

超临界流体色谱在食品质量与安全检测中的应用进展

Application progress of supercritical fluid chromatography in food quality and safety

邢倩倩^{1,2,3,4}

XING Qianqian^{1,2,3,4}

(1. 乳业生物技术国家重点实验室, 上海 200436; 2. 上海乳业生物工程技术研究中心, 上海 200436; 3. 光明乳业股份有限公司乳业研究院, 上海 200436; 4. 食品营养与安全协同创新中心, 江苏 无锡 214122)

(1. State Key Laboratory of Dairy Biotechnology, Shanghai 200436, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Dairy Biotechnology, Shanghai 200436, China; 3. Dairy Research Institute, Bright Dairy & Food Co., Ltd., Shanghai 200436, China; 4. Synergetic Innovation Center for Food Safety and Nutrition, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:现代超临界流体色谱技术具有更好的稳定性和耐用性, 并可与质谱联用。超临界流体色谱具有高选择性、高灵敏度和短时性等特点, 既适合于高通量分析, 又适合于复杂样品中的微量化合物的分析。文章针对超临界流体色谱在食品质量和安全检测方面的研究进行了论述, 并对其未来发展方向进行了展望。

关键词:超临界流体色谱; 食品; 质量; 安全; 分析

Abstract: Modern supercritical fluid chromatography technology has better stability and robustness, which can be coupled with mass spectrometry. Supercritical fluid chromatography has the characteristics of high selectivity, high sensitivity and short consumption time, which is not only suitable for high-throughput analysis, but also the analysis of trace compounds in complex samples. Moreover, the application of supercritical fluid chromatography in food quality and safety and the future development direction of supercritical fluid chromatography were also discussed.

Keywords: supercritical fluid chromatography; food; quality; safety; analysis

近几年, 超临界流体色谱硬件和软件发展迅速, 可分析表征的样品范围也在不断扩大, 越来越接近反相液相

色谱的适用范围。超临界流体色谱技术具有“环保”和“绿色”的优势, 基于其短时的分析速度可实现快速分析。超临界流体色谱已成为分析和制备规模上实现手性分析的首选方式^[1-2]。预计未来超临界流体色谱技术在石油化工、食品工业、环境空气质量检测、生物柴油质量控制、蛋白质分离等方面将有良好的应用。近些年, 超临界流体色谱在食品相关分析方面应用越来越多^[3-6]。文章主要针对超临界流体在食品质量和食品安全检测方面的应用展开讨论, 以期对相关研究提供依据。

1 超临界流体色谱简介

1.1 流动相

超临界流体具有与液体相似的密度和溶解能力, 同时具有与气体相似的黏度和扩散特性。因此, 在色谱中用作流动相的超临界流体既如气相色谱中的流动相一样可以充当物质载体, 又如液相色谱中的溶剂一样可以溶解这些物质。以超临界流体作为流动相的色谱分离模式称为超临界流体色谱。Klesper 等^[7]完成了 14 MPa 压力和 150~170 °C 温度下使用超临界氯氟甲烷分离热不稳定的吡啉衍生物的工作。但此时超临界流体色谱的发展无法与同时出现的高效液相色谱的迅猛发展相提并论。

二氧化碳的临界温度和压力分别为 31 °C 和 7.3 MPa, 超临界流体状态易实现, 且具有无毒、防爆等优点, 是超临界流体色谱中使用最广泛的流动相。超临界流体色谱最初是用纯超临界二氧化碳作为流动相实现分析, 但现在超临界流体色谱中二氧化碳流动相被有机改

基金项目:上海市国资委企业创新发展和能级提升项目(编号: 2022013)

作者简介:邢倩倩(1985—), 女, 光明乳业股份有限公司高级工程师, 博士。E-mail: xingqianqian@brightdairy.com

收稿日期:2023-04-04 **改回日期:**2023-08-31

性剂或添加剂改性以增加极性化合物的溶解度,其分离过程主要在亚临界条件下进行^[8]。超临界二氧化碳作为流动相的主要成分,决定了流动相的低黏度、高分子扩散性和环境友好性。与液相色谱相比,超临界流体色谱可实现更高的流速和更低的柱压降,从而可在较短分析时间内提高效率并减少有机溶剂的消耗。色谱柱平衡时间更短意味着超临界流体色谱具有更尖锐的峰、更高的分辨率和更短的方法建立时间^[9]。

1.2 色谱柱

早期的超临界流体色谱分离过程主要使用填充柱。20 世纪 80 年代早期,气相色谱技术中常用的开管色谱柱被成功应用于超临界流体色谱技术。超临界色谱技术中所用开管色谱柱具有两个特点:① 色谱柱内径更小;② 色谱柱内填充的聚合物固定相交联更密切^[10]。目前,超临界流体色谱技术主要使用液相色谱柱,由于使用与液相色谱技术基本相同的硬件和软件,被视为一种类似于高效液相色谱的分离技术。超临界流体色谱主要使用极性固定相,例如纯硅胶、氰丙基硅胶、3-氨基丙基硅胶和 2-乙基吡啶基硅胶等。近期,专为液相色谱设计的亚 2 μm 粒径色谱柱在超临界流体色谱中也有应用,但由于该种色谱柱建立的方法存在峰容量低、选择性差等限制,该类色谱柱不是超临界流体色谱的最佳选择。由于使用超临界流体色谱分离碱性或酸性化合物时,必须使用调节 pH 值添加剂以获得良好的峰形,该情况促进了超临界流体色谱专用新型固定相(无需使用添加剂即可获得良好的峰对称性)的开发^[11]。

1.3 仪器

超临界流体色谱系统由两个泵组成:① 用于提供有机改性剂;② 用于推动超临界二氧化碳流体。通过电子冷却装置控制超临界流体的泵温度低于 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。进样装置通常采用进样环模式,色谱柱放置在与高效液相色谱类似的柱温箱中。超临界流体仪器主要使用高效液相色谱型检测器,通过在检测器之后运行的背压调节器来控制系统压力,使用质谱检测器时系统背压在检测器之前进行控制。

超临界流体色谱仪器主要有两种类型:流速 $\leq 20\text{ mL/min}$ 的分析型仪器和用于工业级规模分离的制备型仪器^[12]。制备型超临界流体色谱仪器可以进一步细分:半制备型仪器的流速范围为 $20\sim 200\text{ mL/min}$;较大型制备系统色谱柱单位以英寸替代为毫米,流速单位为“ L/min ”。

1.4 技术特色

正相和反相液相色谱柱均可应用于现代超临界流体色谱技术。尽管与正相液相色谱相比,超临界流体色谱分离化合物极性范围更广、分离能力更强,但该技术通常

被认为是一种正相色谱。Lesellier^[13]认为现代超临界流体色谱称为“合相色谱”更合适。与反相高效液相色谱相比,超临界流体色谱具有更高的色谱柱流速/样品通量,更快速的平衡时间和更短的循环时间。超临界流体色谱分析过程运行成本更低,并且与反相液相色谱有良好的正交性。

由于超临界流体色谱溶剂消耗低,因此其产生的废液也较少。分析过程完成后,超临界流体色谱中的二氧化碳会挥发掉,目标化合物可以在相对少量的溶剂中完成分离,上述特点对于洗脱溶剂体积消耗较大的制备型色谱分离应用尤为重要。

2 超临界流体色谱在食品质量检测方面的应用

食品质量的分离分析是分析化学的一个重要议题^[14]。由于食品质量方面需要检测的目标组分(包括营养物质、生物活性物质和质量标志成分等)数量庞大且种类繁多,使得色谱成为该议题应用最广泛的方法,其中液相色谱和气相色谱是应用最广泛的技术。近些年,超临界流体色谱在食品质量分析领域应用亦越来越多^[15-18]。

2.1 脂质

脂质是三大食品营养素之一,是细胞膜的结构成分,在能量储存和细胞信号传导等许多生物过程中起着至关重要的作用^[19]。脂质通常被认为是疏水化合物,由于疏水性酰基链的不同组合,具有结构多样性,并且由于与亲水性部分(如磷酸或碳水化合物)的结合,具有极性多样性。脂质可分为不包含极性基团的中性脂质,包括甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯、脂肪酸、脂肪酸酯、甾醇和角鲨烯等;含有极性基团的极性或复合脂质,包括磷脂、糖脂、鞘脂、神经酰胺、神经节苷脂和脑苷脂等^[20]。中性脂质用于产生能量,而复合脂质是细胞膜的成分,具有多种生物活性作用。

乳品脂质是自然界中最复杂的物质之一,与许多生理功能相关,因此全面表征脂质特征对于评估乳品的营养价值非常重要^[21-22]。Tu 等^[23]使用超临界流体色谱串联四极杆飞行时间质谱,建立了一种识别母乳和婴儿配方奶粉中三酰甘油的方法。成功鉴别出母乳中的 60 个三酰甘油和婴儿配方奶粉中的 50 个三酰甘油。分析结果表明,母乳中的三酰甘油受泌乳阶段的影响较大。母乳和进口婴儿配方奶粉的三酰甘油之间存在显著差异,婴儿配方奶粉中的中链三酰甘油较高,三酰甘油饱和度较高,表明国外厂商开发的婴儿配方奶粉并不适合中国宝宝。Tang 等^[24]建立了超高效超临界流体色谱耦合电喷雾电离四极杆飞行时间质谱方法在 7 min 内分析牛、山羊、水牛、母乳和婴儿配方奶粉的中极性和极性脂质,分离出 12 类脂类(三酰甘油、二酰甘油、单甘油酯、脂肪酸、

磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、磷脂酰甘油、球鞘磷脂、溶血磷脂酰胆碱和溶血磷脂酰乙醇胺),并对每一类脂类进行鉴别。成功对实际样品中的250种脂质进行了表征和定量。该结果证明了超临界流体色谱耦合电喷雾电离四极杆飞行时间质谱方法在乳品高通量全面脂质分析中的适用性,有望为营养学家提供不同类型乳品中的脂质分布,以帮助设计更适合的婴儿配方奶粉。Buszewski等^[25]利用线性溶剂化能关系模型描述磷脂在超临界色谱中的保留机制。使用了7种具有不同物理化学性质的固定相。由于磷脂分子结构包含极性磷酸基团和与两个非极性脂肪酸结合的极性“头”,其分离机理非常复杂。定量结构—保留关系不仅可以确定测试化合物的保留情况,还可以显示不同固定相的作用力差别。磷脂在超临界流体色谱模式下,氟苯基柱、2-乙基吡啶柱和二醇基柱的保留机制基于氢键作用,2-氨基吡啶柱和1-萘胺色谱柱的保留机制基于 $\pi-\pi$ 相互作用,乙烯键合桥柱和 C_{18} 色谱柱的保留机制基于范德华作用力。结果显示,2-乙基吡啶柱、2-氨基吡啶柱和1-萘胺色谱柱更适合超临界流体色谱模式下磷脂的分离分析。通常反相液相色谱保留机制基于疏水作用力,而正相液相色谱保留机制基于亲水作用力、 $\pi-\pi$ 作用力和分散作用力,该工作表明超临界流体色谱分离过程具有双重相互作用力的特征。

超临界流体色谱分离模式下脂质类物质的分离保留规律与反相液相色谱和正相液相色谱均有区别,可用于识别新型脂质类物质。超临界流体色谱分离模型下复杂食品体系中脂质的分离表征具有分辨率高、分离速度快等优势,可在更短分析时间内识别出更多的脂质类物质。

2.2 类胡萝卜素

类胡萝卜素是分布最广的一类天然脂溶性色素,由8个异戊二烯单元组合而成,在生物过程中发挥着重要作用。类胡萝卜素具有明显的抗氧化活性,作为潜在的抗癌、抗衰老和预防心血管疾病化合物备受关注^[26]。

Matsubara等^[27]建立了超临界流体色谱串联质谱法分析 β -胡萝卜素、玉米黄素、番茄红素、叶黄素、环氧玉米黄素、新叶黄素和紫黄素的混合物。该方法选择整体 C_{18} 色谱柱在15 min内完成7种类胡萝卜素的分离,进而通过选择更短色谱柱和更高的流速将方法缩短至4 min。成功对类胡萝卜素化合物进行了高通量、高分辨率和高灵敏度分析,使用此方法可以获得包含复杂基质的生物样品的代谢概况,用于筛选含有类胡萝卜素的菌株。该研究小组^[28]还研究了超临界流体色谱对 β -玉米黄素和9种 β -玉米黄素脂肪酸酯的分离,包括月桂酸酯、肉豆蔻酸酯、棕榈酸酯、硬脂酸酯、油酸酯、亚油酸酯、二十碳五烯酸乙酯和二十二碳六烯酸乙酯。该方法选择聚合型

C_{18} 色谱柱,在20 min内完成10种物质的分离,成功应用于柑橘类水果的定量分析。结果表明,所检测水果中含有少量的 β -玉米黄素丁酸酯、己酸酯、辛酸酯和癸酸酯。Miao等^[29]建立了超临界流体色谱串联紫外串联质谱检测器法测定喂食 β -胡萝卜素母鸡产蛋的蛋黄中类胡萝卜素和维生素A的检测。结果显示,蛋鸡日粮中的 β -胡萝卜素可部分沉积在蛋黄中,通过 β -胡萝卜素的生物转化提高蛋黄中维生素A含量。

超临界流体色谱在类胡萝卜素分离分析方面呈现快速、高效及节能等优势。

2.3 维生素

维生素是一种维持多种生物功能必不可少的小分子有机化合物,可分为水溶性维生素和脂溶性维生素,其中脂溶性维生素一般从饮食中获得。饮食中缺乏脂溶性维生素(维生素A、D、E、K)可能导致失明(缺乏维生素A)、骨软化症(缺乏维生素D)、氧化细胞应激增加(缺乏维生素E)和出血(缺乏维生素K)^[30]。高效液相色谱是脂溶性维生素分析中使用的常规技术。然而,脂溶性维生素的精确测定仍然是分析人员面临的巨大挑战。

Liu等^[31]建立了超临界流体色谱串联质谱法用于测定人血浆中维生素代谢物,在超临界流体色谱和液相色谱系统中维生素D代谢物具有不同的洗脱特性。超临界流体色谱有效改进了等质量分析物的分离,呈现比液相色谱更短的保留时间和更高的灵敏度。与反相液相色谱相比,超临界流体色谱中的超临界二氧化碳更环保,有机溶剂消耗更少。超临界流体色谱串联质谱法可以高通量、精确地分析维生素D代谢物含量。Andri等^[32]建立了超临界流体色谱串联紫外法分析维生素D₃和有关杂质,该方法与传统的液相色谱法(耗时20 min)相比,时间缩短至2 min左右。

相比于传统液相色谱法,超临界流体色谱在脂溶性维生素分离分析方面可大大缩短分析时间,且溶剂成本较低,产生的液体有机废物量也明显较少,更符合节能减排、绿色分析的主旨。

3 超临界流体色谱在食品安全检测方面的应用

食品安全是食品领域重要的议题,主要体现在:①食品中的农药和兽药残留即使在较低的浓度下也可能对健康造成不良影响;②食品在加工、包装和贮藏过程中对人体有害物质可能会发生迁移,产生持续危害;③仍存在蓄意行为引发的食品安全问题需要曝光和防范^[33]。

3.1 农药

用杀虫剂处理农作物是维持农产品稳定供应的有效工具。但农药的使用导致食品安全问题增多,需要对农药残留进行监测和记录。

超临界流体色谱作为分离科学中一项强大的绿色技术,已被应用于食品安全中的农药分析^[34]。Cheng 等^[35]建立了一种高效、灵敏的手性分析方法,通过超临界流体色谱—串联质谱法,在 Chiralpak AD-3 柱上以 CO₂/乙醇(V_{CO₂}:V_{乙醇}为 93:7)作为流动相进行丙环唑异构体分离。4 种丙环唑异构体在 4.7 min 内得到良好分离,分离度>2.0;小麦秸秆和葡萄发生显著的立体选择性降解,但在土壤中未观察到对映选择性。以上结果有助于更准确地评估丙环唑的环境风险和食品残留。Tao 等^[36]建立了超临界流体色谱串联质谱法用于测定蔬菜、水果、谷物和土壤中的芬布康唑及其两种手性代谢物。基于优化的色谱条件,4 min 内完成了 6 种异构体的基线分离。所开发的方法比前期报道的液相色谱方法更环保,更灵敏,并且大大减少了分析时间和人工成本。6 种目标分析物的平均回收率为 76.3%~104.6%,定量限均<3.31 μg/kg。后续该方法可以扩展到芬布康唑及其手性代谢物在植物基质中的立体选择性降解和转化研究,将有助于降低这些化合物对人类健康和环境造成的风险。Cutillas 等^[37]建立了超临界流体色谱串联质谱法完成番茄、橙子和韭菜中 164 种农药的定量分析,可以鉴定番茄、橙子和韭菜中质量分数为 5 μg/kg 的 164 种目标农药中的大多数,以及质量分数为 10 μg/kg 的所有化合物。综上,超临界流体色谱在手性农药及多种类农药识别方面呈现明显优于传统正相色谱和反相色谱的表现。

3.2 化学副产物

食用油中的 3-氯丙烷-1,2-二醇脂肪酸酯主要在油脂精炼过程中产生,特别是在高温脱臭步骤中易生成。3-氯丙烷-1,2-二醇会对肾脏造成不良影响,因此需对食用油中的 3-氯丙烷-1,2-二醇脂肪酸酯进行测定。Hori 等^[38]采用超临界流体色谱串联三重四极杆质谱法测定了食用油中的 3-氯丙烷-1,2-二醇脂肪酸酯,克服了气相色谱质谱联用方法无法分离 3-氯丙烷-1,2-二醇和 3-氯丙烷-1,2-二醇脂肪酸酯以及液相色谱法灵敏度不足的问题。色谱条件为 Inertsil ODS-4(250 mm×4.6 mm, 5 μm),柱温为 35 °C,背压为 10 MPa,流速为 3 mL/min,改性剂为 0.1%甲酸铵—甲醇,在正离子模式下使用电喷雾电离将分析物电离为铵加合物。该方法在 9 min 内完成了 14 种分析物的分离,检测限范围为 0.013~0.063 mg/kg。该方法应用于 6 种不同类型的油样品分析,结果表明 3-氯丙烷-1,2-二醇脂肪酸酯主要在棕榈油精炼过程中产生。

丙烯酰胺作为美拉德反应的代表性产物之一,主要是食物中的葡萄糖和天冬酰胺等在低湿度条件下被加热到 120 °C 以上生成。丙烯酰胺具有毒性、可致癌,多个国际组织已对食品中的丙烯酰胺进行了风险评估^[39]。Yoshioka 等^[40]开发了一种高灵敏超临界流体串联质谱方法,用于快速定量各种饮料、谷物和糖果中的丙烯酰

胺,该方法的灵敏度比高效液相色谱串联质谱约高 11 倍。超临界流体串联质谱方法离子源中二氧化碳的蒸发有助于提高丙烯酰胺的检测灵敏度,定量限为 0.50 μg/kg,可完成无法通过超高效液相色谱串联质谱方法定量的烘焙大麦茶和咖啡中的低浓度丙烯酰胺检测。

生物胺在鱼、肉和酱油等食品中均存在,而食用含有高浓度生物胺的食物易对健康产生危害^[41-42]。Song 等^[43]开发了一种使用超临界流体色谱串联四极杆质谱联用的绿色高效方法来测定酱油中的生物胺。使用 5%水和 0.2%氨的甲醇溶液作为流动相添加剂,在 12 MPa 背压和 40 °C 柱温下,9 种生物胺在 Cosmosil 5 HP 色谱柱上 25 min 内得到良好分离。该工作对所建立的方法在线性、灵敏度、精密度和准确度方面进行了充分验证,检测限和定量限范围分别为 0.03~10.50 μg/mL 和 0.10~23.10 μg/mL,所建立方法被成功应用于酱油中生物胺的定量分析,表明加工过程和贮藏条件均会影响酱油中生物胺含量。

超临界流体色谱在食品化学副产物方面的应用越来越广,预计该方法将来会有更多在痕量化学危害成分分析方面的应用。

3.3 生物副产物

黄曲霉毒素是曲霉属真菌、黄曲霉和寄生曲霉的次级代谢产物。黄曲霉毒素 B₁、B₂、G₁ 和 G₂ 主要存在于玉米和花生等多种农作物,尤其是贮藏在炎热潮湿的环境中的农作物中。由于黄曲霉毒素具有致突变、致畸和致癌作用,许多国家均对食品和饲料中的黄曲霉毒素设定了限量,并高度重视这些化合物的控制和监测。Lei 等^[44]建立的超临界流体串联质谱法完成了食用油中 4 种黄曲霉毒素的定量检测,通过优化分离柱、改性剂和样品溶剂等超临界流体色谱条件,实现了 4 种目标黄曲霉毒素的基线分离。黄曲霉毒素的定量限为 0.05~0.12 μg/L。并研究了电喷雾离子源接口参数,表明补充流量是超临界流体色谱串联质谱灵敏测定的关键因素。该工作表明超临界流体色谱串联质谱联用在食品中痕量生物污染物测定方面具有巨大潜力。

超临界流体色谱在食品中农药、化学副产物和生物副产物分离分析方面的应用均呈快速、高效、分辨率高、节省溶剂等优势,后续复杂食品基质中该类化合物的分离分析和含量控制可考虑该分离模式。

4 结论与展望

尽管有很多学者为确保食品质量与安全做出了努力,但由于缺乏成熟的技术,保证食品质量与安全仍存在挑战性。一方面,人类的生存离不开足够的食物供应,另一方面,建立成熟的技术来检测甚至消除食品中存在的有毒有害物质还有很长的路要走。超临界流体色谱适用

于食品中简单或中等复杂物质的直接、快速和高通量分析,以及复杂食品中低浓度分析物的快速测定。超临界流体色谱在省时、高通量、低毒和生态友好方面具有无限的潜力,未来其在食品分析中的应用会越来越广泛。

参考文献

- [1] DI S, ZHAO H, LIU Z, et al. Stereoselective analysis of chiral succinate dehydrogenase inhibitors (SDHIs) in foods of plant origin and animal origin by supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry (SFC-MS/MS) [J]. Food Chemistry, 2023, 411: 135452.
- [2] FANALI C, D'ORAZIO G, GENTILI A, et al. Analysis of enantiomers in products of food interest[J]. Molecules, 2019, 24(6): 1 119.
- [3] 杨发容, 景联鹏, 顾丽莉, 等. 色谱技术在黄酮类化合物分离纯化中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 202-208.
YANG F R, JING L P, GU J L, et al. Application progress of chromatographic technology in the separation and purification of flavonoids[J]. Food & Machinery, 2021, 37(12): 202-208.
- [4] 刘劲芸, 常健, 蒋卓芳, 等. 滇红玫瑰精油超临界 CO₂ 萃取工艺、挥发性成分及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 175-182.
LIU J Y, CHANG J, JIANG Z F, et al. Study on supercritical CO₂ extraction process, volatile components and antioxidant activity of rose oil from Dian hong rose[J]. Food & Machinery, 2023, 39(3): 175-182.
- [5] 庞敏, 崔秀明. 超临界 CO₂ 提取葛缕子精油及其成分分析[J]. 食品与机械, 2022, 38(1): 175-179.
PANG M, CUI X M. Extraction of *Carum carvi* L. essential oil by supercritical carbon dioxide and its composition analysis[J]. Food & Machinery, 2022, 38(1): 175-179.
- [6] 齐富友, 蹇顺华, 刘吟, 等. 白苏叶挥发油超临界 CO₂ 萃取工艺优化, 成分分析及抗氧化活性研究[J]. 食品与机械, 2021, 37(12): 142-148.
QI F Y, QIAN S H, LIU Y, et al. Extraction progress optimization, composition analysis of volatile oil from *Perilla frutescens* leaf and its antioxidant activity [J]. Food & Machinery, 2021, 37(12): 142-148.
- [7] KLESPER A H C E, TURNER D A. High pressure gas chromatography above critical temperatures[J]. J Org Chem, 1962, 27: 700-701.
- [8] GERE D R. Supercritical fluid chromatography[J]. Science, 1983, 222(4 621): 253-259.
- [9] TORIBIO L, BERNAL J, MARTIN M T, et al. Supercritical fluid chromatography coupled to mass spectrometry: A valuable tool in food analysis [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 143: 116350.
- [10] TAYLOR L T. Supercritical fluid chromatography for the 21st century [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3): 566-573.
- [11] LOSACCO G L, VEUTHEY J L, GUILLARME D. Metamorphosis of supercritical fluid chromatography: A viable tool for the analysis of polar compounds? [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 141: 116304.
- [12] TAYLOR L T. Supercritical fluid chromatography[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12): 4 925-4 935.
- [13] LESELLIER E. Supercritical fluid chromatography for bioanalysis: Practical and theoretical considerations[J]. Bioanalysis, 2011, 3(2): 125-131.
- [14] BERNAL J L, MARTIN M T, TORIBIO L. Supercritical fluid chromatography in food analysis[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1 313: 24-36.
- [15] 师莹, 贾雪峰, 钟耕. 超临界流体色谱在食品功能性成分分离测定中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2007(1): 138-141.
SHI X, JIA X F, ZHONG G. Application of SFC in food functional ingredient separation and determination[J]. China Food Additives, 2007(1): 138-141.
- [16] LIU L X, ZHANG Y, ZHOU Y, et al. The application of supercritical fluid chromatography in food quality and food safety: An overview[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2020, 50(2): 136-160.
- [17] ZHANG J J, GAO Y, ZHAO M L, et al. Detection of walnut oil adulterated with high-linoleic acid vegetable oils using triacylglycerol pseudotargeted method based on SFC-QTOF-MS [J]. Food Chemistry, 2023, 416: 135837.
- [18] PRIYADARSANI S, PATEL A S, SHARMA Y, et al. Process development for the instant quantification of lycopene from agricultural produces using supercritical fluid chromatography-diode array detector (SFC-DAD)[J]. Foods, 2022, 11(4): 522.
- [19] HERMANSSON M, UPHOFF A, KÄKELÄ R, et al. Automated quantitative analysis of complex lipidomes by liquid chromatography/mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2005, 77(7): 2 166-2 175.
- [20] LESELLIER E, BLETON J, TCHAPLA A. Use of relationships between retention behaviors and chemical structures in subcritical fluid chromatography with CO₂/modifier mixtures for the identification of triglycerides [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(11): 2 573-2 580.
- [21] 江晨瑜. 基于超高效超临界流体色谱-质谱的母乳极性脂检测技术及应用[D]. 无锡: 江南大学, 2022: 14-59.
JIAN C Y. Detection of polar lipids in human milk based on UPSFC-Q-TOF-MS technology [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2022: 14-59.
- [22] 唐燕. 基于色谱质谱联用技术的乳制品中脂质成分分析方法的研究及应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2021: 38-49.
TANG Y. Study and application of lipid profilings in dairy products by chromatography coupled mass spectrometry [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021: 38-49.
- [23] TU A Q, MA Q, BAI H, et al. A comparative study of

- triacylglycerol composition in Chinese human milk within different lactation stages and imported infant formula by SFC coupled with Q-TOF-MS[J]. *Food Chemistry*, 2017, 221: 555-567.
- [24] TANG Y, ALI M M, SUN X, et al. Development of a high-throughput method for the comprehensive lipid analysis in milk using ultra-high performance supercritical fluid chromatography combined with quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1 658: 462606.
- [25] BUSZEWSKI B, WALCZAK-SKIERSKA J, WRONA O, et al. Linear solvation energy relationships in the determination of phospholipids by supercritical fluid chromatography [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021, 173: 105206.
- [26] 修伟业, 黎晨晨, 遇世友. 类胡萝卜素生物学功能及提高其生物利用的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(10): 1-10.
- XIU W Y, LI C C, YU S Y, et al. Research progress on the biological function and bioavailability improvement of carotenoids [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(10): 1-10.
- [27] MATSUBARA A, BAMBA T, ISHIDA H, et al. Highly sensitive and accurate profiling of carotenoids by supercritical fluid chromatography coupled with mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2009, 32(9): 1 459-1 464.
- [28] WADA Y, MATSUBARA A, UCHIKATA T, et al. Metabolic profiling of β -cryptoxanthin and its fatty acid esters by supercritical fluid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Separation Science*, 2011, 34(24): 3 546-3 552.
- [29] MIAO Q, YANG Y, DU L, et al. Development and application of a SFC-DAD-MS/MS method to determine carotenoids and vitamin A in egg yolks from laying hens supplemented with β -carotene[J]. *Food Chemistry*, 2023, 414: 135376.
- [30] 孙鹏鹏, 宋春阳. 脂溶性维生素的生物学功能及其应用[J]. *饲料博览*, 2014(3): 18-21.
- SUN P P, SONG C Y. Biological function and application of fat-soluble vitamins[J]. *Feed Review*, 2014(3): 18-21.
- [31] LIU T T, CHEONG L Z, MAN Q Q, et al. Simultaneous profiling of vitamin D metabolites in serum by supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry (SFC-MS/MS) [J]. *Journal of Chromatography B*, 2019, 1 120: 16-23.
- [32] ANDRI B, LEBRUN P, DISPAS A, et al. Optimization and validation of a fast supercritical fluid chromatography method for the quantitative determination of vitamin D₃ and its related impurities[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1 491: 171-181.
- [33] HUANG L, LOU C, CHEN N, et al. Simultaneous determination of di-(2-ethylhexyl) phthalate and five photoinitiators in food contact materials using ultrasonic-assisted extraction combined with supercritical fluid chromatography [J]. *Analytical Methods*, 2020, 12(13): 1 720-1 727.
- [34] 张丹阳. 超临界流体色谱串联质谱技术在植物源食品农药多残留检测中的应用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021: 18-32.
- ZHANG D Y. Application of supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry in the determination of pesticide residues in plant foods [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences Thesis, 2021: 18-32.
- [35] CHENG Y, ZHENG Y, DONG F, et al. Stereoselective analysis and dissipation of propiconazole in wheat, grapes, and soil by supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(1): 234-243.
- [36] TAO Y, ZHENG Z, YU Y, et al. Supercritical fluid chromatography-tandem mass spectrometry-assisted methodology for rapid enantiomeric analysis of fenbuconazole and its chiral metabolites in fruits, vegetables, cereals, and soil [J]. *Food Chemistry*, 2018, 241: 32-39.
- [37] CUTILLAS V, GALERA M M, RAJSKI Ł, et al. Evaluation of supercritical fluid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for pesticide residues in food [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1 545: 67-74.
- [38] HORI K, MATSUBARA A, UCHIKATA T, et al. High-throughput and sensitive analysis of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in edible oils by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1 250: 99-104.
- [39] YOSHIOKA T, IZUMI Y, BAMBA T. Determination method of acrylamide in beverages and foods by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry [M]// KOOLEN H. *Mass spectrometry for food analysis*. New York: Springer, 2022: 281-292.
- [40] YOSHIOKA T, IZUMI Y, NAGATOMI Y, et al. A highly sensitive determination method for acrylamide in beverages, grains, and confectioneries by supercritical fluid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *Food Chemistry*, 2019, 294: 486-492.
- [41] 唐广云. 超临界流体色谱串联质谱技术在食品分析中的应用 [D]. 广州: 暨南大学, 2018: 74-75.
- TANG G Y. The application of supercritical fluid chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry technique in food analysis[D]. Guangzhou: Jinan University, 2018: 74-75.
- [42] 宋缪. 超临界流体色谱-质谱法在食品成分测定中的应用 [D]. 广州: 广东药科大学, 2020: 22-32.
- SONG L. Application of supercritical fluid chromatography-mass spectrometry in detection of food ingredients [D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2020: 22-32.
- [43] SONG L, HUANG Y, GOU M J, et al. Method development and validation for the determination of biogenic amines in soy sauce using supercritical fluid chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2020, 43(13): 2 728-2 736.
- [44] LEI F, LI C, ZHOU S, et al. Hyphenation of supercritical fluid chromatography with tandem mass spectrometry for fast determination of four aflatoxins in edible oil [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30(S1): 122-127.