

高效液相色谱－质谱联用技术在食品添加剂检测中的应用

李亚男

曲阜市检验检测中心, 山东 曲阜 273100

DOI: 10.61369/SSSD.2026060027

摘 要 : 食品添加剂是现代食品工业生产中不可或缺的重要组成部分,但其超范围、超限量使用以及非法添加物滥用,已成为影响食品安全的重要风险因素。传统检测方法存在灵敏度偏低、选择性有限、基质干扰明显、难以同时定性定量等问题,难以满足当前复杂食品基质与痕量水平检测需求。高效液相色谱－质谱联用(HPLC-MS/MS)技术兼具液相色谱高效分离能力与质谱高灵敏度、高特异性定性定量优势,在痕量、多组分、复杂基质食品添加剂检测中表现突出。本文从HPLC-MS/MS技术原理与特点、样品前处理关键技术、在各类食品添加剂及非法添加物中的典型应用、方法学质量控制、现存问题与发展趋势等方面进行综述,为该技术在食品安全监管、生产控制与风险监测中的推广应用提供参考。

关 键 词 : 高效液相色谱－质谱联用; 食品添加剂; 食品安全; 多残留检测; 痕量分析

Application of High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS) Technology in the Detection of Food Additives

Li Yanan

Qufu Inspection and Testing Center, Qufu, Shandong 273100

Abstract : Food additives are an indispensable part of modern food industrial production. However, their off-scope use, excessive dosage, and the abuse of illegal additives have become important risk factors affecting food safety. Traditional detection methods have problems such as low sensitivity, limited selectivity, obvious matrix interference, and difficulty in simultaneous qualitative and quantitative analysis, which are difficult to meet the current detection needs of complex food matrices and trace-level analytes. High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (HPLC-MS/MS) technology combines the high-efficiency separation capability of liquid chromatography with the advantages of high sensitivity and high specificity for qualitative and quantitative analysis of mass spectrometry, and performs excellently in the detection of trace, multi-component, and complex matrix food additives. This paper reviews the principles and characteristics of HPLC-MS/MS technology, key sample pretreatment technologies, typical applications in various food additives and illegal additives, methodological quality control, existing problems and development trends, aiming to provide reference for the promotion and application of this technology in food safety supervision, production control and risk monitoring.

Keywords : high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS); food additives; food safety; multi-residue detection; trace analysis

引言

随着食品工业快速发展,食品添加剂在改善食品色泽、风味、口感、质地及延长货架期等方面发挥着不可替代的作用。我国《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》(GB 2760)对各类添加剂的使用范围、最大使用量及残留限量均作出明确规定。然而,受利益驱动,部分生产经营者存在超范围使用、超限量添加、非法添加工业染料与违禁化合物等行为,可能对人体肝脏、肾脏、神经系统等造成潜在危害,甚至具有慢性毒性、致敏性与致癌风险。因此,建立准确、灵敏、高效的食品添加剂检测方法,对保障食品安全、支撑市场监管具有重要现实意义。

传统检测方法如分光光度法、薄层色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法等,在实际应用中存在明显局限:紫外检测器依赖物质结构生色基团,极性与热不稳定性物质难以直接测定;复杂基质中易出现假阳性;难以实现多组分同时快速筛查;痕量水平检出能力不足。高效液相色谱－质谱联用技术将高效液相色谱的分离能力与质谱的结构鉴别能力相结合,可在复杂基质中实现目标物精准定性与定量,具有灵敏度高、特异性强、线性范围宽、适用范围广等优势,已成为食品添加剂检测领域的主流技术与发展方向。本文系统梳理HPLC-MS/MS在食品添加剂检测中的应用现状,分析关键技术要点与现存问题,并对未来发展趋势进行展望。

一、高效液相色谱－质谱联用技术原理与特点

（一）基本原理

高效液相色谱－质谱联用主要由高效液相色谱系统、接口离子源、质量分析器及数据处理系统构成。样品经提取、净化后进入色谱柱，在流动相洗脱作用下，不同组分依据极性、分配系数等差异实现分离。分离后的组分依次进入离子源，通过电喷雾电离（ESI）、大气压化学电离（APCI）等软电离方式转化为气相带电离子，再经质量分析器进行质量分析与多级碎片扫描。

在多反应监测模式（MRM）下，仪器首先筛选特征母离子，经碰撞诱导解离产生特征子离子，以母离子－子离子对作为定性定量依据，显著降低基质背景干扰，提高检测准确性与灵敏度。高分辨质谱如四极杆－轨道阱（Q-Orbitrap）、四极杆－飞行时间（Q-TOF）可提供精确质量数，支持未知物筛查与结构确证，适用于非法添加物与新型风险物质监测。

（二）技术优势

1. 高灵敏度：MRM 模式选择性强，信噪比高，检出限可达 $\mu\text{g/kg}$ 至 ng/kg 级，满足痕量与超痕量检测要求。
2. 高特异性：以保留时间、母离子质量、子离子碎片信息多重定性，有效降低假阳性。
3. 高通量：一次进样可同时实现防腐剂、甜味剂、着色剂、抗氧化剂等多类别多组分同步测定。
4. 适用性广：可分析非挥发性、热不稳定、强极性与大分子添加剂，多数情况下无需衍生化。
5. 定性可靠：可区分同分异构体、结构类似物与基质共流出组分，适合复杂食品基质。

二、样品前处理关键技术

食品基质复杂，含有脂肪、蛋白质、糖类、色素、有机酸等大量干扰物质，易产生基质效应，影响离子化效率与定量准确性。因此，前处理是 HPLC-MS/MS 检测成功的关键环节。

（一）常用提取技术

有机溶剂提取是最常用方式，甲醇、乙腈、水溶液及其混合体系可有效提取多数食品添加剂，辅以超声、振荡、均质等方式提高提取效率。对于油脂类、高蛋白基质，常采用沉淀蛋白、液液分配等方式初步净化。

（二）净化技术

- 固相萃取（SPE）：利用 HLB、C18、阴离子交换等吸附剂去除杂质、富集目标物，净化效果好、重现性高。
- QuEChERS：快速提取－分散固相萃取，操作简便、成本低、通量高，广泛应用于果蔬、肉制品、糕点、调味品等。
- 基质分散固相萃取：使用 C18、PSA、GCB 等吸附剂去除脂肪酸、色素、糖类干扰，适合批量样品处理。

当前前处理技术向微型化、自动化、在线化、低有机溶剂消耗方向发展，在线固相萃取与串联质谱联用可实现自动化前处理与检测，减少人为误差，提高检测效率与稳定性。

三、HPLC-MS/MS 在食品添加剂检测中的典型应用

（一）防腐剂与抗氧化剂检测

苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸酯类、特丁基对苯二酚（TBHQ）、没食子酸丙酯等是应用最广泛的防腐剂与抗氧化剂。长期过量摄入可能影响肝肾功能与代谢健康。

HPLC-MS/MS 多采用负离子模式，MRM 定量，基质匹配曲线校正基质效应。研究表明，QuEChERS 结合 HPLC-MS/MS 可同时测定多种防腐剂与抗氧化剂，检出限低、回收率稳定，适用于饮料、糕点、肉制品、食用油、调味品等多种基质，解决传统液相色谱共流出、假阳性、灵敏度不足等问题。

（二）人工甜味剂检测

人工甜味剂具有甜度高、热量低等特点，广泛用于低糖、无糖食品与饮料。常见包括安赛蜜、甜蜜素、阿斯巴甜、三氯蔗糖、纽甜、阿力甜等。部分甜味剂限量严格，非法滥用风险较高。

HPLC-MS/MS 可实现正负离子切换扫描，一次进样同时测定多种甜味剂。亲水作用色谱（HILIC）对强极性甜味剂保留效果更佳，有效改善峰形与分离度。该方法已广泛应用于碳酸饮料、蜜饯、果冻、调味糖浆、无糖食品等样品，灵敏度与特异性远优于传统紫外检测方法。

（三）食用色素与非法工业染料检测

合成着色剂如柠檬黄、日落黄、胭脂红、诱惑红、亮蓝等使用普遍，但必须严格控制使用范围与用量。更严重的是，部分不法商家非法添加苏丹红、碱性嫩黄、罗丹明 B、孔雀石绿等工业染料，具有显著安全隐患。

HPLC-MS/MS 可同时实现合法色素定量与非法染料快速筛查。高分辨质谱可通过精确质量与二级谱库进行未知物定性，适用于非靶向筛查与风险物质发现。该技术在辣椒油、豆制品、调味品、肉制品、饮料等基质中应用广泛，可有效识别违禁色素，为监管执法提供关键技术支撑。

（四）其他添加剂与非法添加物检测

HPLC-MS/MS 还可用于增稠剂、乳化剂、保水剂、漂白剂、防腐剂代谢物等检测。同时，在保健食品、减肥食品、功能性饮料中非法添加的酚酞、西布曲明、利尿剂、激素等物质，也可通过该技术快速筛查与确证。其高灵敏度与强抗干扰能力，使其成为打击非法添加、保障特殊食品安全性的重要手段。

四、方法学验证与质量控制

为保证检测结果准确可靠，HPLC-MS/MS 方法需进行系统方法学验证：

- 线性关系：标准曲线相关系数 R^2 一般应 ≥ 0.995 ，线性范围覆盖实际样品浓度区间。
- 检出限与定量限：以信噪比 3:1 与 10:1 计算，满足国家标准限量要求。
- 准确度：加标回收率通常控制在 70%~120%，复杂基质可适

当放宽。

- 精密度：日内与日间精密度 RSD 一般 $\leq 10\%$ ，保证方法稳定可靠。
- 基质效应：采用基质匹配标准曲线、内标法、稀释法等进行校正，减少离子抑制或增强影响。
- 特异性：空白基质无干扰峰，保留时间与离子对比比例偏差在允许范围内，避免假阳性。

五、现存问题与挑战

尽管 HPLC-MS/MS 应用广泛，但在实际推广与日常检测中仍面临若干问题：

1. 基质效应显著：高蛋白、高脂肪、高糖基质易产生离子抑制，影响定量准确性。
2. 前处理复杂且依赖人工：复杂样品步骤多、耗时长，易引入误差。
3. 标准物质不足：新型添加剂、代谢产物、衍生物与未知非法添加物缺乏标准品，难以准确定量。
4. 仪器成本较高：高分辨质谱与配套设备昂贵，维护成本高，基层实验室普及难度大。
5. 方法标准化程度不一：多组分高通量方法多处于科研阶段，国家标准仍以单类别为主。
6. 数据处理难度大：非靶向筛查产生海量数据，智能解谱、谱库建设与自动化报告仍需完善。

六、发展趋势与展望

未来，HPLC-MS/MS 将向更高灵敏度、更高通量、更智能化、更标准化方向发展：

1. 超高效与快速化：UHPLC-MS/MS 缩短分析时间，提高检测通量，满足大批量样品监测需求。
2. 高分辨质谱常态化：Q-Orbitrap、Q-TOF 广泛用于未知物筛查、结构确证与风险预警。
3. 前处理自动化与在线化：在线 SPE、机器人样品处理、微萃取技术减少人工操作，提升重复性。
4. 多组分一体化检测：建立覆盖添加剂、农残、兽残、真菌毒素、环境污染物的一站式筛查方法，实现多目标同时监测。
5. 智能化数据处理：AI 辅助峰识别、基质效应校正、谱库检索与自动报告，提升效率与准确性。
6. 现场快速检测：便携式质谱、原位电离技术逐步成熟，支持现场实时筛查与应急处置。
7. 标准体系完善：更多高通量、多类别 HPLC-MS/MS 方法上升为国家标准，推动检测技术规范化和统一化。

七、结论

高效液相色谱-质谱联用技术凭借高灵敏度、高特异性、高通量及广泛适用性，已成为食品添加剂定性定量检测的核心技术，可有效解决传统方法基质干扰大、灵敏度低、假阳性、难以同时测定多组分等问题，在防腐剂、抗氧化剂、甜味剂、合成色素及非法添加物检测中发挥不可替代的作用。随着前处理技术优化、仪器性能提升、智能化数据处理发展与标准体系不断完善，HPLC-MS/MS 将进一步提高检测准确性、可靠性与普及程度，为食品安全风险监测、生产过程控制、市场监管执法提供更有力的技术支撑，对保障消费者健康、推动食品工业高质量发展具有重要意义。

参考文献

- [1] 国家卫生健康委员会. GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准 [S]. 北京：中国标准出版社，2014.
- [2] 王强，李刚，张蓉. 高效液相色谱-串联质谱在食品添加剂检测中的应用进展 [J]. 食品安全质量检测学报，2021，12(8)：3120-3128.
- [3] 陈秀明，林雁飞，胡小钟. QuEChERS-HPLC-MS/MS 法同时测定食品中多种防腐剂和抗氧化剂 [J]. 分析测试学报，2020，39(5)：610-616.
- [4] 赵晓娟，黄现强. 高效液相色谱-质谱联用技术在食品甜味剂检测中的研究进展 [J]. 食品科学技术学报，2022，40(2)：58-67.
- [5] 刘艳霞，孙鑫，吴宇梅. 超高效液相色谱-高分辨质谱在食品非法添加物非靶向筛查中的应用 [J]. 分析试验室，2021，40(11)：1342-1348.
- [6] 中国食品科学技术学会. 现代食品检测技术与应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2020.