

液相色谱质谱技术在食品掺假中的应用

郑越男^{1,2}, 郭亚辉¹, 曹进^{2*}, 钱和¹

(1. 江南大学食品学院/食品科学与技术国家重点实验室, 无锡 214122;

2. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘要: 食品欺诈是食品安全风险防控领域中的重要方面, 其中食品掺假作为食品欺诈的一种类型, 因其掺假物的种类性质、方式等不同往往可能带来或者引入食品安全问题。针对全球性食品掺假行为, 本文综述了近年来液相色谱-质谱联用技术用于解决肉制品、牛奶、食用植物油、蜂蜜 4 类食品掺假问题, 总结了该 4 类食品的主要掺假行为, 其中肉制品掺假分为地理来源改变、肉种类替代、添加剂非法使用、过敏原引入、病死畜禽肉; 乳制品掺假主要有奶源产地改变、不同动物奶、添加富氮化合物、添加剂违规; 植物油掺假主要有油种类混合、掺入不可食用油、植物油产地改变、添加工业染料; 蜂蜜常见的掺假方式有蜂蜜产地、植物油源、添加糖浆。对液相色谱-质谱鉴别食品真伪的前处理方法(液液萃取、固相萃取)也进行了总结, 以期液相色谱-质谱联用技术在食品真实性技术鉴别应用提供有益参考。

关键词: 液相色谱-质谱; 食品掺假; 液液萃取; 固相萃取

Application of liquid chromatography-mass spectrometry in food adulteration

ZHENG Yue-Nan^{1,2}, GUO Ya-Hui¹, CAO Jin^{2*}, QIAN He¹

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

ABSTRACT: Food fraud is an important aspect in the field of food safety risk prevention and control. Food adulteration is a type of food fraud, which may bring or introduce food safety problems due to the nature and manner of adulterated products. In view of the global food adulteration behavior, this paper reviewed the application of liquid chromatography-mass spectrometry in solving the adulteration problems of meat products, dairy milk, edible vegetable oil, and honey in this article as well as summarized the existing adulteration of these 4 kinds of food. Adulteration of meat products could be divided into geographical origin change, meat substitution, illegal use of additives, addition of allergens, use of death livestock and poultry. Adulteration of dairy products mainly included origin change of milk, types of milk, addition of nitrogen-rich compounds, and additives. Adulteration of vegetable oils mainly included oil blending, incorporation of non-edible oils, origin change of vegetable oils, and addition of industrial dyes. Common adulteration of honey were different habitats, nectar source, and adding syrup. The pretreatment methods (liquid-liquid extraction, solid-phase extraction) for identifying the authenticity of food by liquid chromatography-mass spectrometry were summarized, in order to provide a useful reference for the

基金项目: 国家重点研发计划资助 (2017YFC1601300)、国家重点研发计划项目(2017YFC1601700)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China(2017YFC1601300), and National Key R&D Program of China (2017YFC1601700)

***通讯作者:** 曹进, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: caojin@nifdc.org.cn

***Corresponding author:** CAO Jin, Ph.D, Professor, National Institutes for Food and Drug Administration, District, Beijing 100050, China. E-mail: caojin@nifdc.org.cn

identification and application of food authenticity technology by liquid chromatography-mass spectrometry.

KEY WORDS: liquid chromatography-mass spectrometry; food adulteration; liquid-liquid extraction; solid-phase extraction

1 引言

食品欺诈行为是伴随着食品工业和贸易的扩大,由于经济利益的驱动而存在的全球性的食品安全相关问题,其中食品掺假是食品欺诈行为的一个主要表现形式。仅在英国,食品和饮料行业每年可能会因欺诈而损失 120 亿英镑^[1]。美国药典委员会建立的食品欺诈数据库在 1980-2013 年里包含 2000 多条食品欺诈的数据,迄今为止该数据已上升到 9000 多条。Everstine^[2]分析了自 1980~2013 年期刊和媒体报道的 137 个具有代表性的经济利益驱动型食品掺假事件,这些事件涵盖鱼类和海鲜(24 个事件)、乳制品(15 个事件)、油脂(12 个事件)等 11 类食品。Moore 等^[3]分析了 1305 份食品掺假记录发现橄榄油、牛奶、蜂蜜是学术期刊上报道的最常见的掺假目标。

食品种类各式各样,掺假方式多样。近年来,液相色谱-质谱联用技术因其检测灵敏度高、选择性好、分离能力强、定性定量结果可靠、分析时间短、应用范围广等优点在食品掺假方面具有较好的应用,是食品掺假行为鉴别的一个重要技术支撑手段。液液萃取、固相萃取(solid-phase extraction, SPE)作为常见的通用型前处理技术也常常作为液相色谱-质谱联用技术的前处理方式,在食品真实性领域广为应用。液液萃取常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、乙酸、乙酸乙酯、正己烷、乙腈、丙酮等,液液萃取过程具有选择性,可与其他分离方法相配合,操作简单,传质速度快,周期短,便于连续操作,易控制,但消耗大量有机溶剂。固相萃取采用选择性吸附、选择性洗脱的方式对样品进行富集、分离和净化,通过吸附剂从给定的样品中分离目标化合物^[4]。

本文介绍了肉制品、乳制品、植物油、蜂蜜的常见掺假方式,并对液相色谱-质谱技术在这 4 大类食品的掺假问题方面的应用进展进行综述,以期液相色谱-质谱联用技术在食品真实性技术鉴别应用提供有益参考。

2 液相色谱-质谱联用技术在肉制品掺假中的应用

2.1 地理来源改变

液相色谱-质谱联用技术结合蛋白质组学与代谢组学技术分析肉制品中的蛋白质、脂质等成分,可有效进行地理来源判别。Mi 等^[5]研究西藏猪和三元杂交猪(杜洛克×长白×约克夏)猪肉中关键蛋白的差异,蛋白质提取和蛋白酶消化后的样品通过 C₁₈ SPE 柱脱盐纯化,使用纳米液相系

统进行色谱分离后进行肽的质谱分析,在 m/z 300~1800 质量范围内进行全扫描,利用含 50062 个蛋白质序列的 UniProt Pig 数据库对串联质谱进行了蛋白质鉴定。为区分西藏、吉林和三门峡黑猪, Mi 等^[6]用异丙醇提取样品,高效液相色谱-串联质谱分析生猪肉的脂质,共鉴定出 1180 种脂质,4 种、3 种、8 种脂质分别被确定为西藏、吉林和三门峡黑猪的潜在鉴别标志物。Liu 等^[7]通过液相色谱-离子阱-质谱分析悉尼、昆士兰州、塔斯马尼亚州三地牛肉中维生素 D₃ 含量从而判别地理来源。

2.2 肉类替代

以价格低廉的鸡肉、鸭肉、猪肉及其他动物肉类冒充价格较高牛、羊肉等以赚取高额利润严重侵害了消费者的利益,借助液相色谱-质谱可通过筛选出不同肉类种属特征性多肽进行鉴别,对掺假样品进行定量分析。为在猪、鸡、鸭、牛、羊的熟肉中寻找具有物种特异性的热稳定肽生物标记物, Wang 等^[8]首先用超高效液相色谱串联三重四级杆飞行时间质谱从 5 种不同生肉中获得每种动物的总离子色谱,利用蛋白质引物对这些数据分析以寻找同源蛋白质和潜在肽生物标记物,在不设置靶向同源蛋白情况下获得 5 种动物中潜在肽生物标志物;其次,用四极杆/离子阱质谱对生肉和熟肉的肽生物标志物进行鉴定。Kim 等^[9]采用一维凝胶电泳法对牛肉、猪肉、鸡肉、鸭肉的肌原纤维和肌浆蛋白进行分析,并对部分蛋白质进行液相色谱-串联质谱分析,证实肌钙蛋白 I、烯醇化酶 3、L-乳酸脱氢酶和磷酸三糖异构酶可作为区分哺乳动物和家禽的有用指标。

2.3 添加剂违规

目前,超限量、超范围滥用食品添加剂是当前欺诈掺假类食品安全问题的突出表现。山梨酸盐和亚硝酸盐在肉类加工中的使用可能导致 2-甲基-1,4-二硝基吡咯的形成, Molognoni 等^[10]建立液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)测定 2-甲基-1,4-二硝基吡咯的分析方法:低温固液萃取样品,以二异丙基-3-氨基丙基硅烷与羟基化二氧化硅为液相色谱柱固定相,采用 ESI 和 APCI 模式检测 54 种发酵、腌制、干燥熟肉制品中的 2-甲基-1,4-二硝基吡咯。Siddiqui 等^[11]为测定肉制品中硝酸盐,以阳离子表面活性剂氯化十六烷基吡啶和乙腈(50:50, V:V)为流动相,ESI+ 模式下, m/z 50~100 质量范围内全扫描,检出限(limit of detection, LOD)、定量限(limit of quantity, LOQ)分别为 0.0599 和 0.1817mg/Kg。Molognoni 等^[12]采用 0.1%乙酸酸化的萃取溶液(甲醇:乙腈:水, 45:45:10, V:V:V)和低温分配(-60 °C)的

方法对纳他霉素、对羟基苯甲酸、山梨酸、乳酸链球菌肽、生物胺、六亚甲基四胺、苯甲酸、乳酸、柠檬酸进行 LC-MS/MS 分析。

2.4 蛋白类过敏原

现代肉类加工过程中常添加含食物过敏原(例如大豆、牛奶、蛋清蛋白)的物质,免疫化学是检测食物过敏原常见手段,但该方法对加工食品检测能力较弱,食品基质-引起抗原表位改变,交叉反应性和基质干扰。近年来,基于质谱分析复杂食物基质中蛋白质和肽组成的方法成为检测食物过敏原的有效手段。Montowska 等^[13]用少量大豆、牛奶和蛋清蛋白添加剂制备乳化型香肠,采用超高效液相色谱-四级杆-飞行时间串联质谱(识别蛋白质和肽的标记)和超高效液相色谱-三重四级杆质谱(靶向鉴定所选肽标记物)分析香肠中的过敏原。Hoffmann 等^[14]建立高效液相色谱-串联质谱同时检测肉制品中羽扇豆、豌豆和大豆蛋白的方法,四级杆-飞行时间串联质谱鉴定羽扇豆,豌豆和大豆的胰蛋白酶标记肽,高效液相色谱测定肉制品中的羽扇豆、豌豆和大豆蛋白含量。

2.5 死亡时间鉴定

液相色谱-质谱检测畜禽肉死亡时间有助于人们识别病死畜禽肉,消除潜在的食品安全风险。Wu 等^[15]将牛背最长肌在-1.5 °C条件下贮存 0、2、7、21、28 d,提取蛋白质,通过一维凝胶电泳分析蛋白质条带数量,SDS-PAGE 分离 17 个蛋白质条带,LC-MS/MS 分析牛背最长肌中的蛋白质及其在贮存过程中的降解产物,研究牛肉贮存中蛋白质变化。Sidwick 等^[16]研究送往屠宰场的鸡的死亡时间(屠宰时死亡/宰前死亡),用水和有机溶剂连续萃取、超声、离心,上清液作为水提取物保留,剩余组织颗粒二氯甲烷:甲醇(3:1, V:V)萃取,采用液相色谱-四级杆-飞行时间质谱对屠宰时死亡和宰前死亡的鸡的肌肉、心脏和肝脏组织进行代谢分析,通过代谢特征分析组织中的细微代谢差异,将二者区分开来。

3 液相色谱-质谱联用技术在牛奶掺假中的应用

3.1 地理来源改变

不同地区牛奶成分种类与含量存有差异,冒充优质奶源地以攫取高额利润的掺假事件常有发生。Li 等^[17]提取 Murrah、Nili-Ravi、Mediterranean 3 个地区牛奶中乳清蛋白后胰蛋白酶消化,肽混合物用串联质谱标签试剂标记,反相色谱柱分离样品,毛细管高效液相色谱进一步分离和鉴定,串联质谱鉴定和定量。Caira 等^[18]为区分意大利水牛奶与其他国家水牛奶的区别,结合蛋白质组学方法,采用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱、纳米液相色谱-电喷雾电离串联质谱对奶中的 β -酪蛋白进行分析。Yang 等^[19]也通过液相色谱-四级杆-飞行时间质谱分析甲醇提取的牛奶样品以获得代谢物数据,主成分

分析、偏最小二乘判别分析和正交偏最小二乘判别分析分析数据,从而研究荷斯坦奶牛牛奶和其他地区牛奶代谢物之间的差异。

3.2 不同动物奶混合添加

不同动物奶的营养价值与产量不一导致不同种类奶混合掺假,如羊奶中掺入牛奶粉、牛奶等。Rocchi 等^[20]建立高效液相色谱-二极管阵列-串联质谱法分析奶牛、水牛、牦羊和山羊乳中类视黄醇。前处理包括用乙醇脱蛋白,己烷萃取分析物,-18 °C下储存 1 h,类视黄醇产率超过 66%。Anagnostopoulos 等^[21]为深入研究和表征来自纯种希腊绵羊和山羊的乳清蛋白质组,通过纳米液相色谱-质谱分析蛋白质的组成,基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析定量特定乳清蛋白。

3.3 富氮化合物添加

牛奶中非法添加富氮掺假物以提升氮含量,常见的有双氰胺、三聚氰胺、尿素、缩二脲、缩三脲、环丙氨嗪、脘脲、氰尿酸、植物蛋白等。Tay 等^[22]检测婴儿配方奶粉中掺入洗涤剂粉末,采用液相色谱-四级杆/离子阱串联质谱指纹识别方法鉴定掺假与不掺假样品之间的判别离子,液相色谱-四级杆-飞行时间质谱结合化学计量学验证十二烷基苯磺酸盐是洗涤剂粉末标记物,可检测低至 0.01%洗涤剂粉末掺假水平。Macmahon 等^[23]用 2%甲酸萃取,LC-MS/MS 对脱脂乳、脱脂奶粉中掺假物双氰胺、尿素、缩二脲、缩三脲、环丙氨嗪和脘脲进行分析。Frank 等^[24]建立三聚氰胺、双氰胺、氰尿酸等 14 种富氮掺假物在婴儿配方奶粉、牛奶及其他乳制品中掺假情况的 LC-MS/MS 方法。Lutter^[25]、Chen 等^[26]分别用 SPE、分散微固相萃取作前处理,LC-MS/MS 测定奶粉中三聚氰胺。Luykx 等^[27]为鉴定掺假脱脂乳粉中植物蛋白含量,用纳米 LC-MS/MS 对得到的样品多肽混合物进行研究。

3.4 添加剂违规

为延长牛奶保质期,不良商家非法或过量添加杀菌剂、食品添加剂等。Caira 等^[18]采用乙腈-乙酸乙酯混合萃取原乳、全脂奶粉、奶酪中的十种季铵杀菌剂,通过 LC-MS/MS 进行分析。Slimani 等^[28]基于反相液相色谱-串联质谱(reversed phase liquid chromatography-tandem mass spectrometry, RPLC-MS/MS)定量测定乳制品中 *N*-(3-氨基丙基)-*N*-十二烷基丙烷-1,3-二胺残留量。Bessaire 等^[29]在奶粉样品中加入 ¹³C、²H₂-FA 内标溶液,2,4-二硝基苯肼作为衍生剂进行衍生化,通过 LC-MS/MS 分析奶粉中的甲醛。

4 液相色谱-质谱联用技术在植物油掺假中的应用

4.1 地理来源改变

将不同地理来源植物油中酚类成分、脂肪酸组成等作

为地理判别特征从而通过液质分析。Kelebek 等^[30]比较土耳其其 Ayvalik、Gemlik、Memecik 3 个地区天然橄榄油酚类成分,通过正己烷-甲醇萃取样品,采用液相色谱-二极管阵列-电喷雾电离质谱分析橄榄油中酚类成分。Ghisoni^[31]、Gil-Solsona 等^[32]将超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱和代谢组学相结合,进行多元分析,区分意大利与西班牙不同地区特级初榨橄榄油。Bajoub 等^[33]研究 Meknès、Ouazzane、Tyout-Chiadma 3 个地区 136 个初榨橄榄油样本酚类组分组成,采用甲醇-乙腈萃取,高效液相色谱-质谱分析,并验证 136 个酚类组分是否具有作为地理判别特征的潜力。Bajoub 等^[34]利用液相色谱-飞行时间质谱和液相色谱-离子阱-质谱对摩洛哥 7 个地区种植 156 个品种的初榨橄榄油中 25 个不同化学家酚类化合物进行定性定量分析,从而追踪不同地区橄榄油地理来源。

4.2 非食用油混合

地沟油、火锅油、泔水油、过期油等不可食用油非法添加损害消费者利益和健康。Ma 等^[35]建立免疫亲和层析结合 LC-MS/MS 测定植物油中辣椒素和二氢辣椒素的方法,将高度特异性的类辣椒素多克隆抗体与 CNBr 活化的 Sepharose 4B 共价偶联,作为免疫吸附剂装入聚乙烯柱获得免疫亲和层析柱以提升对辣椒素和二氢辣椒素的选择性,最后 LC-MS/MS 定量。陈红等^[36]火锅油、泔水油及地沟油经皂化后用石油醚+乙醚(1+1)提取后,以 2、3、4、6-d6 胆固醇为内标,超高效液相色谱-三重四级杆串联质谱测定火锅油、泔水油及地沟油中胆固醇含量,该方法灵敏度、准确度及专属性良好。

4.3 添加工业染料

工业合成染料几乎不能为人体提供营养物质,有些甚至危害人体健康。为改善植物油色泽而向其中添加罗丹明 B、苏丹红等工业染料可通过液相色谱-质谱检测。赵得娟等^[37]检测辣椒油中人工染料罗丹明 B,经 2%三氯乙酸的正己烷溶液萃取、超声 5 min、PCX 柱净化后,在超高效液相色谱-串联质谱上分析罗丹明 B 含量,该方法在 5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好($r>0.9995$)。陈静等^[38]测定辣椒油的苏丹红 I、II、III、IV,经二氯甲烷与乙腈提取、一维色谱柱分离、 C_{18} SPE 柱净化后在 LC-MS/MS 上分析,该方法 LOD $<0.2 \mu\text{g/L}$ 。

4.4 油类混合掺假

高价油中掺入廉价油的事件数见不鲜,比如向橄榄油、芝麻油、山茶油中掺入大豆油、花生油等。Zhang 等^[39]超声波辅助皂化后,蒸馏水:正己烷(1:1, V:V)萃取,MRM 模式下采用 LC-MS/MS 测定山茶油和橄榄油中的生育酚等生物活性物质。Wu 等^[40]开发一种基于羧化磁多壁碳纳米管 c-MWCNT-MNPs 和 LC-MS/MS 的快速、简便、灵敏的方法,通过使用 c-MWCNT-MNP 从芝麻油中提取酚类化

合物,随后将其分离并通过 LC-MS/MS 分析,用于测定芝麻油中的 23 种酚类化合物。同种但不同质量等级油类混合也是常见掺假手段。Alves 等^[41]分析特级初榨橄榄油和初榨橄榄油,通过气相色谱-质谱分析脂肪酸,基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析三酰基甘油,固相萃取获得的极性脂质部分通过液相色谱-质谱分析。

5 液相色谱-质谱联用技术在蜂蜜掺假中的应用

5.1 地理来源改变

不同地理来源的蜂蜜具有其产地特征,根据产地特征如矿物质、氨基酸、糖类物质、酚类物质及其它代谢物的结构、种类、含量等结合液相色谱-质谱解决蜂蜜的地理来源掺假问题。She 等^[42]通过对碳稳定同位素、寡糖和多酚类物质分析,结合偏最小二乘回归分析,采用元素分析同位素比值质谱、液相色谱-同位素质谱、气相色谱-质谱、液相色谱-质谱,确定金合欢蜂蜜的来源(山西、陕西、甘肃、河南、辽宁、山东)。Kowalski 等^[43]采用 LC-MS/MS 测定波兰和斯洛伐克两个地区蜂蜜中天冬氨酸、天冬酰胺、谷氨酸、谷氨酰胺、丙氨酸、精氨酸等 20 种游离氨基酸,对游离氨基酸谱进行表征,该方法具有良好的灵敏度。

5.2 糖浆掺假

由于市场对蜂蜜的需求量大,为了提升蜂蜜的产量,掺入糖浆的假蜂蜜层出不穷。果葡糖浆、玉米糖浆、大米糖浆、淀粉糖浆、高果糖浆、甜菜糖浆、甘蔗糖浆等是常见的掺假糖浆。Du 等^[44]开发了一种简单、快速、有效的超高效液相色谱-四级杆-飞行时间质谱方法检测掺假蜂蜜中的玉米糖浆、高果糖浆、倒糖浆和大米糖浆方法,可检测出蜂蜜中含有 10%掺假糖浆。费晓庆等^[45]采用液相色谱-同位素质谱对 38 种纯正蜂蜜中掺入的 C_4 和 C_3 植物糖浆进行研究,并测定纯正蜂蜜样品、蛋白质、及各种糖组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,并计算 $\delta^{13}\text{C}$ 差值。张睿等^[46]也对对 93 种纯天然蜂蜜中掺假的淀粉类糖浆中的麦芽三、四、五、六、七糖进行 LC-MS/MS 定性定量分析。

5.3 植物源掺假

单花蜜植物源单一,因其价格高,营养价值、性状特点优于杂花蜜,常出现蜜源掺假如杂花蜜掺入单花蜜,同时也存在低价单花蜜冒充高价单花蜜问题。Zhou 等^[47]为区别荆花蜂蜜和油菜蜂蜜,以山奈酚、桑色素、阿魏酸作为标记,HLB 柱萃取,通过高效液相色谱-二极管阵列-串联质谱在蜂蜜样品中定量 12 种类黄酮,应用主成分分析、偏最小二乘分析、偏最小二乘判别分析对蜂蜜样品进行分类。Bertoncelj 等^[48]以橙皮素为内标,经过 Strata-XSPE 柱纯化,液相色谱-质谱对 7 种 Slovenian 蜂蜜中的黄酮类化合物鉴定和定量。Ares 等^[49]通过弱阴离子交换吸附剂固

相萃取, 液相色谱-质谱对蜂蜜中 12 种完整的葡萄糖苷进行定量, 以根据葡萄糖苷的差异辨识蜂蜜(石楠、迷迭香、香橙花等)的不同来源。

6 总 结

食品掺假已经变成不可避免的全球性问题, 肉制品、牛奶、食用植物油、蜂蜜作为最容易出现掺假问题的 4 类食品, 掺假手段众多, 液相色谱质谱联用技术利用食品组学技术可解决这些食品欺诈问题, 在食品真实性技术中有着重要的作用, 可以作为有效防御食品掺假的重要技术手段, 用于开展食品安全风险监测与评估的工作。液相色谱质谱前处理耗时, 前处理技术仪器化有利于与液相色谱质谱联用技术的耦合。合适的离子源和质量分析器、优化离子化条件和色谱条件、基质效应最小化依旧是液质联用技术的关键。目前质谱仪小型化是质谱技术方面的重要研究方向, 便携的小型化质谱仪对现场检测有重大意义。另外开发检测非变性完整蛋白质以及其他生物聚合物的液质联用技术对生物分析和生物物理领域也有着深远影响。随着科技不断发展和进步, 液质联用技术有望成为解决食品掺假问题的中流砥柱, 维护消费者利益和健康。

参考文献

- [1] The Food Safety Consortium. Food Fraud: How chemical fingerprinting adds science to the supply chain [EB/OL]. [2018-9-17]. https://foodsafetytech.com/feature_article/food-fraud-how-chemical-fingerprinting-adds-science-to-the-supply-chain/.
- [2] Everstine K, Spink J, Kennedy S. Economically motivated adulteration (EMA) of food: Common characteristics of EMA incidents [J]. *J Food Protect*, 2013, 76(4): 23–35.
- [3] Moore JC, Spink J, Lipp M. Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010 [J]. *J Food Sci Technol*, 2012, 77(4): 118–126.
- [4] Chisvert A, Cárdenas S, Lucena R. Dispersive micro-solid phase extraction [J]. *Trac Trend Anal Chem*, 2019, (112): 226–233.
- [5] Mi S, Li X, Zhang CH, *et al.* Characterization and discrimination of Tibetan and Duroc × (Landrace × Yorkshire) pork using label-free quantitative proteomics analysis [J]. *Food Res Int*, 2019, (119): 426–435.
- [6] Mi S, Shang K, Li X, *et al.* Characterization and discrimination of selected China's domestic pork using an LC-MS-based lipidomics approach [J]. *Food Contr*, 2019, (100): 305–314.
- [7] Liu J, Greenfield H, Strobel N, *et al.* The influence of latitude on the concentration of vitamin D₃ and 25-hydroxy-vitamin D₃ in Australian red meat [J]. *Food Chem*, 2013, 140(3): 432–435.
- [8] Wang GJ, Zhou GY, Ren HW, *et al.* Peptide biomarkers identified by LC-MS in processed meats of five animal species [J]. *J Food Compos Anal*, 2018, (73): 47–54.
- [9] Kim GD, Seo JK, Yum HW, *et al.* Protein markers for discrimination of meat species in raw beef, pork and poultry and their mixtures [J]. *Food Chem*, 2017, (217): 163–170.
- [10] Molognoni L, Daguer H, De Sá Plôêncio LA, *et al.* Development of a new analytical tool for assessing the mutagen 2-methyl-1, 4-dinitro-pyrrole in meat products by LC-ESI-MS/MS [J]. *Talanta*, 2018, (185): 151–159.
- [11] Siddiqui MR, Wabaidur SM, Alotman ZA, *et al.* Rapid and sensitive method for analysis of nitrate in meat samples using ultra performance liquid chromatography–mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2015, (151): 861–866.
- [12] Molognoni L, Daguer H, De Sá Plôêncio LA, *et al.* A multi-purpose tool for food inspection: Simultaneous determination of various classes of preservatives and biogenic amines in meat and fish products by LC-MS [J]. *Talanta*, 2018, (178): 1053–1066.
- [13] Montowska M, Fornal E, Piątek M, *et al.* Mass spectrometry detection of protein allergenic additives in emulsion-type pork sausages [J]. *Food Contr*, 2019, (104): 122–131.
- [14] Hoffmann B, Münch S, Schwägele F, *et al.* A sensitive HPLC-MS/MS screening method for the simultaneous detection of lupine, pea, and soy proteins in meat products [J]. *Food Contr*, 2017, (71): 200–209.
- [15] Wu G, Clerens S, Farouk MM. LC MS/MS identification of large structural proteins from bull muscle and their degradation products during post mortem storage [J]. *Food Chem*, 2014, (150): 137–144.
- [16] Sidwick KL, Johnson AE, Adam CD, *et al.* Use of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry and metabonomic profiling to differentiate between normally slaughtered and dead on arrival poultry meat [J]. *Anal Chem*, 2017, (1): b02749.
- [17] Li S, Li L, Zeng Q, *et al.* Quantitative differences in whey proteins among Murrah, Nili-Ravi and Mediterranean buffaloes using a TMT proteomic approach [J]. *Food Chem*, 2018, (269): 228–235.
- [18] Caira S, Pinto G, Nicolai MA, *et al.* A non-canonical phosphorylation site in β -casein A from non-Mediterranean water buffalo makes quantifiable the adulteration of Italian milk with foreign material by combined isoelectrofocusing-immunoblotting procedures [J]. *Food Chem*, 2019, (277): 195–204.
- [19] Yang Y, Zheng N, Zhao X, *et al.* Metabolomic biomarkers identify differences in milk produced by Holstein cows and other minor dairy animals [J]. *J Proteom*, 2016, (136): 174–182.
- [20] Rocchi S, Caretti F, Gentili A, *et al.* Quantitative profiling of retinyl esters in milk from different ruminant species by using high performance liquid chromatography–diode array detection–tandem mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2016, (211): 455–464.
- [21] Anagnostopoulos AK, Katsafadou AI, Pierros V, *et al.* Milk of Greek sheep and goat breeds; characterization by means of proteomics [J]. *J Proteom*, 2016, (147): 76–84.
- [22] Tay M, Fang G, Chia PL, *et al.* Rapid screening for detection and differentiation of detergent powder adulteration in infant milk formula by LC-MS [J]. *Forens Sci Int*, 2013, 232(1): 32–39.
- [23] Macmahon S, Begley TH, Diachenko GW, *et al.* A liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the detection of economically motivated adulteration in protein-containing foods [J]. *J Chromatogr A*, 2012, (1220): 101–107.
- [24] Frank N, Bessaire T, Tarres A, *et al.* Development of a quantitative multi-compound method for the detection of 14 nitrogen-rich adulterants by LC-MS/MS in food materials [J]. *Food Add Contamin*, 2017, 34(11): 1842–1852.
- [25] Lutter P, Savoy-Perroud MC, Campos-Gimenez E, *et al.* Screening and confirmatory methods for the determination of melamine in cow's milk and milk-based powdered infant formula: Validation and proficiency-tests of ELISA, HPLC-UV, GC-MS and LC-MS/MS [J]. *Food Contr*, 2011, 22(6): 903–913.
- [26] Chen D, Zhao Y, Miao H, *et al.* A novel dispersive micro solid phase extraction using PCX as the sorbent for the determination of melamine and cyromazine in milk and milk powder by UHPLC-HRMS/MS [J]. *Talanta*,

- 2015, (134): 144–152.
- [27] Luykx DMM, Cordewener JHG, Ferranti P, *et al.* Identification of plant proteins in adulterated skimmed milk powder by high-performance liquid chromatography—mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1164(1): 189–197.
- [28] Slimani K, Pirottais Y, Maris P, *et al.* Liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the analysis of N-(3-aminopropyl)-N-dodecylpropane-1, 3-diamine, a biocidal disinfectant, in dairy products [J]. *Food Chem*, 2018, (262): 168–177.
- [29] Bessaire T, Savoy MC, Tarres A, *et al.* Artefact formation of formaldehyde in milk powders: Impact of analytical conditions [J]. *Food Contr*, 2018, (93): 23–31.
- [30] Kelebek H, Kesen S, Selli S. Comparative study of bioactive constituents in turkish olive oils by LC-ESI/MS/MS [J]. *J Food Proper*, 2015, 18(10): 2231–2245.
- [31] Ghisoni S, Lucini L, Angilletta F, *et al.* Discrimination of extra-virgin -olive oils from different cultivars and geographical origins by untargeted metabolomics [J]. *Food Res Int* 2019, (121): 746–753.
- [32] Gil-Solsona R, Raro M, Sales C, *et al.* Metabolomic approach for extra virgin olive oil origin discrimination making use of ultra-high performance liquid chromatography–Quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Food Contr*, 2016, (70): 350–359.
- [33] Bajoub A, Ajal EA, Fernández-Gutiérrez A, *et al.* Evaluating the potential of phenolic profiles as discriminant features among extra virgin olive oils from Moroccan controlled designations of origin [J]. *Food Res Int*, 2016, (84): 41–51.
- [34] Bajoub A, Carrasco-Pancorbo A, Ajal EA, *et al.* Potential of LC–MS phenolic profiling combined with multivariate analysis as an approach for the determination of the geographical origin of north Moroccan virgin olive oils [J]. *Food Chem*, 2015, 166(166): 292–300.
- [35] Ma F, Yang Q, Matthäus B, *et al.* Simultaneous determination of capsaicin and dihydrocapsaicin for vegetable oil adulteration by immunoaffinity chromatography cleanup coupled with LC–MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2016, (1021): 137–144.
- [36] 陈红, 杨梅, 朱蓉, 等. 超高效液相色谱三重四极杆质谱法测定火锅油、滷水油及地沟油中胆固醇含量[J]. *中国食品卫生杂志*, 2011, 23(5): 429–432.
- Chen H, Yang M, Zhu R, *et al.* Determination of cholesterol in chafing dish oil, hogwash oil and gutter oil by ultra-high performance liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Chin J Food Hyg*, 2011, 23(5): 429–432.
- [37] 赵得娟, 张晓芝, 罗杰鸿. 高效液相串联质谱法检测辣椒油中的罗丹明 B[J]. *食品安全导刊*, 2018, (14): 81.
- Zhao DJ, Zhang XZ, Luo JH. Detection of rhodamine B in capsicum oil by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin Food Saf Magz*, 2018, (14): 81.
- [38] 陈静, 刘召金, 安宝超, 等. 全自动在线固相萃取-二维高效液相色谱与质谱联用测定辣椒油中苏丹红[J]. *分析化学*, 2013, 41(9): 418–1422.
- Chen J, Liu ZJ, An BC, *et al.* Fully automatic on-line solid phase extraction coupled with two-dimensional high performance liquid chromatography and mass spectrometry for the determination of Sudan red in *Capsicum* oil [J]. *Anal Chem*, 2013, 41(9): 418–1422.
- [39] Zhang L, Wang S, Yang R, *et al.* Simultaneous determination of tocopherols, carotenoids and phytosterols in edible vegetable oil by ultrasound-assisted saponification, LLE and LC-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2019, (289): 313–319.
- [40] Wu R, Ma F, Zhang L, *et al.* Simultaneous determination of phenolic compounds in sesame oil using LC–MS/MS combined with magnetic carboxylated multi-walled carbon nanotubes [J]. *Food Chem*, 2016, (204): 334–342.
- [41] Alves E, Melo T, Rey F, *et al.* Polar lipid profiling of olive oils as a useful tool in helping to decipher their unique fingerprint [J]. *LWT*, 2016, (74): 371–377.
- [42] She S, Chen L, Song H, *et al.* Discrimination of geographical origins of Chinese acacia honey using complex 13C/12C, oligosaccharides and polyphenols [J]. *Food Chem*, 2019, (272): 580–585.
- [43] Kowalski S, Kopuncová M, Ciesarová Z, *et al.* Free amino acids profile of Polish and Slovak honeys based on LC–MS/MS method without the prior derivatisation [J]. *J Food Sci Technol*, 2017, 54(11): 1–8.
- [44] Du B, Wu L, Xue X, *et al.* Rapid screening of multiclass syrup adulterants in honey by ultrahigh-performance liquid chromatography/quadrupole time of flight mass spectrometry [J]. *J Agric Food Chem*, 2015, (63): 6614–6623.
- [45] 费晓庆, 吴斌, 沈崇钰, 等. 液相色谱/元素分析-同位素比值质谱联用法鉴定蜂蜜掺假[J]. *色谱*, 2011, 29(1): 15–19.
- Fei XQ, Wu B, Shen CY, *et al.* Identification of adulterated honey by liquid chromatography/elemental analysis-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2011, 29(1): 15–19.
- [46] 张睿, 刘芸, 丁涛, 等. 基于高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱的寡糖轮廓分析用于蜂蜜中淀粉糖浆的掺假鉴别研究[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1628–1633.
- Zhang R, Liu Y, Ding T, *et al.* Identification of adulteration of starch syrup in honey by *Oligosaccharide* profile analysis based on high performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbital well high resolution mass spectrometry [J]. *J Anal Test*, 2016, 35(12): 1628–1633.
- [47] Zhou J, Yao L, Li Y, *et al.* Floral classification of honey using liquid chromatography–diode array detection–tandem mass spectrometry and chemometric analysis [J]. *Food Chem*, 2014, (145): 941–949.
- [48] Bertonecelj J, Polak T, Kropf U, *et al.* LC-DAD-ESI/MS analysis of flavonoids and abscisic acid with chemometric approach for the classification of Slovenian honey [J]. *Food Chem*, 2011, 127(1): 296–302.
- [49] Ares AM, Valverde S, Nozal MJ, *et al.* Development and validation of a specific method to quantify intact glucosinolates in honey by LC–MS/MS [J]. *J Food Compos Anal*, 2016, (46): 114–122.

(责任编辑: 陈雨薇)

作者简介

郑越男, 硕士, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 3040505272@qq.com

曹进, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全检测。

E-mail: caojin@nifdc.org.cn