

飞行时间质谱技术及其在食品安全检测中的应用

The development of time of flight mass and its applications on food quality and safety detection

吴炜亮 李晓明 朱文亮

WU Wei-liang LI Xiao-ming ZHU Wen-liang

龙顺荣 崔海萍 黄翠莉

LONG Shun-rong CUI Hai-ping HUANG Cui-li

(1. 国家食品质量监督检验中心(广东), 广东 佛山 528300; 2. 广东产品质量监督检验研究院, 广东 佛山 528300)

(1. National Testing Center For Food Quality and Supervision (Guangdong), Foshan, Guangdong 528300, China;

2. Guangdong Testing Institute For Product Quality and Supervision, Foshan, Guangdong 528300, China)

摘要: 飞行时间质谱技术(TOF-MS)作为质谱技术的一种,因具有高灵敏度及高分辨率等优点,已作为高端检测手段在食品质量安全领域广泛应用。文章综述飞行时间质谱技术的发展现状,及其在食品添加剂、食品污染物、违法添加的非食用物质、农药残留、兽药残留及真菌毒素 6 个方面应用的国内外研究进展,并展望该技术的应用前景。

关键词: 飞行时间质谱; 食品安全; 检测; 污染物

Abstract: The food contaminants and residues from food processing and food packaging materials are threatening the food quality and safety, such as pesticide residue, veterinary drug, illegal non-food substances and organic pollutants. Therefore, the advanced modern detection methods are indispensable for food analysis. Meanwhile, the complex of food matrix and diversity of the food contaminants and residues also propose the higher requirements for food detection technology. The time of flight mass as one of the mass techniques is considered as a superior analysis technique and has been applied in food quality and safety analysis as a result of its high sensitivity and resolution. In this paper, research progresses of the time of flight mass on the detection of food additives, food contaminants and residues, illegal non-food substances, pesticide residue, veterinary drug and mycotoxin have been reviewed and its probable approaching applications have been prospected.

Keywords: time of flight mass; food quality and safety; detection; contaminants

在食品生产加工过程中产生的或来自于食品包装材料的食品污染物及其残留,如农药残留、兽药残留、违法添加的

非食用物质及有机污染物等,对食品质量安全产生严重的威胁。食品基质的复杂性及食品污染物种类的多样性,也对食品检测技术提出了更高的要求。

由于具有高灵敏度检测,快速、高通量分析以及专一的结构信息等特点,质谱技术在目前众多的分析方法中占据了独特、重要的地位^[1]。飞行时间质谱技术(TOF-MS)作为拥有独特性能的质谱分析系统已广泛应用于食品安全领域,该技术可以高通量快速筛查食品中可能影响食品质量安全的化学物质,如食品添加剂、污染物、违法添加的非食用物质、农药残留及兽药残留等^[2,3]。为了使 TOF-MS 技术可在食品安全检测领域发挥更大的作用,文章主要对 TOF-MS 技术的原理、分类及应用进行综述,旨在为相关的检测研究工作提供参考。

1 TOF-MS 技术

1.1 TOF-MS 技术的原理

从分析化学的角度叙述,对于已知化合物,质谱可以对其进行鉴定和检测;对于未知化合物,质谱可以获知其分子质量、元素组成式及推断其结构;对于复杂体系中的痕量物质,可以对其进行定量分析。TOF-MS 技术通过质荷比不同的离子在动能相同的情况下于恒定电场运动,经过相同的距离而所需的时间不同的原理,对物质成分或结构进行测定。经典的飞行时间质谱主要由离子源、圆筒式飞行管、检测器和记录系统 4 个部分构成^[1,4-6]。

根据离子运动的动能来自加速电压,可得到

$$\frac{m}{e} = \frac{2Vt^2}{s^2} \quad (1)$$

基金项目: 粮食公益性行业科研项目(编号:201313011-7)

作者简介: 吴炜亮(1981—),男,广东产品质量监督检验研究院高级工程师,博士。E-mail:sonveri@163.com

收稿日期: 2015-02-09

式中:

m/e ——离子质荷比;

V ——加速电压, kV;

t ——离子的飞行时间, μs ;

s ——离子的飞行距离, cm。

式(1)表明,离子质荷比与时间的平方成正比,因此测定离子的飞行时间后,即可得到其质荷比。在检测时,较轻的离子具有较高的速率,而较重的离子速率较小,它们先后达到检测器产生信号。通常,离子的飞行时间为微秒数量级。

1.2 TOF技术的发展

TOF-MS在分析领域的应用由其分辨率、灵敏度及离子化技术决定,而其各阶段的技术改进伴随着分辨率、灵敏度的提高及离子化技术的革新。TOF-MS的概念由 Stephens 于 1946 年提出,而 Goudsmit 则于 1948 年提出了在恒定磁场中引入加速离子的虚拟 TOF-MS,离子在此条件下,其螺旋形轨迹角速度与离子初速度及释放角度无关,从而降低了离子不同的初始位置及能量对分析准确度的干扰,此虚拟 TOF-MS 最终于 1951 年制造完成^[7]。由于电子技术及仪器设计的落后,早期的 TOF-MS 并未能保证飞行区中离子初始条件的一致性,而造成了离子之间位置、时间、初动能的差异,使得质谱峰扩宽。初始阶段的 TOF-MS 其分辨率不到 100。

随着双栅级结构、延迟引出技术、脉冲场聚焦及离子镜等技术的使用,TOF-MS 的分辨率得到了较大的改善,如 Wolff 和 Stephens 于 1953 年制造出首台应用脉冲离子引出技术的 TOF-MS;Wiley 和 McLaren 采用了新型二级离子枪以增强离子的聚焦,同时还标志性的离子延迟聚焦技术应用于 TOF-MS 分辨能力的改善,此项技术最终于 1956 年由 Bendix 公司商业化^[1,4,5,7]。

TOF-MS 的离子化技术于 20 世纪 60 年代开始不断发展,在此期间一系列光学电离源应用于 TOF-MS 以实现分析物的离子化,如氩脉冲管等^[8];70 年代中期,随着 TOF-MS 激光离子化技术的巨大进步,促进了激光微探针质谱分析器的诞生。软电离技术的引入使得 TOF-MS 的应用得到了显著的拓宽,使其适用于低挥发性分析物的分析,如生物大分子,其中由 Macfarlane 研发的 californium-252PD 是首款成功用于分析生物大分子的软电离技术^[9]。近年最成功的离子化技术研发成果,无疑是由 Fenn 提出的 ESI 技术及 Tanaka 与 Hillenkamp 提出的 MALDI 技术,这两种电离技术使 TOF-MS 的应用得到几何级数的增长^[7]。时至今日,TOF-MS 技术的应用更为活跃,已广泛应用于食品科学、生命科学、分析化学、表面科学、原子物理学及工艺过程监控等诸多领域,用于研究基因组及蛋白组学、反应动力学、材料表面成分或物理化学变化过程。

1.3 TOF-MS 的分类

质谱及色谱均有各自的优势,将两者揉合为一套分析系

统,可获得最佳的分析手段。根据连接的色谱或光谱对 TOF-MS 进行分类,可将其分为液相色谱—飞行时间质谱(LC-TOF-MS)、气相色谱—飞行时间质谱(GC-TOF-MS)、全二维气相色谱—飞行时间质谱(GC×GC-TOF-MS)、电感耦合等离子体直角时间飞行质谱仪(ICP-TOF-MS)等^[10]。将 LC 和 MS 进行连接,接口技术是关键。根据接口及离子化技术的不同,TOF-MS 主要可分为电喷雾离子源(ESI)和 TOF-MS 组成的 ESI-TOF-MS、大气压化学电离源(APCI)和 TOF-MS 组成的 APCI-TOF-MS、大气压光致电离源(APPI)和 TOF-MS 组成的 APPI-TOF-MS 及基质辅助激光解析(MALDI)和 TOF-MS 组成的 MALDI-TOF-MS。将质谱进行串联可实现多级质谱分析,是 20 世纪 70 年代末兴起的质谱技术,根据串联质谱的不同对 TOF-MS 进行分类,主要有四极杆质谱(quadruple MS)和 TOF-MS 组成的 Q-TOF-MS,离子阱质谱(IT)和 TOF-MS 组成的 IT-TOF-MS^[10]。

2 TOF-MS 在食品质量安全检测中的应用

2.1 食品添加剂

食品添加剂是国家允许使用于食品以改善食品品质的各种化合物,其在中国食品中的使用量需严格执行 GB 2760—2011《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》的规定,但食品添加剂的滥用仍是目前影响食品质量安全的重要因素之一,因此对食品中是否存在滥用添加剂进行快速筛查确证显得尤为重要。陈驰^[3]基于 LC-TOF-MS 建立了食品中多种非法添加的着色剂及易滥用的食品着色剂的筛查方法并构建了相应的筛查数据库。赵延胜等^[11]建立的 HPLC-Q/TOF-MS 方法在筛查奶酪中 29 种非法添加和限用的合成色素时,具有筛查范围广泛,对含有蛋白质、脂肪等基质的食品具有较好的适用性等优点。对于 GB 2760—2011 中常用的食品添加剂,液相色谱或气相色谱已可满足对其是否规范使用的日常检测要求,而对某一类食品添加剂进行检测或筛查时,使用 TOF-MS 等质谱技术则具有快速、筛查范围广及灵敏度高等优点。

2.2 食品污染物

王敏等^[12,13]建立了 LC-IT-TOF-MS 分析方法用于同时检测肉制品中 14 种杂环胺的残留量,并在此方法的基础上开发了同时测定葡萄酒中 14 种杂环胺的方法。两种方法分析时间短,可在食品安全检测过程中对杂环胺进行快速筛查。Dasgupta 等^[14]则建立了检测葡萄及葡萄酒中 12 种多氯联苯、12 种多环芳烃及双酚 A 等持久性环境污染物的 GC×GC-TOF-MS 分析方法,可对检测对象进行很好地分离,降低了低残留浓度下出现假阴性结果的可能性。食用油脂在精炼过程中可能产生 3-氯-1,2-丙二醇酯及缩水甘油酯等有机污染物,一般使用间接法对此两种污染物进行检测,但易产生不一致的检测结果,而 Haines 等^[15,16]建立的 LC-TOF-MS 法可直接对食用油脂中的 3-氯-1,2-丙二醇

酯及缩水甘油酯进行检测,其高分辨率可大大降低杂质的干扰,从而提高了检测食用油脂中污染物的灵敏度。Ha 等^[17]建立了检测肉制品及部分氢化食用油中两种反式油酸(18:1 trans-11 及 18:1 trans-9)的 GC×GC—TOF—MS 方法,可完全区分上述两种反式脂肪酸的色谱峰,从而得出两者之间的比值,用于判别反式脂肪酸的来源。

2.3 违法添加的非食用物质

在食品生产加工过程中,常需要添加各种食品添加剂以改善食品的各种性质及品质,但某些不法食品生产企业为了降低生产成本,在加工过程中使用工业加工助剂或非食用物质(如工业染料、工业火碱等)替代食品添加剂,严重影响食品的安全性,威胁消费者的健康。由于工业中使用的加工助剂种类众多,给快速筛查及鉴定食品中是否添加某种加工助剂的检测工作带来一定的困难,开发基于 TOF—MS 技术的快速筛查方法可有效解决此难题。

在中国,张东雷等^[18]建立了同时检测肉制品中 10 种违法添加的非食用碱性工业染料的 UFLC—IT—TOF—MS 检测方法。郝红元等^[19]使用 IT—TOF—MS 对禽肉中的非法添加物罗丹明 B 进行检测,并对其进行了多级质谱分析。林慧等^[20]利用 Q—TOF—MS 检测可能违法添加于牛肉中的工业染料刚果红,为牛肉及其他肉制品中刚果红的定性、定量分析提供了良好的解决方案。除了肉制品中常出现违法添加非食用物质的现象外,调味料及乳制品也是非食用物质添加的重灾区,因此 TOF—MS 也常被用于此两类食品的安全检测,如黄丽英等^[21]建立了适用于检测辣椒酱、干辣椒、花椒等酱类和香辛料类中 9 种酸性工业染料的 LC—IT—TOF—MS 通用方法;赵延胜等^[22,23]建立了人造奶油中苏丹红类染料化合物的 LC—Q—TOF—MS 检测方法,并进一步研究了奶酪中 29 种禁用和限用合成色素的方法。两种方法对含有蛋白质、脂肪等基质的食品具有较好的适用性。此外,工业染料还被用于水果表皮的染色,以达到色泽鲜艳的目的,胡莉等^[24]为此使用 UPLC—DAD—IT—TOF—MS 对染色水果中的未知染色剂进行定性分析,为食品中使用工业染料的定性提供了一个有效的思路和方法。

在国外,Calbiani 等^[25]对红辣椒食品建立了精确检测其中可能添加 4 种苏丹红染色剂的 Micro LC—Q—TOF—MS 方法,而 Rebane 等^[26]则综述了检测食品中苏丹红染色剂的各种检测方法,并比较了 Micro LC—ESI—Q—TOF—MS 检测方法在内的各种方法的最低检出限,得出 TOF—MS 技术具有更高的灵敏度及分辨率。此外,Soltzberg 等^[27]利用 MALDI—TOF—MS 鉴定了不同种类的颜料和染料,而 Djelal 等^[28]则使用 TOF—MS 技术分析了食品中违法添加染料的氧化中间产物。

与国外的研究相比较,中国的研究主要集中在开发与建立对食品中违法添加的非食用物质的 TOF—MS 快速检测与筛查,而国外在研究开发方法的同时还利用 TOF—MS 技术分析染料在加工过程中产生的中间产物。

2.4 农药残留

在农作物种植过程中,为减少其病虫害,可科学地使用相关农药,但是由于中国对农药的使用未进行严格管理,而导致出现使用违禁农药或滥用农药的现象,这使得初级农产品或以初级农产品为原料制造的预包装食品中农药残留量过高而成为潜在的食品安全隐患。因此,当今对食品农药残留的检测越来越受到重视。然而,中国 GB 2763—2012《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》规定了 322 种允许使用的农药在不同农作物中的最大残留量,为农作物或预包装食品中多种农药残留的定性筛查技术提出了较高的要求,而 TOF—MS 技术的高分辨率及高灵敏度,则可很好地满足快速定性筛查食品中多种农药残留的要求。

姚劲挺等^[29]使用 IT—TOF—MS 对大米和菠菜样品中的 19 种农药残留进行定性分析,并通过软件谱图对比功能对 19 种农药进行了鉴定,发现 TOF—MS 的多级质谱图有效提高了分子式预测结果的准确性;孙碧霞等^[30]则利用 LC—IT—TOF—MS 建立了快速筛查蔬菜中可能残留的 188 种农药的方法,方法检出限为 0.02~5.50 μg/kg。

国外使用 TOF—MS 对食品中农药残留的检测研究开展得更为系统和成熟。Cervera 等^[31]对 GC—TOF—MS 用于定量分析农药残留的能力进行了评估,并建立了一种多级分析方法用于快速扫描水果及蔬菜中的农药残留,此方法可以对分析对象进行检测、鉴别及定量;Cajka 等^[32]使用程序升温蒸发进样串联低压气相色谱—高分辨飞行质谱仪(PTV—LP—GC—HR—TOF—MS)开发了一种用于检测水果基婴儿食品中农药残留的质谱方法,除个别农药残留外,此方法的检出限可达到欧盟对谷物食品及婴儿食品规定的农药最大残留量。由于经过深加工,以农作物为原料的预包装食品中的农药残留较初级农产品会大大降低,而相对于检测方法的灵敏度则需进一步提高,而 TOF—MS 技术可完全满足此方面的需求。如 Ferrer 等^[33]针对预包装食品(橄榄油)中的除草剂建立了相关的 LC—IT—TOF—MS 检测方法,并同时获得碎片的精确质量数和特征同位素分布,从而有助于检测食品中微量的农药残留;Sobhanzadeh 等^[34]建立了一种高效富集及纯化棕榈油中多种农药残留的前处理方法,并使用 LC—TOF—MS 对其进行定量检测。此外,国外还利用 TOF—MS 技术开展针对食品及饮用水中农残分解产物的研究^[35]及大米种植区域内地表水与土壤中包括农药残留在内的多种有机污染物的检测^[36]。

2.5 兽药残留

与植物源食品中农药残留相比较,动物源食品则存在使用兽药后蓄积或存留于畜禽机体或产品(蛋奶制品及肉制品)中的原型药物或其代谢产物^[37]。随着人们对动物源食品由需求型向质量型的转变,动物源食品中的兽药残留已逐渐成为全世界关注的焦点之一。由于多种兽药可在动物源食品的养殖及生产过程中使用,从而要求检测动物源食品中

兽药残留的技术从单一化合物的检测向多种不同化合物的同时定性和定量分析发展^[38-40]。集高灵敏度、高分辨率及精确分子量测定等优势于一身的 TOF—MS 技术,极大地提升了对动物源食品中痕量兽药残留的定性、定量能力^[37-40]。

严丽娟等^[41]利用 UPLC—Q—TOF—MS 与兽药残留数据库相结合,建立了乳制品中 20 种镇静剂的高通量筛查方法。张晓波等^[42]针对婴幼儿配方乳粉中可能残留的 12 种雌孕激素建立了 UFLC—IT—TOF—MS 测定方法,方法采用负离子模式对雌激素进行分析,正离子模式对孕激素进行分析。王美玲等^[43]针对保健食品中的雌激素、雄激素、糖皮质激素和二羟基苯甲酸内酯类药物等 21 种激素成分,使用 HPLC—IT—TOF—MS 的精确质量数匹配及自建标准谱库检索对其进行检测分析。

国外开展利用 TOF—MS 检测食品中兽药残留的有关研究较中国早,Kaufmann 等^[44]使用液—液—固萃取技术纯化、富集肉制品中的极性、中性及非极性兽药残留后,使用 UPLC—TOF—MS 方法对其进行同时定量检测,方法可对超过 100 种的不同种类兽药残留进行筛查。Peters 等^[45]则建立了可用于检测蛋、鱼及肉等 3 种动物源食品中 100 种兽药残留的 HRLC—TOF—MS 筛查方法。牛奶是受世界各国消费者青睐的动物源食品,由于养殖过程中奶牛服用的兽药可能通过代谢途径而残留于生奶中,因此牛奶中的兽药残留检测是检测技术研究的重点之一,Ortelli 等^[46]利用 UPLC—TOF—MS 对牛奶中可能残留的 150 种兽药进行快速扫描,而 Romero-González 等^[47]则对比了轨道阱质谱、Q—TOF—MS 及三重四极杆质谱等高分辨率质谱用于快速扫描筛查牛奶中兽药残留的性能。

2.6 真菌毒素

真菌毒素是一类由丝状真菌在适宜的环境条件下产生的次级有毒代谢产物,被认为是较合成污染物、植物毒素、食品添加剂或农药残留更重要的食源性风险因子,目前已确认化学结构的真菌毒素多达 400 多种,若建立检测方法快速扫描食品中可能存在的微量真菌毒素则有助于保障食品的质量安全。

郑翠梅^[48]应用固相萃取技术结合 LC—Q—TOF—MS 技术,建立了小麦和玉米中单端孢霉烯族毒素、黄曲霉毒素、伏马毒素、赭曲霉毒素 A 和玉米赤霉烯酮 5 类 13 种重要真菌毒素的快速筛查和确证检测方法,该方法可为全面了解粮食中真菌毒素的污染状况提供可靠的技术支持;Sirhan 等^[49]建立的 LC—ESI—Q—TOF—MS 方法则可对易受黄曲霉污染的 5 种食品(大麦、小麦、玉米、花生及花生酱等)中的 4 种黄曲霉毒素进行检测,其最低定量限为 0.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$;Luo Xiaohu 等^[50]则利用 TOF—MS 技术解析黄曲霉毒素 B₁ 在臭氧化水中的降解产物结构及其毒性。

3 展望

近年来,中国的食品质量与安全已成为公众关注的焦点

之一,各种检测手段应用于食品安全领域,以保障食品质量安全及消费者健康。然而,食品基质的复杂性及食品污染物种类的多样性为检测技术提出了更为严苛的要求,因此高效的检测技术需进一步研发,并将其应用于食品中已知及未知成分的分析。质谱技术作为一种高端检测技术具有较高的定性、定量分析选择性,从而有利于缩短样品的前处理过程,TOF—MS 技术因具有高灵敏度及高分辨率的特点已在食品安全领域得到广泛的应用,如检测食品添加剂、食品污染物、违法添加的非食用物质、农药残留、兽药残留及真菌毒素等危害因素。

然而,TOF—MS 技术并不能仅局限于在上述的范围内应用,应在更多层面上发挥其作用,如 TOF—MS 可应用于确证食品危害因素在体内的代谢产物结构,并对其毒性构效关系进行研究,有利于丰富食品风险评估的内容;将 TOF—MS 应用于食品生产加工过程中,以监测其中可能产生的痕量污染物,有助于企业改进生产工艺以控制污染物的生成而达到保障食品安全的目的;TOF—MS 技术对食品相关产品向食品迁移的危害因子进行快速筛查,有利于详尽了解食品相关产品中易迁移至食品的危害因子的特性,有助于及时预警;将 TOF—MS 作为一种手段应用于蛋白质结构的鉴定,可有效了解食品中过敏原蛋白的构象,为获得消除过敏原蛋白活性的途径提供参考;在保健食品领域,TOF—MS 技术可用于对其中的有效成分进行结构鉴定,以防止保健食品中掺假行为的发生。

虽然 TOF—MS 技术在诸多食品安全检测方面已显现优势,但是在复杂的食品样品中检测未知或非目标物质对 TOF—MS 分析来说仍然是一个挑战,而食品中化学污染物及成分数据库的建立可为筛查提供有效的帮助。综上所述,高级质谱技术,尤其是 TOF—MS,已成为分析食品中的化学污染物或生物成分必不可少的手段。

参考文献

- 1 汪聪慧. 有机质谱技术与方法[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2011: 1~60.
- 2 李晓娟, 彭涛, 李重九. 色谱—飞行时间质谱联用技术的特点及其在食品污染物分析研究中的应用[J]. 分析测试学报, 2012, 31(5): 628~632.
- 3 陈驰. 基于液相色谱—飞行时间质谱建立食品中着色剂筛查方法的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2012.
- 4 何美玉. 现代有机与生物质谱[M]. 北京: 北京大学出版社, 2006: 1~18.
- 5 盛龙生, 汤坚. 液相色谱质谱联用技术在食品和药品分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 19~47.
- 6 Gross J H. Mass Spectrometry[M]. 2nd ed. Berlin: Springer, 2011: 117~135.
- 7 Weinberger S R, Davis S, Makarov A, et al. Time-of-flight mass spectrometry[J]. Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2006 (1): 1~70.

- 8 Fernandez F M, Wysocki V H, Futrell J H. Protein identification via surface-induced dissociation in an FT-ICR mass spectrometer and a patchwork sequencing approach[J]. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2006, 17(5): 700~709.
- 9 Laskin J, Futrell J H. Activation of large ions in FT-ICR mass spectrometry[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2005, 24(2): 135~167.
- 10 Wang Xian, Wang Shu-jian, Cai Zong-wei. The latest developments and applications of mass spectrometry in food-safety and quality analysis[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013(52): 170~185.
- 11 赵延胜,杨敏莉,张峰. 液相色谱/四极杆-飞行时间质谱法筛查奶酪中 29 种禁用和限用合成色素[J]. *色谱*, 2011, 29(7): 631~636.
- 12 王敏,郭德华,丁卓平,等. 液相色谱-离子阱-飞行时间串联质谱同时检测肉制品中 14 种杂环胺[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(12): 1377~1381.
- 13 王敏,郭德华,丁卓平,等. 液相色谱-离子阱-飞行时间串联质谱同时检测葡萄酒中 14 种杂环胺[J]. *色谱*, 2012, 30(7): 738~742.
- 14 Dasgupta S, Banerjee K, Patil S H, et al. Optimization of two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for separation and estimation of the residues of 160 pesticides and 25 persistent organic pollutants in grape and wine[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(24): 3881~3889.
- 15 Divinová V, Svejková B, Doležal M, et al. Determination of free and bound 3-chloropropane-1, 2-diol by gas chromatography with mass spectrometric detection using deuterated 3-chloropropane-1, 2-diol as internal standard[J]. *Czech Journal of Food Science*, 2004, 22(5): 182~189.
- 16 Haines T D, Adlaf K J, Pierceall R M, et al. Direct Determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2011, 88(1): 1~14.
- 17 Ha J, Seo D, Shin D. Determination of elaidic and vaccenic acids in foods using GC×GC-FID and GC×GC-TOFMS[J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 252~258.
- 18 张东雷,汪丽娜,陈小珍,等. 超快速液相色谱-离子阱飞行时间质谱法测定肉制品中 10 种碱性染料[J]. *色谱*, 2012, 30(8): 770~776.
- 19 郝红元,冀峰,姚劲挺,等. 离子阱飞行时间串联质谱定性检测禽肉中的罗丹明 B[J]. *中国食品*, 2011(12): 72~73.
- 20 林慧,徐春祥,颜春荣,等. 液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱和超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱用于检测牛肉中的刚果红[J]. *色谱*, 2013, 31(9): 914~919.
- 21 黄丽英,张晓波,陈小珍,等. 液相色谱-离子阱-飞行时间质谱法测定调味品中 9 种酸性工业染料[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(6): 687~692.
- 22 赵延胜,储晓刚,王茜,等. 液相色谱/四级杆-飞行时间质谱对人造奶油中苏丹类染料的检测[J]. *食品安全质量检测学报*, 2011, 2(2): 59~66.
- 23 赵延胜,杨敏莉,张峰,等. 液相色谱/四极杆-飞行时间质谱法筛查奶酪中 29 种禁用和限用合成色素[J]. *色谱*, 2011, 29(7): 631~636.
- 24 胡莉,雷绍荣,郭灵安,等. 液相色谱-离子阱-飞行时间质谱法定性分析未知着色剂[J]. *分析化学*, 2013, 41(1): 110~114.
- 25 Calbiani F, Careri M, Elviri L, et al. Accurate mass measurements for the confirmation of Sudan azo-dyes in hot chilli products by capillary liquid chromatography - electrospray tandem quadrupole orthogonal-acceleration time of flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1058(1~2): 127~135.
- 26 Rebane R, Leito I, Yurchenko S, et al. A review of analytical techniques for determination of Sudan I~IV dyes in food matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(17): 2747~2757.
- 27 Soltzberg L J, Hagar A, Kridaratikorn S. MALDI-TOF mass spectrometric identification of dyes and pigments[J]. *Journal American Society of Mass Spectrometry*, 2007, 18(11): 2001~2006.
- 28 Djelal H, Cornee C, Tartivel R, et al. The use of HPTLC and direct analysis in real time-of-flight mass spectrometry (DART-TOF-MS) for rapid analysis of degradation by oxidation and sonication of an azo dye[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, 6(2): 21~31.
- 29 姚劲挺,冀峰,郝红元,等. 离子阱飞行时间串联质谱快速筛查农产品中农药残留[J]. *检验检疫学刊*, 2009, 19(5): 12~17.
- 30 孙碧霞,郭德华,丁卓平,等. 液相色谱-离子阱-飞行时间串联质谱快速筛查蔬菜中 188 种农药残留[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(10): 1017~1024.
- 31 Cervera M I, Portolés T, Pitarch E. Application of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for target and non-target analysis of pesticide residues in fruits and vegetables[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1244: 168~177.
- 32 Cajka T, Hajslova J, Lacina O, et al. Rapid analysis of multiple pesticide residues in fruit-based baby food using programmed temperature vaporiser injection - low-pressure gas chromatography - high-resolution time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1186(1~2): 281~294.
- 33 Ferrer I, Thurman M, Zweigenbaum J. 液相色谱/离子阱质谱和飞行时间质谱分析橄榄油中的特丁津除草剂[J]. *环境化学*, 2005, 24(6): 735~738.
- 34 Sobhanzadeh E, Abu Bakar N K, Bin Abas R, et al. Low temperature followed by matrix solid-phase dispersion-sonication procedure for the determination of multiclass pesticides in palm oil using LC-TOF-MS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2~3): 308~313.
- 35 Hernández F, Sancho J V, Ibáñez M, et al. Investigation of pesticide metabolites in food and water by LC-TOF-MS[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2008, 27(10): 862~872.

- 36 Hernández F, Portolés T, Ibáñez M, et al. Use of time-of-flight mass spectrometry for large screening of organic pollutants in surface waters and soils from a rice production area in Colombia[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 439: 249~259.
- 37 刘畅. 食品中兽药残留高通量筛查与检测平台的建立及膳食暴露评估研究[D]. 上海: 第二军医大学, 2013.
- 38 刘吉成. HPLC—MS/MS测定猪肉和猪肝中氯霉素残留量的研究[J]. *食品与机械*, 2012, 28(4): 93~95.
- 39 何亚斌. UPLC—MS—MS法测定水产品中克百威及其代谢物[J]. *食品与机械*, 2012, 28(4): 89~92.
- 40 任佳, 郑小平, 黄菲菲, 等. UPLC—MS/MS法测定乳制品中的氯霉素类药物[J]. *食品与机械*, 2011, 27(4): 75~77.
- 41 严丽娟, 张洁, 潘晨松, 等. 超高效液相色谱—飞行时间质谱法高通量筛查乳制品中20种镇静剂[J]. *分析化学*, 2013, 41(1): 31~35.
- 42 张晓波, 黄丽英, 陈小珍, 等. UFLC—IT—TOF—MS分析婴幼儿配方乳粉中的12种雌孕激素[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(11): 1289~1295.
- 43 王美玲, 颜鸿飞, 傅善良, 等. 高效液相色谱—离子阱飞行时间质谱对保健食品中激素类成分的快速筛查和确证[J]. *色谱*, 2012, 30(10): 980~985.
- 44 Kaufmann A, Butcher P, Maden K, et al. Quantitative multi-residue method for about 100 veterinary drugs in different meat matrices by sub 2- μ m particulate high-performance liquid chromatography coupled to time of flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1194(1): 66~79.
- 45 Peters R J B, Bolck Y J C, Rutgers P, et al. Multi-residue screening of veterinary drugs in egg, fish and meat using high-resolution liquid chromatography accurate mass time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(46): 8206~8216.
- 46 Orтели D, Cognard E, Jan P, et al. Comprehensive fast multi-residue screening of 150 veterinary drugs in milk by ultra-performance liquid chromatography coupled to time of flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography B*, 2009, 877(23): 2363~2374.
- 47 Romero-González R, Aguilera-Luiz M M, Plaza-Bolaños P, et al. Food contaminant analysis at high resolution mass spectrometry: Application for the determination of veterinary drugs in milk[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(52): 9353~9365.
- 48 郑翠梅. 高效液相色谱—四级杆—飞行时间质谱法同时测定粮食中13种真菌毒素[D]. 泰安: 山东农业大学, 2012.
- 49 Sirhan A Y, Tan G H, Wong R C S. Determination of aflatoxins in food using liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time of flight mass spectrometry (LC—ESI—QTOF—MS/MS) [J]. *Food Control*, 2013, 31(1): 35~44.
- 50 Luo Xiao-hu, Wang Ren, Wang Li, et al. Structure elucidation and toxicity analyses of the degradation products of aflatoxin B1 by aqueous ozone [J]. *Food Control*, 2013, 31(2): 331~336.

(上接第230页)

- 3 张卫明, 石雪萍. 紫苏全草营养成分测定[J]. *食品研究与开发*, 2009, 30(2): 132~135.
- 4 张志军, 张鑫, 李会珍, 等. 环境因素和添加剂对紫苏花青素稳定性的影响[J]. *食品研究与开发*, 2011, 32(6): 21~24.
- 5 胡晓丹, 孙爱东, 王彩霞, 等. 超声波辅助提取紫苏叶中花色苷的工艺研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(6): 183~188.
- 6 胡晓丹, 张德权, 孙爱东, 等. 大孔吸附树脂纯化紫苏叶花色苷的研究[J]. *北京林业大学学报*, 2008, 30(4): 34~38.
- 7 谭周进, 谢达平, 李立恒, 等. 蜜环菌多糖分离纯化及性质的研究[J]. *食品与机械*, 2002(4): 13~15.
- 8 李超, 林松毅, 周斌, 等. 废弃香菇培养基中多糖类化合物的提取与初步纯化[J]. *食品与机械*, 2008, 24(6): 62~67.
- 9 郭巧玲, 杨学敏, 谢建华, 等. 菠萝多糖脱色工艺的研究[J]. *漳州师范学院学报(自然科学版)*, 2012(3): 90~93.
- 10 纪纯阳, 矫丽曼. 牛肝菌多糖脱色方法的研究[J]. *辽宁林业科技*, 2010(4): 20~21.
- 11 贾淑珍, 王成忠, 于功明. 香菇多糖脱色方法的研究[J]. *食品科技*, 2007(6): 113~115.
- 12 肖丽霞, 于洪涛, 胡晓松. 香菇多糖的树脂脱色工艺研究[J]. *食品与机械*, 2011, 27(6): 241~244.
- 13 张华林, 王冬梅, 杨红艳, 等. 树脂吸附对巴戟天多糖脱色脱蛋白的工艺研究[J]. *现代食品科技*, 2012, 28(12): 1709~1713.
- 14 陈振兴, 陈地灵, 林励, 等. 利用 D-900 树脂对巴戟天多糖脱色工艺进行优化[J]. *食品科学*, 2012, 33(8): 71~75.
- 15 丁保金, 金丽琴, 吕建新. 多糖的生物活性研究进展[J]. *中国药理学杂志*, 2004, 39(8): 561~564.
- 16 欧阳薇, 乐龙, 王志祥, 等. 超声波优化栀子苷提取的工艺研究[J]. *中国药物警戒*, 2011, 8(3): 155~157.
- 17 汪仁官, 陈荣召. 实验设计与分析[M]. 北京: 中国统计出版社, 1998.
- 18 常瑜, 邢金龙, 白英彬, 等. 活性炭脱色性能的研究[J]. *太原工业大学学报*, 1995, 26(2): 95~98.
- 19 David J, Sessa F J, Ellerb D E, et al. Improved methods for decolorizing corn zein[J]. *Industrial Crops and Products*, 2003, 18(1): 55~65.
- 20 Cheryan M. Method for extracting xanthophylls from corn: United States Patent, 6169217[P]. 2001—01—02.
- 21 陈荔红, 郑宝东. 仙草胶提取液脱色工艺的研究 II—活性炭[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(17): 36~40.
- 22 李瑞, 陈华, 夏秋瑜. 椰壳活性炭脱色蔗糖溶液的研究[J]. *现代食品科技*, 2007, 23(12): 53~55.
- 23 李春英, 李晓娟, 杨磊, 等. 响应面分析法优化甘草酸和甘草黄酮联合提取工艺[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2009, 29(3): 390~395.