

液相色谱串联质谱仪在食品检测中的应用探讨

刘洪霞*

(吴桥县市场监督管理局, 沧州 061800)

摘要: 在食品安全问题备受关注的当下, 精准检测食品中有害成分对维护人们的健康至关重要。液相色谱串联质谱仪(LC-MS/MS)是一款非常重要的检测设备, 因其具有极高的灵敏度, 已成为众多检测人员在检测食品中有害成分时的首选工具。它被广泛应用于农药残留、食品添加剂、污染物等检测中。本文聚焦 LC-MS/MS 在食品检测领域的应用研究, 详细阐述其在各类有害成分检测中的具体表现, 有效提升有机污染物与微生物的检测效率, 对保障食品安全、提高公众健康水平具有重要意义。

关键词: 液相色谱串联质谱仪; 食品安全; 食品检验

0 引言

LC-MS/MS 的问世显著地提升了食品检测的效率。该仪器的优势在于其广泛的适用范围, 以及它不仅能够进行定量分析, 还能提供物质结构信息的双重功能。因此, 借助这种仪器, 我们能够精确地进行食品检测与鉴定。本文深入研究 LC-MS/MS 的工作原理, 系统分析其在各类食品有害成分检测中的应用实例, 旨在全面解析 LC-MS/MS 在食品检测中的应用效能, 助力食品安全检测技术的发展与完善。

1 液相色谱串联质谱仪的原理与优势

1.1 LC-MS/MS 的工作原理

首先由液相色谱系统的色谱柱以及流动相把混合样品中的各种成分按一定顺序依次洗脱出来, 然后将得到的各种单体物质送到质谱仪内, 在此过程中电喷雾电离源(electrospray ionization source, ESI)把待测溶液转化成为带正或负电荷的小型液滴, 接着经热风加热使液滴内部水分迅速挥发产生蒸发表面, 并且表面张力也随着增大从而使液滴破碎变成较小的粒子(直径一般小于 50 nm), 此时碎裂的分子团再发生碰撞解离作用导致分子碎片化成为自由基离子即初级离子, 初级离子进一步发生碰撞解离成为次级离子, 这样一系列连续发生的碰撞解离反应就构成了典型的四级质谱结构, 其中二级离子是三级离子产生的前提条件^[1]。这些离子随后进入质谱仪的分析器, 通常采用三重四极杆技术并根据荷质比(m/z)进行分离, 可得到较高选择性及更高灵敏度。经质谱仪分析后的离子由检测器捕集形

成质谱图, 再利用专业数据分析软件对质谱图进行解析, 实现对样品中各组分的定性定量分析^[2]。

1.2 LC-MS/MS 在食品检测中的优势

①灵敏度极高: 检测极限可达十亿分之一甚至万亿分之一级别; ②高准确性: 采用多级质谱分析可以将结构类似物分开并加以鉴定, 有效克服了传统检测方法中存在的相互干扰现象^[3]。③高速率: 由于采用了液相色谱高效的分离能力和质谱快扫的功能, 在较短的时间内就能对复杂的混合样品做出分析^[4]。④广谱性: 可用于各种食品成分的检测, 能检出食品中的农残、添加剂和其他有害物质^[5]。⑤信息丰富: 不仅能够获取到定量分析而且还能够获取到食品中所含物质的结构信息, 对于未知物质的鉴定和新型污染物的监测具有极大的帮助^[6]。

2 液相色谱串联质谱仪在食品检测中的应用实践

2.1 农药残留检测

由于 LC-MS/MS 具备多靶点检测能力, 因此可以实现多类农药(如有机磷类、拟除虫菊酯类、氨基甲酸酯类等)的同时测定, 且具有较高的灵敏度及准确率, 能够满足对极微量甚至痕量级农药残留物的检出要求^[7]。

2.2 食品添加剂检测

LC-MS/MS 在食品添加剂的测定过程中常用的是多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)方式, 对添加剂成分的分析以液相色谱质谱法为主, 在此过程中需要根据实际的待测样品选择合适的仪器参数, 并且通过标准品来对其进行定性定量校准。另外还可以利用 LC-MS/MS

* 通信作者: 刘洪霞, 微生物中级检验师, 研究方向为食品药品工程。E-mail: Wqlhx888@163.com

对食品基质中所含有的杂质成分进行去除或者抑制，这需要根据食品基质的不同而选取不同的色谱柱及流动相，以此来消除食品基质所带来的影响。这种方法已经成功地应用到添加剂的检测当中，如在乳品中添加了具有抑菌作用的防腐剂苯甲酸与山梨酸，这些抗氧化剂有助于延长食品的保质期^[8-9]。

2.3 有害物质检测

2.3.1 有机污染物检测

在使用 LC-MS/MS 进行糖精钠、安赛蜜等甜味剂类物质的测定时，这些污染物可能在食品中以极低浓度存在。为了有效检测这些污染物，必须重视样品预处理包括样品的提取、纯化及浓缩 3 个部分。利用有机溶剂(如乙腈)从待测物质中将目标物提取出来。然后通过 SPE 或液-液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)方法进一步去除干扰杂质并富集待测组分；最后，经由 LC-MS/MS 的进样口进入 LC 分离柱，并通过质谱器上的 MRM 模式扫描所选基峰的子离子而完成污染物的定性和定量测定^[10]。

2.3.2 重金属检测

LC-MS/MS 技术传统上主要用于有机物分析，但通过与特定试剂[如二硫代磷酸盐(DTPA)]的结合，它也能够有效检测重金属，如铅、镉和汞^[11]。这种技术通过形成有机络合物，使得重金属能够被 LC-MS/MS 系统检测，可在复杂样品体系中达到高灵敏度及准确定量的目的^[12]。

2.4 营养成分分析

2.4.1 维生素分析

在水溶性维生素测定过程中，使用反相液相色谱(reversed phase liquid chromatography, RP-LC)可将各种维生素有效分开，利用 MRM, MS/MS 能同时完成多种维生素(B₁、B₂、B₃、B₅、B₆、B₇、B₉、B₁₂等 8 种维生素)的含量测定。对脂溶性的维生素(维生素 A、D、E、K)采用 NP-LC-MS/MS 法测定能够确保检测的准确性和灵敏度^[13]。

2.4.2 氨基酸分析

在氨基酸定量分析中，LC-MS/MS 利用前柱衍生法使氨基酸转变成易检物质，经液相色谱分离、MS/MS 检测可进行高精度定量测定^[14]。

2.4.3 脂肪酸分析

LC-MS/MS 能够测定复杂的食品体系中各种类型脂肪酸(包括 SFA、MUFA、PUFA)的组分，并能同时识别不同结构类型的脂肪酸(包括同系物、同分异构体)，甚至可将顺反异构体进行区分。而基于反向高效液相色谱(reversed-phase high performance liquid chromatography, RP-HPLC)技术开发出的脂肪酸甲酯(FAMES)-LC-MS/MS 方法以其独特的优越性得到了广泛的应用。采用同

位素标记内标法可以对油脂中的饱和脂肪酸(棕榈酸、硬脂酸)、单不饱和脂肪酸(油酸)以及多不饱和脂肪酸(亚油酸、 α -亚麻酸)进行定性及定量分析^[15]。

2.5 微生物检测

该技术可以间接地反映了样品是否含有相应的致病因子(即不是直接测定微生物)。将该方法应用于添加剂中的油脂及其相关化合物，以及微生物产生的有毒有害物质如真菌毒素类、细菌内毒素等的检测鉴定方面。它们的存在常常说明该食物已经受到了某种微生物的污染。基于 LC-MS/MS 的检测手段可通过引入内标的办法消除基质干扰。同时由于霉菌毒素种类繁多，结构复杂多样并且稳定性较差等特点，使得目前常用的前处理方式：提取+固相萃取(solid phase extraction, SPE)+高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)，然后将目标化合物注入 MS/MS 中以实现定性定量的目的。对细菌内毒素的分析检测：细菌内毒素是革兰氏阴性菌细胞壁中的一种组分，主要是脂多糖(lipopolysaccharide, LPS)，它是一种重要的食品卫生学和毒理学参数。通过样品预处理将 LPS 与蛋白质、核酸分离后，针对其脂肪酸组分进行质谱分析，最终采用 MS/MS 技术实现精准检测与定量，确保细菌内毒素的高特异性识别^[16-17]。

值得注意的是，仅使用 LC-MS/MS 的效果仍然具有一定的局限，如其对微生物代谢产物特异性的分析较为缓慢，有必要与其他技术联用来提升该仪器的应用效率。同时从实践效果来看，以往的样品前处理流程花费了较多的时间，需要对其加以优化。

3 液相色谱串联质谱仪应用深化策略

3.1 引入超高压液相色谱技术

超高压液相色谱技术(ultra high performance liquid chromatography, UHPLC)由于使用了颗粒直径低于 2 μm 的小颗粒固定相，使得色谱柱的性能大大提高，极大地提高了分离的选择性、峰形的质量以及分析的效率等^[18]。将 UHPLC 与具有更高分辨率的质谱仪联用，可提高食品中污染物检测的灵敏性和特异性。利用高分辨质谱提供的质量精度以及丰富的结构信息鉴定目标物是目前发展最快的分析方法之一^[19]。

3.2 免疫亲和柱净化的结合与基于质谱指纹的应用

免疫亲和柱能够通过特异性抗体将待测物从复杂的食物基体中分离出来，并进行纯化处理，进而可以达到去除干扰的目的，对微量毒物的定性及定量分析方法：根据样品中所含毒物的不同性质和浓度范围，选择不同的测定方法对其中的痕量^[20]。

3.3 磁性固相萃取和优化的样品前处理流程

实践中可以通过以下措施来优化样品的前处理流程:①直接注射法:将样品直接注入液相色谱系统进行分析。经过简单地固相提取(SPE)或者离心分离除去不溶性颗粒之后直接进样到色谱仪中,而不采用传统意义上的富集和净化操作(如液-液分配法),这样就减少了前处理的时间。②一步净化法:即将样品提取与净化结合成一步完成,例如采用磁性固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)。③流动注射分析法:将待测物溶解于载流液(通常为水或有机溶液)后,以恒定速率从进样口注入到色谱柱内,在线发生化学反应生成某种特征性产物,并由检测器检测其响应值的一种分析方法称为连续流动法,即把样品作为连续流动相的一部分而引入流动系统中,可完成对多种农药残留、兽药及抗生素等痕量组分的定性鉴别与定量测定。④自动化样品处理:使用自动 SPE 和液-液萃取(LLE)不仅能够提高样品处理的准确性,同时也显著缩短了处理时间。

4 结束语

本文主要研究了利用 LC-MS/MS 对食品中农药、添加剂、有机污染以及重金属的检验。农药的检测中可以同时检测出不同类的农药物质,且敏感度较高、准确度高。食品添加剂的检测中,利用 MRM 的方法,使用仪器做有关设备的设置,同时保持液相色谱的环境则可以最大程度上避免杂质干扰的影响。有机污染和重金属的检测需利用优化后的试样制备方法实现精准测定,后通过特定的试剂进行区分。在营养成分分析方面,LC-MS/MS 对维生素、氨基酸及脂肪酸均可进行定性定量。在微生物检验方面,该技术可以间接反映微生物污染样品的致病因子,内标引入技术用于消除基质的干扰。此外,针对液相色谱技术应用的深入程度,提出了超高压液相色谱技术、免疫亲和柱净化技术、对样品预处理流程进行优化等。展望未来,随着科技的不断进步,LC-MS/MS 技术将持续升级,在拓展检测范围、提升检测精度等方面取得更大突破。

参考文献

[1] 汪雪芳, 戚欣, 马飞, 等. 液相色谱串联质谱法检测油菜籽中27种除草剂残留[J]. 化学试剂, 2022, 44(1): 116-122.
[2] 朱晓玲. 基于LC-MS/MS的大米中香兰素含量测定分析[J]. 食品安全导刊, 2024, (24): 87-90.
[3] 沈倩, 曾涛, 徐迹, 等. LC-MS/MS在食品安全检测中的运用[J]. 粮食流通技术, 2022, (10): 27-28.
[4] 周春红, 朱书强, 王荣. LC-MS/MS在食品安全分析中的应用[J]. 食品工业科技, 2011, (2): 431-435.

[5] 付石军, 郭时金, 张志美, 等. 液相色谱-串联质谱法在兽药残留检测中的应用[J]. 家畜生态学报, 2012, 33(2): 106-109.
[6] 于家丰, 卞苏敏, 杨莹, 等. 应用液相色谱-串联质谱仪和四极杆-轨道阱高分辨质谱仪检测饲料中克伦普罗干扰的原因分析与确证技术研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(24): 8489-8498.
[7] 石杰, 严会会, 刘惠民, 等. LC-MS/MS方法分析烟草中的38种农药残留[J]. 中国烟草学报, 2011, 17(4): 16-22.
[8] 潘佑文, 梅方盛. 液相色谱串联质谱测定面包中的甜蜜素[J]. 公共卫生与预防医学, 2017, 28(5): 122-125.
[9] 金枫清. 液相色谱串联质谱仪在食品检测中的应用[J]. 中国食品工业, 2024, (6): 85-87.
[10] 柯丽群, 王同珍, 张泳仪. 液相色谱-串联质谱法检测食品中托曲珠利及其残留标志物[J]. 粮食流通技术, 2021, 27(11): 211-213.
[11] 谭道鹏, 卢叶, 刘桂岚, 等. 贵州铁皮石斛, 金钗石斛中农药残留, 重金属及有害元素含量分析[J]. 遵义医科大学学报, 2022, (1): 111-117.
[12] 刘艳萍, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 贵阳市某蔬菜地养殖废水污灌土壤重金属、抗生素复合污染研究[J]. 环境科学学报, 2017, 37(3): 1074-1082.
[13] 冯楠, 路勇, 姜洁, 等. QuEChERS-超高效液相色谱串联质谱法快速筛查食品中73种有毒有害物质[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 214-220.
[14] 孔祥虹, 付兴隆, 张磊, 等. 浓缩果汁中20种氨基酸的超高效液相色谱-串联质谱法同时测定[J]. 分析测试学报, 2010, 29(4): 347-352.
[15] 覃佐剑, 吴宗远, 涂行浩, 等. 基于液相色谱-串联质谱法分析不同植物油经加热处理后氧化脂肪酸的变化[J]. 中国油料作物学报, 2020, 42(3): 364-373.
[16] 蒋黎艳, 赵其阳, 龚蕾, 等. 超高效液相色谱串联质谱法快速检测柑橘中的5种链格孢霉素[J]. 分析化学, 2015, 43(12): 1851-1858.
[17] 孙娟, 李为喜, 张妍, 等. 用超高效液相色谱串联质谱法同时测定谷物中12种真菌毒素[J]. 作物学报, 2014, 40(4): 691-701.
[18] 邵影, 张鸿伟, 高瑞刚, 等. 超高压液相色谱-高分辨质谱法同时筛查蓝莓中90种农药残留[J]. 食品工业科技, 2023, 44(5): 230-240.
[19] 张璇, 蔡友琼, 惠芸华, 等. 超高压液相色谱法测定水产品中甲基睾酮的残留量[J]. 分析实验室, 2014, 33(4): 459-461.
[20] 李佩佩, 张小军, 严忠雍, 等. 免疫亲和柱净化-超高效液相色谱-串联质谱检测鱼虾中3-甲基-喹噁啉-2-羧酸[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 257-261.