

高分辨质谱技术在食品检测和研究领域的机遇与挑战

现代食品中心 卓超

摘要: 随着现代仪器分析测试技术的进步与普及, 高分辨质谱 (High-Resolution Mass Spectrometry, HRMS) 技术初步进入了食品检测和研究领域, 其强大的物质定性 (Qualitation) 和高通量筛查 (High throughput screening, HTS) 能力为领域发展和变革带来了新的能量和机遇, 特别是在未知风险成分发现、掺杂掺假和产地溯源等方面发挥着重要作用。挑战与机遇并存, 该技术在食品检测和研究领域同时也面临着诸如质谱数据库体量小、样品基质复杂多样、人才储备少等亟待解决的问题。

现代分析测试技术的进步在各行各业都产生了深远的影响, 其中又以仪器分析技术为甚。自 20 世纪初诞生以来, 质谱技术快速发展并在各个研究领域展露头角, 直至形成当下以中低分辨质谱满足常规测试需求、高分辨质谱领衔前沿研究的格局, 在食品检测和研究领域亦是如此。

长期以来, 食品检测和研究始终在回答人民群众对于食品关切的两个朴素问题: 有什么坏处? 有什么好处? 前者即是食品安全问题的焦点, 是食品监管系统的核心工作内容, 而后者则体现在食品的基础营养价值与益生功效上, 反映了人民群众对高品质生活的追求。高分辨质谱应用在食品检测和研究领域后, 提升了相关工作的深度和广度, 带来了全新的发展机遇。

质谱作为检测器, 除了元素测试及一些特殊测试外, 通常与气相色谱或液相色谱联用, 用于检测有机化合物。这些化合物通常由多种非金属元素组成, 分子结构各异, 拥有与组成对应的分子量 (或称相对分子质量, 记为 m)。在质谱中, 化合物的单体分子通过特定的方式获得一个或若干个电荷 (记为 z) 形成带电离子, 质谱即可通过每个化合物的质荷比 (m/z) 来区分他们。

而质谱分辨率的意义体现在更准确地区分分子量相近的化合物, 以 CO 和 N₂ 为例, 其精确分子质量为 27.99491462 Da (Dalton, 道尔顿) 和 28.00614801 Da (保留 8 位小数)。中低分辨质谱在各质荷比区间的平均区分能力通常在 0.8 Da 左右, 无法区分 CO 和 N₂, 而高分辨质谱的平均区分能力通常在 0.0001 Da 左右, 足以实现区分。

与中低分辨质谱以串联四极杆质谱技术为主流不同, 高分辨质谱在食品检测和研究领域现阶段主要采用飞行时间质谱 (Time of flight mass spectrometry) 和

静电场轨道阱质谱(Orbitrap mass spectrometry)两种技术,带来了新的发展机遇,也面临诸多挑战。其余技术如双聚焦扇形磁质谱(Magnetic mass spectrometry)、傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry)等也偶有使用。

1 高分辨质谱在本领域的重要应用

1.1 已知限量及违禁使用成分的高通量筛查

我国食品标准体系发展至今,已经形成了以 GB 2760、GB 2761、GB2762、GB2763 为代表的一系列限量标准,并逐步配套相应的检测标准进行含量测定。根据食品行业的发展情况,限量成分和限量数值均进行动态调整。

为满足准确定量的需求且出于各方面实际考量,各检测标准覆盖的指标成分数量差异悬殊,少则单种成分,多则如 GB 23200.121 等等标准的上百种成分,使得针对某种食品的合规性检测往往涉及多个检测标准,检测工作量庞大。

高分辨质谱若牺牲定量能力,则可换取理论上同时监测几乎所有能在质谱检测器上产生响应信号的有机化合物,即所谓的高通量筛查能力^[1-4]。这种能力在食品标准体系建设中已被初步认可,以 GB 31658.26-2025 的发布实施为代表。在常规检测工作场景中,检测结果存在大量未检出项目,若合理引入高分辨质谱的高通量筛查能力,可大大降低检测工作量。相对地,对于其中的违禁使用成分,无论数值大小,检出即是不合格样品。

1.2 新型未知成分筛查与鉴定

在生产生活中,监管往往具有滞后性,对于食品行业也是如此。食品风险物质监管工作流程通常起于前瞻性或突发性风险筛查,发现具体问题并进行研判后纳入监管体系。

这些问题多发生在行业内使用了新的生产工艺、新的添加剂或新的农牧业投入品的时候。根据经验,由此引入的风险物质大量落在新的有机化合物上。对于其中不在限量标准中的成分,现有食品检测系统无能为力,必须深入行业自源头开始调查问题。

高分辨质谱的使用提供了一种新的工作切入点。凭借精确的分子量分辨能力以及二级质谱数据库比对,高分辨质谱具有强大的化合物定性能力,可直接鉴定已被记录的但未进入监管视野的新型未知成分,为风险研判提供重要的信息支撑。

而在鉴定之前，新型未知成分信号的发现则必须通过同类样品的数据比较来实现，体现为样品数据中突然出现的或强度较平均水平差异明显的异常信号。

1.3 掺杂掺假识别

与前两点关注直接有害性不同，掺杂掺假更多聚焦于食品的有益性缺失。技术含量一般的掺杂掺假问题可通过理化测试或源性检测发现，如食用动物血制品中禽畜血混掺、纯牛奶兑水等等。而钻检测标准漏洞的高技术含量掺杂掺假问题的发现则困难得多，往往不能通过现有限量标准或产品标准规定的指标来发现。这时，通过高分辨质谱观察食品样品中全部成分在同类样品中的相对含量差异或可发现掺杂掺假端倪^[5-7]。

除此之外，化繁为简地关注碳（C）、氢（H）、氧（O）、氮（N）等生命组成元素在特定食品中的同位素丰度比值变化，也可发现部分食品掺杂掺假问题，如 GB/T 18932.1 以测定蜂蜜中碳-4 植物糖含量的稳定碳同位素比率来鉴别蜂蜜是否存在掺杂问题^[8]、BJS 202302 以测定食醋中乙酸甲基氢稳定同位素比值来鉴别食醋中是否存在低压羰基化法生产的冰乙酸掺杂问题。这些方法依赖稳定同位素质谱仪，属磁质谱范畴的高分辨质谱。

1.4 产地溯源

类似掺杂掺假问题，产地溯源的需求也发生在商家宣称与实际不一致的场景中。在相关研究中，同样揭示了不同产地样品中部分成分的含量存在相对差异的规律^[9,10]。在高分辨质谱应用在该领域之前，红外吸收光谱、核磁共振氢/碳谱、液相色谱-紫外可见吸收光谱等技术手段采集的指纹图谱已被证明具有相当的产地溯源能力，而高分辨质谱采集的数据可视为数据量更丰富的指纹图谱，具有更大的信息挖掘空间。

2 高分辨质谱在本领域应用面临的挑战

2.1 二级质谱数据库收录化合物不足

前文提到，二级质谱数据库比对是高分辨质谱强大定性能力的基石之一。数据库中收录的化合物足够多，才有更大的可能性在谱图比对中完成匹配成功鉴定未知化合物信号。市面上公共数据库如 HMDB（Human Metabolome Database）、mzCloud、NIST、商业数据库如 METLIN、Wiley Registry 等等，宣称收录数万乃至数十万种化合物二级质谱，但大部分为理论预测谱图，非实际标准品采集。即

即使是实际标准品采集，叠加不同仪器间参数、状态差异，实际比对体验只是差强人意。深入细分研究领域后，收录物质不足的感受更甚。

因此，各机构会根据自身需求，在日常工作中自建并积累下专属二级质谱库，可部分缓解收录不足的问题，但需付出大量的时间和经济成本。这样的专属数据库还有另一个优点，每个化合物可带有标准洗脱程序下的保留时间标注，增加了一个定性维度，提升鉴定可靠性，可算是每个机构的核心知识产权之一。

除数据库比对外，也可根据实际采集到的物质二级质谱联合其他表征手段进行解谱和结构分析，需要具有丰富解谱经验的专业人才。

2.2 样品基质多样且复杂

食品样品多种多样，既有瓜果蔬菜肉蛋奶等初级农牧产品，也有工业加工的预包装食品，还有餐饮烹调的即食菜品。即使同样是初级农产品类目下的样品，如苹果和黄瓜之间的基质差异也十分显著。

基质差异产生的影响在样品前处理端表现为对各类化合物不同的提取效率，甚至完全无法提取，其本质为相似相溶与竞争相分配；在质谱测试端表现为对目标化合物信号的减弱或增强，称为基质效应，其本质为有限时间洗脱梯度下的物质共流出。

各检测标准对目标检测物基本都有针对性的提取与净化操作，这与高分辨质谱尽可能多地采集样品中的物质信号的理念相悖。现阶段，减弱基质影响与采集全面信号这两项目标以相互妥协寻求最佳平衡点，前处理技术或色谱分离技术的突破或可改善目前的折中方案。

2.3 专业人才与复合型人才稀缺

比起使用高分辨质谱进行样品数据采集，如何处理采集到的海量数据显得更为重要，也更难学习掌握。在本文高分辨质谱的应用部分多次提及比较样品间的差异，这种比较是通过组学分析策略来实现的。在四大生物组学（代谢组学、蛋白组学、转录组学、基因组学）中，高分辨质谱在食品检测和研究中的应用更接近以小分子为研究对象的代谢组学。

食品专业与检测专业人才普遍没有组学研究方面的知识储备，学习成本较高。而掌握高分辨质谱与组学分析技术联动的专业人才基数小也较少进入食品检测系统，或者说在科研系统以外都很少，这与大部分非研究性机构高分辨质谱闲置

或仅使用简单功能的现状相一致。

数据采集策略和组学分析依赖于算法与程序，主要由各仪器厂商或第三方机构进行开发，在终端用户实际使用中或多或少均存在局限性，厂商也无法在短时间内进行个性化定制。若终端用户为仪器分析与算法开发类的复合型人才，则可自主进行算法改进和功能扩展。

虽然尚有诸多挑战，但随着高分辨质谱技术在食品检测和研究领域的沉淀及其与食品检测系统的磨合，其相关应用场景必将陆续被开发、揭示和完善，发挥越来越大的作用，助力食品检测和研究达到新的高度和广度。

参考文献

- [1]刘柏林, 庄美慧, 赵紫微, 等. 高分辨质谱技术在食品安全污染物高通量检测中的应用进展[J]. 安徽预防医学杂志, 2024, 30 (3): 230-234, 239.
- [2]Jie Wang, Xu Gu, Ming Jia, 等. High-Throughput Screening and Confirmation of 420 Hazardous Substances in Feed Based on Liquid Chromatography–High-Resolution Mass Spectrometry[J]. Foods, 2026, 15(3): 502.
- [3]Che-Lun Hsu, Mingchih Fang, Hui-Chun Tseng, 等. Comprehensive detection of 120 additives in food using nontargeted MS data acquisition[J]. Food Drug Anal., 2021, 29 (3): 419-432.
- [4]Wenlin Wu, Bing Xia, Shiyao Liu, 等. High-throughput screening of new psychoactive substances and related compounds in food by UHPLC-Q/Orbitrap[J]. Food Chem., 2025, 476: 8.
- [5]黎星, 吴婉琴, 陈冉, 等. 超高效液相色谱-高分辨质谱组学技术鉴别咖啡掺假[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14 (24): 169-176.
- [6]Xiaomin Yang, Mengjie Zhang, Anastasios Koidis, 等. Identification and quantitation of multiplex camellia oil adulteration based on 11 characteristic lipids using UPLC-Q-Orbitrap-MS[J]. Food Chemistry, 2025, 468: 12.
- [7]Windarsih, A., Riswanto, F. D. O., Bakar, N. K. A., 等. Detection of Pork in Beef Meatballs Using LC-HRMS Based Untargeted Metabolomics and Chemometrics for Halal Authentication[J]. Molecules, 2022, 27 (23): 8325.
- [8] GB/T 18932.1-2002, 蜂蜜中碳-4 植物糖含量测定方法 稳定碳同位素比率法[S].

[9]CH.Ratnasekhar, Abhishek Kumar Rai, Poonam Rakwal, 等. Machine learning-guided Orbitrap-HRAMS-based metabolomic fingerprinting for geographical origin, variety and tissue specific authentication, and adulteration detection of turmeric and ashwagandha[J]. Food Chemistry, 2025, 482: 16.

[10]李密, 巩志国, 杨丽, 等. 基于非靶向代谢组学的葡萄酒原产地溯源分析[J]. 分析测试学报, 2024, 43 (09): 1417-1424.