

◆ 综述与专论 ◆

全二维气相色谱-飞行时间质谱应用研究进展

王 宽,董丰收*,吴小虎,刘新刚,徐 军,郑永权

(中国农业科学院 植物保护研究所,植物病虫害生物学国家重点实验室,北京 100193)

摘要:全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF-MS)具有二维气相色谱(GC×GC)高分辨率、高灵敏度、高峰容量的特点,兼具飞行时间质谱(TOF-MS)的高采集频率的优点,在石油化工、食品安全、生物医药、环境检测等领域的现代分析中具有明显优势。本文介绍了全二维气相色谱和飞行时间质谱的原理,并就近年来GC×GC-TOF-MS在现代分析中的应用进行论述,对GC×GC-TOF-MS的应用趋势进行了展望。

关键词:全二维气相色谱;飞行时间质谱;现代分析

中图分类号:TQ 014 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1671-5284.2020.02.002

Research Progress in Application of Comprehensive Two-dimensional Gas Chromatography Coupled with Time-of-flight Mass Spectrometry

WANG Kuan, DONG Fengshou*, WU Xiaohu, LIU Xingang, XU Jun, ZHENG Yongquan

(Institute of Plant Protection, Chinese Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Biology of Plant Diseases and Insect Pests, Beijing 100193, China)

Abstract: Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF-MS) has the characteristics of high resolution, high sensitivity and peak capacity based on two-dimensional gas chromatography (GC×GC), as well as the advantages of high acquisition frequency based on time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS). It has obvious advantages in modern analysis in the fields of petrochemical industry, food safety, biological medicine and environmental detection. This paper introduces the principle of comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry, and discusses the application of GC×GC-TOF-MS in modern analysis in recent years, and prospects for the application trend of GC×GC-TOF-MS.

Key words: comprehensive two-dimensional gas chromatography; time-of-flight mass spectrometry; modern analysis

气相色谱串联质谱(GC-MS)把气相色谱的分离分析与质谱的定性定量分析结合起来,在石油化工、环境安全、食品卫生等领域的现代分析中发挥着重要的作用。随着分析组分日趋复杂多样,传统的一维气相色谱串联质谱遇到了瓶颈,通常不能对高度复杂的混合物进行充分的分离,杂质与目标分析物经常共洗脱,峰容量严重不足,导致分离分析效果差。针对该问题,20世纪90年代,Liu等^[1]在传统一维气相色谱的基础上发明了全二维气相色谱法

(GC×GC)。GC×GC具有高分辨率、高峰容量的特点,可以使复杂样品混合物中的每种化合物都经历两种独立的分离机制分离洗脱,有效解决了传统一维气相色谱分离时出现的组分共洗脱和峰容量严重不足的问题^[2]。全二维气相色谱充分提高了复杂混合物中有机分析物的分离度和鉴定^[3-4],为复杂组分样品分析提供了新方法。

飞行时间质谱(time-of-flight mass spectrometry, TOF-MS)是近年来应用最广泛的质谱分析技术之

收稿日期:2019-12-02

基金项目:国家自然科学基金(31872004)

作者简介:王宽(1996—),男,河南安阳人,硕士,主要从事农药残留与环境毒理学研究。E-mail:kuanwang789@163.com

通信作者:董丰收(1974—),男,河南沁阳人,博士,研究员,主要从事农药残留分析技术研究。E-mail:dongfengshou@caas.cn

—^[5-9],具有很高的采集频率,可高效分析检测二维气相色谱流出的样品,其还具备自动峰识别以及图谱去卷积解析功能的高性能处理软件,缩短了检测时间,提高了检测分析的灵敏度和效率。

全二维气相色谱-飞行时间质谱联用技术(GC×GC-TOF-MS)将色谱和质谱优势互补。将全二维气相色谱优异的分离能力、高分辨率、高峰容量的特点与飞行时间质谱的高采集频率、高灵敏度、高选择性及能够提供化合物相对分子质量与结构信息等优点结合起来,表现出了强大的定性定量分析能力,解决了复杂混合物不易被分离和鉴定的难题,在石油化工、生物医药、食品安全、环境检测等现代分析领域中占有重要地位^[10-11]。笔者介绍了全二维气相色谱和飞行时间质谱的应用原理,综述了GC×GC-TOF-MS在现代分析领域中的应用,展望了GC×GC-TOF-MS的应用趋势,为该技术的进一步发展提供参考。

1 全二维气相色谱的原理

全二维气相色谱主要原理(如图1)是使用一个调制器把分离机理不相同的两支色谱柱串联起来(第一维柱一般为非极性相的长柱,按分析物沸点程序温控分离,第二维柱一般为极性柱或选择性柱的短柱,按分析物极性等温分离),经过第一根色谱柱分离后的馏出物在调制器内进行浓缩聚集,然后调制器再将馏出物以周期性的脉冲形式相互独立地送到第二根性质不同的二维柱上进行再分离^[12],最后进入色谱检测器。在第一根色谱柱中没有完全分开的组分(共馏出物)在第二根色谱柱可得到进一步分离,达到了正交分离的效果。系统总的峰容量是两根柱子实际峰容量的乘积,而不是简单相加^[13]。这极大提高了峰容量和分辨率,同时也提高了灵敏度。

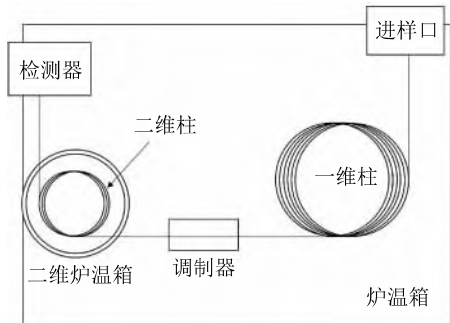


图1 全二维气相色谱原理示意图

全二维气相色谱技术的发展历程大概分为3个阶段:① 1991年至20世纪末,从全二维气相色谱技

术被发明,到早期的气流调制和热调制器技术的研究,以及信号数据处理方法的研究与发展,全二维气相色谱技术逐渐被认识和认可。② 本世纪前10年,由商业化的热调制器、数据处理软件和高采样率的飞行时间质谱构成的全二维系统进入多个行业分析领域,得到实际应用。③ 2010年后到未来一段时间,更简便经济的热调制技术,尝试结合快速扫描单四极杆和飞行时间质谱,更新全二维气质技术。

调制器是全二维气相色谱技术的关键器械,起捕获、聚焦和再传送进样的作用。自全二维气相色谱问世以来,调制器经历了多次创新优化。21世纪初,利用冷热喷嘴的热调制技术得到快速发展并实现商业化,逐渐成为主流调制技术;2015年,固态热调制器商业化并投入市场,为其普及创造了条件。目前已经发展到两种截然不同的调制器类别,即:热调制器和阀基调制器,阀基调制器的调制周期可以达到50 ms^[14-15],全二维气相色谱的分析检测效率得以极大提高。

2 飞行时间质谱的原理

在真空条件下,质谱仪中气体组分首先通过微孔取样,然后到达离子源室,由离子源产生的离子首先被推斥极推出离子源区,然后离子聚焦透镜聚焦离子,再经过一个脉冲电场加速后进入飞行管区,经过反射器反射并以恒定速度飞向检测器,记录各离子的到达时间和丰度(图2)。质荷比与时间的平方成正比,这样就可以对组分进行准确定性^[16]。飞行时间质谱仪可检测的分子量范围大,扫描速度快,适用于极快的检测分析过程。

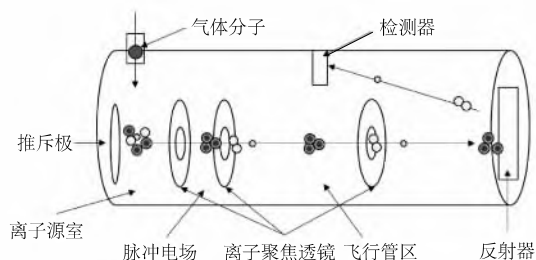


图2 飞行时间质谱原理示意图

3 GC×GC-TOF-MS的应用研究

目前GC×GC-TOF-MS已被用于石油化工、食品安全、生物医药、环境检测等多个领域中,成为这些领域里新兴有效的分析方法。

3.1 在石油化工分析领域中的应用

石油组成成分复杂多样,包含有芳烃、多环芳烃

以及其他有机化合物,不同的燃料油其理化性质与组成成分有差异,且燃料油的识别标志物也有很大的区别,有些燃料油含有一些烃类化合物,其燃烧后会产生污染气体,造成大气环境的污染。因此对石油中各组分开展监测分析,对于石油的质量鉴定和评估石油对环境的污染具有重要的意义。

GC×GC-TOF-MS相比于GC-MS灵敏度更高、峰容量更大,适合复杂混合物体系的分析,对石油样品的分析有很好的应用前景,国内外对GC×GC-TOF-MS分析石油组分已有相关报道。路鑫等^[7]利用GC×GC-TOF-MS开展了柴油组成分析,实现了对柴油组成的详细表征和柴油族组成的快速分离及定量,定性分析了催化裂解柴油中的27种含氮化合物和42种含硫化合物,定量测定了4个不同来源的柴油馏分中非芳烃、一环芳烃、二环芳烃、三环芳烃的含量。王汇彤等^[18-20]初步探索了GC×GC-TOF-MS在石油地质实验分析中的应用潜力,并依据极性大小和环数多少的分布特征对典型石油样品中饱和烃组分以及芳烃组分进行了定性分析,识别出环基取代苯系列,双环芳烃系列茈、氧茈等系列,多环芳烃系列,单芳甾和三芳甾烃系列等组分。Ljesevic等^[21]研究了*Oerskovia* sp菌株对柴油芳香族馏分中多环芳烃的降解,采用GC×GC-TOF-MS对降解产物进行了可视化分析。牛鲁娜等^[22-23]利用GC×GC-TOF-MS分析了焦化柴油中饱和烃的分子组成,对饱和烃组分中1 057个化合物单体进行了定性,并准确区分了在传统一维气相色谱上共流出的正构烷基环己烷、正构烷基环戊烷和正构 α 单烯烃,该研究为油品加工工艺机体的研究提供方法支持。辛利等^[24]定量分析了催化裂化汽油全馏分,GC×GC-TOF-MS对催化裂化汽油组分按照其分子的沸点及极性差异进行两个维度的分离,较好地解决了传统一维气相色谱法中沸点相似化合物共流出问题,从而实现了催化裂化汽油组分的精确分离和准确定性分析。押森磊等^[25]通过优化GC×GC-TOF-MS分析条件实现了0号汽油、93号汽油、97号汽油和重柴油中烷烃、萘系、菲系等族组分和目标化合物的较好分离,并研究了不同沸燃料油中烃类组分的全二维谱图特征,为环境中烃类污染物的来源解析和迁移转化等研究提供有力技术支持。

3.2 在食品质量安全分析领域中的应用

食品种类多且组分千差万别,部分食品品质和风味与其挥发性物质组成及含量密切相关。对于食

品中挥发性成分的定性定量测定一直是该领域的研究重点,GC×GC-TOF-MS为此类样品分析提供了有效途径。

酒中酯类、醇类、酸类、酚类等微量元素的含量、相互间的量比是赋予酒口感和香型的关键,对确定酒品质的优劣至关重要^[26-27],将GC×GC-TOF-MS应用到酒类的微量组分分析中,为酒品中醇、醛、酸、酯、呋喃、吡嗪等组分的鉴定提供了便利手段^[28-32]。Zhu等^[33]利用GC×GC-TOF-MS检测了茅台白酒中的风味物质,在茅台酒样品中共鉴定出528种成分,包括有机酸、醇、酯、酮、醛、乙缩醛、内酯,含氮和含硫化合物等。Robinson等^[34]采用顶空固相微萃取方法并结合GC×GC-TOF-MS建立了表征葡萄酒挥发性特征的分析方法,同时分析350多种不同的挥发性和半挥发性化合物,包括强效芳香化合物类,例如,单萜类,去甲肾上腺素类,倍半萜类和烷基-甲氧基吡嗪类,用来评估葡萄酒挥发性成分的组成差异。

GC×GC-TOF-MS也应用到了植物油、食用酱、食用香精、咖啡豆挥发物、茶叶挥发物等食品组分分析中^[11,35-36]。陈琦等^[37]利用该技术快速定性筛查了食品中32种防腐剂和抗氧化剂。王震等^[38]利用该技术筛查出打开包装并放置1年的奶粉所含有的47种醛类成分,为奶粉氧化程度评价提供了量化指标。Xu等^[39]采用该技术测定植物油中31种游离甾体化合物,与一维气相色谱质谱相比该技术可以将31种甾体化合物完全分离并进行鉴定。Drabova等^[40]利用该技术快速并准确地定性定量分析了茶叶中多环芳烃。Zhang等^[41]使用该技术研究了绿茶、乌龙茶和红茶中挥发性成分的差异,初步鉴定出450种化合物,这项研究体现了GC×GC-TOF-MS方法与多变量数据分析相结合的强大功能,可有效解析高复杂性的天然产物信息。

3.3 在生物医疗领域中的应用

GC×GC-TOF-MS对生物组织中天然挥发性和衍生化代谢产物的分析可为综合代谢组学研究提供信息丰富的数据。与传统的一维气相色谱相比,GC×GC的第二个分离维数增加了化学选择性,TOF-MS的快速扫描在化学选择性和总峰容量方面具有优势。此外,GC×GC-TOF-MS还可以提高靶标和非靶向代谢组学中候选生物标志物的质量^[42-44]。Ly-verdu等^[45]利用GC×GC-TOF-MS对C3HeB/FeJ小鼠肝组织提取物的代谢组学指纹图谱进行测定。Welthagen等^[46]利用GC×GC-TOF-MS分

析了小鼠脾脏的复杂代谢物谱图,所得二维色谱图与一维GC-TOF-MS方法相比,分辨率、质谱质量和灵敏度都得到了极大的改善。Rocha等^[47]探索了GC×GC-TOF-MS在人体尿液代谢组学中的应用潜力。Mohler等^[48]使用该技术来鉴定从酵母细胞中分离出的代谢物提取物的化学差异,鉴定出了26种代谢物,为进一步的功能鉴定提供了重要基础。

GC×GC-TOF-MS也被应用到了药物的组分筛选和分析中^[49]。Wu等^[50]比较了一维气相色谱和GC×GC,GC-MS和GC×GC-TOF-MS对广藿香(*Pogostemon cablin* Benth)挥发油的检测性能,实验结果表明GC×GC-TOF-MS具有更高的灵敏度和分离度,可鉴定广藿香挥发油中的394个组分。Qiu等^[51]采用GC×GC-TOF-MS定性定量了不同地域中药材挥发油的化学成分,结果表明,四川省羌活的化学成分与其他地理来源的草药存在明显差异,尤其是单萜和含氧倍半萜烯。

3.4 在环境检测领域中的应用

环境中持久性污染物污染问题一直备受关注。污染物难降解又有一定的挥发性和生物毒性,给生态健康造成威胁,因此,开展持久性污染物有效监测分析具有重要意义。

GC×GC-TOF-MS在环境中持久性污染物的分析检测应用也十分活跃^[52]。Matamoros等^[53]基于GC×GC-TOF-MS技术同时成功测定了河水中痕量浓度的13种药物、18种增塑剂、8种个人护理产品、9种酸性除草剂、8种三嗪类除草剂、10种有机磷化合物、5种苯基脲、12种有机氯杀菌剂、9种多环芳烃和5种苯并噻唑类和苯并三唑类等97种有机污染物,检测限(LOD)为0.5~100 ng/L,定量限(LOQ)为2~185 ng/L,重复性始终低于20%。Prebihalo等^[54]采用该技术检测了废水处理设施处理后用于灌溉农田的废水,发现废水灌溉后该农田水和土壤样品中均存在卤代苯并三唑,会导致农田环境的污染。Zhan等^[55]采用GC×GC-TOF-MS开发了非靶标筛选和定量分析方法,明确了土壤样品中包括27种多环芳烃及其衍生物、10种邻苯二甲酸酯、8种酚类化合物和5种苯衍生物在内的50种主要有机污染物。

氯化石蜡(CPs)是具有数千种异构体的复杂混合物,其在环境基质中的分析一直是分析领域有难度的工作。利用一维气相色谱分析时,由于氯化石蜡分布范围广,不能获得有效分离,而利用GC×GC可获得分离。Xia等^[56]利用GC×GC-TOF-MS成功分析了环境样品中短链和中链氯化石蜡,有效消除了

氯化石蜡同系物与其他有机卤素化合物之间的干扰,证明该技术是分析氯化石蜡最有效的工具。

多氯联苯(PCBs)的有效分析也一直是环境领域的重要课题,GC×GC-TOF-MS为检测环境中的PCBs等有机污染物提供了高效的手段。周伟峰等^[57]采用GC×GC-TOF-MS分析了混合样品Aroclor 1260、Aroclor 1254、Aroclor 1242中的PCBs单体。Focant等^[58]利用GC×GC-TOF-MS成功分离和鉴定209种PCBs。

GC×GC-TOF-MS还可有效用于检测复杂基质中的痕量农药。姜俊等^[59]使用固相萃取-GC×GC-TOF-MS方法成功同时分析了蔬菜中64种农药残留,包括29种有机磷类农药、27种有机氯类农药、8种氨基甲酸酯类农药以及环氧七氯,64种农药的回收率为68.3%~117.8%,相对标准偏差为0.6%~9.1%。Zrostlíková等^[60],Dallüge等^[61]利用该技术成功测定了蔬菜提取物中58种农药和水果样品中20种新农药,结果发现分离效果好,定性准确。GC×GC-TOF-MS也被成功应用到动物饲料^[62]、茶叶^[63]等样品的农药残留检测,均表现出良好的分离定性效果。

4 总结与展望

可见,相对于传统一维色谱,GC×GC-TOF-MS具有更高的灵敏度和更大的峰容量。全二维气相色谱优异的分离能力与飞行时间质谱定性识别功能相结合,有效解决了复杂组分定性定量分析难题,在现代分析中发挥着重要作用^[64]。随着现代分析技术的不断创新,GC×GC-TOF-MS技术会更加完善成熟。如标准质谱库会不断更新和丰富;另外由于GC×GC-TOF-MS分析会产生巨量的数据,数据处理软件需要升级优化,处理速度更快。全二维气相色谱技术可以有效地分离易挥发物质,但对于难汽化物质的分离仍需依靠液相色谱,目前已有二维液相色谱的研究应用^[65-67],但全二维液相色谱-飞行时间质谱(LC×LC-TOF-MS)的应用鲜有报道,有待探索其应用潜力,以满足各种复杂样品的有效分析。总之,GC×GC-TOF-MS是目前分析领域解决复杂组分定性定量分析的有效技术,其优良的分离和定性定量特点也必将被各分析领域广泛应用。

参考文献

- [1] LIU Z, PHILLIPS J B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface [J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1991, 29(6): 227-231.

- [2] KLEE M S, COCHRAN J, MERRICK M, et al. Evaluation of conditions of comprehensive two-dimensional gas chromatography that yield a near-theoretical maximum in peak capacity gain[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1383: 151-159.
- [3] MEINERT C, MEIERHENRICH U J. A new dimension in separation science: comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *Ahgewandte Chemie International Edition in English*, 2012, 51(42): 10460-10470.
- [4] NOLVACHAI Y, KULSING C, MARRIOTT P J. Pesticides analysis: advantages of increased dimensionality in gas chromatography and mass spectrometry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, 45(19): 2135-2173.
- [5] 徐江艳, 施瑛, 高贝贝, 等. QuEChERS-高效液相色谱-串联四极杆飞行时间质谱法同时测定大米中7种除草剂残留[J]. *农药学报*, 2019, 21(4): 468-474.
- [6] 逢涛, 李勇, 林茜, 等. 基于气相色谱-飞行时间质谱的烟叶农残定性筛查和定量分析[J]. *分析试验室*, 2019, 38(1): 32-36.
- [7] 李玮, 艾连峰, 马育松, 等. 超高效液相色谱-飞行时间质谱测定牛奶中9种真菌毒素[J]. *分析科学学报*, 2019(5): 675-678.
- [8] 杜光光, 王佳, 李婷, 等. 高效液相色谱/飞行时间质谱联用技术在药学研究中的应用[J]. *特产研究*, 2019, 41(2): 91-95.
- [9] 绳慧珊, 张新忠, 王新茹, 等. 飞行时间质谱技术在水果、蔬菜与茶叶中农药残留分析中的应用[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(2): 139-153.
- [10] 陈文彬, 匡菁, 史毅, 等. 全二维气相色谱飞行时间质谱在现代分析中的应用进展[J]. *江西中医药*, 2019, 50(3): 69-72.
- [11] 王凯, 蔡炳彪, 侯春, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱在香料分析中的应用进展[J]. *香料香精化妆品*, 2011(6): 41-44.
- [12] DIMANDJA J M D. A new tool for the optimized analysis of complex volatile mixtures: comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. *American Laboratory*, 2003, 35(3): 42-53.
- [13] SEELEY J V, SEELEY S K. Multidimensional gas chromatography: fundamental advances and new applications[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(2): 557-578.
- [14] BAHAGHIGHAT H D, FREYE C E, SYNOVEC R E. Recent advances in modulator technology for comprehensive two dimensional gas chromatography[J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 379-391.
- [15] BAHAGHIGHAT H D, FREYE C E, GOUGH D V, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry detection with a 50 ms modulation period[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1583: 117-123.
- [16] 郁昆云, 彭建和, 韩俊, 等. 高分辨飞行时间质谱仪的原理及设计[J]. *质谱学报*, 1998(1): 6-11.
- [17] 路鑫, 武建芳, 吴建华, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于柴油组成的研究[J]. *色谱*, 2004(1): 5-11.
- [18] 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱对原油芳烃分析的图谱识别[J]. *科学通报*, 2010, 55(21): 2129-2135.
- [19] 王汇彤, 翁娜, 张水昌, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱对饱和烃分析的图谱识别及特征[J]. *质谱学报*, 2010, 31(1): 18-27.
- [20] 王汇彤, 魏彩云, 张水昌, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱在石油地质实验中应用初探[J]. *现代科学仪器*, 2008(6): 21-23.
- [21] LJESEVIC M, GOJGIC-CVIJOVIC G, IEDA T, et al. Biodegradation of the aromatic fraction from petroleum diesel fuel by *Oerskovia* sp. followed by comprehensive GC $\times$ GC-TOF-MS[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363: 227-232.
- [22] 牛鲁娜, 刘泽龙, 周建, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱鉴定柴油馏分中烯烃化合物[J]. *石油学报(石油加工)*, 2014, 30(5): 851-860.
- [23] 牛鲁娜, 刘泽龙, 周建, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱分析焦化柴油中饱和烃的分子组成[J]. *色谱*, 2014, 32(11): 1236-1241.
- [24] 辛利, 杨朝合, 冯翔, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱对催化裂化汽油的定性定量分析[J]. *分析化学*, 2017, 45(4): 489-494.
- [25] 押森磊, 李显茜, 王怡程, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC $\times$ GC/TOFMS)对比研究不同燃料油中烷烃和芳烃的图谱特征[J]. *环境化学*, 2016, 35(5): 933-940.
- [26] 周茜, 周胜银, 王红, 等. 全二维气相色谱飞行时间质谱在酒类分析中的应用综述[J]. *现代食品*, 2018(9): 150-153.
- [27] 辛磊. 白酒微量成分与酒体风格特征关系的探讨[J]. *食品与机械*, 2004(2): 49-50.
- [28] 刘志鹏, 车富红, 李善文, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析不同季节酿造的青稞酒挥发性组分特征[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(15): 218-226.
- [29] 陈双, 徐岩. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析芝麻香型白酒中挥发性组分特征[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(7): 207-213.
- [30] STEFANUTO P H, PERRAULT K A, DUBOIS L M, et al. Advanced method optimization for volatile aroma profiling of beer using two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1507: 45-52.
- [31] 周庆伍, 徐祥浩, 汤有宏, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱分析技术同时测定白酒中10种吡嗪类物质[J]. *安徽农业科学*, 2015, 43(26): 354-355; 368.
- [32] 季克良, 郭坤亮, 朱书奎, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于白酒微量成分的分析[J]. *酿酒科技*, 2007(3): 100-102.
- [33] ZHU S K, LU X, JI K L, et al. Characterization of flavor compounds in Chinese liquor Moutai by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 597(2): 340-348.
- [34] ROBINSON A L, BOSS P K, HEYMANN H, et al. Development of a sensitive non-targeted method for characterizing the wine volatile profile using headspace solid-phase microextraction comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(3): 504-517.
- [35] 李伟丽, 袁旭, 刘玉淑, 等. 郫县豆瓣酱风味成分的全二维气相色谱-飞行时间质谱分析[J]. *食品科学*, 2019, 40(6): 261-265.

- [36] RYAN D, SHELLIE R, TRANCHIDA P, et al. Analysis of roasted coffee bean volatiles by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1054(1/2): 57-65.
- [37] 陈琦, 黄峻榕, 凌云, 等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱快速定性筛查食品中32种防腐剂和抗氧化剂[J]. *分析化学*, 2011, 39(5): 723-727.
- [38] 王震, 蒋萍萍, 陈琦, 等. 全二维气相色谱-串联飞行时间质谱法筛查奶粉中的醛类挥发特征组分[J]. *分析试验室*, 2019, 38(3): 326-331.
- [39] XU B C, ZHANG L X, MA F, et al. Determination of free steroidal compounds in vegetable oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 415-425.
- [40] DRABOVA L, PULKRABOVA J, KALACHOVA K, et al. Rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tea using two-dimensional gas chromatography coupled with time of flight mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2012, 100: 207-216.
- [41] ZHANG L, ZENG Z D, ZHAO C X, et al. A comparative study of volatile components in green, oolong and black teas by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and multivariate data analysis[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1313: 245-252.
- [42] BEAN H D, HILL J E, DIMANDJA J M. Improving the quality of biomarker candidates in untargeted metabolomics via peak table-based alignment of comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry data[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1394: 111-117.
- [43] MARNEY L C, HOGGARD J C, SKOGERBOE K J, et al. Methods of discovery-based and targeted metabolite analysis by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry detection[J]. *Methods in Molecular Biology*, 2014, 1198: 83-97.
- [44] SHELLIE R A, WELTHAGEN W, ZROSTLIKOVÁ J, et al. Statistical methods for comparing comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry results: metabolomic analysis of mouse tissue extracts[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1086(1/2): 83-90.
- [45] LY-VERDU S, GROGER T M, ARTEAGA-SALAS J M, et al. Combining metabolomic non-targeted GC $\times$ GC-TOF-MS analysis and chemometric ASCA-based study of variances to assess dietary influence on type 2 diabetes development in a mouse model[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(1): 343-354.
- [46] WELTHAGEN W, SHELLIE R A, SPRANGER J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC $\times$ GC-TOF) for high resolution metabolomics: biomarker discovery on spleen tissue extracts of obese NZO compared to lean C57BL/6 mice[J]. *Metabolomics*, 2005, 1(1): 65-73.
- [47] ROCHA S M, CALDEIRA M, CARROLA J, et al. Exploring the human urine metabolomic potentialities by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1252: 155-163.
- [48] MOHLER R E, DOMBEK K M, HOGGARD J C, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry analysis of metabolites in fermenting and respiring yeast cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(8): 2700-2709.
- [49] SONG S M, MARRIOTT P, KOTSOS A, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry (GC $\times$ GC-TOF-MS) for drug screening and confirmation[J]. *Forensic Science International*, 2004, 143(2/3): 87-101.
- [50] WU J F, LU X, TANG W Y, et al. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry in the analysis of volatile oil of traditional Chinese medicines[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1034(1/2): 199-205.
- [51] QIU Y Q, LU X, PANG T, et al. Study of traditional Chinese medicine volatile oils from different geographical origins by comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC $\times$ GC-TOF-MS) in combination with multivariate analysis[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2007, 43(5): 1721-1727.
- [52] IEDA T, HASHIMOTO S, ISOBE T, et al. Evaluation of a data-processing method for target and non-target screening using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with high-resolution time-of-flight mass spectrometry for environmental samples[J]. *Talanta*, 2019, 194: 461-468.
- [53] MATAMOROS V, JOVER E, BAYONA J M. Part-per-trillion determination of pharmaceuticals, pesticides, and related organic contaminants in river water by solid-phase extraction followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(2): 699-706.
- [54] PREBIHALO S, BROCKMAN A, COCHRAN J, et al. Determination of emerging contaminants in wastewater utilizing comprehensive two-dimensional gas-chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1419: 109-115.
- [55] ZHAN N, GUO F, TIAN Q, et al. Screening and quantification of organic pollutants in soil using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Letters*, 2018, 51(7): 955-970.
- [56] XIA D, GAO L R, ZHENG M H, et al. A novel method for profiling and quantifying short- and medium-chain chlorinated paraffins in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography-electron capture negative ionization high-resolution time-of-flight mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7601-7609.

(下转第 15 页)

- fall armyworm and corn earworm management in field corn for grain production[J]. Fla Entomol, 2008, 91(4): 523-530.
- [20] BERNARDI D O. Biological activity of Bt proteins expressed in different structures of transgenic corn against *Spodoptera frugiperda* [J]. Ciência Rural, 2016, 46(6): 1019-1024.
- [21] ARMSTRONG C L. Field evaluation of European corn borer control in progeny of 173 transgenic corn events expressing an insecticidal protein from *Bacillus thuringiensis* [J]. Crop Science, 1995, 35(2): 550-557.
- [22] International Service for the Acquisition of Agri-bitech Applications. Global status of commercialized biotech[EB/OL]. [2019-12-20]. <http://www.isaaa.org/resources/publications/briefs>.
- [23] 岳同卿, 郎志宏, 王延锋, 等. 转Bt-cry1Ah基因抗虫玉米的获得及其遗传稳定性分析[J]. 农业生物技术学报, 2010, 18(4): 638-644.
- [24] 王培, 何康来, 王振营, 等. 转cry1Ac玉米对亚洲玉米螟的抗性评价[J]. 植物保护学报, 2012, 39(5): 395-400.
- [25] 张丹丹, 吴孔明. 国产Bt-Cry1Ab和Bt-(Cry1Ab+Vip3Aa)玉米对草地贪夜蛾的抗性测定[J]. 植物保护, 2019, 45(4): 54-60.
- [26] FARIAS J R, ANDOW D, HORIKOSHI R J, et al. Field-evolved resistance to Cry1F maize by *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) in Brazil[J]. Crop Prot, 2014, 64(1): 150-158.
- [27] MONNERAT R, MARTINS E, QUEIROZ P, et al. Genetic variability of *Spodoptera frugiperda* smithpopulations from Latin America is associated with variations in susceptibility to *Bacillus thuringiensis* cry toxins[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, 72(11): 7029-7035.
- [28] BOTHA A S, ERASMUS A, HANNALENE du P, et al. Efficacy of Bt maize for control of *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) in South Africa[J]. Journal of Economic Entomology, 2019, 112(3): 1260-1266.
- [29] OMOTO C, BERNARDI O, SALMERON E, et al. Field-evolved resistance to Cry1Ab maize by *Spodoptera frugiperda* in Brazil[J]. Pest Management Science, 2016, 72(9): 1727-1736.
- [30] 韩海亮, 李光涛, 王振营. Cry1Ac抗性亚洲玉米螟对四种Bt蛋白的交互抗性[J]. 植物保护学报, 2009, 36(4): 329-334.
- [31] GÓMEZ I, OCELOTL J, SÁNCHEZ J, et al. Enhancement of *Bacillus thuringiensis* Cry1Ab and Cry1Fa Toxicity to *Spodoptera frugiperda* by Domain III Mutations indicates there are two limiting steps in toxicity as defined by receptor binding and protein stability[J]. Applied and Environmental microbiology, 2018, 84(20): 34-37.
- [32] EGHARARI K, BRITO A H, BALDASSI A, et al. Homozygosity of Bt locus increases Bt protein expression and the control of *Spodoptera frugiperda* in maize hybrids[J]. Crop Protection, 2019, 55(4): 67-73.
- [33] HUANG F, QURESHI J A, HEAD G P, et al. Frequency of *Bacillus thuringiensis* Cry1A.105 resistance alleles in field populations of the fall armyworm, *Spodoptera frugiperda*, in Louisiana and Florida[J]. Crop Protection, 2016, 83(7): 83-89.
- [34] 李国平, 姬婷婷, 孙小旭, 等. 入侵云南草地贪夜蛾种群对5种常用Bt蛋白的敏感性评价[J]. 植物保护, 2019, 45(3): 15-20.
- (责任编辑:范小燕)

(上接第11页)

- [57] 周伟峰, 黄旭峰, 郑浩, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分离复杂体系中7种指示剂多氯联苯[J]. 中国环境监测, 2015, 31(1): 113-117.
- [58] FOCANT J F, SJODIN A, PATTERSON D G. Improved separation of the 209 polychlorinated biphenyl congeners using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1040(2): 227-238.
- [59] 姜俊, 李培武, 谢立华, 等. 固相萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱同步快速检测蔬菜中64种农药残留[J]. 分析化学, 2011, 39(1): 72-76.
- [60] ZROSTLIKOVÁ J, HAJŠLOVÁ J, CAJKA T. Evaluation of two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the determination of multiple pesticide residues in fruit [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1019(1/2): 173-186.
- [61] DALLUGE J, VAN RIJN M, BEENS J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection applied to the determination of pesticides in food extracts[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 965(1/2): 207-217.
- [62] VAN DER LEE M K, VAN DER WEG G, TRAAG W A, et al. Qualitative screening and quantitative determination of pesticides and contaminants in animal feed using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186(1/2): 325-339.
- [63] SCHUREK J, PORTOLES T, HAJŠLOVÁ J, et al. Application of head-space solid-phase microextraction coupled to comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the determination of multiple pesticide residues in tea samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 611(2): 163-172.
- [64] CORDERO C, GUGLIELMETTI A, BICCHI C, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time of flight mass spectrometry featuring tandem ionization: challenges and opportunities for accurate fingerprinting studies[J]. Journal of Chromatography A, 2019, 1597: 132-141.
- [65] 刘朝霞, 周亚楠, 何兰, 等. 二维液相色谱技术在药物分析中的应用[J]. 中国药理学杂志, 2019, 54(12): 941-946.
- [66] MONTERO L, HERRERO M. Two-dimensional liquid chromatography approaches in foodomics: a review[J]. Analytica Chimica Acta, 2019, 1083: 1-18.
- [67] 高雯, 宋慧鹏, 杨华, 等. 在线二维液相色谱技术在中药研究中的应用进展[J]. 色谱, 2017, 35(1): 121-128.
- (责任编辑:徐娟)