分析

假设农药制剂混入市售的麦茶、碳酸饮料、奶茶及运动饮料，制成杂质混入试样（混入率 0.001 - 0.1%）。按照与分析农药制剂相同的方法对该试样进行前处理，使用 DPiMS-2020 进行分析，并检测未混入农药制剂饮料（纯净饮料）数据结果，用于对照。对所得质谱，使用表 3 所示各制剂所含组分的离子进行解析。杂质检出的判断标准为在杂质混入试样中目标离子的检出强度与对照纯净试样中离子的检出强度之比为 3 倍以上时，视为检出。

添加农药制剂 A 的奶茶（0.01% 混入）的分析结果如图 1 所示。检测出含农药制剂的离子，视为有制剂混入。

按照同样方法，测定各农药制剂的饮料混合试样，所得各饮料中检出结果如表 4 所示。碳酸饮料和运动饮料中，制剂混入率在 0.002 %（在 1L 饮料中混入 20 μ L 产品）以上时检出草甘膦，可判断为混入农药。而麦茶和奶茶中制剂混入率在 0.01 %（在 1L 饮料中混入 100 μ L 产品）时并未检出草甘膦。但是，由于此时检出农药中添加的表面活性剂，仍可判断为混入杂质。按照同样方法，对混入马拉硫磷制剂的饮料也进行分析。所得结果为，除奶茶以外的饮料中，制剂混入率在 0.001 %（在 1L 饮料中混入 10 μ L 产品）以上时，即可检出马拉硫磷。

奶茶中制剂混入率在 0.1 %（在 1L 饮料中混入 1 mL 产品）时，未检出马拉硫磷。但是，在负离子模式下，奶茶中检出作为农药制剂添加剂的表面活性剂离子，因此可判断在制剂混入率为 0.02% 以上时，有杂质混入。综上所述，在农药制剂混入饮料时，1L 中混入 200 μ L 以上的农药制剂，即可使用本方法判断有无杂质混入。

■ 结论

本文中使用了 PESI-MS 法，尝试判别饮料中是否有农药制剂混入。结果发现不同饮料的农药有效成分检出限存在差异。但是，即使未检出农药的有效成分，作为添加剂的表面活性剂离子仍能很灵敏地被检出。由此，以农药有效成分和添加剂离子两者作为分析目标物，当 1L 饮料中混入 200 μ L 以上产品时，即可使用 PESI-MS 法判断有无杂质混入。根据以上实验结果，期待本文的方法可以作为简便的杂质混入筛选法，得以推广应用。

参考文献

- 1) Nakano, S.; Kamata, H.; Sasaki, N., et al. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 67(2), 53-63, 2019.
- 2) 和田美晓及其他 (in press) “杂质混入事例中探针电喷雾电离质谱分析的应用”《法医学技术》

DPiMS 是岛津制作所株式会社在日本和其他国家的商标。

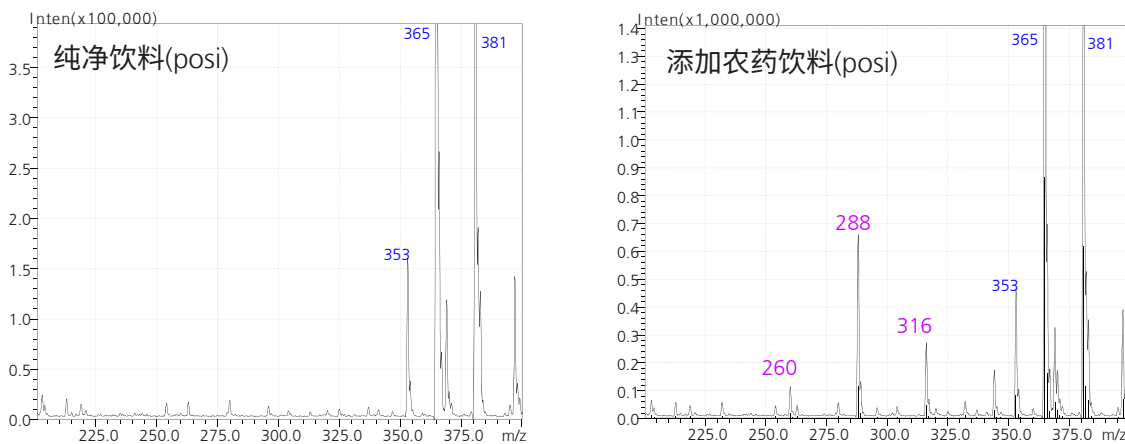


图 1 混入农药制剂 A 的奶茶 MS 谱图

表 4 各饮料中的农药制剂检出浓度

饮料	饮料中所含农药制剂的浓度 (%)							
	农药制剂 A		农药制剂 B		农药制剂 C		农药制剂 D	
	草甘膦	表面活性剂	草甘膦	表面活性剂	草甘膦	表面活性剂	马拉硫磷	表面活性剂
蒸馏水	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
麦茶	0.011	<0.001	0.02	0.008	0.02	0.01	<0.001	<0.001
碳酸饮料	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
运动饮料	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.002	0.01	<0.001	<0.001
奶茶	0.02	<0.001	0.03	0.01	0.03	0.01	> 0.1	0.02

岛津应用云



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2020 年 12 月