

四极杆-飞行时间质谱技术在食品安全检测中的应用

孙秉康, 李晓毓, 宁雪雪, 姚婷* (黄山学院, 安徽黄山 245041)

摘要 四极杆-飞行时间质谱(Q-TOF)技术因具有检测范围宽、灵敏度高、可耦合联用等优点,已被广泛应用于食品安全检测领域。综述了近年来Q-TOF技术的发展现状及其在检测农药残留、兽药残留、外源添加物、真菌毒素4个方面的应用,展望了该技术的应用前景。

关键词 四极杆-飞行时间质谱;食品安全;检测;应用

中图分类号 TS207 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)09-0076-02

Application of Q-TOF Technology in Food Quality and Safety Detection

SUN Bing-kang, LI Xiao-yu, NING Xue-xue, YAO Ting* (Huangshan University, Huangshan, Anhui 245041)

Abstract The Q-TOF has been applied in food quality and safety analysis as a result of its wide detection range, high sensitivity and combination, and so on. The development status and applications of Q-TOF technology in the detection of pesticide residue, veterinary drug, exogenous additives and mycotoxin were reviewed and application prospect was forecasted.

Key words Q-TOF; Food safety; Detection; Application

食品安全关系到人们的生命健康、社会的稳定以及国家的发展等,是人类赖以生存和可持续发展的重要基础。近年来多次发生的食品安全突发事件已严重损害了人们的健康安全,也较大地影响了社会的稳定,因此食品安全问题受到各国人民的广泛关注。目前,食品安全检测也成为热门的研究方向,质谱技术由于灵敏度高、检测速度快、结果精确等优点已在众多领域中都有应用,其中四极杆-飞行时间质谱(Q-TOF)因其更优的性能和先进的技术,在食品安全领域中已广泛应用。笔者综述了Q-TOF技术检测方法及其在农药残留、兽药残留、外源添加物、真菌毒素4个方面的应用,旨在为更好地研究食品安全监测的技术手段提供参考。

1 Q-TOF 技术

Q-TOF是近年来迅速发展起来的一种质量分析技术,由四极杆质谱和飞行时间质谱串联耦合构成。工作原理是通过四极杆质谱选取单一离子并送入碰撞活化室与氦气进行碰撞,经诱导裂解后,到达加速器中,在排斥极的作用下在飞行时间质谱(TOF-MS)中进行质量分离,从而实现精确分子测定^[1]。质谱联用技术赋予经典的质谱法新的活力,与其他一些单一质谱系统进行比较,Q-TOF在准确度、灵敏度、选择性等方面均有所提升。Q-TOF可以进行多种模式的质量检测,主要包括总离子扫描(MS-Scan)、TOF-MS和飞行时间二级质谱(TOF-MS/MS),这些模式也可以应用于负离子的检测^[2];同时具有灵敏度高、检测范围宽等优点,并且还能通过精确的碎片离子质量,进行未知物质结构鉴定^[3]。这些优势使得Q-TOF在很多学科领域都得到了较为广泛的应用,其中食品安全检测就是Q-TOF技术应用的一个重要方面。

2 Q-TOF 在食品质量安全检测中的应用

2.1 农药残留 随着农业技术的不断发展,农药的使用也趋于常态化。由于我国农民对农药的危害了解较少,使用农药非常随意;另一方面,我国对于农药使用的监管力度不够,从而导致农药残留对人们的健康存在安全隐患。因此农药残留问题成为各国关注的焦点。

我国根据国情拟定了相应农药最高残留量的标准,颁布的《食品中农药最大残留量》中涉及农药387种,最高残留量指标3650项。因此,农药残留的快速检测显得非常重要。随着仪器分析技术的迅速发展,高分辨质谱技术在农药残留检测中的应用越来越多^[4]。赵志远^[5]建立了用QuEChERS结合液相色谱-四级杆-飞行时间质谱(LC-Q-TOF-MS)快速筛查方法,从苹果、番茄和甘蓝上检测出281种农药残留。该方法实现了不同农药标准比较,可以快速准确筛查农药残留,并且提高了识别精度。侯向昶等^[6]利用高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱(UPLC-Q-TOF-MS)建立了三华李和葡萄等水果上34种农药残留的筛查方法,通过QuEChERS模式,根据碎片离子、保留时间和精确质量即可完成对待测农药的精确分析。

2.2 兽药残留 随着生活质量不断改善,人们对动物产品的需求也不断增加。养殖户为了追求更多的经济利益,往往滥用兽药,而兽药残留会对人们的健康造成危害;加上动物源食品基质的复杂性且残留量很小,因此快速、准确检测兽药残留的方法尤为重要^[7]。目前,色谱和质谱技术仍是兽药残留检测最常用的手段,但相对单一,难以满足日益复杂且微量的兽药残留检测要求。Q-TOF与色谱联用克服了检测单一的缺点,具有通用性,且准确性更高,越来越多地被应用到兽药残留检测中。

高馥蝶等^[8]和Wang等^[9]采用LC-Q-TOF-MS技术,实现了对奶、肉、蛋中兽药残留的快速检测,液相色谱(LC)与Q-TOF结合连用,不只是准确性提高,检测范围也有所增加。严丽娟等^[10]利用高效液相色谱(UPLC)与Q-TOF联用对乳产品中镇静剂进行检测,建立了与兽药残留数据库相

基金项目 安徽高校省级自然科学基金项目(KJ2013B270, KJ2009B164);安徽省教育厅优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2016305);安徽省大学生创新创业项目(201510375052);黄山学院科研启动项目(2016xkj006)。

作者简介 孙秉康(1998—),男,安徽淮北人,本科生,专业:化学工程与工艺。*通讯作者,讲师,博士,从事化合物分析检测研究。

收稿日期 2017-01-19

结合的高通量筛查方法。综上,虽然待检测物质种类很多,但可以根据需要选择不同的色谱、质谱联用技术对于不同特点的待检测物质实现快速检测。

2.3 外源有害物质 在食物生产和加工过程中,添加剂的加入可改善食物的质量、口感或色泽。为了更大的利益,不法制造商往往在食品中添加一些有害物质,严重危害消费者的健康。如“苏丹红”事件、“三聚氰胺奶粉”事件、“上海染色馒头”事件以及“河南瘦肉精”事件等^[11],均是由于在食品中添加了有害添加物。因此,对食品中有害添加剂进行快速筛查一直是食品安全中需要解决的问题。

赵延胜^[12]用 LC-Q-TOF-MS 建立了奶酪中 29 种禁用色素的筛查方法,样品经前处理提取和凝胶渗透色谱净化后检测,再通过分子质量数比配和数据库检索,可以实现高效的定性分析,且该方法筛查领域广泛,对含脂肪蛋白质等的食品具有良好的应用效果。林慧等^[13]利用 Q-TOF 检测可能存在牛肉中的工业染料刚果红,为肉制品中刚果红的定性和定量分析提供了较好的解决方法,且该方法并未与色谱联用,在检测成本以及检测难度上都有所降低。目前使用 Q-TOF 技术对食物中外源添加物的检测确证的研究还较少,属于初级阶段,需要做更多的探索。

2.4 真菌毒素 真菌毒素是由真菌在合适的生长条件下所产生的代谢物,对人类和动物都有害,已发现真菌毒素有 400 多种。真菌毒素不仅能使食物腐败变质,还具有致癌、致畸和致突变性^[14],严重危害着人们的身体健康。真菌毒素对我国农产品出口造成了巨大的阻碍,带来了不可估量的经济损失。

目前对真菌毒素的检测方法有薄层色谱法(TLC)、气相色谱法(GC)、液相色谱法(LC)以及液相质谱法(LC-MS)等^[15]。但由于真菌种类繁多,食品基质过于复杂,单一的检测系统无法做到精确定性分析,因此 Q-TOF-MS 技术也可应用到真菌毒素的检测中。

郑翠梅^[16]应用 LC-Q-TOF-MS 技术,建立了小麦和玉米中黄曲霉素、单端孢霉烯族毒素等 5 类 13 种真菌毒素的快速筛选与确证分析的方法,该方法为日后全面系统地检测真菌毒素提供了技术支持。Sirhan 等^[17]在 LC-ESI-Q-TOF-MS/MS 技术的基础上,在多反应监测模式下采用低能量碰撞诱导串联质谱进行定量检测,进一步开发了检测谷物中 8 类 A 型和 B 型单端孢霉烯族的方法,该方法具有不用固相萃取、节约成本和准确度更高的优点。

3 展望

近年来食品安全问题一直受到人们广泛关注,检测食品安全的分析技术虽有很多,但食品基质过于复杂,污染物种

类太过繁多,一般的检测技术无法满足其严苛的要求。质谱技术作为一种高端检测技术具有较高的定性、定量分析和选择性^[18],Q-TOF 以及 Q-TOF 与色谱联用具有检测范围宽、分辨率高等优点,在食品安全范围得到普遍的应用,已成为食品安全检测方面不可或缺的手段。Q-TOF 技术在更多的领域内发挥着作用,如药品研发、中药与天然产物分析、临床研究、环境监测、基因组学和代谢组学等领域,Q-TOF 技术凭借着其高通量、检测范围宽等特点均有应用^[19]。但对于检测未知物质或痕量物质等还达不到满意的高度,所以质谱技术的发展仍需要进行更多的探索。

参考文献

- [1] 汪玉馨,郝海平,王广基. Q-TOF 及 IT-TOF 质谱技术在天然产物及其复杂代谢物鉴定中的应用及展望[J]. 中国天然药物,2009,7(5):394-400.
- [2] 钟丽君,万乐人,彭嘉柔. Q-ToF Ultima Global 质谱仪的简介及应用[J]. 现代仪器,2005(1):32-34.
- [3] 孙琳. 国内外 Q-TOF 在环境监测上的应用[J]. 化学工程师,2015(5):67-69.
- [4] 韩璐,陆金梅,陈达炜,等. 高分辨质谱在食品农药残留分析领域的应用进展[J]. 中国食品卫生杂志,2015,27(5):594-598.
- [5] 赵志远. LC-Q-TOF/MS 在果蔬中农药多残留快速筛查与确证分析中的应用[D]. 保定:河北大学,2013.
- [6] 侯向昶,陈立伟,洗燕萍,等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法筛查水果中多种农药残留[J]. 分析实验室,2013,32(6):68-74.
- [7] 唐德雨,褚能明,张雪梅,等. 飞行时间质谱技术在农畜产品中的应用研究[J]. 南方农业,2015,9(34):57-60.
- [8] 高馥蝶,赵妍,邵兵,等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱法快速筛查牛奶中的农药和兽药残留[J]. 色谱,2012,30(6):560-567.
- [9] WANG J, LEUNG D. The challenges of developing a generic extraction procedure to analyze multi-class veterinary drug residues in milk and honey using ultra-high pressure liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Drug testing and analysis,2012,4(S1):103-111.
- [10] 严丽娟,张洁,潘晨松,等. 超高效液相色谱-飞行时间质谱法高通量筛查乳制品中 20 种镇静剂[J]. 分析化学,2013,41(1):31-35.
- [11] 张智台,贾相如. 分析化学技术在食品安全检测中的应用[J]. 质量探索,2011(12):38-41.
- [12] 赵延胜. 食品中外源添加物的筛查分析技术研究[D]. 镇江:江苏大学,2012.
- [13] 林慧,徐春祥,颜春荣,等. 液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱和超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱用于检测牛肉中的刚果红[J]. 色谱,2013,31(9):914-919.
- [14] 王海彬,李培武,张奇,等. 粮油产品真菌毒素抗体制备研究进展[J]. 中国油料作物学报,2012,34(3):336-342.
- [15] 张晓波,黄丽英,陈万勤,等. 应用飞行时间质谱测定食品中多种真菌毒素的研究进展[J]. 浙江农业科学,2013(7):849-852,857.
- [16] 郑翠梅. 高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱法同时测定粮食中 13 种真菌毒素[D]. 泰安:山东农业大学,2012.
- [17] SIRHAN A Y, TAN G H, WONG R C S. Simultaneous detection of type A and type B trichothecenes in cereals by liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time of flight mass spectrometry (LC-ESI-QTOF-MS/MS)[J]. Liquid chromatography & related technologies,2012,35(14):1945-1957.
- [18] 吴炜亮,李晓明,朱文亮,等. 飞行时间质谱技术及其在食品安全检测中的应用[J]. 食品与机械,2015,31(3):236-241.
- [19] 冉小蓉,越皓,陈伟,等. 安捷伦 6500 系列超高解析度 Q-TOF MS 结合生物信息学软件在代谢组学研究中的应用[J]. 现代仪器,2010,16(5):1-5.