

静电场轨道阱质谱分析技术在食品分析中的应用进展

熊 岑¹, 李苑雯¹, 郑彦婕^{1,*}, 李卫岗², 黎永乐¹, 曾泳艇¹

(1.深圳市计量质量检测研究院, 广东 深圳 518000; 2.珠海出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东 珠海 519000)

摘要: 静电场轨道阱质谱技术以其优越的高分辨率和高精确质量数的特性, 可实现目标物的同分异构体和结构类似物的鉴定以及未知物的筛查和确证, 近年来在生命科学、环境污染以及食品检测领域的应用逐渐增多。本文简要介绍了静电场轨道阱质谱及其联用技术的发展, 系统地综述了该项技术近年来在食品分析领域中的应用进展。

关键词: 静电场轨道阱质谱; 高分辨质谱; 食品分析

Progress in Application of Orbitrap Mass Spectrometry Technique in Food Analysis

XIONG Cen¹, LI Yuanwen¹, ZHENG Yanjie^{1,*}, LI Weigang², LI Yongle¹, ZENG Yongting¹

(1. Shenzhen Academy of Metrology and Quality Inspection, Shenzhen 518000, China;

2. The Inspection Technical Center, Zhuhai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhuhai 519000, China)

Abstract: Orbitrap mass spectrometry technique with high resolving power and mass accuracy can reliably identify isomers and structural analogues of the target substances, as well as unknown compounds. Due to these advantages, it has been widely used in life science, and environmental and food analysis. This review briefly describes the development of Orbitrap mass spectrometry and its coupled techniques, and systematically summarizes the recent application of Orbitrap mass spectrometry in the field of food analysis.

Key words: Orbitrap mass spectrometry; high resolution mass spectrometry; food analysis

中图分类号: TS207.3; O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2015) 13-0283-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201513052

质谱分析技术是化学和生物领域多组分分析中常用的检测技术。近年来, 质谱技术得到了长足发展, 由单重四极杆、三重四极杆质谱, 发展到能够提供精确质量数的高分辨质谱技术, 如飞行时间质谱 (time of flight, TOF), 傅里叶变换离子回旋共振质谱 (fourier transform ion cyclotron resonance, FT-ICR) 和静电场轨道阱Orbitrap高分辨质谱技术。在食品分析行业, 多组分分析常采用液相和三重四极杆的联用技术, 尽管该仪器方法的灵敏度高, 但仍存在缺陷: 1) 需要根据每个目标化合物进行方法的优化和建立; 2) 所建立的方法能检测的化合物数量有限; 3) 只有建立在方法中的目标化合物才能被检测。为实现高通量筛查的多组物质, 基于高分辨质谱技术的全扫描的质谱分析方法逐渐进入研究者的视野。其中, Orbitrap高分辨质谱技术以其高灵敏、高选择性在食品检测行业中已得到广泛的应用。它的高分辨全扫描质谱模式, 可以在无法提供标准品的情况下, 对样品中疑似存在

收稿日期: 2014-09-26

基金项目: 国家质检总局公益性行业科研专项 (2012104019-6); 珠海出入境检验检疫局科技计划项目 (ZH2013-6)

作者简介: 熊岑 (1985—), 女, 工程师, 博士研究生, 研究方向为食品分析及食品真伪鉴别。E-mail: xiongcn@smq.com.cn

*通信作者: 郑彦婕 (1982—), 女, 高级工程师, 硕士研究生, 研究方向为食品安全及食品分析。E-mail: zhengyj@smq.com.cn

的几百种化合物进行高通量筛查。这种技术无需对目标化合物进行预调谐, 具有确证未知化合物的能力^[1]。Orbitrap质量分析器通常与额外的富集装置组合, 如线性离子阱, 再结合连续的离子源, 如电喷雾 (electrospray ionization, ESI) 和大气压化学电离源 (atmospheric pressure chemical ionization, APCI), 产生不同程度的碎片信息用于确证分子结构。Orbitrap技术常与高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 和超高效液相色谱 (ultra performance liquid chromatography, UPLC) 技术联用, 近几年被用于研究食品营养成分和风味, 检测食品中农药残留、兽药残留、真菌毒素, 以及食品非法添加剂、食品营养成分等。

1 Orbitrap技术

Orbitrap技术是由俄国科学家Makarov^[2]根据静电场

轨道阱发展的一种新型质量分析器。静电场轨道阱是通过使离子围绕一个中心电极的轨道旋转而捕获离子的装置。Orbitrap不是一个传统意义上的离子阱，它没有使用射频电压（radio frequency, RF）或者磁场来捕获离子，而是利用静电场。Orbitrap有两个呈轴对称的电极，一个是形状像纺锤状的中心电极；另一个是包围在中心电极外部的电极，被一个绝缘的陶瓷圈分隔为两半。仪器工作时，在中心电极逐渐加上直流高压，在Orbitrap内产生特殊几何结构的静电场。离子进入Orbitrap后受到中心电场的引力，开始向着中心电极作圆周轨道运动，向着中心电极的静电场吸引力被离心力补偿，这个离心力是根据离子的初始切线速度而增大，如同轨道上的卫星。离子在静电场的作用下，在Orbitrap的内部做螺旋状的运动，沿中心内电极作水平和垂直方向的振荡。离子轴向上的运动与其初始的能量、角度和位置无关。该振荡通过镜像电流的检测以测定。镜像电流被外部电极测定，并被放大。通过快速傅里叶变换来获取不同质量离子的频谱，从而转换为一个准确的质荷比得到质谱图^[2-3]。

Orbitrap质谱具有高分辨率和高质量精度的特点，可以实现质量精度在5 mg/kg以内的常规质量测定，对异构体或结构类似的物质的区别鉴定以及未知物的确证。该技术可在无标准试剂条件下，实现对突发事件中疑似物的快速确证分析。在实际应用中，Orbitrap技术常与多种离子化手段及其他质量分析器相结合成组合质谱，应用在蛋白质组学、代谢组学、药物分析和食品环境分析等领域^[4]。目前较常用的商业化组合质谱有线性离子阱静电场轨道阱组合式高分辨质谱（linear ion trap-Orbitrap, LTQ-Orbitrap），以及与四极杆和轨道阱组合的高分辨质谱（quadrupole-exactive Orbitrap, Q-Exactive Orbitrap）。LTQ-Orbitrap结合了多级线性离子阱和静电场轨道阱两种技术，线性离子阱提供目标物的碎片离子信息，Orbitrap进一步对该碎片离子进行高分辨检测，这种分工使得测定可以更高效快速。在LTQ-Orbitrap中，线性离子阱和Orbitrap是两个完整的质量分析器，均可以用于离子的测定和图谱的记录，因而两个部分可以独立使用或者结合使用。LTQ-Orbitrap采用了双压阱设计，采用两个独立的加压区域，使得离子处理和检测相互独立。线性离子阱所有的功能仍然可以实现，可以用以测定单级或多级质谱，灵敏度高，但是分辨率和质量精度较Orbitrap低。其中，多级线性离子阱可以得到多达10级的质谱，碎片离子信息为同分异构体或结构类似物的区分提供了强有力的数据支持。同时，静电场轨道阱组合式高分辨质谱仪具有很强的抗基质干扰能力，针对复杂体系内痕量组分的分析，可以得到更准确的结果，明显提高了检测能力。将高选择性的四极杆的离子过滤技术与Orbitrap高分辨准确质量数测量技术相结合，是

另一种新型的组合质谱，该技术的四极杆质量过滤器可以用于母离子选择，可几乎同时获得全扫描质谱（mass spectrometry, MS）谱图和高分辨精确质量数的MS-MS全扫描谱图。

组合质谱使用的离子源有ESI、APCI，还有特别适用于食品分析的常温常压离子化技术^[5]，该技术简化了样品制备过程，如实时直接分析离子源技术（direct analysis in real time, DART）和电喷雾解吸电离技术（desorption electrospray ionization, DESI）。而与基质辅助激光解吸（matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI）的联用，进一步扩大了Orbitrap技术在生物大分子的检测中的应用。

2 Orbitrap在食品分析中的应用

食品分析中通常是针对已知目标的分析，需要对应的标准品建立分析方法。随着食品安全监管的物质越来越丰富，以及食品安全突发问题的应急监测的需要，迫切要建立准确的高通量筛查方法对食品中可疑有害物质进行快速筛查和检测。Orbitrap质谱技术因其所具有高分辨率和高质量精度的特点，可以实现食品中有毒有害物质或功效成分等有害物质的高通量筛查。在无标准试剂条件下，根据化合物的精确质量数也能实现初步筛查。对于筛选出来的化合物，可以继续通过对比标准物质的保留时间和二级质谱图对化合物进一步确证。下面将分别从食品中农药残留、兽药残留、非法添加剂和有机金属污染、真菌毒素、植物毒素和食品营养成分检测等方面介绍Orbitrap质谱技术在食品分析中的应用。

2.1 农药残留

Orbitrap技术商业化后立即被应用在农药残留检测方面，LTQ-Orbitrap联用技术相比三重四极杆-飞行时间质谱（triple quadrupole-time of flight- mass spectrometry, QqQ-TOF-MS）技术具有更灵敏的全扫描检测能力，更高的质量精密度和更宽的线性检测范围^[6]。Orbitrap的全扫描模式在食品安全领域越来越得到重视，在粮食^[1]、蜂蜜^[1]、水果^[7]、大米^[8]以及地表水污染^[9-10]中农药残留的检测应用较多。Kellmann等^[1]通过分析测蜂蜜和动物饲料中151种有毒有害物的残留（包括农药、兽药、真菌毒素、植物毒素）来研究分析浓度、机体复杂度和分辨率对全扫描模式检测能力的影响。研究发现，复杂的动物饲料机体中低浓度的目标物需要相对高的分辨率 $>50\ 000$ 半高宽（full width at half maximum, FWHM），以及稳定可靠的质量精度（ $<2\ \text{mg/kg}$ ）。在蜂蜜基体中，25 000 FWHM的质量分辨能力就足够得到普通MS的质量精度（ $<2\ \text{mg/kg}$ ），此时质量浓度可以小于 $10\ \text{ng/g}$ 。Orbitrap技术结合DART，可以实现表面农药残留的筛查

和测定,大大缩短了分析时间。例如,Edison等^[11]结合DART和Exactive Orbitrap快速筛查了葡萄、苹果和橘子中的132种农药残留,有86%农药被筛查出来。该技术最低分别能检出2 ng/g(苹果或橘子)和10 ng/g(葡萄)的农药残留。此外,将Orbitrap技术的高分辨质谱功能和LTQ的多级质谱功能相结合,在同分异构体鉴定方面更为优越。王勇为等^[12]使用LTQ-Orbitrap技术对饲料中同分异构体除草剂特丁津和扑灭净残留进行了鉴定。

2.2 兽药残留

饲养牲畜过程中,兽药的不当使用导致了兽药在动物体内残留或者进入动物的奶、蛋中,最终通过食物链进入人体,危害消费者健康,尤其是婴幼儿。许多国家相关机构指定了各种视频中兽药的残留限量值。为了短时间对食品中的兽药残留进行检测,大多数已有的方法都是对指定的物质进行检测,无法全面掌握食品的兽药污染信息。鉴于此,许多高分辨质谱技术已用于兽药检测Orbitrap技术已用来筛选和同时检测牛奶、肉中多种兽药残留^[13-15]。相比TOF-MS(15 000 FWHM左右),Orbitrap质谱质量分辨率(60 000 FWHM左右)更高,在复杂基质中兽药残留检出中更有优势。van der Heeft等^[16]使用LTQ-Orbitrap测定牛毛中兽药残留情况,检测类固醇激素药物的残留检出限在ng/g级别,对动物抗虫药物残留检出限在0.2~2 μg/g范围内。

2.3 食品非法添加剂和有机金属污染物

我国近年来连续发生的食品安全事件主要是食品非法添加行为导致的,对于这类非法添加剂的排查是政府打击这类非法行为的关键环节。例如,葡萄酒制假售假问题在市场上屡见不鲜,有些假冒葡萄酒甚至没有葡萄汁,只是用香精、色素、酒精勾兑出来。虽然有针对可能添加的合成食用色素有相应的检测方法,但是合成色素种类繁多,需要建立一种高通量色素筛查方法。黎永乐等^[17]使用LTQ-Orbitrap技术建立了葡萄酒中15种水溶性合成色素快速筛查和确证方法。该方法通过化合物的精确质量数进行筛查,并建立了色素的二级质谱库,通过直接检索即可实现进一步的确证化合物。

塑化剂邻苯二甲酸酯作为一种长期使用的工业化学品,近年来发现被非法添加进入了食品。饮料食品是主要污染对象,邻苯二甲酸酯作为起云剂,以及用于改善颜色、香味和口感。过去,塑化剂的检测主要使用气相色谱质谱(gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)和液相色谱质谱(liquid chromatography-mass spectrometer, LC-MS)检测,2011年台湾食品局使用LC-MS/MS技术同时筛查了6种塑化剂邻苯二甲酸酯。Orbitrap高分辨质谱技术也用在塑化剂的快筛检测当中,如王晓兵等^[18]使用LTQ-Orbitrap组合式高分辨质谱建立了食品接触材料中11种邻苯二甲酸酯的快速筛查和确证方法,Self等^[19]

使用Exactive Orbitrap质谱技术结合DART,实现了邻苯二甲酸酯类化合物的多项快速检测。

砷的污染已被关注多年,一般无机砷毒性较强,而经生物转化后的有机砷的毒性不大。但是对于其人体毒性仍然存在争议。砷会在海产品的动物组织中富集转化,被人食用后的风险需要详细的评估。因此,Yang Lu等^[20]将LC-LTQ-Orbitrap结合特异性同位素稀释法测定了鱼组织中的有机砷(arsenobetaine, AsB, $(\text{CH}_3)_3^+ \text{AsCH}_2\text{COO}^-$),并使用液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术(liquid chromatography-inductively coupled plasma/mass spectrometer, LC-ICP/MS)结合标准加入法对目标进行检测。

2.4 真菌毒素

Orbitrap已用于谷物^[16,21]、啤酒^[22-24]、婴幼儿食品^[25]、面包等粮食加工产品^[26]的真菌毒素的检测当中,建立了高通量、高灵敏的真菌毒素检测方法。研究者们通过比较发现,虽然三重四极杆质谱技术(triple quadrupole, QqQ)的灵敏度要优于Orbitrap质谱技术,但Orbitrap以其高分辨的特点在无标准物质的情况下对未知化合物筛选更有效^[16]。Lehner等^[27]使用LTQ-Orbitrap联用质谱技术同时对食品中12种真菌毒素定量检测并筛选200种真菌毒素的代谢产物,该方法对真菌毒素的检出限在8~160 ng/g。该研究小组探讨了化合物筛选确证的方法,结果表明通过精确质量数、峰的强度和同位素比例来确证化合物可以较为有效确证未知化合物。利用Orbitrap高分辨质谱技术的高通量未知物筛查功能,可以规避常规真菌毒素项目检测中真菌毒素漏检的风险。大部分关于食品中真菌毒素的研究主要集中在一类或者是标准中规定的几种毒素进行检测,而其他新发现或不常见的毒素研究较少。Malachova等^[28]课题组通过使用Orbitrap技术关注了更多不常见谷物食品中存在的真菌毒素的分析,测定了当地市场的许多谷物产品,主要分析了4组真菌毒素:单端孢霉烯毒素和玉米烯酮;恩镰细胞毒素和白僵菌素;麦角生物碱;链格孢属毒素在产品中的污染情况,发现该国的谷物产品中主要存在呕吐毒素、葡萄糖苷化的呕吐毒素、恩镰细胞毒素。

隐性霉菌毒素来源于植物的保护性解毒过程,这个过程包括了把毒素偶联到极性物质上,如糖、氨基酸、硫酸盐,以及进入植物细胞。这些存在的隐性毒素可以来源于食物加工过程的污染和动物消化,其危害性不可忽视。例如,有研究^[29]发现一种呕吐毒素的衍生物:脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-β-D-葡萄糖苷会伴随呕吐毒素在小麦、玉米和大麦中一起出现。Nakagawa等^[30]使用Orbitrap技术测定了3种小麦中的镰孢菌毒素的隐性毒素:镰刀菌酮葡萄糖苷、脱氧雪腐镰刀菌烯醇-3-β-葡萄糖苷、雪腐镰刀菌醇葡萄糖苷。

2.5 植物毒素

植物毒素是植物的次代谢产物,在日照、霜冻和受伤过程中积累在植物中,它们在自然界的作用是保护植物避免被食草动物、细菌和真菌的侵蚀。但是,这类物质对动物和人类有严重或慢性毒性,会影响植物的营养价值。例如:15 mg/kg的糖苷生物碱含量会使土豆出现苦味,而达到200 mg/kg会威胁人类健康^[31]。食物中常见的植物毒素有:土豆中广泛存在有毒的糖苷生物碱、木薯中的氰苷类、十字花科植物的芥子油苷。除了直接食用,这些植物毒素还会通过间接污染进入到人和动物体内,例如牛奶和鸡蛋。但是,植物毒素的危害尚未受到重视,鲜有标准对其限量值做规定,这也归因于食品中植物毒素的含量受到多种因素影响,如植物的种类、种植的地理位置、天气情况、发育阶段、用于食用的部位等^[31]。近几年,欧洲食品安全局对此开始关注,约600种植物毒素被提议列为检验对象。目前,仍然缺少对植物毒素的常规分析方法。一些方法只对特定的几种植物毒素进行检查,或者是特定的商品。Mol等^[32]通过Orbitrap的全扫描模式对食品、饲料和植物提取品中的植物毒素进行全面筛查,筛查了150种植物毒素,该方法对各类中植物毒素的检出限在10~200 µg/kg范围内。Cahill等^[31]利用Orbitrap技术研究了生物碱苷类的质谱裂解路径。

2.6 食品营养成分的研究

随着生活水平的提高,科学和营养均衡的饮食日渐成为人们的生活理念。包括水、无机盐、碳水化合物、脂肪、蛋白质、氨基酸、维生素等成分都是食品企业和消费者关注的营养指标。动植物油脂中甘油三酯是主要成分,包含甘油和3个脂肪酸链,其中链的长度不断变化还含有不饱和键。它们营养决定于其中不饱和脂肪的含量,因此检测甘油三酯在食品行业非常重要。Gerbig等^[33]利用DESI结合Orbitrap技术,通过检测甘油酸三酯的铵盐,测定了食用油和人造黄油中的甘油三酯,并对比了两者含量。该技术有效缩短了前处理的时间,在未来可以进一步用于建立油的判别指纹图谱和研究肝脏的脂肪变性情况,或通过测定油中含有的洗涤剂化学成分判断食用油的来源是否异常。植物中的天然抗氧化成分是其重要的营养指标,如常见的多酚类化合物。但是,由于这类物质种类繁多,缺少标准样品,只能检测有限的种类。Orbitrap技术可以解决这个问题,并已被用于检测确证番茄中的多酚类物质^[34]和中药(柴胡疏肝散)^[35]的几十种活性成分。

此外,Orbitrap技术还用于研究食品中生物大分子,从而使食品的营养价值研究更为深入,是蛋白组学研究的有利工具。Mann等^[36]通过探寻其中蛋白质种类对鸡蛋清的营养价值深入研究,利用LTQ-Orbitrap技术鉴定了蛋白中158种蛋白质以及少量特征多肽。

3 结语

Orbitrap质量分析器自开发以来,不断推陈出新发展了一系列新型联用技术。其高分辨和高精确质量数的特性实现了普通质谱较难解决的目标物的同分异构体和结构类似物的鉴别,还可以确证未知物。近年来,该项技术在食品分析领域得到了较广泛的应用,体现在食品中农药残留、兽药残留、非法添加剂和有机金属污染、真菌毒素、植物毒素和食品营养成分等领域的检测研究中。Orbitrap联用技术的使用,使食品有效成分和营养研究更为深入,食品有毒有害物质的检测范围得到了大大增加,能更有效地解决食品安全突发事件。Orbitrap对于复杂基体中目标物的检测有良好效果,但是该技术还需要进一步提高其高通量、线性范围和分析速度等技术参数。为了更好地充分利用Orbitrap提供的高分辨质谱进行化合物结构和未知物的鉴定和检测,还需要强大的软件工具和丰富的物质质谱图数据库做支持。随着技术的不断发展和完善,Orbitrap技术在食品药品分析、生命分析、环境污染控制等领域的应用前景将更加广阔。

参考文献:

- [1] KELLMANN M, MUESTER H, ZOMER P, et al. Full scan MS in comprehensive qualitative and quantitative residue analysis in food and feed matrices: how much resolving power is required?[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2009, 20(8): 1464-1476.
- [2] MAKAROV A. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(6): 1156-1162.
- [3] 李明, 马家辰, 李红梅, 等. 静电场轨道阱质谱的进展[J]. *质谱学报*, 2013, 34(3): 185-192.
- [4] SCIGELOVA M, MAKAROV A. Advances in bioanalytical LC-MS using the Orbitrap™ mass analyzer[J]. *Bioanalysis*, 2009, 1(4): 741-754.
- [5] 张佳玲, 霍飞凤, 周志贵, 等. 实时直接分析质谱的原理及应用[J]. *化学进展*, 2012, 24(1): 101-109.
- [6] BOTITSI H V, GARBIS S D, ECONOMOU A, et al. Current mass spectrometry strategies for the analysis of pesticides and their metabolites in food and water matrices[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2011, 30(5): 907-939.
- [7] SHI Y, CHANG J S, ESPOSITO C L, et al. Rapid screening for pesticides using automated online sample preparation with a high-resolution benchtop Orbitrap mass spectrometer[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2011, 28(10): 1383-1392.
- [8] MOU Renxiang, CHEN Mingxue, CAO Zhaoyun, et al. Simultaneous determination of triazine herbicides in rice by high-performance liquid chromatography coupled with high resolution and high mass accuracy hybrid linear ion trap-orbitrap mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 706(1): 149-156.
- [9] HOGENBOOM A C, van LEERDAM J A, de VOOGT P. Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography-hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3): 510-519.

- [10] HOLLENDER J, SINGER H, FENNER K. Combination of linear ion trap with Orbitrap technology to detect and identify metabolites in environmental water samples[C]//Proceedings of the 2nd International Workshop on Liquid-Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Screening and Trace Level Quantitation in Environmental and Screening and Trace Level Quantitation in Environmental and Food Samples, Barcelona, Spain, 2006: 34.
- [11] EDISON S E, LIN L A, GAMBLE B M, et al. Surface swabbing technique for the rapid screening for pesticides using ambient pressure desorption ionization with high-resolution mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2011, 25(1): 127-139.
- [12] 王勇为, 李秀琴, 田进国. LTQ Orbitrap组合式高分辨质谱仪对饲料中同分异构体除草剂残留的鉴定[J]. 环境化学, 2010, 29(1): 156-157.
- [13] HURTAUD-PESEL D, JAGADESHWAR-REDDY T, VERDON E. Development of a new screening method for the detection of antibiotic residues in muscle tissues using liquid chromatography and high resolution mass spectrometry with a LC-LTQ-Orbitrap instrument[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 28(10): 1340-1351.
- [14] KAUFMANN A, BUTCHER P, MADEN K, et al. Development of an improved high resolution mass spectrometry based multi-residue method for veterinary drugs in various food matrices[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 700(1/2): 86-94.
- [15] KAUFMANN A, BUTCHER P, MADEN K, et al. Quantification of anthelmintic drug residues in milk and muscle tissues by liquid chromatography coupled to Orbitrap and liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. Talanta, 2011, 85(2): 991-1000.
- [16] van der HEEFT E, BOLCK Y, BEUMER B, et al. Full-scan accurate mass selectivity of ultra-performance liquid chromatography combined with time-of-flight and orbitrap mass spectrometry in hormone and veterinary drug residue analysis[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2009, 20(3): 451-463.
- [17] 黎永乐, 郑彦婕, 熊岑, 等. 液相色谱/线性离子阱-静电场轨道阱高分辨质谱法快速筛查葡萄酒中的合成色素[J]. 色谱, 2013, 31(8): 729-733.
- [18] 王晓兵, 丁利, 朱绍华, 等. 食品接触材料中邻苯二甲酸酯的LTQ-Orbitrap组合式高分辨质谱快速筛查和确证[J]. 包装工程, 2011, 32(15): 43-47.
- [19] SELF R L, WU W H. Rapid qualitative analysis of phthalates added to food and nutraceutical products by direct analysis in real time/orbitrap mass spectrometry[J]. Food Control, 2012, 25(1): 13-16.
- [20] YANG Lu, DING Jianfu, MAXWELL P, et al. Determination of arsenobetaine in fish tissue by species specific isotope dilution LC-LTQ-Orbitrap-MS and standard addition LC-ICPMS[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(9): 3371-3378.
- [21] HAJŠLOVA J, CAJKA T, VACLAVIK L. Challenging applications offered by direct analysis in real time (DART) in food-quality and safety analysis[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(2): 204-218.
- [22] ZACHARIASOVA M, CAJKA T, GODULA M, et al. Analysis of multiple mycotoxins in beer employing (ultra)-high-resolution mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010, 24(22): 3357-3367.
- [23] RUBERT J, MAÑES J, JAMES K J, et al. Application of hybrid linear ion trap-high resolution mass spectrometry to the analysis of mycotoxins in beer[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 28(10): 1438-1446.
- [24] ZACHARIASOVA M, LACINA O, MALACHOVA A, et al. Novel approaches in analysis of *Fusarium* mycotoxins in cereals employing ultra performance liquid chromatography coupled with high resolution mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 662(1): 51-61.
- [25] RUBERT J, JAMES K J, MAÑES J, et al. Applicability of hybrid linear ion trap-high resolution mass spectrometry and quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry for mycotoxin analysis in baby food[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1223: 84-92.
- [26] MONACI L, de ANGELIS E, VISCONTI A. Determination of deoxynivalenol, T-2 and HT-2 toxins in a bread model food by liquid chromatography-high resolution-Orbitrap-mass spectrometry equipped with a high-energy collision dissociation cell[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(48): 8646-8654.
- [27] LEHNER S M, NEUMANN N K N, SULYOK M, et al. Evaluation of LC-high-resolution FT-Orbitrap MS for the quantification of selected mycotoxins and the simultaneous screening of fungal metabolites in food[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 28(10): 1457-1468.
- [28] MALACHOVA A, DZUMAN Z, VEPRIKOVA Z, et al. Deoxynivalenol, deoxynivalenol-3-glucoside and enniatins: the major mycotoxins found in cereal-based products on the Czech market[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(24): 12990-12997.
- [29] BERTHILLER F, DALL'ASTA C, SCHUHMACHER R, et al. Masked mycotoxins: determination of a deoxynivalenol glucoside in artificially and naturally contaminated wheat by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(9): 3421-3425.
- [30] NAKAGAWA H, OHMICH K, SAKAMOTO S, et al. Detection of a new *Fusarium* masked mycotoxin in wheat grain by high-resolution LC-OrbitrapTM MS[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 28(10): 1447-1456.
- [31] CAHILL M G, CAPRIOLI G, VITTORI S, et al. Elucidation of the mass fragmentation pathways of potato glycoalkaloids and aglycons using Orbitrap mass spectrometry[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2010, 45(9): 1019-1025.
- [32] MOL H, van DAM R, ZOMER P, et al. Screening of plant toxins in food, feed and botanicals using full-scan high-resolution (Orbitrap) mass spectrometry[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2011, 28(10): 1405-1423.
- [33] GERBIG S, TAKÁTS Z. Analysis of triglycerides in food items by desorption electrospray ionization mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010, 24(15): 2186-2192.
- [34] VALLVERDÚ-QUERALT A, JAUREGUI O, MEDINA-REMÓN A, et al. Improved characterization of tomato polyphenols using liquid chromatography/electrospray ionization linear ion trap quadrupole Orbitrap mass spectrometry and liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010, 24(20): 2986-2992.
- [35] SU Zhiheng, ZOU Guoan, PREISS A, et al. Online identification of the antioxidant constituents of traditional Chinese medicine formula Chaihu-Shu-Gan-San by LC-LTQ-Orbitrap mass spectrometry and microplate spectrophotometer[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, 53(3): 454-461.
- [36] MANN K, MANN M. In-depth analysis of the chicken egg white proteome using an LTQ Orbitrap Velos[J]. Proteome Science, 2011, 9(1): 7. doi:10.1186/1477-5956-9-7.