

基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱结合化学计量学技术筛查原奶掺假研究

卜汉萍¹, 蔡贞贞¹, 王思¹, 姚钟平², 高芳¹, 鲍蕾^{1*}

[1. 雀巢研发(中国)有限公司雀巢食品安全研究院, 北京 100015; 2. 香港理工大学深圳研究院, 深圳 518063]

摘要: 目的 建立基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱(matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, MALDI-TOF)结合化学计量的方法快速筛查鲜奶掺假。**方法** 样品经 0.1% 三氟乙酸水溶液稀释 50 倍, 与 10 mg/mL 芥子酸溶液等体积混合, 取 2 μ L 混合液点靶板, 待样品干燥后载入基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱, 在线性模式下采集数据。通过主成分分析(principal component analysis, PCA)分析不同来源的数据, 建立鲜奶蛋白质信息数据库。通过检测掺假样品, 结果与数据库进行比较, 评估检测方法性能。**结果** 确定了 MALDI-TOF 蛋白质图谱可作为鲜奶的指纹图谱。建立了一个涉及 2 个产地和 2 个季节的鲜奶蛋白质信息数据库。该方法能够检测含有 0.3% (*m:m*)猪皮明胶、大豆分离蛋白或乳清蛋白的掺假样品。方法操作简单快速, 从进样到获得结果, 一个样品仅需几分钟。**结论** MALDI-TOF 结合化学计量学方法能够快速检测在 0.3% (*m:m*)浓度下含有猪皮明胶、大豆分离蛋白或乳清蛋白的鲜奶掺假。

关键词: 基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱法; 鲜奶; 掺假; 主成分分析

Study on screening adulteration of raw milk by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry combined with chemometrics

BU Han-Ping¹, CAI Zhen-Zhen¹, WANG Si¹, YAO Zhong-Ping², GAO Fang¹, BAO Lei^{1*}

[1. Nestlé Food Safety Institute, Nestlé Research & Development (China) Co., Ltd., Beijing 100015, China; 2. Shenzhen Research Institute, The Hong Kong Polytechnic University, Shenzhen 518063, China]

ABSTRACT: Objective To establish a rapid screening method of raw milk adulteration by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF) combined with chemometrics. **Methods** The samples were firstly diluted with 0.1% trifluoroacetic acid aqueous solution by 50 folds, then mixed with 10 mg/mL sinapic acid solution in an equal volume, and 2 μ L of the mixed solution was taken as the target plate, after the samples were dried, they were loaded into matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, where data were collected in linear mode. The data from different sources were analyzed by principal component analysis (PCA) to establish the fresh milk protein information database. The performance of the test method was evaluated by detecting adulterated samples and comparing them to a database. **Results** It was determined that the MALDI-TOF protein chromatogram could be used as the fingerprint of fresh milk. A fresh milk protein information database covering 2 origins and 2 seasons was established. This method was capable of detecting adulterated samples containing 0.3% (*m:m*) pigskin gelatin, soy protein isolate, or whey protein. This method was

*通信作者: 鲍蕾, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: lei.bao@rd.nestle.com

*Corresponding author: BAO Lei, Ph.D, Professor, Nestlé Food Safety Institute (China), Beijing 100015, China. E-mail: lei.bao@rd.nestle.com

simple and rapid to operate, requiring only a few minutes for one sample from injection to results. **Conclusion** MALDI-TOF combined with chemometrics can quickly detect adulteration of fresh milk containing pigskin gelatin, soy protein isolate or whey protein at the concentration of 0.3% (*m:m*).

KEY WORDS: matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry; raw milk; adulteration; principal component analysis

0 引言

牛奶是人体重要的营养来源之一^[1-2], 受经济利益驱动, 附加值高的乳品原料常出现以次充好、掺假等欺诈现象^[3-5], 此行为对消费者健康和企业信誉都造成了威胁。因此, 在早期预警和质量控制环节, 采用快速可靠的检测方法监控原料对政府监管及企业生产都尤为重要。

牛奶掺假检测的质谱技术主要是液相色谱-串联质谱(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)^[6-8]技术。LC-MS/MS 技术在物质的定量和定性分析上具有高选择性、高灵敏度和高准确度等优点, 在食品安全检测中发挥着重要作用。然而, 由于 LC-MS/MS 通常适合测定分子量低于 2000 Da 的小分子化合物^[9], 以及其一般需要较复杂的前处理步骤, 从而其应用范围受到了一定限制。基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱(matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, MALDI-TOF)技术适合测定蛋白质^[10-12]、多肽和脂质^[13-15]等大分子^[16-17], 且具有前处理步骤简单和高通量等特点^[18-19], 已被应用于牛奶掺假检测当中^[20]。例如, GARCIA 等^[21]通过结合 MALDI-TOF 的脂肪图谱和主成分分析(principal component analysis, PCA)等技术, 探索快速检测奶粉掺假的方法, 其研究结果表明 MALDI-TOF 结合 PCA 可以稳健、快速、高通量及简便地检测奶粉中浓度为 10% (*m:m*) 的植物油和脂肪掺假。NICOLAOU 等^[22]采取 MALDI-TOF 结合化学计量学方法, 开发出能够识别和定量牛奶、羊奶和山羊奶等不同来源奶的检测方法。然而, 目前还没有基于 MALDI-TOF 联合化学计量学技术快速检测鲜奶掺假的研究报道。

因此, 本研究建立基于 MALDI-TOF 蛋白质图谱结合化学计量学手段快速筛查鲜奶掺假的方法, 并用掺假浓度从 0.03% 至 0.3% (*m:m*) 的样品对方法进行评估, 以期为原料乳的安全监控提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

Bruker Autoflex Speed 基质辅助激光解析电离飞行时间质谱仪、MTP384 ground steel 靶板(德国 Bruker 公司); AT200 分析天平(万分之一, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司); S100H 超声清洗机(德国 Elma 公司); Biofuge Primo R

离心机(美国 Thermo Scientific Fisher 公司); G-560 涡旋机(美国科技工厂); Milli-Q Integral 5 超纯水机(德国默克密理博)。

乙腈(色谱级, 美国 Thermo Scientific Fisher 公司); 三氟乙酸(化学纯)、芥子酸(化学纯)、蛋白质标准品 I (protein calibration standard I, 货号 8206355)(德国 Bruker 公司); 猪皮明胶(德国 Merck 公司); 大豆分离蛋白(上海麦克林生化科技有限公司); 乳清蛋白(80% *m:m*, 美国 Hilmar 公司)。从市场上共采集 299 个鲜奶样品, 涉及 2 个产区与 2 个季节, 具体为 94 个内蒙古四月采集的样品(Neimenggu April, NMApr)、75 个山东四月采集的样品(Shandong April, SD Apr)和 130 个山东十二月采集的样品(Shandong December, SD Dec)。样品收集后于 -20 °C 贮藏, 使用前恢复至室温并混匀。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

使样品恢复至室温并混匀, 将 15~20 个样品混合。用乙腈:0.1%三氟乙酸水溶液(1:2, *V:V*)配制 10 mg/mL 的芥子酸基质溶液。用 0.1%三氟乙酸水溶液将混合后的样品稀释 50 倍; 将稀释后的样品与基质溶液进行 1:1 等体积混合; 将 2 μ L 混合液点在靶板上, 每个样品重复 5 次; 待样品干燥结晶后载入质谱分析。

将混合样品中分别加入猪皮明胶、大豆分离蛋白和乳清蛋白, 配制成 0.03%、0.15%、和 0.3% (*m:m*) 浓度的掺假样品。同上步骤制备后载入质谱分析。

1.2.2 MALDI-TOF 及数据处理条件

基质辅助激光解析/电离飞行时间质谱 Bruker MALDI-TOF Autoflex Speed, 在线性模式下进行采集; 采集范围: 5~30 k *m/z*; 检测器电压: 2959 V; 激光强度: 60%; 延迟离子提取时间 500 ns。每个靶板在采集前进行质量校正。用 FlexAnalysis 3.4 进行背景扣除和光谱平滑, 用 ClinProTools 3.0 进行 PCA 计算。

2 结果与分析

2.1 MALDI-TOF 蛋白质图谱

在牛奶中, 酪蛋白(casein)约占总蛋白含量 80%^[23], 其中含量较高的 α -酪蛋白(α -casein)、 β -酪蛋白(β -casein)分子量范围为 23~25 kDa; 乳清蛋白(whey protein)约占总蛋白

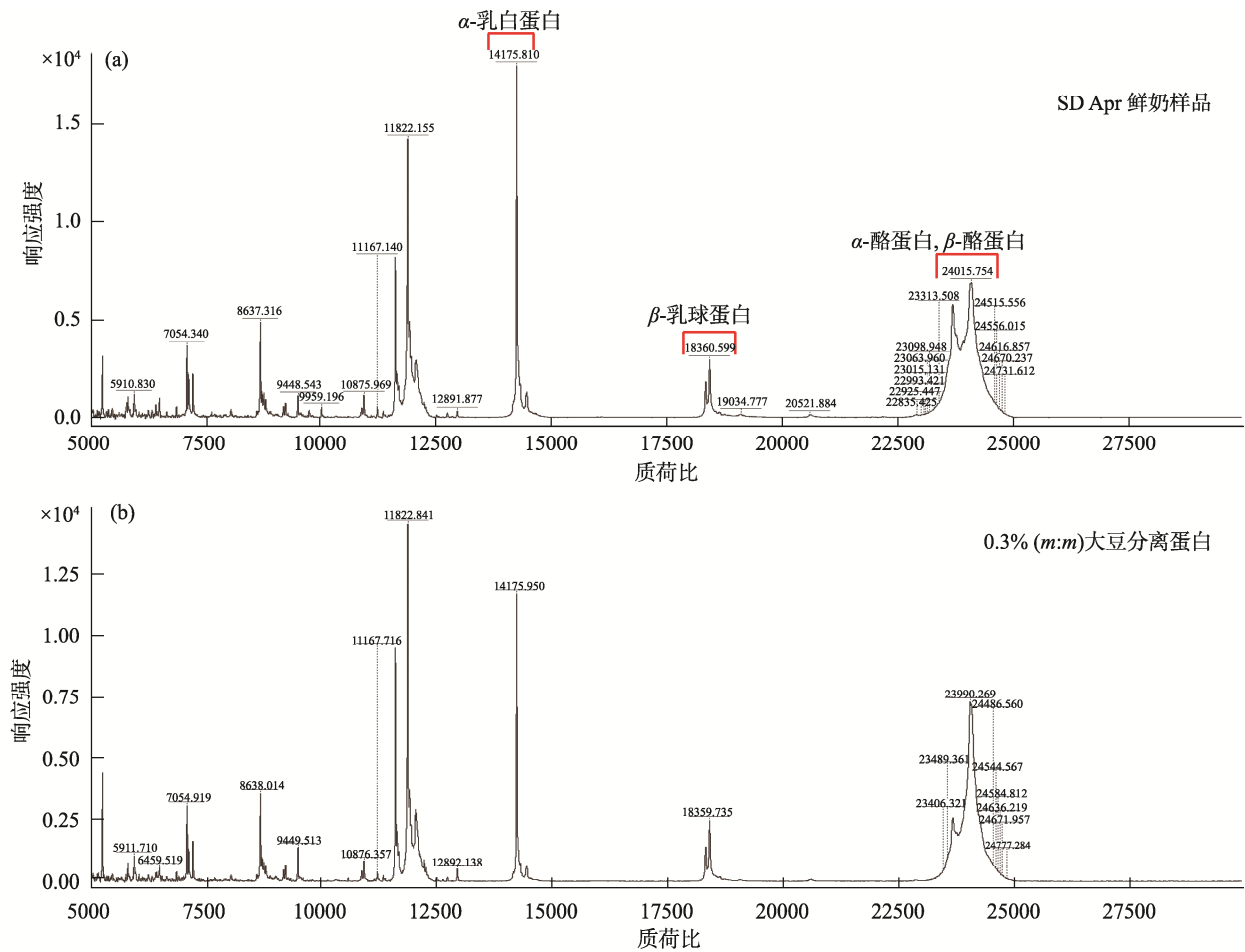
含量 20%, 其中含量较高的 α -乳白蛋白(α -lactalbumin)、 β -乳球蛋白(β -lactoglobulin)分子量分别约为 14 和 18 kDa^[24]。文献表明, 乳清蛋白和酪蛋白不仅是牛奶定性定量分析的重要标志物, 也是掺假检测的重要考察物^[25]。图 1 为鲜奶样品的代表性 MALDI-TOF 蛋白质图谱, X 轴为质荷比值, Y 轴为响应强度, 不同的峰为牛奶蛋白的分子离子峰。图 1(a)中峰 14175.810 m/z 来源于 α -乳白蛋白, 18360.599 m/z 来源于 β -乳球蛋白, 而位于 23623.010 ~24015.754 m/z 的峰来源于 α -酪蛋白和 β -酪蛋白, 该结果与文献中报道的较为一致^[16,26]。

图 1(b)、(c)和(d)分别代表含有 0.3% ($m:m$)大豆分离蛋白、0.3% ($m:m$)猪皮明胶或 0.3% ($m:m$)乳清蛋白掺假样品的 MALDI-TOF 蛋白质图谱。对比真实样品图 1(a)和掺假样品图 1(b)、(c)和(d)得知, 真实样品与掺假样品蛋白质峰的形状相似, 但响应强度不同。例如 β -酪蛋白的峰高在 0.3% ($m:m$)大豆分离蛋白和 0.3% ($m:m$)猪皮明胶的掺假样

品中增高, 而在的 0.3% ($m:m$)乳清蛋白的掺假样品中降低。综上, MALDI-TOF 蛋白质图谱包含酪蛋白和乳清蛋白等重要蛋白的分子量信息及其响应变化, 可作为鲜奶的指纹图谱, 同时为后续采用 PCA 等化学计量学方法识别掺假提供了基础。

2.2 不同来源样品的蛋白质图谱比较

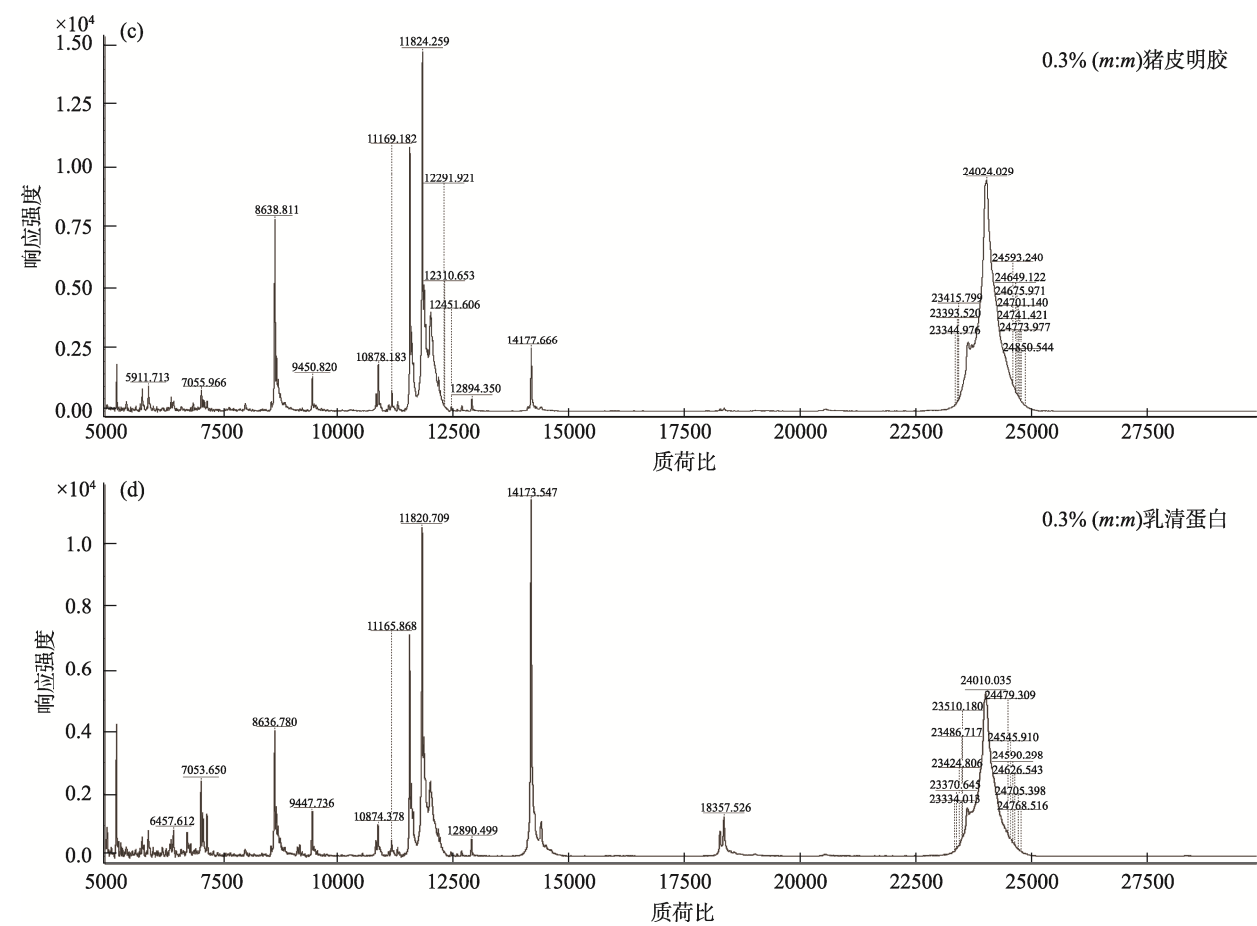
将 SD Dec 与 NM Apr 两组样品的蛋白质图谱导入 FlexAnalysis 软件进行背景扣除和平滑, 然后用 ClinProTools 软件的 PCA 模块功能对数据进行分析, 结果如图 2 所示。在图 2(a)中, 主成分 1 (PC1)、主成分 2 (PC2)和主成分 3 (PC3)累积方差贡献大于 75%, 表示该 3 个主成分能够代表样品之间的差异。从图 2(b)结果中可以看出, SD Dec 与 NM Apr 两组样品能够清晰地区分, 说明两组不同来源样品的图谱存在差异, 并且能够被 PCA 区分。



注: (a) SD Apr 鲜奶样品的 MALDI-TOF 蛋白质图谱; (b) 0.3% ($m:m$)大豆分离蛋白掺假样品图谱。

图 1 不同样品的 MALDI-TOF 图谱

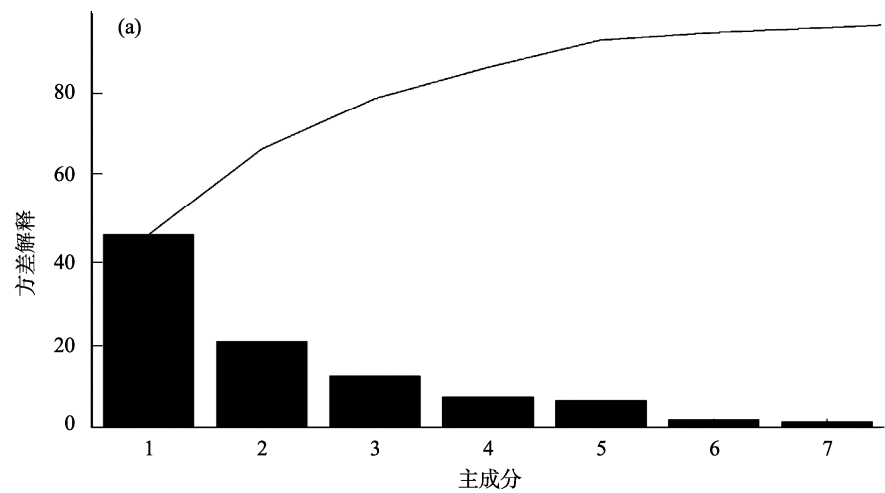
Fig.1 MALDI-TOF chromatograms of different samples



注: (c) 0.3% (m:m)猪皮明胶掺假样品图谱; (d) 0.3% (m:m)乳清蛋白掺假样品图谱。

图 1(续) 不同样品的 MALDI-TOF 图谱

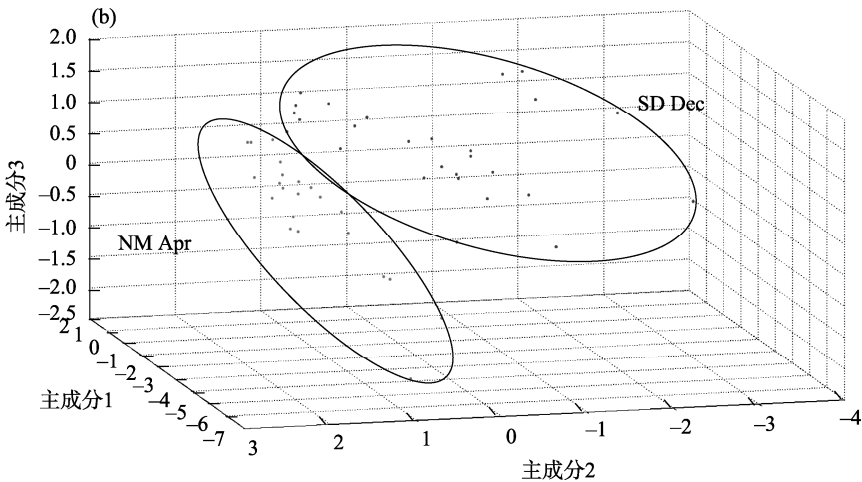
Fig.1 MALDI-TOF chromatograms of different samples



注: (a) SD Dec 和 NM Apr 两组样品主成分方差。

图 2 SD Dec 和 NM Apr 两组样品主成分分析结果

Fig.2 PCA results of SD Dec and NM Apr samples



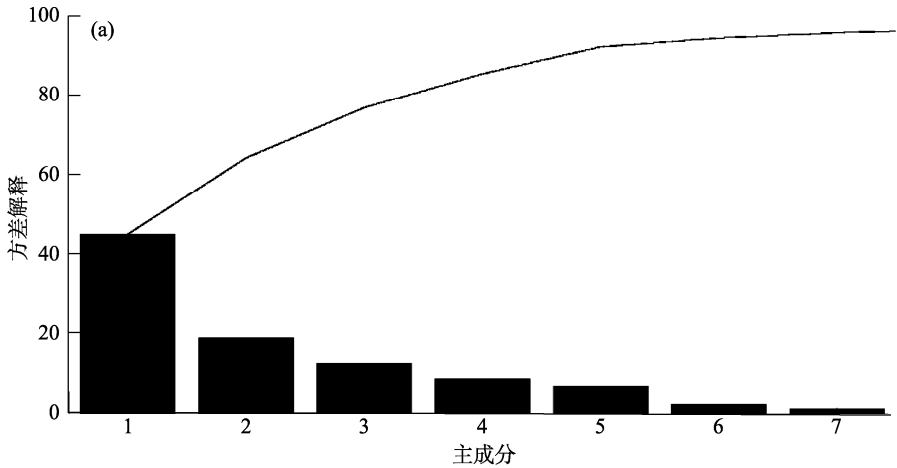
注: (b) SD Dec 和 NM Apr 两组样品主成分分析结果。
图 2(续) SD Dec 和 NM Apr 两组样品主成分分析结果
Fig.2 PCA results of SD Dec and NM Apr samples

2.3 蛋白质图谱数据库的建立

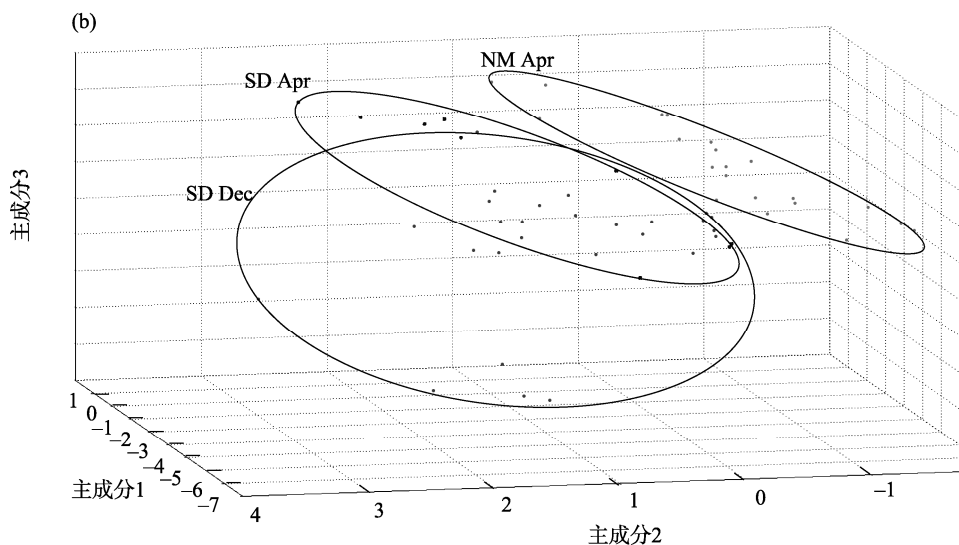
对 SD Dec、NM Apr 和 SD Apr 3 组样品的蛋白质图谱进行 PCA 分析, 结果如图 3 所示。在图 3(a)中, PC1、PC2 和 PC3 的累积方差贡献大于 70%, 说明该 3 个主成分能代表样品之间的差异。从图 3(b)结果中可以看出, SD Dec 与 NM Apr 两组样品能够清晰地区分, 结果与图 2(b)一致。SD Apr 样品与 NM Apr 组样能够清晰地区分, 但 SD Apr 样品与 SD Dec 样品部分重叠。原因可能是 3 组样品中, 产地的差异大于季节的差异, 导致产地差异能够被 PCA 识别。利用 3 组样品构建基于 MALDI-TOF 技术的蛋白质信息数据库。由于数据库涉及不同的产地和季节, 在用未知样品与数据进行对比时, 为了提高结果准确性, 需要考虑样品的来源。

2.4 掺假样品检测

向 SD Apr 混合样品中分别加入猪皮明胶、大豆分离蛋白和乳清蛋白, 制备成浓度为 0.03%、0.15%、和 0.3% (*m:m*)的掺假样品。将掺假样品与数据库中 SD Apr 的蛋白质图谱进行比较, PCA 结果如图 4 所示。主成分分析结果中, PC1、PC2 和 PC3 累积方差贡献大于 85%, 说明这 3 个主成分能代表样品之间的差异。具体从图 4 中可看出, 方法能够区分真实样品与掺假样品, 但是不同浓度的掺假样品之间重叠而不能区分。另外两组样品 PCA 分析也获得相似结果, 具体表现为 SD Dec、NM Apr 样品与其对应的 0.3% (*m:m*)掺假样品能够明显区分。综上, 该法能识别猪皮明胶、大豆分离蛋白和乳清蛋白的掺假, 现阶段最低可识别浓度为 0.3% (*m:m*)。



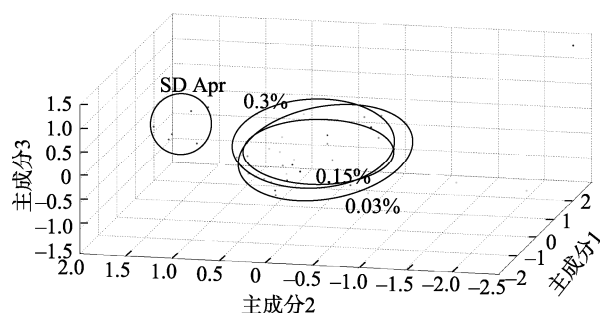
注: (a) SD Dec、SD Apr 和 NM Apr 样品主成分方差。
图 3 SD Dec、SD Apr 和 NM Apr 样品主成分分析结果
Fig.3 PCA results of SD Dec, SD Apr and NM Apr samples



注: (b) SD Dec、SD Apr 和 NM Apr 样品主成分分析结果。

图 3(续) SD Dec、SD Apr 和 NM Apr 样品主成分分析结果

Fig.3 PCA results of SD Dec, SD Apr and NM Apr samples



注: 掺假物分别为猪皮明胶、大豆分离蛋白和乳清蛋白, 掺假浓度为 0.03%, 0.15%, 0.3% ($m:m$)。

图 4 SD Apr 样品与掺假样品的主成分分析结果

Fig.4 PCA results of SD Apr samples and adulterated samples

3 结论与讨论

由经济利益驱动造成的乳品掺假威胁着消费者健康和企业信誉, 企业须从早期预警和质量控制等方面加强原料管控, 这就要求在检测环节实施快速、高通量和准确的检测手段以确保原料安全。本研究采用 MALDI-TOF 技术结合化学计量学方法对鲜奶掺假进行检测, 从指纹图谱确定、数据库建立以及掺假样品检测进行分析, 结果如下:

在样品质谱图分析中, 确定 MALDI-TOF 蛋白质图谱作为鲜奶的指纹图谱。MALDI-TOF 蛋白质图谱包含酪蛋白和乳清蛋白等重要蛋白的分子量信息及响应变化, 为后续采用 PCA 等化学计量学方法分析提供了基础。

本研究建立了一个鲜奶样品数据库, 样品涉及 2 个产

地和 2 个季节。通过 PCA 分析 3 组样品发现, 不同来源的样品可能会导致蛋白质图谱存在差异。例如产地的差异大于季节的差异, 而产地差异能够被 PCA 识别。为此, 在用未知样品与数据进行对比时, 为了提高结果准确性, 需要考虑样品的来源。

采用常见的动植物蛋白如猪皮明胶、大豆分离蛋白和乳清蛋白, 添加到鲜奶中以制备浓度为 0.03%~0.3% ($m:m$) 的掺假样品, 并进行检测。根据 GB 19301—2010《食品安全国家标准 生乳》, 生乳蛋白质含量为 2.8 g/100 g, 即 2.8%。因此, 掺假样品添加 0.03%~0.3% ($m:m$) 可以模拟约 1%~10% (外源蛋白/内源蛋白, $m:m$) 的蛋白质掺假。从结果上看, MALDI-TOF 结合 PCA 能够识别出浓度为 0.3% ($m:m$) 的掺假样品, 原因可能是在鲜奶中掺入外源蛋白后, 引起蛋白质指纹图谱发生改变, 0.3% ($m:m$) 浓度下的变化能够被方法识别出来, 但不同掺假浓度样品之间不能明显区分。

本方法前处理操作简单, 仅需少量的试剂耗材, 分析时间快速, 从样品载入 MALDI-TOF 到获得最终结果, 每个样品仅需几分钟。总体来看, MALDI-TOF 结合化学计量学方法能够快速检测在 0.3% ($m:m$) 浓度下含有猪皮明胶、大豆分离蛋白或乳清蛋白的鲜奶掺假。

本研究通过采用 MALDI-TOF 结合化学计量学方法对鲜奶掺假进行快速检测。方法确定了 MALDI-TOF 蛋白质图谱为鲜奶的指纹图谱, 建立了一个涉及不同产地、季节的鲜奶样品数据库, 能够快速检测在 0.3% ($m:m$) 浓度下含有猪皮明胶、大豆分离蛋白或乳清蛋白的鲜奶掺假。本研究为快速检测鲜奶经济利益掺假提供了技术参考。

参考文献

- [1] 苏海霞. 乳制品的分类与营养[J]. 食品安全导刊, 2016, (25): 55–56.
SU HX. Classification and nutrition of dairy products [J]. Chin Food Saf Magaz, 2016, (25): 55–56.
- [2] HAUG A, HSTMARK AT, HARSTAD OM, *et al.* Bovine milk in human nutrition-A review [J]. Lipids Health Dis, 2007, 6(1): 25.
- [3] CATTANEO T, HOLROYD S. Review: The use of near infrared spectroscopy for determination of adulteration and contamination in milk and milk powder: Updating knowledge [J]. J Near Infrared Spec, 2013, 21(5): 341.
- [4] 王文强, 文豪, 张文众, 等. 基于美国药典委 EMA 数据库的全球经济利益驱动型掺假和食品欺诈的分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(3): 804–810.
WANG WQ, WEN H, ZHANG WZ, *et al.* Analysis of global economically motivated adulteration and food fraud based on the EMA database of the United States Pharmacopoeia [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(3): 804–810.
- [5] 周宪锋. 中国奶业产业发展的问题及监管研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.
ZHOU XF. Research on the problem of Chinese dairy industry and supervision [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010.
- [6] 郑越男, 郭亚辉, 曹进, 等. 液相色谱质谱技术在食品掺假中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(23): 7953–7958.
ZHENG YN, GUO YH, CAO J, *et al.* Application of liquid chromatography-mass spectrometry in food adulteration [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(23): 7953–7958.
- [7] 李刚, 齐磊, 金佰明, 等. 基于超高效液相色谱-四级杆串联飞行时间质谱联用法的牛奶质量控制和掺假鉴别[J]. 现代预防医学, 2016, 43(23): 4354–4357, 4377.
LI G, QI L, JIN BM, *et al.* Identification of adulteration and quality control of milk by UPLC/Q-TOF MS/MS [J]. Mod Prev Med, 2016, 43(23): 4354–4357, 4377.
- [8] 孙兴权, 赵禹, 杨春光, 等. 液相色谱-高分辨质谱联用技术在食品欺诈检测鉴别中的应用[J]. 色谱, 2016, 34(7): 647–656.
SUN XQ, ZHAO Y, YANG CG, *et al.* Application of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the identification and detection of food fraud [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(7): 647–656.
- [9] 沈清, 冯俊丽, 金仁耀, 等. MALDI-TOF MS 磷脂组学快速分析三文鱼肌肉组织[J]. 质谱学报, 2017, (2): 211–216.
SHEN Q, FENG JL, JIN RY, *et al.* Phospholipidomics profiling of salmon muscle by MALDI-TOF MS [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2017, (2): 211–216.
- [10] 陈志敏, 张亦琴, 胡连霞, 等. 金黄色葡萄球菌基质辅助激光解析电离-飞行时间质谱的鉴定与聚类分型[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(18): 83–89.
CHEN ZM, ZHANG YQ, HU LX, *et al.* Identification and dendrogram of *Staphylococcus aureus* by matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2019, 10(18): 83–89.
- [11] LILAND K, MEVIK B, RUKKE E, *et al.* Quantitative whole spectrum analysis with MALDI-TOF MS, Part I: Measurement optimization [J]. Chemometr Intell Lab Syst, 2009, 99(1): 39–48.
- [12] PATRICIA K, MAYA B, ASTRID C, *et al.* High-resolution community analysis of deep-sea copepods using MALDI-TOF protein fingerprinting [J]. Deep-sea Res Pt I, 2018. DOI: 10.1016/j.dsr.2018.06.005
- [13] TSZ-TSUN N, PUI-KIN S, BO Z, *et al.* Rapid screening of mixed edible oils and gutter oils by matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 2015, 884: 70–76.
- [14] LIANG WF, YANG QX, LI ZP, *et al.* Rapid characterization of triacylglycerols in edible oils by matrix-assisted laser desorption/ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2018, 46(3): 393–399.
- [15] CALVANO CD, CEGLIE CD, ARESTA A, *et al.* MALDI-TOF mass spectrometric determination of intact phospholipids as markers of illegal bovine milk adulteration of high-quality milk [J]. Anal Bioanal Chem, 2012. DOI: 10.1007/s00216-012-6597-z
- [16] FUCHS B, ROSMARIE S, JURGEN S. An update of MALDI-TOF mass spectrometry in lipid research [J]. Prog Lipid Res, 2010, 49(4): 450–475.
- [17] SU X, ZHOU HY, CHEN FC, *et al.* Modified SBA-15 matrices for high-throughput screening of melamine in milk samples by MALDI-TOF MS [J]. Int J Mass Spectrom, 2013, 338: 39–44.
- [18] 吴恩慧. 复合纳米材料基质辅助的激光解析电离质谱技术对小分子的超灵敏检测及其相关机理的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2019.
WU ENH. Ultra-sensitive detection of small molecules by composite nanomaterial matrix-assisted LDI mass spectrometry and mechanistic studies [D]. Suzhou: Suzhou University, 2019.
- [19] 陈丽萍, 闫占鹏, 刘美丽, 等. MALDI-TOF-MS 技术在大型食用菌甄别鉴定中的应用[J]. 中国检验检疫, 2020, (3): 33–42.
CHEN LP, YAN ZP, LIU ML, *et al.* Application of MALDI-TOF-MS technology in Identification of large-scale edible fungi [J]. Chin Inspect Quarant, 2020, (3): 33–42.
- [20] 汪宁, 林子豪, 曾羲, 等. 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱在食品检测中的研究进展[J]. 现代食品, 2020, 1(4): 105–108.
WANG N, LIN ZH, ZENG X, *et al.* Research progress of matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry on food detection [J]. Mod Food, 2020, 1(4): 105–108.

- [21] GARCIA JS, SANVIDO GB, SARAIVA SA, *et al.* Bovine milk powder adulteration with vegetable oils or fats revealed by MALDI-QTOF MS [J]. Food Chem, 2012, 131(2): 722–726.
- [22] NICOLAOU N, XU Y, GOODACRE R. MALDI-MS and multivariate analysis for the detection and quantification of different milk species [J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 399(10): 3491–3502.
- [23] 孙颖. 酪蛋白与乳清蛋白比例对乳蛋白结构的影响[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2009.
- SUN Y. Structure characteristics of milk proteins complexes with altered casein to whey protein ratios [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2009.
- [24] 张鹏飞. 论牛奶营养与健康[J]. 内蒙古教育(职教版), 2012, (6): 39–40.
- ZHANG PF. Milk nutrition and health [J]. Inn Mongolia Educ, 2012, (6): 39–40.
- [25] 郝洁. 基于 GFC 牛乳蛋白指纹图谱的建立及其应用[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.
- HAO J. Establishment and application of milk protein fingerprints based on gel filtration chromatography [D]. Yangling: Northwest Agriculture and Forestry University, 2014.
- [26] COZZOLINO R, PASSALACQUA S, SALEMI S, *et al.* Identification of adulteration in milk by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. J Mass Spectrom, 2010, 36(9): 1031–1037.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



卜汉萍, 硕士, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: hanping.bul@rd.nestle.com



鲍 蕾, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: lei.bao@rd.nestle.com