

常压离子化质谱技术及其在食品检测中的应用研究进展

贺志乔¹, 韩岩君¹, 贾婧怡²

(1. 滨州市检验检测中心, 山东 滨州 256600; 2. 国家食品质量监督检验中心, 北京 100094)

摘要:常压离子化(ambient ionization, AI)技术是在大气压环境下, 无需或只需极少的样品前处理过程, 对样品直接进行解吸附和离子化, 从而提供快速、实时、表面、原位、非破坏、高通量的质谱分析技术。近年来常压离子化技术成为质谱分析研究的热点, 在食品检测领域也得到广泛应用。该文结合常见常压离子化技术, 对以电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)为机理的解吸附电喷雾离子化(desorption electrospray ionization, DESI)和电喷雾萃取离子化(extractive electrospray ionization, EESI), 以及以大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)为机理的实时直接分析离子化(direct analysis in real time-mass spectrometry, DART-MS)和大气压固体探针(ambient solid analysis probe, ASAP)的原理及其在食品检测中的应用进行综述, 并对其未来的发展进行展望。

关键词:常压离子化; 食品检测; 质谱; 解吸附电喷雾离子化; 电喷雾萃取离子化; 实时直接分析离子化

Advances in Ambient Ionization Mass Spectrometry and Its Application in Food Detection

HE Zhi-qiao¹, HAN Yan-jun¹, JIA Jing-yi²

(1. Binzhou Inspection and Testing Center, Binzhou 256600, Shandong, China; 2. China National Food Quality and Safety Supervision and Inspection Center, Beijing 100094, China)

Abstract: Ambient ionization (AI) refers to a form of ionization in which ions are directly desorbed or ionized in the atmospheric environment without or with little sample preparation, providing fast, real-time, *in situ*, non-destructive, and high-throughput analysis, which has become a hot topic in the research on mass spectrometry in recent years. AI technology has been widely used in the field of food detection. In this paper, we reviewed the principles of AI technologies, such as desorption electrospray ionization (DESI), extractive electrospray ionization (EESI) (based on electrospray ionization, ESI), as well as direct analysis in real time-mass spectrometry (DART-MS) and atmospheric solid analysis probe (ASAP) (based on atmospheric pressure chemical ionization, APCI). Further, we reviewed their application in food detection and put forward the development prospects of this field.

Key words: ambient ionization (AI); food detection; mass spectrometry; desorption electrospray ionization (DESI); extractive electrospray ionization (EESI); direct analysis in real time-mass spectrometry (DART-MS)

引文格式:

贺志乔, 韩岩君, 贾婧怡. 常压离子化质谱技术及其在食品检测中的应用研究进展[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(8): 216-224.

HE Zhiqiao, HAN Yanjun, JIA Jingyi. Advances in Ambient Ionization Mass Spectrometry and Its Application in Food Detection[J]. Food Research and Development, 2022, 43(8): 216-224.

新时代社会经济快速发展, 食品工业也随之发生变化: 食品原料、加工工艺日益复杂, 食品种类不断增加, 带来新的食品检测及监管挑战^[1]。食品安全事关人

民生活和健康, 也影响社会 and 经济发展^[2]。提升食品安全监管能力, 提高检验检测技术水平是保障食品安全的重要保证^[3]。食品安全领域常用的检测技术有生物

技术、色谱技术、光谱技术及质谱技术等^[4]。质谱技术尤其是色谱质谱联用技术在食品安全检测领域中的应用日益广泛,其重要性也日益凸显^[5-6]。其中,常压离子化质谱技术近年来发展迅速,以其前处理过程简单、可直接分析样品等优势在食品检测领域中引起关注。本文针对常压离子化质谱技术在食品检测中的应用进行梳理、概述,以期为相关研究及食品检测提供参考。

1 质谱法概述

1.1 质谱分析

质谱(mass spectrometry, MS)技术以其分析速度快、特异性强、灵敏度高等特点,在食品安全领域得到有效应用^[7-12]。质谱分析法采用质谱仪对待测物离子的质荷比(m/z)进行测定从而进行分析。基本原理为样品中组分在离子源中被离子化,生成质荷比不同的带电离子,因不同离子在电磁场中的运行差异实现分离和分析,得到质谱图,获得待测物的相对分子质量和结构信息,实现定性和定量分析^[9,13]。

1.2 质谱离子源的发展

质谱仪一般由进样系统、离子源、质量分析器和检测器组成,核心部件是离子源,其常被称为质谱仪的“心脏”。离子源的迅猛发展和革新推动着质谱技术跨越式的发展^[10-11]。从1886年Goldstein通过低压放电试验发现正电荷离子;1898年Wen发现正电荷粒子束在磁场中发生偏转;1910年现代质谱学之父Thomson制成第一台质谱仪;到1920年Aston引入“质谱”术语,奠定了质谱发展的基础。最初的质谱技术仅能分析无机元素及同位素。20世纪初,电子离子化源(electron ionization, EI)为有机化合物的质谱分析提供了可能, EI源是一种“硬电离”源,用高能量的电子束直接轰击待测物分子,产生碎片离子,其需要严格的真空条件。1942年第一台商品质谱仪问世。1966年Munson和Field在EI源基础上进行改进,提出化学电离源(chemical ionization, CI), CI源开启了质谱“软电离”革命,不再是待测物分子与电子直接作用,其采用电子束与反应气发生作用使之电离,然后反应气离子再与待测物分子进行反应,生成准分子离子。CI源较EI源更易控制离子化反应,得到较多化合物分子量信息。20世纪60年代和70年代,四极杆质谱仪和三重四极杆质谱仪相继问世。1974年Horning等发明了大气压化学电离源(atmospheric pressure chemical ionization, APCI)。1987年,田中耕一等发明了基质辅助激光解析电离源(matrix assisted laser desorption ionization,

MALDI);1988年, Fenn建立电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI),实现了生物大分子的质谱分析,两人共同获得2002年诺贝尔化学奖^[8,11,13-14]。质谱离子化技术的发展使得质谱分析得到更加广泛的应用。

2 常压离子化质谱技术

食品检测中的样品往往基质复杂,即样品中待测物之外的所有其他组分及溶剂的组成复杂。复杂的基质干扰待测物的分析,易造成仪器污染,影响测定结果准确性,产生基质效应。因此,对样品进行“净化”前处理尤为必要。通常传统质谱技术应用前的样品前处理比较复杂,耗时费力,也会造成样品一定程度的损失^[14]。传统离子化质谱技术需要高真空封闭环境,样品前处理复杂繁琐,应用领域有限。因此,减少复杂基质样品的预处理,实现快速、无损的常压环境下直接分析技术,是食品检测领域质谱技术应用的研究热点和方向。

2.1 常压离子化技术的发展

常压离子化(ambient ionization, AI)技术,又称为敞开式离子化技术,其特点是在大气压环境下,无需或者只需极少的样品前处理过程,可对样品直接进行解吸附和离子化,从而提供快速、实时、表面、原位、非破坏、高通量的分析,实现直接分析复杂基质样品,原位分析生物组织样本,快速分析物体表面等。

2004年Takáts等^[15]以ESI源为基础研发的解吸附电喷雾离子化(desorption electrospray ionization, DESI),和2005年Cody等^[16]以APCI源为基础研发的实时直接分析离子化(direct analysis in real time-mass spectrometry, DART),被认为是常压离子化质谱技术的研发开端^[9,17-18]。此后,关于常压敞开式离子源的研究迅猛发展,据统计该类离子源已有40余种^[10-11]。这些常压离子化技术基本上都是在DESI和DART的基础上建立的,林子青^[13]归纳总结了大部分常压离子化源的种类名称、英文缩写和发表年份。

2.2 常压离子化技术的基本原理与分类

常压离子化的关键步骤为解吸附和离子化。解吸附有动量转移解吸附(momentum desorption, MD),以液滴溅射、气流为载体;瞬时能量激活(energy-sudden activation, EA),采用激光解吸附;热脱附(thermal desorption, TD),载体为加热的气体。离子化过程包括电喷雾离子化(ESI)、化学电离(CI)、光致电离(photoionization, PI)等^[12-13]。组合不同的解吸附和离子化方式,形成各具特色的常压离子源,据此将各种常压离子化方式进行综合分类。

按离子化机理分类,常压离子源主要分为电喷雾电离(ESI)和大气压化学电离(APCI)两大类。采用ESI为机理的常压离子化技术,解吸附原理包括激光(laser)和动量转移(MD),离子形成过程包括“溶剂蒸发”、“库伦爆炸”等;代表离子源有解吸附电喷雾离子化(DESI)、电喷雾辅助激光剥蚀离子化(electrospray laser desorption/ionization, ELDI)、电喷雾萃取离子化(extractive electrospray ionization, EESI)等。采用APCI为机理的离子化技术,包括光致电离(PI)、离子蒸发(ion evaporation, IE)、等离子体(plasma)和电晕放电(corona)等电离方法和“质子转移”、“电子转移”等离子分子反应;代表离子源有实时直接分析、大气压固体探针(ambient solid analysis probe, ASAP)、介质阻挡放电离子化(dielectric barrier discharge ionization, DBDI)等^[8,11,13]。

栗则等^[7]将敞开式离子源按照离子化过程和机理分为直接电离常压离子源(direct ionization ambient mass spectrometry ionization sources)、直接解吸电离常压离子源(direct desorption ionization ambient mass spectrometry ionization sources)和解吸后电离常压离子源(desorption and ionization ambient mass spectrometry ionization sources)。直接电离离子源为样品直接进入强电场而被电离,是在ESI源基础上发展而来,如直接电喷雾探针(direct electrospray probe, DEP)、探针电喷雾电离(probe electrospray ionization, PESI);直接解吸电离源为同时解吸附和电离,典型代表为DESI源、DBDI源;解吸后电离源为先解吸附再进行电离,代表离子源有EESI、ASAP、DART等。

宋庆浩等^[17]、张佳玲等^[18]将常压直接质谱离子化技术分为3类:基于喷射装置的常压直接离子化技术,如解吸常压光离子化(desorption atmospheric pressure photoionization, DAPPI);基于放电的常压直接离子化技术,包括DBDI、ASAP等,以及基于气体、热能或激光辅助解吸的常压直接离子化技术,表面解吸和电离

过程相分离,如ELDI。

张逸寒等^[19]按照常压离子化技术发展历程将其划分为3个阶段。第一阶段为直接电离,以光、电、热等某种能量直接将待测物分子电离,或电离产生的初级离子在同一区域将待测物分子电离。第二阶段为直接解吸/电离,初级反应离子将待测物分子解吸并发生反应而生成待测物分子离子,待测物分子的解吸和电离同时发生。第三阶段为辅助解吸/电离,产生初级反应离子的同时,待测物分子被光照、液滴、加热等作用辅助解吸,反应离子与待测物分子发生电离。

3 常压离子化技术在食品检测中的应用

3.1 解吸附电喷雾离子化

解吸附电喷雾离子化(desorption electrospray ionization, DESI)是应用较为广泛的常压离子化方式。陈焕文等^[20]研究了电喷雾解吸电离质谱法分析辣椒面、番茄酱、火腿肠及鸡蛋饼中的苏丹红类染料,无需样品前处理,单个样品的分析时间约为1 min,检出限为0.01 pg/mm²~1.0 pg/mm²。张新忠等^[21]采用DESI技术对蔬菜表面的除草剂莠去津进行快速检测,检出限为2.50 pg/mm²。薛岚等^[22]对乙酰甲胺磷、甲拌磷、乐果等6种有机磷农药进行分析,并检测了9种果蔬表面的有机磷农药残留,果蔬表面未经预处理,质量浓度范围0.1 mg/L~1.0 mg/L,相关系数均大于0.99,方法检出限为5.0×10⁻¹⁰ g/cm²~1.0×10⁻⁸ g/cm²。薛岚等^[23]采用解吸附电喷雾质谱技术对3种感官相似的红茶茶水进行分析,得到含有茶氨酸和咖啡碱的质子化分子离子[M+H]⁺峰的质谱图,并采用主成分分析得到三维载荷图以区分不同红茶品种。

解吸附电喷雾离子化技术对食品样品表面进行分析,对于样品的状态无特殊要求,可分析食品中食品添加剂、非法添加物、农药残留等物质,具有取样量少、检出限低、分析时间短的特点。表1归纳总结了其在食品检测中的应用。

表1 解吸附电喷雾离子化的应用

Table 1 Application of desorption electrospray ionization (DESI)

分析物	样品	仪器	检出限	取样量	参考文献
苏丹红 I-IV 号	辣椒面、番茄酱、火腿肠、鸡蛋饼	DESI-FINNIGAN LTQ 线性离子阱质谱仪	0.01 pg/mm ² ~1.00 pg/mm ²	10 μL	[20]
莠去津	小白菜	DESI-Bruker Daltonics Esquire6000 离子阱质谱仪	2.50 pg/mm ²	1 μL	[21]
乙酰甲胺磷、甲拌磷、乐果、乙嘧硫磷、乙硫磷、亚胺硫磷	包菜、空心菜、小白菜、黄瓜、荷兰豆、香梨、青枣、芭乐、苹果	DESI-Bruker Daltonics Esquire HCT 质谱仪	5.0×10 ⁻¹⁰ g/cm ² ~1.0×10 ⁻⁸ g/cm ²	5 μL	[22]
茶氨酸、咖啡碱	正山小种、天福红茶、海堤红茶	DESI-Bruker Daltonics Esquire HCT 质谱仪	/	200 μL	[23]

注:/表示无相关数据。

3.2 实时直接分析离子化

实时直接分析离子化 (direct analysis in real time-mass spectrometry, DART-MS) 属于非表面接触的常压电离技术,在常压开放环境下实现快速高效分析^[24]。赵靖等^[25]对近十年来实时直接分析质谱技术在食品质量安全检测领域内的应用进行概括综述。DART 在食品质量检测中可分析黄酮类、酚类等物质,区分不同品质的乳制品、动物油脂、调味料(八角、肉桂)、啤酒、橄榄油、浆果等。在食品安全检测中可分析真菌毒素(如黄曲霉毒素 B₁、黄曲霉毒素 M₁、赭曲霉毒素等),非法添加物质(如三聚氰胺、甜味剂、苏丹红染料、吗啡、罂粟碱、蒂巴因、那可丁、可待因等),有害物质(如咖啡因、杀菌剂、抗氧化剂、兽药、农药等)及其他食品污染物(如邻苯二甲酸酯、多环芳烃、丙烯酰胺、有毒甘醇类等)。其分析食品样品范围广、检测物质种类多,在近十年来发展迅速,得到广泛应用。

DART 技术可用于食品中农兽药残留的检测。季佳华等^[26]对国内外关于实时直接分析质谱在农药检测中的应用进行归纳总结,得出 DART 技术高效、快速、无需样品前处理或简单前处理,对果蔬表面、酒水和食品中的农药检测可获得较高响应的结论。宫小明等^[27]结合 QuEChERS 简单、快速的前处理方式,采用 DART 质谱对茶叶中常见 9 种农药残留进行分析,得到线性关系、回收率良好、灵敏度高的试验方法。此外,Liu 等^[28]

研究了其他前处理方式与 DART 质谱的联用。齐春艳等^[29]采用 DART 结合四极杆/静电轨道离子阱高分辨质谱法对南美白对虾中的磺胺类药物进行快速筛查。实时直接分析质谱在农兽残检测中表现突出,前处理过程简单快速,定性定量准确,有较高灵敏度和回收率。

此外,实时直接分析质谱在食品品质鉴别评价中也有广泛应用。刘佳蓉^[30]建立鱼肉中 6 种生物胺的实时直接分析质谱定性方法,以判断鱼肉的新鲜程度。张丽等^[31]采用无需前处理的实时直接分析质谱对碧螺春红茶中香气物质进行快速鉴别,鉴定出 7 种酯类、5 种酮类、6 种酚类、3 种醇类、4 种烷烃类、2 种醛类和 1 种含氮类化合物,离子种类越丰富,离子相对丰度越高,红茶级别越高。DART 技术也被用于快速检测茶叶中 10 种 γ -氨基丁酸(功能性活性物质)^[32]。李伟丽等^[33]采用 DART 质谱,以辣椒素总量(辣椒素和二氢辣椒素)表征辣度,对辣椒及其制品中的辣度进行快速评价。胡谦等^[34]采用 DART 串联四极杆飞行时间质谱对油茶籽油真伪进行快速鉴别。

实时直接分析离子化质谱技术在食品检测领域的应用相当广泛,既可用于食品安全指标的检测,也可用于食品品质的评价,分析速度快、定性定量准确,与 QuEChERS 等前处理方式结合可有效提高食品检测的效率,表 2 归纳总结了实时直接分析离子化在食品检测中的应用。

表 2 实施直接分析离子化的应用

Table 2 Application of direct analysis in real time-mass spectrometry(DART)

食品检测领域	样品	分析物	参考文献
食品质量	乳制品、动物油脂、调味料(八角、肉桂、辣椒及其制品)、啤酒、食用油(橄榄油、油茶籽油)、浆果、鱼肉、茶叶、蔬菜(菠菜等)、粮谷(大豆)、蜂胶等	黄酮类、酚类、酯类、醇类、烷烃类、醛类、香豆素、生物胺、 γ -氨基丁酸、辣椒素、二氢辣椒素等	[25,30-34]
真菌毒素	粮谷、牛奶、酒类等	黄曲霉毒素 B ₁ 、黄曲霉毒素 M ₁ 、T-2 毒素、HT-2 毒素、赭曲霉毒素 A 等	[25]
非法添加物	乳制品、葡萄酒、辣椒粉、火锅底料、调味料、保健食品等	三聚氰胺、双氰胺、甜味剂、苏丹染料、吗啡、罂粟碱、可待因、蒂巴因、那可丁等	[25]
食品污染物	饮料、乳制品、粮谷、蔬菜、水果、蜂蜜、植物油、保健食品等	杀菌剂、农药残留、抗寄生虫兽药、氯霉素、磺胺类药物、丙烯酰胺、多环芳烃、邻苯二甲酸酯等	[25-27,29]

3.3 电喷雾萃取离子化

电喷雾萃取离子化(extractive electrospray ionization, EESI)可分析液体、气体或气溶胶等样品,其优势是耐受复杂基质,基质效应低,稳定且灵敏度高,适于分析生物样品^[14,35]。

Zhu 等^[36]采用微波辅助电喷雾萃取离子化技术对生牛奶和小麦蛋白中的三聚氰胺进行快速检测。李操^[37]将电喷雾萃取离子化质谱用于真假酒的快速分析。薛阿辉等^[38]对桂花中原儿茶酸、p-香豆酸、咖啡酸等 8 种

多酚类化合物进行分析和鉴定。高原远^[39]对油菜蜜、枣花蜜、椴树蜜等 5 种蜂蜜中的 7 种氨基酸、7 种有机酸和 7 种有机化合物进行分析,以研究蜂蜜植物溯源及化学组成。可见 EESI 在食品品质研究中发挥了重要作用。

经加装改造后的 EESI 源在食品安全检测、品质评价和掺假鉴别中有更多应用。电喷雾萃取电离技术常与中性解吸气体结合使用,得到中性解吸-电喷雾萃取电离技术(neutral desorption-extractive electrospray

ionizatin mass spectrometry, ND-EESI-MS), 应用于蜂蜜中氯霉素^[40]、四环素^[41]、敌敌畏^[42]、多农残^[43-44]的检测, 以及蜂蜜的掺假鉴别, 如洋槐蜜中掺入油菜蜜的鉴别^[45]。欧阳永中等^[46]采用 ND-EESI 质谱研究乌鸡蛋品质, 以区分不同饲料饲喂而得的乌鸡蛋。内部萃取电喷雾离子化(internal extractive electrospray ionization, iEESI)是采用石英毛细管插入样品组织内部并通过毛细管注入萃取溶剂的方式进行样品离子化的萃取电喷雾装置。其在分析红辣椒^[47]、脐橙^[48]并得到化学指纹谱图数据, 研究

牛油果营养成分和成熟度^[49], 以及检测肉制品中瘦肉精(克伦特罗、沙丁胺醇、丙卡特罗)^[50-51]等方面得到应用。

电喷雾萃取离子化质谱技术需对样品进行简单前处理得到适于直接分析的液体或气体样品, 可得到食品样品的指纹图谱用于食品品质评价和掺伪鉴别, 也可分析食品样品中的有害物质用于食品安全检测, 灵敏度高、基质效应较低, 其与中性解吸气体或样品内部萃取相结合能得到更为广泛的应用, 表3总结归纳了 EESI 技术在食品检测中的应用。

表3 电喷雾萃取离子化的应用

Table 3 Application of extractive electrospray ionization (EESI)

食品检测领域	样品	分析物或内容	离子源	参考文献
食品质量	酒类掺假	化学指纹图谱	EESI	[37]
	桂花	原儿茶酸、p-香豆酸、咖啡酸等8种多酚类化合物	EESI	[38]
	蜂蜜及掺假	7种氨基酸、7种有机酸和7种有机化合物	EESI、ND-EESI	[39, 45]
	乌鸡蛋	化学指纹图谱	ND-EESI	[46]
	红辣椒	化学指纹图谱	iEESI	[47]
	脐橙	化学指纹图谱	iEESI	[48]
	牛油果	化学指纹图谱	iEESI	[49]
食品安全	牛奶和小麦蛋白	三聚氰胺	EESI	[36]
	肉制品	克伦特罗、沙丁胺醇、丙卡特罗	iEESI	[50-51]
	蜂蜜	氯霉素、四环素、敌敌畏、农残残留	ND-EESI	[40-44]

3.4 大气压固体探针

大气压固体探针(ambient solid analysis probe, ASAP)是能与多数商业化质谱仪联用的离子化设备, 其优势为操作简单, 不干扰同一仪器上 APCI 源或 ESI 源的使用, 可随时切换, 适用于极性和非极性物质^[52]。

沃特世公司将 ASAP 源用于食品中三聚氰胺、香豆素的快速筛查以及香料成分的指纹检测, 检测时间小于 3 min^[53-55]。黄宝勇等^[56]采用大气压固体探针技术对蔬菜中 13 种农药残留进行检测, 在 5 $\mu\text{g/L}$ ~500 $\mu\text{g/L}$

浓度范围内线性关系良好, R^2 均大于 0.995, 检出限为 0.04 $\mu\text{g/kg}$ ~0.89 $\mu\text{g/kg}$ 。刘斌等^[57-59]对生活饮用水中的农药残留进行检测, 莠去津、乐果及灭草松在 0.6 $\mu\text{g/L}$ ~100.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内线性良好, r 大于 0.99, 检出限 0.2 $\mu\text{g/L}$ ~0.5 $\mu\text{g/L}$ 。大气压固体探针离子化技术也应用于食用油中抗氧化剂及塑化剂的分析^[60]。

ASAP 源适用于液体样品或经简单前处理可得到萃取液的样品或待测物质, 其特点为取样量少、分析速度快、灵敏度高、定性定量准确, 表4总结归纳了大气压固体探针离子源技术在食品检测中的应用。

表4 大气压固体探针离子化的应用

Table 4 Application of ambient solid analysis probe (ASAP)

分析物	样品	仪器	离子源条件	取样量	参考文献
三聚氰胺	牛奶、婴儿奶粉、巧克力、饼干	ASAP-ACQUITY TOD 质谱仪	去溶剂气温度 400 $^{\circ}\text{C}$	1 μL	[53]
香豆素	香草提取物、咖啡、冰激凌、曲奇	ASAP-ACQUITY TOD 质谱仪	去溶剂气温度 200 $^{\circ}\text{C}$	/	[54-55]
苯醚甲环唑、哒螨灵、毒死蜱、除虫脲、灭幼脲、辛硫磷、吡虫啉、三桉基克百威、啶虫脒、克百威、氧乐果、啉霉胺、多菌灵	韭菜、油菜、芹菜	ASAP-Xevo TQ-S 质谱仪	离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 去溶剂气温度 450 $^{\circ}\text{C}$ 电晕针电流 5 μA	1 μL	[56]
特丁基对苯二酚(抗氧化剂)	食用油	ASAP-三重四极杆质谱仪	/	1 μL	[60]
莠去津、乐果、灭草松	生活饮用水	ASAP-Xevo TQ 质谱仪	离子源温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 去溶剂气温度 500 $^{\circ}\text{C}$ 电晕针电流 1 μA /5 μA	2 μL	[57-59]

注:/表示无相关数据。

4 结语

常压离子化技术经过十几年的发展,逐渐成熟,以其快速、实时、表面、原位、非破坏、高通量的特点和优势在多领域得到广泛应用,推动着质谱技术的快速发展。在食品检测领域中,常压离子化技术被应用于食品成分分析、有害物质检测、非法添加物检测、食品品质分析和食品掺伪研究等方面,优势为无需样品前处理或所需极少样品前处理,常压环境下进行快速、准确、高通量的分析,可与高分辨质谱联用进行确证分析或真伪掺假鉴别。目前,在常压离子化技术的实际应用中也存在某些制约,例如样品表面的均匀性、复杂样品的基质效应等,其分析结果的准确性也很大程度上依赖于良好的温、湿度环境,操作人员的经验和熟练程度以及样品状态等。针对食品检测样品成分复杂、需快速定性和准确定量等特点,常压离子化技术需根据不同样品状态发展有针对性的适合离子源,缩短检验时间,缩小仪器体积以满足快速、准确、高通量的要求,且其电离反应机理还有待更深入的研究。常压离子化是质谱技术未来发展的趋势,随着技术的提高,机理研究的深入以及应用的普及,其在食品检测中将发挥更加重要的作用,提高食品质谱检测的效率、准确性及便捷度。

参考文献:

- [1] 张卫卫, 韩四海, 李璇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法在食品安全检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(21): 7966-7974.
ZHANG Weiwei, HAN Sihai, LI Xuan, et al. Application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry in food safety detection[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(21): 7966-7974.
- [2] 王兴国. 食品安全检测大数据分析[J]. 食品安全导刊, 2020(31): 72-73.
WANG Xingguo. Big data analysis of food safety inspection[J]. China Food Safety Magazine, 2020(31): 72-73.
- [3] HUANG Xiaotian. Study on the current situation of food safety and its credibility assessment problem[J]. International Journal of Social Science and Education Research, 2020, 3(3): 9-12.
- [4] 张凯江. 食品安全检验检测技术及方法实践[J]. 食品安全导刊, 2020(36): 165.
ZHANG Kaijiang. Food safety inspection and testing technology and method practice[J]. China Food Safety Magazine, 2020(36): 165.
- [5] 卢瑛. 食品安全快速检测技术研究动态[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(11): 3383-3384.
LU Ying. Research trends on rapid detection techniques of food safety[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(11): 3383-3384.
- [6] 陈爱亮. 食品安全快速检测技术现状及发展趋势[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(2): 411-414.
CHEN Ailiang. Advancements in rapid-testing technology in food safety[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(2): 411-414.
- [7] 栗则, 张佳玲, 常翠兰, 等. 敞开式离子化质谱新技术及其应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 3(5): 345-354.
LI Ze, ZHANG Jialing, CHANG Cuilan, et al. New techniques of ambient mass spectrometry and their applications[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2012, 3(5): 345-354.
- [8] 贺玖明, 李铁钢, 何菁菁, 等. 常压敞开式离子化质谱技术研究进展[J]. 分析测试学报, 2012, 31(9): 1151-1160.
HE Jiuming, LI Tiegang, HE Jingjing, et al. Advances in ambient ionization mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2012, 31(9): 1151-1160.
- [9] 周亚飞. 几种常压快速质谱技术及其应用研究[D]. 抚州: 东华理工大学, 2014: 1-7.
ZHOU Yafei. Development and applications of several ambient mass spectrometry technology[D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2014: 1-7.
- [10] 张秀丽, 宁录胜, 俞建成. 常压敞开式质谱离子源发展趋势[J]. 分析科学学报, 2017, 33(2): 276-282.
ZHANG Xiuli, NING Lusheng, YU Jiancheng. Trends in ambient ion source mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2017, 33(2): 276-282.
- [11] 李瑜玲, 赵君博, 郭寅龙. 常压电喷雾离子化的机理及应用[J]. 化学进展, 2019, 31(1): 94-109.
LI Yuling, ZHAO Junbo, GUO Yinlong. The principles and applications of electrospray-based ambient ionization[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(1): 94-109.
- [12] 李宝强, 张众垚, 孔景临, 等. 敞开式离子化质谱技术研究进展[J]. 质谱学报, 2020, 41(3): 221-235.
LI Baoqiang, ZHANG Zhongyao, KONG Jinglin, et al. Research progress of ambient ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2020, 41(3): 221-235.
- [13] 林子青. 解吸附电喷雾质谱用于食品污染物直接分析的研究[D]. 北京: 清华大学, 2010: 2-11.
LIN Ziqing. Study on direct analysis of food contaminants by using desorption electrospray ionization mass spectrometry[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010: 2-11.
- [14] 丁健桦. 复杂基质样品的电喷雾萃取电离质谱分析理论与应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2011: 1-31.
DING Jianhua. Study on the theory and application of extractive electrospray ionization mass spectrometry for the analysis of samples with complex matrix[D]. Changchun: Jilin University, 2011: 1-31.
- [15] TAKÁTS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, et al. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. Science, 2004, 306(5695): 471-473.
- [16] CODY R B, LARAMÉE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(8): 2297-2302.

- [17] 宋庆浩, 周建光, 万同青, 等. 质谱常压离子化技术的新进展[J]. 分析科学学报, 2010, 26(5): 587-593.
SONG Qinghao, ZHOU Jianguang, WAN Tongqing, et al. New advances of ambient ionization techniques for mass spectrometry[J]. Journal of Analytical Science, 2010, 26(5): 587-593.
- [18] 张佳玲, 霍飞凤, 周志贵, 等. 实时直接分析质谱的原理及应用[J]. 化学进展, 2012, 24(1): 101-109.
ZHANG Jialing, HUO Feifeng, ZHOU Zhigui, et al. The principles and applications of an ambient ionization method—direct analysis in real time(DART)[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(1): 101-109.
- [19] 张逸寒, 马涛涛, 王荣浩, 等. 新型常压离子化技术研究进展[J]. 科学技术与工程, 2019, 19(28): 1-15.
ZHANG Yihan, MA Taotao, WANG Ronghao, et al. Development of ambient pressure ionization technology[J]. Science Technology and Engineering, 2019, 19(28): 1-15.
- [20] 陈焕文, 张燮, 罗明标. 电喷雾解析电离质谱法对食品中苏丹红染料的快速检测[J]. 分析化学, 2006, 34(4): 464-468.
CHEN Huanwen, ZHANG Xie, LUO Mingbiao. Desorption electrospray ionization mass spectrometry for fast detection of Sudan dyes in foods without sample pretreatment[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(4): 464-468.
- [21] 张新忠, 马晓东, 韩昊, 等. 电喷雾解吸电离质谱法直接测定蔬菜表面的莠去津残留[J]. 分析测试学报, 2007, 26(S1): 222-224, 227.
ZHANG Xinzhong, MA Xiaodong, HAN Hao, et al. Direct determination of atrazine residue on vegetable surface by desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2007, 26(S1): 222-224, 227.
- [22] 薛岚, 苏海峰. 电喷雾解吸电离串联质谱法快速检测果蔬表面残留有机磷农药[J]. 理化检验-化学分册, 2011, 47(10): 1218-1221, 1232.
XUE Lan, SU Haifeng. Rapid determination of organophosphorus pesticides on surfaces of fruits and vegetables by MS/MS with desorption electrospray ionization[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2011, 47(10): 1218-1221, 1232.
- [23] 薛岚, 陈森森, 张美林. 解吸电喷雾质谱法协同主成分分析快速鉴定红茶茶水[J]. 化学研究, 2019, 30(6): 606-611.
XUE Lan, CHEN Miaomiao, ZHANG Meilin. Combination of desorption electrospray ionization and principal component analysis for rapid identification of black tea[J]. Chemical Research, 2019, 30(6): 606-611.
- [24] 高芸芸. DART-MS/MS法简介及农药残留检测方法综述[J]. 甘肃科技, 2019, 35(2): 43-45.
GAO Yunyun. Introduction of DART-MS/MS and review of pesticide residue detection method[J]. Gansu Science and Technology, 2019, 35(2): 43-45.
- [25] 赵婧, 钱兵, 何燕, 等. 实时直接分析质谱技术在食品质量安全检测中的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(17): 210-216, 224.
ZHAO Jing, QIAN Bing, HE Yan, et al. Research progress of direct analysis in real time mass spectrometry in food quality and safety detection[J]. Food Research and Development, 2020, 41(17): 210-216, 224.
- [26] 季佳华, 张瑛, 王继芬, 等. 实时直接分析质谱在农药检测中的应用[J]. 分析测试学报, 2021, 40(2): 232-237.
JI Jiahua, ZHANG Ying, WANG Jifen, et al. Application of direct analysis in real time-mass spectrometry in pesticide detection[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(2): 232-237.
- [27] 宫小明, 孔彩霞, 王炳军, 等. QuEChERS结合实时直接分析串联质谱法检测茶叶中的农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(23): 8775-8783.
GONG Xiaoming, KONG Caixia, WANG Bingjun, et al. Determination of pesticide residues in tea by QuEChERS combined with direct analysis in real time-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(23): 8775-8783.
- [28] LIU Min, CAO Dan, LI Shengnan, et al. Combination of sample pretreatment and direct analysis in real-time mass spectrometry: technologies and applications[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(02): 171-183.
- [29] 齐春艳, 王立亚, 曾雪芳, 等. 实时直接分析质谱法快速筛查南美白对虾中磺胺类药物[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 8048-8055.
QI Chunyan, WANG Liya, ZENG Xuefang, et al. Rapid screening of sulfonamides in penaeus vannamei by using direct analysis in real time coupled to Q-orbitrap mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(23): 8048-8055.
- [30] 刘佳蓉. 实时直接分析质谱法在生物样品及食品安全快速检测中的应用研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2018: 36-45.
LIU Jiarong. Rapid determination and identification in biological samples and food by direct analysis in real-time(DART) mass spectrometry[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology 2018: 36-45.
- [31] 张丽, 刘腾飞, 刘明, 等. 实时直接分析质谱法对碧螺春红茶香气物质的快速鉴别[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(6): 166-173.
ZHANG Li, LIU Tengfei, LIU Ming, et al. Rapid determination of aroma components of biluochun black tea by direct analysis in real time combined with mass spectrometry(DART-MS)[J]. Food Research and Development, 2019, 40(6): 166-173.
- [32] 屠钰, 李无双, 朗文成, 等. 串联质谱法实时直接测定茶叶中 γ -氨基丁酸含量[J]. 分析化学, 2020, 48(9): 1252-1259.
TU Yu, LI Wushuang, LANG Wencheng, et al. Determination of γ -aminobutyric acid in different tea samples by triple quadrupole mass spectrometry in real time[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(9): 1252-1259.
- [33] 李伟丽, 刘玉淑, 伍姚, 等. 实时直接质谱对辣椒及其制品中辣度的快速评价[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(15): 273-278.
LI Weili, LIU Yushu, WU Yao, et al. Rapid real-time determination of capsaicinoids in *Capsicum* and its products based on DART-MS/MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(15): 273-278.
- [34] 胡谦, 张九凯, 邢冉冉, 等. 实时直接分析-四极杆飞行时间质谱

- 法快速鉴别油茶籽油真伪[J]. 分析测试学报, 2021, 40(2): 282–287, 294.
- HU Qian, ZHANG Jiukai, XING Ranran, et al. Fast identification on authenticity of *Camellia* oil by direct analysis in real time–quadrupole time–of–flight mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(2): 282–287, 294.
- [35] 贾滨, 张兴磊, 丁健桦, 等. 电喷雾萃取电离质谱技术及其应用进展[J]. 科学通报, 2012, 57(20): 1918–1927.
- JIA Bin, ZHANG Xinglei, DING Jianhua, et al. Principle and applications of extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(20): 1918–1927.
- [36] ZHU L, GAMEZ G, CHEN H W, et al. Rapid detection of melamine in untreated milk and wheat gluten by ultrasound–assisted extractive electrospray ionization mass spectrometry (EESI–MS)[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2009(5): 559–561.
- [37] 李操. 电喷雾萃取和单光子电离质谱法用于真假酒的快速分析[D]. 抚州: 东华理工大学, 2014: 20–38.
- LI Cao. Rapid analysis of adulterated Chinese wine by extractive electrospray ionization and single photon ionization mass spectrometry[D]. Fuzhou: East China Institute of Technology, 2014: 20–38.
- [38] 薛阿辉, 崔萌, 邹华杰, 等. 桂花多酚类化合物电喷雾萃取电离质谱分析[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 221–226.
- XUE Ahui, CUI Meng, ZOU Huajie, et al. Analysis of polyphenolic compounds in *Osmanthus fragrans* flowers by extractive electrospray ionization–mass spectrometry[J]. Food Science, 2018, 39(16): 221–226.
- [39] 高源远. 基于电喷雾萃取电离质谱的蜂蜜植物溯源和化学组成研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020: 14–33.
- GAO Yuanyuan. Botanical traceability and chemical composition of honey based on extractive electrospray ionization mass spectrometry[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020: 14–33.
- [40] 张茜. 基于中性解吸–电喷雾萃取电离质谱直接检测蜂蜜中的氯霉素[D]. 南昌: 南昌大学, 2013: 17–45.
- ZHANG Qian. Direct detection of chloramphenicol in honey by neutral desorption–extractive electrospray ionization mass spectrometry[D]. Nanchang: Nanchang University, 2013: 17–45.
- [41] 邓敏, 方小伟, 郭夏丽, 等. 基于中性解吸–电喷雾萃取电离质谱直接检测蜂蜜中的四环素[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(8): 1430–1434.
- DENG Min, FANG Xiaowei, GUO Xiali, et al. Direct detection of tetracycline in honey by neutral Desorption Extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2016, 37(8): 1430–1434.
- [42] 于腾辉, 刘星星, 邓敏, 等. 中性解吸电喷雾萃取电离质谱法直接检测蜂蜜中的敌敌畏[J]. 分析化学, 2016, 44(9): 1432–1436.
- YU Tenghui, LIU Xingxing, DENG Min, et al. Direct detection of dichlorvos in honey by neutral Desorption Extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(9): 1432–1436.
- [43] DENG M, YU Tenghui, LUO Huolin, et al. Direct detection of multiple pesticides in honey by neutral desorption–extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2017, 422: 111–118.
- [44] 邓敏. 基于 ND–EESI–MS 的蜂蜜农残检测和 MPT–MS 的糖浆掺假鉴别[D]. 南昌: 南昌大学, 2018: 22–35.
- DENG Min. Detection of pesticide residues in honey based on ND–EESI–MS and identification of syrup adulteration by MPT–MS[D]. Nanchang: Nanchang University, 2018: 22–35.
- [45] 王文静. 基于质谱技术的蜂蜜挥发物和洋槐蜜掺假鉴别研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019: 20–43.
- WANG Wenjing. Detection of volatiles in honey and identification of *Acacia* honey adulteration by mass spectrometry[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019: 20–43.
- [46] 欧阳永中, 李操, 姜翠翠, 等. 乌鸡蛋品质的电喷雾萃取电离质谱法研究[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 2013, 36(3): 344–348.
- OUYANG Yongzhong, LI Cao, JIANG Cuicui, et al. The quality of dark egg by extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of East China Institute of Technology (Natural Science), 2013, 36(3): 344–348.
- [47] 张华, 任盼盼, 陈健, 等. 内部萃取电喷雾电离质谱法分析红辣椒[J]. 质谱学报, 2015, 36(5): 411–416.
- ZHANG Hua, REN Panpan, CHEN Jian, et al. Direct analysis of red peppers using internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(5): 411–416.
- [48] 卢海艳, 张华, 周鹏, 等. 内部萃取电喷雾电离质谱直接分析脐橙[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(10): 1912–1918.
- LU Haiyan, ZHANG Hua, ZHOU Peng, et al. Direct analysis of navel orange using internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(10): 1912–1918.
- [49] 柯壮芳, 韩京, 朱腾高, 等. 牛油果中化学成分的内部萃取电喷雾电离质谱检测[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(5): 738–742.
- KE Mufang, HAN Jing, ZHU Tenggao, et al. Direct and rapid analysis of avocado using internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(5): 738–742.
- [50] 肖义坡, 卢海艳, 吕邵军, 等. 质谱快速分析猪肉中痕量沙丁胺醇及克伦特罗[J]. 分析化学, 2016, 44(11): 1633–1638.
- XIAO YIPO, LU HAIYAN, L ShaoJun, et al. Rapid analysis of trace salbutamol and clenbuterol in pork samples by mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(11): 1633–1638.
- [51] 卢海艳, 张华, 周炜, 等. 肉质食品中克伦特罗和丙卡特罗的内部萃取电喷雾电离质谱检测[J]. 现代食品科技, 2016, 32(6): 298–303.
- LU Haiyan, ZHANG Hua, ZHOU Wei, et al. Rapid detection of clenbuterol and procaterol in meat samples using internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(6): 298–303.

- [52] 张文星. 有机质谱离子化新技术及其应用[J]. 淮北师范大学学报(自然科学版), 2013, 34(3): 41–46.
- ZHANG Wenxing. Novel ionization techniques in organic mass spectrometry and their applications[J]. Journal of Huaibei Normal University (Natural Science Edition), 2013, 34(3): 41–46.
- [53] 沃特世科技(上海)有限公司. ASAP 和 ACQUITY TQD 联用: 可快速检测食品中的三聚氰胺[J]. 食品安全导刊, 2010(6): 37.
- Waters Technology (Shanghai) Co., Ltd.. ASAP and ACQUITY TQD for rapid detection of melamine in foods[J]. China Food Safety, 2010(6): 37.
- [54] 沃特世科技(上海)有限公司. 沃特世伴您共同成长 ASAP/TQD 系统: 快速筛查各种食品中的香豆素[J]. 食品安全导刊, 2010(7): 39.
- Waters Technology (Shanghai) Co., Ltd.. Waters grows with you ASAP/TQD system: Rapid screening of coumarin in various foods[J]. China Food Safety, 2010(7): 39.
- [55] 沃特世科技(上海)有限公司. ASAP/四极质谱联用: 实现对食品中香料成分的快速指纹检测[J]. 食品安全导刊, 2010(8): 42.
- Waters Technology (Shanghai) Co., Ltd.. ASAP/Quadrupole mass spectrometry: Fast fingerprint detection of spices in food[J]. China Food Safety, 2010(8): 42.
- [56] 黄宝勇, 欧阳喜辉, 孙江, 等. 大气压固体分析探头离子源-串联质谱法快速检测蔬菜中多种农药残留[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(7): 1591–1597.
- HUANG Baoyong, OUYANG Xihui, SUN Jiang, et al. Rapid quantification of 13 pesticides in vegetables by atmospheric-pressure solids analysis probe(ASAP) coupled to tandem mass spectrometry[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(7): 1591–1597.
- [57] 刘斌, 赵慧琴, 杨辉, 等. 大气压固体分析探头离子源-串联质谱法测定生活饮用水中莠去津[J]. 环境卫生学杂志, 2019, 9(3): 287–293.
- LIU Bin, ZHAO Huiqin, YANG Hui, et al. Determination of atrazine in drinking water by atmospheric pressure solids analysis probe-tandem mass spectrometry ASAP-MS/MS[J]. Journal of Environmental Hygiene, 2019, 9(3): 287–293.
- [58] 刘斌, 赵慧琴, 杨辉, 等. 大气压固体分析探头离子化技术在饮用水中乐果测定的应用研究[J]. 实用预防医学, 2019, 26(8): 944–946.
- LIU Bin, ZHAO Huiqin, YANG Hui, et al. Application of atmospheric-pressure solids analysis probe-triple quadrupole mass spectrometry technique to determination of dimethoate in drinking water[J]. Practical Preventive Medicine, 2019, 26(8): 944–946.
- [59] 刘斌, 赵慧琴, 杨辉, 等. 生活饮用水中灭草松的大气压固体分析探头离子源直接进样串联质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2019, 36(10): 931–932.
- LIU Bin, ZHAO Huiqin, YANG Hui, et al. Determination of bentazone in drinking water by atmospheric pressure solids analysis probe ionization source-direct injection-mass-mass spectrometry[J]. Journal of Environment and Health, 2019, 36(10): 931–932.
- [60] 李尧, 党献民, 任正东, 等. ASAP 离子源及其在粮油产品快速检测中的应用[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(3): 79–84.
- LI Yao, DANG Xianmin, REN Zhengdong, et al. ASAP ion source and its application in rapid detection of contaminants in grain and oil products[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2015, 23(3): 79–84.

加工编辑:王艳

收稿日期:2021-03-29