

乳制品中三聚氰胺残留筛查策略研究

次仁卓嘎 扎西穷达 拉毛才旦 央拉*

西藏自治区食品药品检验研究院

DOI:10.32629/as.v9i7.4184

[摘要] 乳制品属于日常生活必需品,含有很多的蛋白质、钙等营养成分,对人的身体健康起着重要的作用。但是乳制品质量安全问题频频发生,给消费者带来严重的健康危害,以三聚氰胺污染事件为主。因此本文以乳制品中三聚氰胺残留筛查策略为研究对象,提出了一种多技术联用和智能算法优化相结合的乳制品三聚氰胺残留筛查方法,目的在于构建高效、精准的乳制品三聚氰胺残留筛查方法,给乳制品质量安全监管提供科学依据,促进乳制品行业的发展。

[关键词] 乳制品; 三聚氰胺; 残留; 筛查策略

中图分类号: TS252.5 文献标识码: A

Research on screening strategies for melamine residues in dairy products

Ciren Zhuoga Zaxi Qiongda Lamo Caidan Yang la*

Xizang Autonomous Region Institute for Food and Drug Control

[Abstract] Dairy products are an essential part of the people's daily diet and rich in nutrients such as high protein and calcium; thus, they help maintain the health and growth of all people. However, there have been numerous problems with the quality and safety of dairy products, such as the melamine contamination incident, which is very harmful to people's health. Based on the above, this paper will investigate and analyze the screening strategy for melamine residues in dairy products, put forward a screening plan that integrates many methods and intelligent algorithm optimisation. The goal is to build an efficient, accurate and scalable detection method that can provide a scientific basis for supervising the quality and safety of dairy products, protect the health of consumers, and promote the development of the dairy industry.

[Key words] dairy products; melamine; residues; screening strategies

目前对于乳制品中三聚氰胺的检测主要是采用高效液相色谱法、气相色谱-质谱联用等方法。尽管这些方法准确度高、灵敏度好,但是检测周期长、成本高,不能满足大规模、快速筛查的要求。同时乳制品基质复杂,含有蛋白质、脂肪等成分,会加大三聚氰胺检测难度,因此寻找一种新的筛查方法,对于提高乳制品质量安全监督,保证消费者饮食安全具有重要意义。

1 乳制品中三聚氰胺残留检测技术

1.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography; HPLC)是以液体流动相为基础的分离分析方法,其分离原理是根据待测组分在固定相和流动相之间分配平衡的不同来实现分离。当样品溶液在高压的作用下通过色谱柱的时候,由于各个组分在两相之间的分配系数不同,因此会以不同的速度被洗脱出来,从而达到分离各组分的目的^[1]。检测环节可以配置多种检测器,紫外可见光检测器使用最多,它的检测原理是利用待测物质对某一波长紫外光具有选择性的吸收,从而实现定量分析。在

乳制品三聚氰胺残留检测方面,高效液相色谱法有着明显的优势,具有较高的分离效率、较快的分析速度和较好的检测灵敏度,可以对乳制品基质中的三聚氰胺含量进行准确的定量。但是该技术也有一定的局限性,样品前处理要求比较严格,需要通过沉淀、萃取等方式有效地去除蛋白质等基质干扰物,防止对色谱柱造成污染或者影响检测结果。其次分析过程中有机流动相消耗量大,运行成本高。另外单次分析时间长,不能满足大批量样品的快速筛查要求。

1.2 气相色谱-质谱联用法

气相色谱-质谱联用技术(Gas Chromatography-Mass Spectrometry; GC-MS)系将气相色谱的高效分离能力与质谱的结构鉴定功能相结合的分析方法。其分离机制是利用待测组分在气态流动相和固定相之间分配平衡的不同来实现的,当载气带着汽化的样品经过色谱柱的时候,由于各个组分在两相中的分配系数不一样,所以表现出不同的保留行为,分配系数小的组分先被洗脱下来,从而达到分离复杂混合物的目的。质谱检测单元的

工作原理是经过色谱分离后各组分在离子源中被电离成带电粒子,在质量分析器中根据质荷比分离,检测器记录各个离子的相对丰度,最后得到特征性质谱图。通过样品质谱图和标准谱库比较,可以对待测物质进行准确鉴定和结构解析^[2]。乳制品中三聚氰胺残留的检测,用GC-MS技术有明显的优势。该方法具有很高的检测灵敏度和很好的选择性,可以对痕量级的三聚氰胺进行准确性、定量分析。但是该技术在实际应用中也存在着一些技术瓶颈。由于三聚氰胺是极性很强、热稳定性差的物质,需要经过衍生化处理才能转化为挥发性的衍生物再进行气相色谱分析,前处理过程比较繁琐,并且会引入误差。其次,仪器设备购置费用高、日常维护费用高,操作人员专业技能要求高,在一定程度上影响了该技术的推广使用。

1.3液相色谱-串联质谱法

液相色谱-串联质谱法(Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry; LC-MS/MS)的高灵敏度特性主要源于其独特的电离机制与质量分析系统。电喷雾电离等软电离技术可以使三聚氰胺分子产生多电荷离子,从而大大增加质谱检测信号的强度。三重四极杆质量分析器用多反应监测模式来完成两级质谱筛选,只让目标离子进入检测系统,大大降低了背景噪声的干扰,信噪比得到了进一步的提高。该技术高特异性是由于串联质谱对母离子和特征子离子同时进行选择性检测。第一重四极杆只允许三聚氰胺的特征母离子通过^[3]。在碰撞池里,母离子受碰撞诱导解离得到特征子离子,第二重四极杆只对某些子离子加以选择性检测。双重筛选大大提高了目标化合物识别的特异性以及检测的准确度。复杂的乳制品基质中使用LC-MS/MS技术可以很好地克服蛋白质、脂肪等基质的干扰,大大减小基质效应。经过色谱分离条件和质谱检测参数的改进,可以达到痕量级三聚氰胺准确定量分析的目的,完全符合现行食品安全标准中对于检测限、定量限的要求,给乳制品质量安全监控提供技术保障。

2 基于多技术联用的乳制品中三聚氰胺残留筛查策略构建

2.1建立近红外光谱模型

在创建以多技术联用来筛查乳制品三聚氰胺残留的策略时,近红外光谱模型的形成属于初筛步骤。该模型建立的第一大基础就是系统地采集出具有足够代表性乳制品样本集,样本涵盖液态奶、乳粉、发酵乳制品等各类产品形态,同时考虑不同生产厂商、生产批次、三聚氰胺污染梯度的样品,保证样本集的异质性、完整性,为模型在实际应用中具有普适性打下基础。

光谱数据采集之后,原始光谱信号很容易受到仪器噪声、基线漂移等系统性干扰因素的影响,这些干扰会使模型的预测效果变差^[4]。因此必须使用合适的化学计量学预处理技术来改善光谱数据。导数光谱法可以有效地消除基线偏移效应,多元散射校正技术可以减小样品颗粒分布不均造成的光谱变异,标准正态变量变换可以提高光谱特征信息的提取效率。

在做好数据预处理之后,采用偏最小二乘回归、主成分回归

等多元校正方法建立定量分析模型,深入挖掘近红外光谱特征与三聚氰胺含量之间定量构效关系。当模型建立之后,就要采取交叉验证和外部检验并用的方式,从预测精确度、稳定性和泛化水平等方面来评价模型的好坏。根据验证结果,用主成分数目优化、算法超参数调整等方式不断改进模型,提高初筛环节的准确性、可靠性,给后续的确证分析提供高效的、准确的筛选依据。

2.2确证技术的确定与整合

2.2.1确定液相色谱-串联质谱法技术

在乳制品三聚氰胺残留筛查体系的建立中,确证技术的选择起着决定性的作用,它的性能好坏直接影响到检测结果是否准确、可靠。经过综合评价,液相色谱-串联质谱法由于具有明显的优势,被确定为确证分析的主要技术平台^[5]。该技术具有很高的检测灵敏度,可以达到痕量级三聚氰胺的准确定量,完全满足现行食品安全限量标准的技术要求。同时它的高度特异性可以有效地区分三聚氰胺和它的结构类似物,大大降低假阳性结果出现的概率。另外,本方法对于复杂的乳制品基质有较好的适应性,可以满足不同产品的检测需求。根据以上技术特点,液相色谱-串联质谱法被选为确证分析的首选方法,给乳制品中三聚氰胺残留的准确测定提供技术保证。

2.2.2优化确证技术的条件和参数

为了充分发挥液相色谱-串联质谱法在乳制品三聚氰胺检测上的技术优势,必须对重要的检测参数进行系统的优化。流动相体系的优化是决定分离效果的关键因素,准确调节有机相和水相的比例,可以达到三聚氰胺有效分离的目的,提高检测的准确性、重现性。流速参数的优化要达到分离效率和分析时间的最佳平衡点,不能因为流速太快造成峰形展宽,也不能因为流速太慢影响分析通量。离子源参数的精确调节也十分重要,通过调节电离能量、喷雾电压等主要参数,可以明显提高三聚氰胺的电离效率,增大质谱响应信号。经由系统的实验安排并加以参数改良,可以明显改善确证技术的总体检测水平。

2.2.3初筛确证技术进行有机整合

初筛技术和确证技术协同整合起来,就是创建起完整的筛查体系的重要部分。近红外光谱法作为初筛技术,具有分析速度快、样品无损、成本低等明显优点,适合于大批量样品的快速筛查,可以有效地排除掉阴性样品,大大提高了筛查效率^[6]。液相色谱-串联质谱法是确证方法,虽然分析周期较长、成本较高,但是其准确性、可靠性无可取代。实际应用上用两级筛查方式,先做近红外光谱法的批量初筛,初筛结果为阳性再做液相色谱-串联质谱法精确定量。分级筛查策略发挥出两种技术的优势,即高效性与准确性,给乳制品质量安全监管体系提供强有力的支撑。

3 结束语

在乳制品三聚氰胺残留检测中,将液相色谱-串联质谱法、近红外光谱等技术综合起来使用可以较好地解决乳制品基质复杂、大规模筛查等问题。该方法给乳制品质量安全提供更科学、

更高效的手段支持,有利于及时发现并控制三聚氰胺污染风险,对食品检测领域技术创新发展具有重大意义。

[参考文献]

- [1]张晨曦,周京丽,陈新宇,等.高效液相色谱法检测乳制品中三聚氰胺的准确性分析[J].实验室检测,2026,4(03):9-12.
- [2]衣燕华,王亚萍.液相色谱-质谱联用法在乳制品中非法添加物检测中的应用[J].现代食品,2026,(01):134-136.
- [3]朱庆松,赵海英,李洪志,等.三聚氰胺双模式传感快速检测技术的建立及在奶粉中的应用[J].扬州大学学报(农业与生命科学版),2025,46(03):105-112.

[4]吴锐滨,陈麒麟,温映兰.优化UPLC-MS/MS法和国标HPLC法对测定乳制品中三聚氰胺的对比研究[J].广东化工,2024,51(17):185-187+213.

[5]康宗华.原料乳及乳制品中三聚氰胺含量检测研究[J].现代食品,2024,30(08):160-162.

[6]王飞雄.乳及乳制品三聚氰胺检测中液相色谱-串联质谱法的运用[J].现代食品,2023,29(14):214-216.

作者简介:

次仁卓嘎(1991--),女,藏族,青海玉树人,本科,职称:中级(工程师)从事的研究方向:食品理化检验。