

色谱-质谱联用的食品组学技术在 食品科学研究中的应用

张森虎, 陈雪峰*, 余 瑞, 武若冰, 刘 欢, 赵燕妮*

(陕西科技大学食品科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 食品组学是近年来新兴的利用基因组学、转录组学、蛋白质组学及代谢组学等系统生物学的分析思路和方法研究食品科学的一类技术, 被广泛用于食品营养、食品安全及食品溯源等研究中。色谱与质谱的联用将色谱对复杂生物体系的高分离能力与质谱的高灵敏度、高分辨率、高选择性等优点相结合, 具有分析速度快、定性定量结果准确、样品用量少等特点, 是目前食品组学研究中一种强有力的检测技术。本文综述了基于色谱-质谱联用的食品组学技术的分析流程及该技术在食品营养品质、食品加工及贮藏、食品溯源及真伪鉴别、食品中农药残留、食品过敏原 5 个方面的应用, 并提出了该技术的发展趋势及展望, 旨在为食品科学与质量安全研究提供理论参考。

关键词: 食品组学; 色谱; 质谱; 食品科学

Applications of foodomics technology based on chromatography-mass spectrometry in food science research

ZHANG Sen-Hu, CHEN Xue-Feng*, YU Rui, WU Ruo-Bing, LIU Huan, ZHAO Yan-Ni*

(College of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: In recent years, foodomics is a kind of emerging technology that uses the analytical ideas and methods of genomics, transcriptomics, proteomics and metabolomics to study food science. It is widely applied in the studies of food nutrition, food safety and food traceability. The combination of chromatography and mass spectrometry combines the high separation ability of chromatography to complex biological systems with the advantages of high sensitivity, high resolution and high selectivity of mass spectrometry. It has the characteristics of fast analysis speed, accurate qualitative and quantitative results, and less sample consumption. It is a powerful detection technology in foodomics research. This paper summarized the analysis process of foodomics technology based on

基金项目: 国家自然科学基金项目(21904057、32070129)、西安市科技计划项目(22NYF036)、陕西科技大学博士科研启动基金项目(2016GBJ-11)、陕西省科技厅重点研发计划项目(2021NY-164)、陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20210213)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21904057, 32070129), the Xi'an Science and Technology Plan Project (22NYF036), the Shaanxi University of Science and Technology Doctoral Research Foundation (2016GBJ-11), the Key Research and Development Plan of Shaanxi Provincial Science and Technology Department (2021NY-164), and the Young Talent Fund of University Association for Science and Technology of Shaanxi (20210213)

*通信作者: 陈雪峰, 教授, 主要研究方向为食品功能成分分析和食品生物技术。E-mail: chenxuefeng@sust.edu.cn

赵燕妮, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测、食品组学和食品营养学。E-mail: zhaoyanni@sust.edu.cn

*Corresponding author: CHEN Xue-Feng, Professor, College of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, No.43 North Taihua Road, Weiyang District, Xi'an 710021, China. E-mail: chenxuefeng@sust.edu.cn

ZHAO Yan-Ni, Associate Professor, College of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, No.43 North Taihua Road, Weiyang District, Xi'an 710021, China. E-mail: zhaoyanni@sust.edu.cn

chromatography-mass spectrometry and the applications of this technology in food nutrition quality, food processing and storage, food traceability and authenticity identification, pesticide residues in food and food allergens, put forward the development trend and prospect of this technology, aiming to provide theoretical reference for food science and quality safety research.

KEY WORDS: foodomics; chromatography; mass spectrometry; food science

0 引言

食品组学是一门“通过应用和整合先进的组学技术来研究食品营养及安全, 以改善消费者福祉、健康和知识的新学科”。从广义上讲, 基因组学、转录组学、蛋白组学、脂质组学、代谢组学等^[1-2]都属于食品组学的范畴。

食品组学在发展初期, 主要通过食品化学手段研究食物的分子组成、功能、营养价值、安全性以及来源^[3]。近年来, 食品组学在高通量、高灵敏度、快速精确度等方面提出了更高的要求, 因此更多新兴的检测技术被开发用于食品组学的研究中, 如色谱-质谱技术、光谱技术、分子印迹技术、侧流免疫层析技术、实时荧光定量聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)技术等^[4-6]。其中, 色谱-质谱联用技术同时具有色谱分离和质谱分析的高灵敏度、高分辨率及高准确度等优点, 它不仅可以对目标化合物进行定性和定量研究, 而且数据处理后可通过结合多种分析方法进行生物学解释, 并可从代谢、蛋白等多角度系统揭示食品品质的变化规律。目前, 基于色谱-质谱联用的食品组学技术已被广泛应用于食品溯源、食品风味分析检测、食品微生物污染等^[7-11]研究领域。然而, 关于色谱-质谱联用的食品组学技术在食品科学领域应用的综述类文章目前尚未见报道。

本文系统地介绍了基于色谱-质谱联用的食品组学技术的分析流程, 包括样品的采集与保存、样品预处理、样品检测、数据处理及生物学解释等, 并对其在食品营养品质、食品加工及贮藏、食品溯源及真伪鉴别、食品中农药残留和食品过敏原 5 个方面的最新应用及进展进行总结, 旨在为食品科学研究提供理论依据, 为保障食品的质量与安全提供技术指导。

1 食品组学技术

1.1 食品组学概述

近年来, 随着食品样品预处理方法、分析检测技术、生物信息学等新技术的不断涌现, 食品组学的研究取得了飞速的发展。利用食品组学技术, 不仅可对食品的营养成分进行表征及功能分析, 揭示营养分子在生长、储存、加工过程中的变化规律, 还可以通过对食品中代谢物、蛋白质、挥发性风味物质等物质含量进行差异分析, 实现食品

溯源及真伪鉴别, 从而有效保障食品的安全性。

1.2 食品组学研究路线及策略

食品组学的分析流程一般为样品的采集与保存、样品预处理、样品检测、数据处理及生物学解释等, 如图 1 所示。

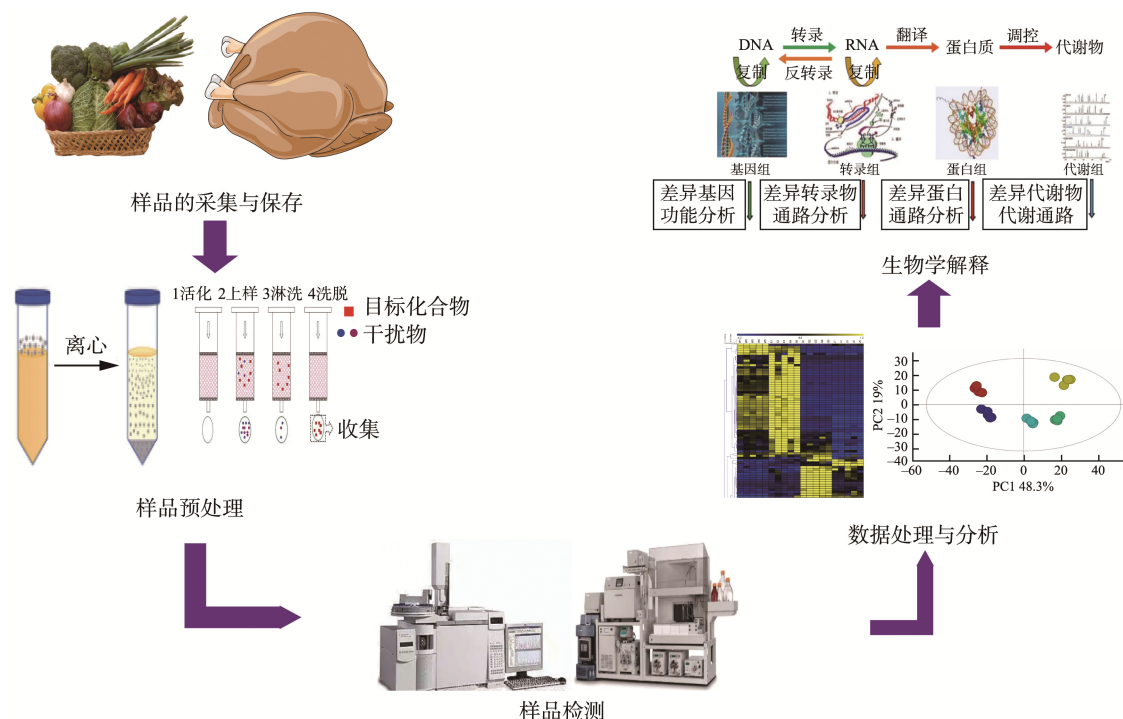
1.2.1 样品的采集与保存

样品的采集与保存直接影响研究结果的准确性。为了降低外界环境对目标分析物的影响, 研究者通常需要固定采样时间及采样部位, 并采用液氮淬灭或冷冻来防止代谢变化的发生^[13-14]。此外, 研究发现食品样品容易受温度、空气、湿度等因素影响而腐败或变质。目前食品中常用的保存方式有常温保存、低温贮藏和冷冻保藏, 对米、面、醋、固体饮料等一些不易变质的食物可采用常温保存, 对农产品、奶制品等多采用低温贮藏, 对水产品、速冻食品、畜禽产品等多使用冷冻保藏^[12,15]。

1.2.2 样品预处理

在食品样品分析前, 合适的样品提取方法对检测结果的影响至关重要。食品组织中, 待测的分析物可能是代谢物、污染物或大型复杂分子生物聚合物^[16], 在处理时要尽量去除其他物质的干扰, 以达到浓缩待测物质的目的。预处理技术一般有固相萃取技术(solid-phase extraction, SPE)、液液萃取技术(liquid-liquid extraction, LLE)及衍生化技术等。

固相萃取可通过待测分析物与固体萃取填料之间的分子作用力进行分离。传统固相萃取技术存在填料单一, 溶剂消耗大, 富集效果差等问题。目前 SPE 经不断改进, 发展为萃取效率更高的固相微萃取技术, 如免疫亲和固相微萃取、磁性固相萃取和分散固相萃取等。新型固相微萃取具有易于微型化、灵敏度高、自动化方便、成本低等优点。PANG 等^[17]发现与单独使用 MIL-101(Cr)、MIL-100(Fe)和 MIL-53(Al)相比, 以 3 种材料协同复合的金属有机骨架做分散固相萃取材料, 对蜂蜜中 4 种环素类药物的吸附能力更高。液液萃取是一种传质过程, 其中溶质在两种不混溶的液体之间传递。由于传统的液液萃取对毒性试剂用量大, 容易造成环境污染, 因此, 新型的液相微萃取(liquid phase microextraction, LPME)技术得到广泛的关注和应用。与传统的 LLE 相比, LPME 具有高效、低成本、富集因子大和环境友好等优点。目前, LPME 的萃取技术主要分为 3 大类, 分别为单滴微萃取、中空纤维膜液相微萃取和分散液液微萃取。其中分散液液微萃取技术通过形成浑浊液, 增加两

图 1 食品组学分析流程^[12]Fig.1 Foodomics analysis process^[12]

相之间的接触面积,促进目标物在萃取溶剂中快速分布,具有简单、高效、稳定等优势,在食品、环境和生物领域中得到广泛应用。DING 等^[18]以四氯化碳、二氯甲烷和三氯甲烷等为提取剂,以乙腈、丙酮和乙醇为分散剂,对不同食品(酱油、醋、碳酸饮料和果汁)中的防腐剂进行提取,结果表明以三氯甲烷为提取剂,丙酮为分散剂的分散液液微萃取法对食品中 7 种防腐剂的提取效率最高。

衍生化通常可使样品中的待测物质与具有特定官能团的化学衍生试剂发生化学反应,从而改善待测物质溶解性、热稳定性、沸点及极性物理化学性质^[19]。目前,常见的衍生反应包括酯化、酰化、烷基化、硅烷化等。其中,酯化常将带电基团或与碱离子加合的基团等连接于甘油二酯、糖类、类固醇等物质的分子链上,从而提高这些分子的特异性和灵敏度。酰化可与样品分子的氨基或羧基发生反应,从而改变样品分子的极性,常应用于脂肪酸、核苷酸、糖类等代谢物的检测。如吡啶和乙酸酐(1:1, w:w)可对中性和酸性单糖进行乙酰化衍生,在高通量分析植物多糖、单糖的组成中发挥了重要作用^[20]。稀有糖(塔格糖、阿洛酮糖等)是影响酱油风味的关键物质,基于双三甲基硅基三氟乙酰胺+1%三甲基硅烷的衍生化方法对酱油中的糖类物质进行硅烷衍生化,可提高糖类物质的挥发性和稳定性^[21]。除此之外,同位素编码衍生化、荧光衍生化、紫外衍生化等^[22]技术的发展扩大了质谱的检测范围,对食品组学的发展起到了促进作用。

1.2.3 样品检测

色谱质谱联用是食品分析检测中主流的分析技术。一般

包括气相色谱-质谱法(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)、液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)、离子迁移-质谱法(ion mobility-mass spectrometry, IM-MS)、液相色谱-同位素比质谱法(liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry, LC-IRMS)等^[23-26]。

GC-MS 适用分析分子量小、容易挥发、热稳定性好、可以离子化的化合物,包括有机酸、氨基酸、糖类等,具有重复性好、分离效率高、样品用量少、分析速度快等优点。LC-MS 具有分离效能高、分析速度快、检测灵敏度高和应用范围广等优点,与 GC-MS 相比,更适合于高沸点、强极性、热稳定性差及高分子量化合物的检测。CE-MS 可利用带电物质在电场作用下迁移速度的不同来实现化合物的分离。CE-MS 具有简单、高效、快速、微量及高分辨率等优点。主要用于强极性离子性化合物的分析,包括中央碳代谢、有机酸、核苷酸、磷酸化糖等极性化合物的研究。但 CE-MS 存在保留时间重复性差、鞘液稀释导致灵敏度低及化合物定性困难等问题,仍需进一步发展。IM-MS 可以根据离子在电场中通过缓冲气体的迁移率不同进行分离,具有分离效率高、分析速度快、分析范围广等优点。主要用于大分子物质如肽、蛋白质、脂质等的分离鉴定^[27]。相比较与 LC-MS、GC-MS, IM-MS 可以在毫秒的时间范围内分离离子,且 IM-MS 对许多同量异位和同分异构体的化合物具有良好的分离和表征作用。

此外,在食品科学研究中,为应对样品的复杂性,发展了许多新型的色谱分离技术,如亲水相互作用液相色谱

仪、超临界流体色谱仪等^[28-29]。而为了获得更准确的化合物信息, 高分辨、高灵敏度质谱法的发展受到研究者的广泛关注, 目前新兴的质谱技术包括碳纤维电离质谱法、四极杆-双压线形离子阱串联质谱法、在线电化学/四极杆飞行时间质谱法等^[30-32]。

1.2.4 数据处理及生物学解释

从食品组学数据集中提取、识别和量化数据是数据采集之后的重要过程。该过程通常包括数据预处理和数据分析。

食品样品经仪器分析后产生的原始数据需要经过预处理生成包含样本信息的二维数据矩阵, 以便进行下一步的数据分析。数据预处理主要包括信号滤噪、峰提取、峰匹配、标准化等过程。在基于色谱-质谱的蛋白组学中, 常用的数据预处理软件有 Perseus、Mascot、SEQUEST 等。Perseus 可以进行过滤污染蛋白和补充缺失值等操作^[33]; SEQUEST 处理图谱时只保留图谱中谱峰强度前 200 的谱峰, 并将谱峰强度按区间标准化到 0~100 的范围内^[34]; Mascot 不仅可以对蛋白的二级质谱数据进行滤波, 并可通过调整质谱峰的强度来提取特征峰, 还可借助互联网进行数据库搜索来鉴定蛋白^[35]。在基于色谱-质谱的代谢组学中, 常用的数据预处理软件有: XCMS、NOREVA、AMDIS 等。XCMS^[36]是代谢组学数据预处理最常用的软件, 它可以实现质谱数据过滤、峰识别、峰提取、峰对齐和定量等功能; AMDIS 是一款广泛应用于 GC-MS 数据的解卷积免费商业软件^[37], 该软件可以有效克服 GC-MS 定性分析中基质效应和共洗脱效应的干扰, 自动完成峰滤噪、峰提取等过程。

经数据预处理后形成的数据矩阵可用于进一步的数据统计分析。数据统计分析主要分为单变量分析与多变量分析, 单变量分析主要用于筛选显著变化的差异物, 包括参数检验(如 T 检验)和非参数检验(如 Spearman 分析、Mann-Whitney U 检验等), 参数检验适用于正态分布的数据, 而非正态分布数据、异方差和样少时常用非参数检验。多变量分析又可分为非监督模式和监督模式两大类, 非监督模式主要包括主成分分析(principal components analysis, PCA)、K 均值聚类分析(K-means)等。监督模式主要包括线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)、偏最小二乘判别分析(partial least squares-discrimination analysis, PLS-DA)和正交偏最小二乘判别分析(orthogonal signal correction partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)等。然而, 这些方法常用来分析较为简单的数据集, 随着分析设备的不断发展和改进, 面对多样化和复杂的食品基质等研究问题, 需要更有效的数据处理方法。深度学习可以通过使用基于人工神经网络、决策树或随机森林等机器学习算法构建神经网络对海量和复杂数据进行分析。其中, 人工神经网络可以准确计算复杂的非线性问题, 并从数据中得出结论进行预测^[38-39]; 随机森林作为一种集成方法, 它可以建立高度确定的预测模型和提供对重要变

量的评估^[40]。这些新兴算法的发展为食品组学中复杂的数据分析带来了巨大的机遇与便捷。

生物学解释可以将食品组学中的分析数据转化为有意义的功能注释。目前, 已有一些网络数据库中收录了大量基因、蛋白及代谢物等信息(如 HMDB、MetaboAnalyst、KEGG), 这些网络数据库可以追溯到生物分子的代谢途径及关键调控因子, 为其生物功能的研究提供了丰富的资源, 从而全面、系统地进行生物学功能解释。

2 基于色谱-质谱联用的食品组学技术在食品科学领域研究中的应用

2.1 在食品营养品质研究中的应用

随着生活水平的提高, 人们的健康意识逐渐增强并且对于食品的营养价值有了更高的追求。基于色谱-质谱联用的食品组学技术可对食品中的营养成分进行系统表征, 为更科学高效地评价食品的营养品质提供基础数据, GUO 等^[41]采用顶空固相微萃取-GC-MS 和超高效液相色谱-串联质谱法(ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS)的食品组学技术分析了绿矮、海南两个椰子品种的代谢组分差异, 研究发现海南椰子中类黄酮水平和维生素含量较高, 但挥发性香味物质含量相对较低, 这为作物育种或基因工程改善椰子风味提供了有价值的参考资料。广泛靶向代谢组学作为研究食品营养品质的一种新方法, 结合了非靶向代谢组学和靶向代谢组学的优点, 它可以在多反应监测模式下使用离子阱质谱同时定量数千种已知代谢物和未知代谢物。WANG 等^[42]采用 LC-MS 联用的广泛靶向代谢组学技术分析了黑、白芝麻之间的代谢组分差异, 研究发现二者在类苯丙酸生物合成、核黄素代谢和酪氨酸代谢途径存在显著差异, 且黑芝麻中橙皮苷、山梨碱、维生素 B_2 等含量显著高于白芝麻, 表明其具有更高的营养价值, 此结果为育种专家改良芝麻种子的特性提供了新的理论参考。

此外, 同种食品不同组织的营养成分, 如苹果果皮和果肉组织中多糖含量、柑橘果汁和果皮中黄酮含量、三文鱼鱼肉与鱼油中的不饱和脂肪酸含量等均存在一定差异^[43-49]。借助色谱-质谱联用的食品组学技术分析, 可以对农副产品不同组织及器官的营养成分进行定性、定量分析, 有利于合理利用食品中的营养资源。ZHANG 等^[48]借助超高效液相色谱-电喷雾三重四极杆质谱法(ultra performance liquid chromatography-electrospray triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-TQ-MS)对越橘的根、茎、叶和果实的有效成分进行了准确分析, 并研究了越橘不同部位作为抗氧化剂和酶抑制剂的潜力, 其叶和茎中酚类化合物含量明显较高, 果实具有最高的乙酰胆碱酯酶抑制活性, 而叶对淀粉酶的抑制活性较高。表 1 对目前色谱-质谱联用在食品组学中的应用进行总结。

表 1 色谱-质谱联用在食品组学中的应用
Table 1 Application of chromatography-mass spectrometry in food omics

应用方面	产品	检测技术	生物标记物	参考文献
营养品质	芥蓝、甜瓜、越橘等	UPLC-MS、GC-MS 等	氨基酸、有机酸、酯类、醛类等	[43-49]
加工及贮藏	发酵、干燥、热加工等	HPLC-MS 等	游离氨基酸、核黄素、醇类、酯类等	[50-51]
	鸡胸肉、枣果等贮藏	MALDI-TOF-MS 等	肌动蛋白、肌球蛋白、 α -1, 4 葡聚糖磷酸化酶等蛋白	[52-53]
	牛肉、蜂蜜等	LC-MS/MS 等	多肽、蜂王浆蛋白等	[54-57]
真伪鉴别及溯源	水稻、小麦等溯源		脂质、萜烯类和烷烃类化合物等	[58-60]
农药残留	番茄、牛肉等	GC-MS 等	二噁磷、马拉硫磷和毒死蜱等	[61-66]
过敏原	牛奶、海鲜等	LC-MS 等	β -乳球蛋白、 α -乳清蛋白等过敏原蛋白	[67-70]

注: HPLC-MS, 高效液相色谱-质谱法(high performance liquid chromatography-mass spectrometry); MALDI-TOF-MS, 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry)。

2.2 在食品加工及贮藏研究中的应用

食品加工是指将生食转化为可食用产品的方法, 包括发酵、干燥、热加工等手段。其中, 发酵主要是由于微生物的活动而导致食品的化学变化, 发酵不仅可以改善食品风味, 也会产生如生物活性肽、矿物质、维生素等有益物质。利用食品组学技术可监测食品在发酵过程中的质量变化。LI 等^[50]采用 HPLC-MS 的食品组学技术分析发现, 在萝卜泡菜发酵过程中添加麦麸可以增加大多数游离氨基酸、 α -亚麻酸、硫胺素等营养物质及醇、酯、酸等香味物质的含量, 而且添加麦麸可以正向促进发酵中的优势菌群, 因此, 与传统发酵相比, 麦麸处理可提高萝卜泡菜的营养价值和感官品质。此结果为探索其他蔬菜与麦麸的共发酵提供了理论参考。热加工是食品中最常见的加工方法, 包括煮、蒸和油炸等方法, 其会影响食品中脂质氧化、蛋白质降解等代谢变化, 从而改变食品营养价值。LI 等^[51]使用 UPLC-Q-TOF-MS/MS 的食品组学方法鉴定蒸、煮和油炸对罗非鱼片的代谢产物变化, 结果表明热处理使罗非鱼片的氨基酸、磷脂和核苷酸等代谢物发生显著变化, 对罗非鱼片的口感和营养有重要影响, 该研究为罗非鱼加工方法的优化选择提供了理论指导。

随贮藏时间、温度、环境等因素的影响, 食品中的营养成分会发生显著变化, 影响食品的风味和营养。有研究表明, 肉制品贮藏过程中, 蛋白质可作为判别其新鲜度的重要指标^[52]。此外, 基于 GC/MS 的食品组学分析发现, 1-甲基环丙烯和热激联合 1-甲基环丙烯处理能显著提高枣果冷藏过程

中的蜡质含量, 有利于改善其贮藏性状, 延缓果实软化^[53]。

综上所述, 利用色谱-质谱联用的食品组学技术能够有效表征食品加工及贮藏过程营养成分的变化, 从而为优化食品的加工工艺提供新思路, 以达到改善贮藏条件, 减少食品的营养成分的流失, 保证食品品质的目的。

2.3 在真伪鉴别及产地溯源研究中的应用

食品掺假是指在食品中掺入另一种物质进行售卖而欺骗消费者的行为, 乳品掺假、蜂蜜掺假、食用油掺假等^[54-57]事件的频繁发生, 严重危害消费者的身体健康, 影响食品市场的安全秩序。因此, 有针对性地发展食品鉴别技术成为食品安全领域的研究热点。基于色谱-质谱联用的食品组学技术可通过非靶向筛查结合化学统计分析建立模型来进行食品中非固有成分的有效鉴别。例如, LC/MS 和 OPLS-DA 联用可通过筛选特定多肽鉴定牛肉制品的真伪^[58]。采用快速蒸发电离质谱结合化学计量学的分析方法可对羊奶、水牛奶、荷斯坦牛奶和泽西牛奶进行区分^[59]。

随着人们对食品品牌的认可及偏爱, 食品的产地溯源在食品质量与安全研究领域越发重要, 对食品的溯源分析不仅可以保护地方产品特色, 还能在发生安全问题时及时召回。基于色谱-质谱联用的食品组学技术可以结合多元统计分析可筛选出不同产地食品中的差异化合物, 从而实现食品的产地溯源或质量认证。LI 等^[60]采用基于 LC-MS 的非靶向代谢组学对黑龙江和江苏的稻花香、淮稻 5 号、松井和昌黎香 4 种水稻样品进行分析, 研究发现氨基酸代谢、碳水化合物代谢和脂质代谢促成了水稻品种之间的代谢差异,

脂质和类脂分子是不同品种水稻之间最大的差异代谢物。这为研究水稻的产地溯源提供了理论支持, 并阐明了水稻代谢途径的变化机制, 对提高水稻的品质控制具有重要意义。

由此可见, 色谱-质谱联用的食品组学技术可从分子角度出发, 对食品的掺假及产地溯源进行研究, 从而保证食品的真实性, 为食品的质量与安全研究提供技术支撑和理论指导。

2.4 在食品农药残留研究中的应用

在食品生产中, 农药可以有效控制食品有害微生物的污染, 但农药的不合理使用必会造成食品安全问题。因此, 开发安全、高效的农药残留检测方法至关重要。目前, 农药残留检测的技术主要包括荧光免疫技术、分子印迹技术、色谱法等, 但这些技术存在热稳定性差、易受基质的干扰等问题, 而色谱-质谱联用的食品组学技术具有分离能力强、灵敏度高、分析速度快、定性定量结果准确等优点, 已被广泛应用于食品农药残留检测中^[61-66]。AMRI 等^[61]建立了基于变压进样分散液相微萃取的 GC-MS 技术, 测定番茄中的有机磷农药, 该方法对二嗪磷、马拉硫磷和毒死蜱的检出限分别为 6.3、7.1 和 4.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。MANDAL 等^[63]建立了一种水产品中多种农药残留检测方法, 采用 QuEChERS 结合 GC-MS 同时测定水产品中有机氯、有机磷、拟除虫菊酯等多种农药残留, 样品经乙腈提取, 利用 $\text{PSA}+\text{C}_{18}+\text{MgSO}_4$ 柱进行固相微萃取, 各农药检出限为 0.001~0.029 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 该方法灵敏度高、准确度高, 能够满足水产品中农药残留的快速检测。由此可见, 基于色谱-质谱联用的食品组学技术可为农药残留检测的相关研究提供一定的理论依据。

2.5 在食品过敏原研究中的应用

食品过敏是指人体某些器官对某些食品产生的异常免疫反应, 如皮肤瘙痒、哮喘及过敏性鼻炎、肠胃不适等, 引起这些反应的物质则称之为过敏原。基于色谱-质谱联用的食品组学技术可对过敏蛋白的肽段进行定性和定量分析, 从而实现对食品过敏原的检测。牛奶是最常见的一种过敏食物, 牛奶中的一些蛋白会使婴儿产生过敏反应, 但有研究发现, 食品级肽酶会降解乳蛋白的过敏性, 但酶类型的差异会导致不同程度的过敏原残留, 也会影响牛奶风味, 因此, 选择适当的特异性水解酶是至关重要的。WAN 等^[67]采用 LC-MS 的食品组学技术检测未消化与消化后 β -乳球蛋白和 α -乳清蛋白两种标记肽的信号强度, 发现分离自肉桂链霉菌中的 M1AP 和 M24AP 氨肽酶可协同降解 VLPVPQK 和 FFVAPFPEVFGK 肽, 在处理 3 h 后, 两种肽的信号强度显著降低。ZHAO 等^[68]使用瑞士乳杆菌 KLDS 1.8701 和植物乳杆菌 KLDS 1.0386 发酵脱脂牛奶, 采用 LC-MS 测定脱脂乳蛋白的抗原性, 研究发现组合菌株的发酵过程可抑制 α -酪蛋白、 β -乳球蛋白和 α -乳清蛋白的抗原性, 结果表明, 两个菌株的发酵过程可以通过细胞蛋白酶和 3 个蛋白上的肽酶

结合来降低脱脂牛乳的致敏性。同时, 基于色谱-质谱联用的食品组学也可快速、准确、灵敏地检测花生、大豆、鱼类、蛋类等^[69-70]致敏食品中过敏蛋白的表达, 为保障过敏患者的健康提供技术支持。

3 结束语

本文概述了色谱-质谱联用的食品组学技术的研究过程及其在食品科学研究中的应用。色谱-质谱联用的食品组学技术在食品品质、食品营养物质在加工及储藏过程的变化、食品溯源及真假判定等方面发挥了重要作用, 对改善农产品育种、提高食品品质、完善加工条件等方面具有重要指导意义。然而, 基于色谱-质谱联用的食品组学技术存在样品分析重复性差、定性困难、特异性差等诸多问题。因此, 对食品组学样品处理方法进行改进、建立更加精密的色谱-质谱联用技术、构建完善的数据库、改进数据处理技术及分析方法等方面还需深入研究。此外, 为了更深入地理解食品、微生物群和个体之间的健康联系, 可通过构建动物模型, 利用功能注释来完善生物信息库。而且, 食品中含有的化学成分种类繁多、数量庞大, 许多物质的作用还尚未明确, 未来, 还可以将食品组学与医学和功能组学相结合, 系统分析食品中的成分对人类身体健康的影响, 以制定合理的饮食规划去预防糖尿病、代谢综合征、肥胖症等多种疾病, 并可根据其特定成分的功能研发相应的功能性食品。

参考文献

- [1] CIFUENTES A. Food analysis and foodomics [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(43): 7109.
- [2] LI S, TIAN Y, JIANG P, *et al.* Recent advances in the application of metabolomics for food safety control and food quality analyses [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2021, 61(9): 1448-1469.
- [3] MONTERO L, HERRERO M. Two-dimensional liquid chromatography approaches in foodomics-A review [J]. Anal Chim Acta, 2019, 1083: 1-18.
- [4] HE Y, BAI X, XIAO Q, *et al.* Detection of adulteration in food based on nondestructive analysis techniques: A review [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2021, 61(14): 2351-2371.
- [5] KARPAS Z. Applications of ion mobility spectrometry (IMS) in the field of foodomics [J]. Food Res Int, 2013, 54(1): 1146-1151.
- [6] CORSARO C, CICERO N, MALLAMACE D, *et al.* HR-MAS and NMR towards foodomics [J]. Food Res Int, 2016, 89: 1085-1094.
- [7] JIA N. Application of liquid chromatography-mass spectrometry technology in the detection of pyrrolizidine alkaloids in agricultural products [C]. Proceedings of the International Seminar on Advances in Materials Science and Engineering, 2021.
- [8] 王娟强, 李莹莹, 李石磊, 等. 基于质谱的代谢组学技术在肉类科学中的应用[J]. 食品科学, 2020, 41(23): 293-302.
WANG JQ, LI YY, LI SL, *et al.* Application of mass spectrometry-based metabolomics in meat science [J]. Food Sci, 2020, 41(23): 293-302.
- [9] WEI G, DAN M, ZHAO G, *et al.* Recent advances in chromatography-mass spectrometry and electronic nose technology in food flavor analysis and detection [J]. Food Chem, 2023, 405(Pt A): 134814.
- [10] LI S, TIAN Y, JIANG P, *et al.* Recent advances in the application of

- metabolomics for food safety control and food quality analyses [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2021, 61(9): 1448–1469.
- [11] LATRONICO F, CORREIA S, FELICIO TDS, *et al.* Challenges and prospects of the european food safety authority biological hazards risk assessments for food safety [J]. *Curr Opin Food Sci*, 2017, 18: 50–55.
- [12] MARTINOVIC T, SRAJER GM, JOSIC D. Sample preparation in foodomics analyses [J]. *Electrophoresis*, 2018, 39(13): 1527–1542.
- [13] ABE H, NEMOTO F, KISHIMURA H, *et al.* CO₂ capture by quenched quaternary ammonium ionic liquid-propanol mixtures assessed by Raman spectroscopy [J]. *J Mol Liq*, 2020, 315: 113687.
- [14] LI D, CHU W, SHENG X, *et al.* Optimization of membrane protein TmrA purification procedure guided by analytical ultracentrifugation [J]. *Membranes*, 2021, 11(10): 780.
- [15] MEI J, MA X, XIE J. Review on natural preservatives for extending fish shelf life [J]. *Foods*, 2019, 8(10): 490.
- [16] ORTEA I. Foodomics in health: Advanced techniques for studying the bioactive role of foods [J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2022, 150: 116589.
- [17] PANG YH, LV ZY, SUN JC, *et al.* Collaborative compounding of metal-organic frameworks for dispersive solid-phase extraction HPLC-MS/MS determination of tetracyclines in honey [J]. *Food Chem*, 2021, 355: 129411.
- [18] DING M, LIU W, PENG J, *et al.* Simultaneous determination of seven preservatives in food by dispersive liquid-liquid microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2018, 269: 187–192.
- [19] ZHAO S, LI L. Chemical derivatization in LC-MS-based metabolomics study [J]. *Trac-Trends Anal Chem*, 2020, 131: 115988.
- [20] LI Y, LIANG J, SHEN Y, *et al.* A new application of acetylation for analysis of acidic heteropolysaccharides by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry [J]. *Carbohydr Polym*, 2020, 245: 116439.
- [21] ZHAO G, GAO Q, WANG Y, *et al.* Characterisation of sugars as the typical taste compounds in soy sauce by silane derivatisation coupled with gas chromatography-mass spectrometry and electronic tongue [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2020, 55(6): 2599–2607.
- [22] ZHANG J, ZHAO J, SHI X, *et al.* Development of a method for the quantification of six mycotoxins in cereal samples using isotope-coded derivatization combined with ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Compos Anal*, 2023, 120: 105347.
- [23] 杨楠. 食品检测对食品安全的重要性探究[J]. *食品安全导刊*, 2021, 2021(34): 59–61.
- YANG N. Research on the importance of food testing to food safety [J]. *China Food Saf Magaz*, 2021, 2021(34): 59–61.
- [24] FEIZI N, HASHEMI-NASAB FS, GOLPELICH F, *et al.* Recent trends in application of chemometric methods for GC-MS and GC×GC-MS-based metabolomic studies [J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2021, 138: 116239.
- [25] ROCA M, ALCORIZA MI, GARCIA-CANAVERAS JC, *et al.* Reviewing the metabolome coverage provided by LC-MS: Focus on sample preparation and chromatography-A tutorial [J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1147: 38–55.
- [26] PATEL VD, SHAMSI SA, SUTHERLAND K. Capillary electromigration techniques coupled to mass spectrometry: Applications to food analysis [J]. *Trends Anal Chem*, 2021, 139: 116264.
- [27] PAGLIA G, SMITH AJ, ASTARITA G. Ion mobility mass spectrometry in the omics era: Challenges and opportunities for metabolomics and lipidomics [J]. *Mass Spectrom Rev*, 2022, 41(5): 722–765.
- [28] LAFERRIERE-HOLLOWAY TS, RIOS A, LU Y, *et al.* A rapid and systematic approach for the optimization of radio thin-layer chromatography resolution [J]. *J Chromatogr A*, 2023, 1687: 463656.
- [29] LU Y, CAO Y, CHEN D, *et al.* An online derivatization strategy targeting carbon-carbon double bonds by laser-ablation carbon fiber ionization mass spectrometry imaging: Unraveling the spatial characteristic in mountain-cultivated ginseng and garden-cultivated ginseng with different ages [J]. *Food Chem*, 2023, 410: 135365.
- [30] SI-HUNG L, BAMBA T. Current state and future perspectives of supercritical fluid chromatography [J]. *Trac-Trend Anal Chem*, 2022, 149: 116550.
- [31] PANG X, QIU J, ZHANG Z, *et al.* Wide-scope multi-residue analysis of pesticides in beef by gas chromatography coupled with quadrupole orbitrap mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2023, 407: 135171.
- [32] CHEN L, LI D, RONG Y. Fermentation mechanism of ginkgo rice wine using an ultra-high-performance liquid chromatography-quadrupole/time-of-flight mass spectrometry based metabolomics method [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 105: 104230.
- [33] TYANOVA S, TEMU T, SINITYN P, *et al.* The Perseus computational platform for comprehensive analysis of (prote)omics data [J]. *Nat Methods*, 2016, 13(9): 731–740.
- [34] QIAO Y, ZHANG H, BU D, *et al.* PI: An open-source software package for validation of the SEQUEST result and visualization of mass spectrum [J]. *BMC Bioinform*, 2011, 12: 234.
- [35] HELSENS K, MARTENS L, VANDEKERCKHOVE J, *et al.* Mascot datfile: An open-source library to fully parse and analyse MASCOT MS/MS search results [J]. *Proteomics*, 2007, 7(3): 364–366.
- [36] ALBONIGA OE, GONZALEZ O, ALONSO RM, *et al.* Optimization of XCMS parameters for LC-MS metabolomics: An assessment of automated versus manual tuning and its effect on the final results [J]. *Metabolomics*, 2020, 16(1): 14.
- [37] BEHREND S, TREDWELL GD, BUNDY JG. A software complement to AMDIS for processing GC-MS metabolomic data [J]. *Anal Biochem*, 2011, 415(2): 206–208.
- [38] BHAGYA R, DASH KK. Comprehensive study on applications of artificial neural network in food process modeling [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2022, 62(10): 2756–2783.
- [39] SABER WIA, AL-ASKAR AA, GHONEEM KM. Exclusive biosynthesis of pullulan using taguchi's approach and decision tree learning algorithm by a novel endophytic aureobasidium pullulans strain [J]. *Polymers (Basel)*, 2023, 15(6): 1419.
- [40] BLANCHET L, VITALE R, VAN-VORSTENBOSCH R, *et al.* Constructing bi-plots for random forest: Tutorial [J]. *Anal Chim Acta*, 2020, 1131: 146–155.
- [41] GUO H, LAI J, LI C, *et al.* Comparative metabolomics reveals key determinants in the flavor and nutritional value of coconut by HS-SPME/GC-MS and UHPLC-MS/MS [J]. *Metabolites*, 2022, 12(8): 691.
- [42] WANG D, ZHANG L, HUANG X, *et al.* Identification of nutritional components in black sesame determined by widely targeted metabolomics and traditional Chinese medicines [J]. *Molecules*, 2018, 23(5): 1180.
- [43] CHANG X, CHEN X, GONG P, *et al.* Anti-oxidant and anti-fatigue properties of apple pomace polysaccharides by acid or alkali extraction [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2021, 57(1): 78–91.
- [44] AHMED NN, ZHU P, GOLDING M, *et al.* Salmon food matrix influences digestion and bioavailability of long-chain omega-3 polyunsaturated fatty acids [J]. *Food Funct*, 2021, 12(14): 6588–6602.
- [45] 田潇潇, 方学智, 杜孟浩. 山桐子果不同部位油脂营养成分及抗氧化能力研究[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(9): 91–95.
- TIAN XX, FANG XZ, DU MH. Study on nutritional quality and antioxidant capacity of different parts of idesia polycarpa fruit oil [J]. *J*

- Chin Cereal Oil Assoc, 2020, 35(9): 91–95.
- [46] DU J, ZHONG B, SUBBIAH V, *et al.* LC-ESI-QTOF-MS/MS profiling and antioxidant activity of phenolics from custard apple fruit and by-products [J]. *Separations*, 2021, 8(5): 62.
- [47] CHOI JY, HONG JH, DANG YM, *et al.* Identification markers of adulteration in Korean red ginseng (*Panax ginseng*) products using high-performance liquid chromatography (HPLC) and liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS) [J]. *Anal Lett*, 2018, 51(16): 2588–2601.
- [48] ZHANG D, ADELINA NM, FAN Z, *et al.* Phytochemical profile and biological activities from different parts of *Vaccinium vitis-idaea* [J]. *J Berry Res*, 2022, 12(4): 445–462.
- [49] SHI Q, HAN G, LIU Y, *et al.* Nutrient composition and quality traits of dried jujube fruits in seven producing areas based on metabolomics analysis [J]. *Food Chem*, 2022, 385: 132627.
- [50] LI X, LIU D. Nutritional content dynamics and correlation of bacterial communities and metabolites in fermented pickled radishes supplemented with wheat bran [J]. *Front Nutr*, 2022, 9: 840641.
- [51] LI R, SUN Z, ZHAO Y, *et al.* Application of UHPLC-Q-TOF-MS/MS metabolomics approach to investigate the taste and nutrition changes in tilapia fillets treated with different thermal processing methods [J]. *Food Chem*, 2021, 356: 129737.
- [52] LUO X, DONG K, LIU L, *et al.* Proteins associated with quality deterioration of prepared chicken breast based on differential proteomics during refrigerated storage [J]. *J Sci Food Agric*, 2021, 101(8): 3489–3499.
- [53] GE S, WANG R, YANG L, *et al.* Transcriptomics and gas chromatography–mass spectrometry metabolomics reveal the mechanism of heat shock combined with 1-methylcyclopropene to regulate the cuticle wax of jujube fruit during storage [J]. *Food Chem*, 2023, 408: 135187.
- [54] SARNO R, TRIYANA K, SABILLA SI, *et al.* Detecting pork adulteration in beef for halal authentication using an optimized electronic nose system [J]. *IEEE Access*, 2020, 8: 221700–221711.
- [55] JIANG W, YING M, ZHANG J, *et al.* Quantification of major royal jelly proteins using ultra performance liquid chromatography tandem triple quadrupole mass spectrometry and application in honey authenticity [J]. *J Food Compos Anal*, 2021, 97(3): 103801.
- [56] 严丽娟, 徐敦明, 薛晓峰, 等. 基于液相色谱-高分辨质谱的代谢组学技术用于麦卢卡蜂蜜的甄别[J]. *色谱*, 2019, 37(6): 589–596.
- YAN LJ, XU DM, XUE XF, *et al.* Metabolomics technology based on liquid chromatography-high resolution mass spectrometry for the identification of Meluca honey [J]. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37(6): 589–596.
- [57] 张慧艳, 刘诗文, 齐诗哲, 等. 食品组学技术在食品真伪鉴别和溯源方面应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(3): 948–955.
- ZHANG HY, LIU SW, QI SZ, *et al.* Application progress of food omics technology in food authenticity identification and traceability [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(3): 948–955.
- [58] KANG C, ZHANG Y, ZHANG M, *et al.* Screening of specific quantitative peptides of beef by LC-MS/MS coupled with OPLS-DA [J]. *Food Chem*, 2022, 387: 132932.
- [59] CUI Y, GE L, LU W, *et al.* Real-time profiling and distinction of lipids from different mammalian milks using rapid evaporative ionization mass spectrometry combined with chemometric analysis [J]. *J Agric Food Chem*, 2022, 70(25): 7786–7795.
- [60] LI Z, TAN M, DENG H, *et al.* Geographical origin differentiation of rice by LC-MS-Based non-targeted metabolomics [J]. *Foods*, 2022, 11(21): 3318.
- [61] AMRI F, NIAZI A, YAZDANIPOUR A. Three-pesticide residue analysis in tomato using a fast pressure variation in-syringe dispersive liquid-phase microextraction technique coupled with gas chromatography-mass spectrometry by assisting experimental design [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 2020, 102(3): 615–632.
- [62] FAN S, MA J, CAO M, *et al.* Simultaneous determination of 15 pesticide residues in Chinese cabbage and cucumber by liquid chromatography–tandem mass spectrometry utilizing online turbulent flow chromatography [J]. *Food Sci Hum Well*, 2021, 10(1): 78–86.
- [63] MANDAL S, POI R, BHATTACHARYA S, *et al.* Multiclass multipesticide residue analysis in fish matrix by a modified QuEChERS method using gas chromatography with mass spectrometric determination [J]. *J AOAC Int*, 2020, 103(1): 62–67.
- [64] 胡雪鄂, 薛丰. 脂质特异基质分散萃取超高效液相色谱-串联质谱法测定肉制品中 4 种兽药残留[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(7): 17.
- HU XY, XUE F. Determination of 4 agonist residues in meat by lipid-specific matrix dispersed purification combined with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chem Anal Met*, 2021, 30(7): 17.
- [65] NARDELLI V, ALBENZIO M, GESUALDO G, *et al.* Study of effects of fipronil and fipronil sulphone on meat nutritional quality and validation of confirmatory GC-MS/MS method for their analysis [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2020, 55(3): 1162–1170.
- [66] MANDAL S, POI R, BHATTACHARYA S, *et al.* Multiclass multipesticide residue analysis in fish matrix by a modified QuEChERS method using gas chromatography with mass spectrometric determination [J]. *J AOAC Int*, 2020, 103(1): 62–67.
- [67] WAN K, URAJI M, TOKAI S, *et al.* Enzymatic degradation of allergen peptides from bovine casein by a combination of streptomyces aminopeptidases [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2018, 187(2): 570–582.
- [68] ZHAO L, XIE Q, SHI F, *et al.* Proteolytic activities of combined fermentation with *Lactobacillus helveticus* KLDS 1.8701 and *Lactobacillus plantarum* KLDS 1.0386 reduce antigenic response to cow milk proteins [J]. *J Dairy Sci*, 2021, 104(11): 11499–11508.
- [69] ZHAO X, LU J, LONG S, *et al.* MALDI-TOF MS and magnetic beads for rapid seafood allergen tests [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(43): 12909–12918.
- [70] KANG W, ZHANG J, LI H, *et al.* Quantification of major allergens in peach based on shotgun proteomics using liquid chromatography–tandem mass spectrometry [J]. *LWT*, 2022, 160: 113234.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)

作者简介



张森虎, 硕士研究生, 主要研究方向为食品组学和病原性微生物检测。
E-mail: 1249347178@qq.com



陈雪峰, 教授, 主要研究方向为食品功能成分分析和食品生物技术。
E-mail: chenxuefeng@sust.edu.cn



赵燕妮, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测、食品组学和食品营养学。
E-mail: zhaoyanni@sust.edu.cn