

# 气相色谱 - 串联质谱在食品检测的应用

陈梦璇, 陶陶, 李玲, 陈文慧, 陈明

蚌埠学院食品与生物工程学院, 安徽 蚌埠

收稿日期: 2023年9月22日; 录用日期: 2023年10月23日; 发布日期: 2023年10月31日

## 摘要

气相色谱 - 串联质谱法是一种将气相色谱(GC)与质谱检测器(MS)联合使用, 依据各组分相对分子量和分子结构鉴别物质的方法, 是当前食品检测、加工领域的研究热点之一。气相色谱 - 串联质谱法在食品检测应用前景广阔, 可以用于食品的农药残留检测、掺假辨别、成分鉴定等方面, 而且操作简单, 快捷方便。本文以农药残留检测、食品掺假、成分辨别为例, 综述气相色谱 - 串联质谱法在其中的应用。

## 关键词

气相色谱 - 串联质谱法, 农药残留检测, 食品掺假, 成分辨别

# Application of Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry in Food Detection Technology

Mengxuan Chen, Tao Tao, Ling Li, Wenhui Chen, Ming Chen

College of Food and Biological Engineering, Bengbu University, Bengbu Anhui

Received: Sep. 22<sup>nd</sup>, 2023; accepted: Oct. 23<sup>rd</sup>, 2023; published: Oct. 31<sup>st</sup>, 2023

## Abstract

Gas chromatography-tandem mass spectrometry is a method that combines gas chromatography (GC) and mass spectrometry detector (MS) to identify substances according to the relative molecular weight and molecular structure of each component. It is one of the research focuses in the field of food detection and processing. Gas chromatography-tandem mass spectrometry has a broad application prospect in food detection. It can be used in the detection of pesticide residues, identification of adulteration, identification of ingredients and other aspects of food, and it is simple, fast and convenient to operate. In this paper, the application of gas chromatography-tandem

mass spectrometry in pesticide residue detection, food adulteration and component identification is reviewed.

## Keywords

Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, Pesticide Residue Detection, Food Adulteration, Component Identification

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,随着人们意识的提高,食品的安全、风味和营养自然就受到了人们的重视,食品本身的品质是影响食品安全及营养含量的重要因素。农药残留、食品掺假、食品成分鉴别成为人们日益关注的问题。气相色谱-串联质谱法(GC-MS)是一种新型的检测方法,是指将气相色谱(GC)与质谱检测器(MS)联合使用,其原理是多组分混合物经气相色谱气化、分离,各组分按保留时间顺序依次进入质谱仪,各组分的气体分子在离子源中被电离,生成不同质荷比的带正电荷的离子,经加速电场的作用形成离子束,进入质量分析器后按质荷比的大小进行分离[1],从而达到对物质鉴定、含量测定。本文以气相色谱-串联质谱法为研究对象,重点分析气相色谱-串联质谱法在农药残留检测、掺假辨别、成分鉴定等方面的应用。

## 2. 气相色谱-串联质谱法在农药残留检测中的应用

农作物种植过程中无法避免农药的使用,而农药残留会在一定程度上对人体造成毒害[2],气相色谱-串联质谱法有助于对食品的农药残留进行快速检测并建立相关独特的检测方法。褚能明[3]使用气相色谱-串联质谱法为检测手段,建立了茉莉花茶中86种农药残留筛查检测方法。通过研究,实验建立了单个样品处理时间平均节约10 min左右,同时气相色谱-串联质谱联用技术的引入,显著提高了方法的灵敏度和抗干扰能力。司露露[4]等使用气相色谱-串联质谱法对蔬菜中267种香港规例中的农药残留量进行了检测,建立了1种高通量检测农药残留的方法,这种方法处理简单快速,重现性和稳定性良好,可以满足世界各地对农残检测的要求,适用于监管供港蔬菜的农药残留情况。王东[5]等人通过分散液液微萃取富集了蜂蜜中六六六和滴滴涕类的农药残留,并通过气相色谱-串联质谱进行分析,建立了两种技术联用快速、高效检测蜂蜜中相关农药残留的方法。黄小波[6]等人通过QuEChERS对鸡蛋样品分离净化,再使样品通过气相色谱仪,外标法定量,建立了QuEChERS-气相色谱法检测鸡蛋中17种农药残留量的方法,为鸡蛋农残检测提供了一个简单、便捷、高效的方法。孟晓萌[7]等人利用气相色谱-三重四级杆质谱联用技术,实现了对草莓中21种农药残留及其衍生物共计27种的快速定量定性分析。实验过程中采用三重四级杆质谱的选择性反应监测技术对27种农残的特征离子和碰撞能量进行优化,确定最佳质谱条件,为市场中大批量样品的多项农残检测和风险评估提供了一个方便的检测方法。

## 3. 气相色谱-串联质谱法在食品掺假检测中的应用

气相色谱-串联质谱可根据电子迁移谱对食品中成分进行确定,从而有效鉴别食品中是否存在掺假情况。李淑静[8]等人利用气相离子迁移谱测定橄榄油等油类中可挥发组分,从而建立了相应的检测方法。

通过 PCA 主成分分析可以将特级初榨橄榄油与其他油进行分离, 并可以对果渣油、玉米胚芽油、葵花籽油、精炼棕榈油、花生油和大豆油的掺假进行判别分析。李璐[9]采用电子鼻结合气相色谱-串联质谱对羊肉掺假不同比例鸭肉样品进行定性定量判别, 旨在为羊肉掺假鸭肉的检测提供依据。通过 GC-MS 有 26 种物质被检测出来, 并且大多数化合物含量上存在显著差异。通过电子鼻与气相色谱联用, 更加确定了相关性, 相比于传统理化指标检测, 两者结合的方法对快速分析更加方便有效。杜文博[10]基于 GC-IMS 技术鉴别掺入马肉或猪肉的掺假驴肉, 发现掺假马肉的量越高, 驴肉特征挥发性风味物质含量越低, 并且掺假猪肉对驴肉风味的影响更大。其中, 2-十泛酮、2-戊基呋喃、(E)-2-辛烯醛等物质为驴肉的特征挥发性物质, 丁基硫化物、苯甲醛、丙硫醚、丙酮、己醛等物质为马肉的特征挥发性物质, 二甲基二硫醚、3-甲基丁酸、戊醛等为猪肉中的特征挥发性物质。许铭强[11]建立基于 GC-IMS 的羊肉掺伪快速鉴别的新方法。研究表明, 芝麻酚、2-戊酮、正己醇、2, 3-丁二酮、羟基丙酮等特征风味含量的变化可用于羊肉中掺入 5%猪肉的鉴别, 正己醇、3-甲基丙醛、反-2-辛烯醛等特征风味含量的变化可用于掺入 10%鸡肉的鉴别。祁兴普[12]等人通过运用 GC-IMS 技术对不同产地黄酒中的挥发性有机成分进行分析, 采用二维差谱方法筛选 16 个有效特征峰作为表征黄酒产地差异信息的特征变量, 结合 PCA 投影分析和 LDA 算法建立判别监督模型, 实现绍兴黄酒产地识别。结果表明, 基于 PCA 和 LDA 的产地识别判别监督模型成功率高达 94.44%, 其结果为黄酒的品质分析和产地溯源提供理论依据。

#### 4. 气相色谱-串联质谱法在食品成分检测中的应用

气相色谱-串联质谱法在食品成分检测中发挥着重要作用。付铭[13]建立一种利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法快速测定香紫苏香气成分的方法, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术, 对新疆香紫苏香气成分进行测定分析, 并采用面积归一化法计算各成分的相对含量。共鉴定出 18 种化学成分, 主要成分为乙酸芳樟酯(79.58%)及芳樟醇(8.32%)。顶空固相微萃取与气相色谱-质谱联用技术具有样品用量少、前处理过程简单等优点, 李维妮[14]采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术检测 9 组发酵苹果汁的香气成分, 结合不同香气物质的阈值与香气值分析特征香气成分, 并对各组苹果汁进行感官评价。共鉴定出 48 种香气成分, 主要包含醇类、酯类、醛类、酮类和酚类, 其中酯类是各发酵组中种类最多且含量最大的香气类别, 其次是醇类。苹果汁的主要香气成分和香气值较大并有突出贡献的特征香气成分均为丁酸乙酯、2-甲基丁酸乙酯、2-甲基丁基乙酸酯和乙酸己酯等。研究结果为今后乳酸菌在发酵果蔬汁方面的研究和应用提供理论依据。王勇勤[15]采用电子鼻和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术, 对贮藏 0 d、30 d、60 d、90 d、120 d、150 d 和 180 d 的干腌羊肉火腿挥发性香气成分进行分析和检测。气相色谱-质谱共鉴定出 7 类 94 种挥发性香气成分, 烃类和醛类相对含量显著高于其他风味物质; 偏最小二乘法表明 3-甲硫基丁醛、戊醛、己醛、5-甲基己醛、壬醛、苯甲醛、2-甲基-2-十一烷硫醇、1-戊醇、1-辛烯-3-醇、2-辛酮、丁二酮、2-壬酮、乙酸、2,6-二甲基吡嗪等为羊肉火腿贮藏过程中特征风味物质。李晓颖[16]采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(HS-SPME-GC-MS)测定其挥发物成分, 通过优化前处理影响因素, 确定最佳试验条件, 结果表明在欧李果实中累计鉴定出 63 种挥发物, 含量范围为 0.01~3.25  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。挥发物以酯类、烷类为主, 并有少数醇类、芳香类、醛类、萜类、酸类、酮类, 其中苯甲酸乙酯含量最高。通过参考相关挥发物香气阈值并计算部分挥发物 OAVs 可知, 己酸乙酯、乙酸苯乙酯、 $\beta$ -芳樟醇、乙酸己酯、壬醛等物质对欧李果实香气成分构成具有重要作用, 而烷烃不具有特征性香气。欧李果实挥发物组成复杂, 除烃类物质香气品质较弱外, 多数具有特征香气, 且香气强度属中高级, 酯类物质是欧李果实的重要挥发物组成, 清香型、花香型和果香型是欧李果实香气成分的主要特点。王建国等[17]建立气相色谱-串联质谱法测定咖啡及其制品中 3 种糠醛类化合物的检测方法, 结果表明, 3 种糠醛类化合物的相关系数(r)均大于 0.999, 方法检出限范围为 0.004~0.011 mg/kg, 定

量限范围为 0.013~0.031 mg/kg, 该方法简单快速、灵敏度高、准确度和精密度较好, 适用于咖啡及其制品中 3 种糠醛类化合物的测定。葛丹阳等[18]基于 GC-MS/MS 法测定食品接触用硅橡胶制品中 6 种环硅氧烷迁移量, 结果表明, 该方法的可靠性和准确性良好。李洁等[19]基于 GC-MS/MS 建立了植物油中的菜籽甾醇、 $\beta$ -谷甾醇、芸薹甾醇、豆甾醇、环阿屯醇 5 种甾醇的检测方法, 5 种甾醇的检出限为 3.0 mg/kg, 定量限为 10.0 mg/kg, 该方法为植物油中甾醇的快速测定提供了简便快速的途径。

## 5. 结论

论文通过介绍气相色谱-串联质谱法在食品的农药残留检测、掺假辨别、成分鉴定等方面的应用, 发现气相色谱-串联质谱法在食品定性、定量、定类等方面更有优势。如今, 各种食品风味分析仪器的开发与应用也为这项研究提供更多解决方案。但由于该技术起步较晚, 信号处理方法上不丰富, 当前的研究主要还应用于定性分析。依据差谱原则选取特征峰的方法存在一定的局限性, 尚不能开展全成分分析, 若能进一步完善 GC-IMS 数据库, 并充分将化学计量学方法与其结合理性地使用数学方法解决定性、定量问题的模型, 会对该技术在应用领域的开拓和发展起到巨大的作用。

## 基金项目

2021 年安徽省大学生创新创业训练项目(S202111305066)。

## 参考文献

- [1] 回瑞华侯, 李铁纯. 气相色谱-质谱仪及其应用[J]. 鞍山师范学院学报, 2001, 3(3): 41-44.
- [2] Arthur, B.W. and Casida, J.E. (1958) Pesticide Toxicity, Biological Activity of Several O,O-Dialkyl Alpha-Acyloxyethyl Phosphonates. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 6, 360-365. <https://doi.org/10.1021/jf60087a003>
- [3] 褚能明, 孟霞, 康月琼, 等. 分散固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定茉莉花茶中 86 种农药残留[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 239-246.
- [4] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法和高效液相色谱-串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122-136.
- [5] 王东, 侯传金, 赵尔成, 等. 分散液液微萃取/气相色谱-质谱法测定蜂蜜中六六六和滴滴涕类农药残留[J]. 色谱, 2015, 33(1): 40-45.
- [6] 黄小波, 潘小红. QuEChERS-气相色谱法测定鸡蛋中 17 种有机氯农药残留量[J]. 食品安全导刊, 2021(3): 106-108.
- [7] 孟晓萌, 潘少香, 谭梦男, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法同时测定草莓中多种农残及其衍生物残留[J]. 食品科技, 2020, 45(8): 276-281.
- [8] 李淑静, 赵婷, 葛含光, 等. 气相色谱-离子迁移谱应用于橄榄油的掺假鉴别[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(15): 109-116.
- [9] 李璐. 电子鼻结合 GC-MS 对羊肉掺假鸭肉快速检测[D]: [硕士学位论文]. 咸阳: 西北农林科技大学, 2016.
- [10] 杜文博. 气相离子迁移谱法在羊奶粉和驴肉鉴别分析中的应用[D]: [硕士学位论文]. 保定: 河北农业大学, 2019.
- [11] 许铭强. 基于气相离子迁移谱的羊肉掺伪快速鉴别方法[J]. 新疆农业科学, 2019, 56(10): 1939-1947.
- [12] 祁兴普, 陈通, 刘萍, 等. 基于气相离子迁移谱黄酒产地识别的研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(22): 273-276+281.
- [13] 付铭, 曹续, 孙宝阳, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定香紫苏香气成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(4): 1508-1512.
- [14] 李维妮, 郭春锋, 张宇翔, 等. 气相色谱-质谱法分析乳酸菌发酵苹果汁香气成分[J]. 食品科学, 2017, 38(4): 146-154.
- [15] 王勇勤, 郭新, 黄笠原, 等. 基于电子鼻和气相色谱-质谱联用技术分析不同贮藏时间羊肉火腿香气成分[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 215-221.
- [16] 李晓颖, 王海静, 徐宁伟, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析欧李果实挥发性成分[J]. 中国农业科学, 2019, 52(19): 3448-3459.

- [17] 王建国, 王悦, 王芳, 等. 气相色谱-串联质谱同位素内标法测定咖啡及其制品中3种糠醛类化合物[J]. 卫生研究, 2023, 52(2): 280-285+291.
- [18] 葛丹阳, 刘桂华, 姜欢, 等. GC-MS/MS 法测定食品接触用硅橡胶制品中6种环硅氧烷迁移量[J]. 分析测试学报, 2022, 41(10): 1486-1493.
- [19] 李洁, 李玲, 王艳丽, 等. 非衍生化-气相色谱-串联质谱法测定植物油中5种植物甾醇[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(4): 24-31.