

# 质谱双探针法对食品中 N-亚硝胺化合物的全检测

刘秋华<sup>1</sup>, 杨艳<sup>1</sup>, 周再春<sup>1</sup>, 成奋民<sup>1</sup>, 袁晟<sup>2</sup>, 田俐<sup>1</sup>

(1. 湖南科技大学 化学化工学院, 理论有机化学与功能分子教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411201;

2. 湘潭市疾病预防控制中心, 湖南 湘潭 411100)

**摘要:**食品中亚硝胺化合物的种类达 300 种, 当前的亚硝胺检测国标只检测代表性的 4 种亚硝胺化合物. 选择亚硝胺类化合物在 EI 源质谱中电离出的亚硝酰胺基( $N_2O$ )和亚硝酰( $NO$ )2 个独特碎片离子作双探针信号, 以市售腊肉为检测对象, 探索出一种亚硝胺类化合物全检测的方法, 大幅度减少了现有国家标准对食品中亚硝胺类化合物的漏检. 该检测方法原理简单、实验操作方便、测试成本低.

**关键词:** N-亚硝胺; 电子轰击质谱; 离子探针; 食品安全

中图分类号: O656.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2017)02-0078-07

## Determination of N-nitrosamine compounds in food by using double-ion probe method of electron impact mass spectrometry

Liu Qiuhua<sup>1</sup>, Yang Yan<sup>1</sup>, Zhou Zaichun<sup>1</sup>, Chen Fenmin<sup>1</sup>, Yuan Sheng<sup>2</sup>, Tian Li<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Theoretical Organic Chemistry and Function

Molecule of Ministry of Education, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Xiangtan City Center for Disease for Control and Prevention, Xiangtan 411100, China)

**Abstract:** There are over 300 N-nitrosamine compounds found in food, but the current national standards only detect four representative nitrosamine compounds. N-nitrosamine compounds can be ionized and produce two unique fragment ions, nitroso amide ( $N_2O$ ) and nitrosyl ( $NO$ ), in electron impact (EI) mass spectrometry ionization, and this property is used to determine the existence of nitrosamine compounds and quantify these compounds by selecting the two ions as double-probe signals. The commercially available preserved meat was selected as test objects. A method of determination of N-nitrosamine compounds in food was explored. This method can greatly reduce the missed detection of nitrosamine compounds existing in food. The method is simple in principle and the experiment operation involved is convenient, it greatly cut down the cost of testing.

**Keywords:** N-nitrosamines; electron impact mass spectrometry; ion probe; food safety

N-亚硝胺类化合物<sup>[1]</sup>属于亚硝基化合物, 为剧毒有机化合物, 具有致癌<sup>[2]</sup>、致畸<sup>[3]</sup>和致突变性<sup>[4]</sup>等作用, 是现今 4 大食品污染物之一. 新鲜的食物中, 亚硝胺类化合物的含量很低, 但在运输、加工、储存等过程中很容易因缺氧、积热、微生物、霉变等因素产生各种各样的 N-亚硝胺化合物. 迄今已发现的 N-亚硝胺化合物有 300 多种, 资料显示, 食物的来源不同、微生物种类不同、存放的时间不同, 产生的 N-亚硝胺化合物种类也会不同<sup>[5]</sup>. 亚硝胺化合物种类的多样给食物的相关检测带来了很大的麻烦, 另外, 食物中的其他

收稿日期: 2016-12-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21372069, 21602054); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-13-0784)

通信作者: 周再春(1974-), 男, 湖南岳阳人, 博士, 教授, 主要从事有机合成及分析研究. E-mail: zhouzaichun@hust.edu.cn

有机成份众多,也为亚硝胺化合物的区分带来了额外的困难.目前没有一种能快速准确对所有亚硝胺类化合物进行鉴别和跟踪的方法.

最近有科学家用无机还原剂(如 CuCl)脱亚硝胺的化学发光法对食品和烟草中亚硝胺化合物进行全检测的案例<sup>[6-7]</sup>,这种脱硝基法在更早的时候被普遍用于亚硝基化合物的分离和分析<sup>[8]</sup>.电化学方法<sup>[9]</sup>和比色法<sup>[10-11]</sup>也曾一度是检测亚硝胺化合物的流行手段.近年逐步被以气相(或液相)色谱-质谱联用技术<sup>[12-13]</sup>为核心的色谱技术方法所取代.色谱-质谱联用技术结合了气相色谱高效的分离能力和质谱法确定分子结构的能力,灵敏度可以达到  $10^{-8}$  水平,是目前分析和鉴定多组分有机混合物最为有效的检测系统之一<sup>[14-17]</sup>.依据仪器的不同工作原理,很多成功的方案得以建立,如 ESI 离子源检测<sup>[18-19]</sup>,超临界流体萃取(SFE)和胶束电动色谱(MEKC)分离<sup>[20-21]</sup>,自由基质谱法跟踪<sup>[22]</sup>等.2003 年颁布的《食品中 N-亚硝胺类化合物的检测》国家标准中<sup>[23]</sup>,提供了针对 N-亚硝基二甲胺, N-亚硝基二乙胺, N-亚硝基二丙胺和 N-亚硝基吡咯烷共 4 种亚硝胺类化合物进行检测的“气相色谱-热能分析”和“气相色谱-质谱”标准方法.综上所述,现有的色谱-质谱联用技术尽管部分减少了化学方法繁琐的处理过程,大幅度提高了检测灵敏度,但仍然存在明显的缺点:(1)只针对有限的几种亚硝胺化合物,如 2003 年国家标准所要求的,而已发现的亚硝胺化合物近 300 种,显然,有限的几种亚硝胺化合物不能代表全部亚硝胺化合物的毒性;(2)现有的方法利用了气相(或液相)色谱-质谱联用技术在分析有机物方面具有强大的功能,但不能有效地将亚硝胺化合物与其他有机物有效区分;(3)使用现有的方法检测由食品或其他生物材料中分离提取的 N-亚硝基化合物,容易因相伴杂质的干扰而产生假阳性结果;(4)现有的方法没有充分利用不同离子源的差异在检测亚硝胺化合物时的价值,如 EI 和 ESI 离子源对样品的作用有很大区别.

为了克服以上问题,本文利用质谱中电子轰击(EI)离子源的特点,从 N-亚硝胺化合物本身的结构特点出发,以当前食用较普遍的市售腊肉作为研究对象,探索了一种质谱双离子探针法进行亚硝胺类化合物全检测的方法.该方法巧妙选择 NO 和  $N_2O$  这 2 个碎片离子作双探针信号,大幅度减少了对亚硝胺类化合物的漏检和误检,可直接将亚硝胺类化合物从众多的挥发性有机成份中区分出来,大量节约分析时间和测试成本.该方法也为进行食品中亚硝胺化合物实时跟踪提供了有益的思路.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和样品处理

作为标准试剂的 N-二甲基亚硝胺(NDMA), N-二乙基亚硝胺(NDEA), N-二丙基亚硝胺(NDPA)和 N-亚硝胺吡咯烷(NPyA)购自日本东京化成工业株式会社和美国 O2si 公司. NDEA 和 NPyA 为纯度大于 98% 的纯样,测试时用二氯甲烷稀释到 5 000 mg/L 后使用; NDMA 和 NDPA 为 2 000 mg/L 的甲醇溶液,测试时直接使用.用最新的方法对样品进行处理和亚硝胺成份的定性和定量.

样品的处理分为蒸馏、萃取、浓缩和定容等 4 个主要环节.

1) 蒸馏和萃取.本文用到了改进型的同时萃取蒸馏装置将蒸馏和萃取一步完成.具体操作是,称取 50 g 粉碎好的腊肉(或鲜肉),置于 500 mL 样品瓶中,加入 100 mL 超纯水和 50 mL 二氯甲烷,超声 5 min,将样品瓶接入同时萃取蒸馏装置;预先在 100 mL 收集瓶中加入 40 mL 二氯甲烷,将收集瓶也接入该装置;仔细检查系统的气密性后,开始加热进行蒸馏萃取并收集冷凝液,蒸馏温度控制在 110 °C,收集温度控制 45 °C.在从相分离管中开始有蒸馏液滴下时开始计,蒸馏 40 min 后结束.蒸馏过程中注意观察蒸汽产生的速度,调节加热开关按钮,使得蒸汽量合适,不至于发生暴沸.

2) 浓缩和定容.调节水浴温度约为 45 °C,将收集瓶中萃取液浓缩至体积约为 0.6 mL 后加入 0.3 g 无水硫酸钠,将浓缩液转入 2.0 mL 棕色进样瓶中,加入少量二氯甲烷洗涤梨形瓶,将洗涤液与浓缩液合并并定容至 1.0 mL,供气相色谱-质谱联用仪定性和定量分析.

### 1.2 仪器条件

1) 定性测试条件.仪器型号为岛津 QP-2010 型气相色谱-质谱联用仪.用该型仪器对样品进行先分离后定性.气相色谱单元设定为,进样口温度为 240 °C,气相色谱 60 °C 保持 4 min,以 20 °C/min 的速率程序

升温至 240 °C, 保持 15 min; 氮气作载气, 恒压模式, 维持进样口 166.8 kPa 压力和 2.85 mL/min 的柱流量; 不分流进样, 进样体积 2  $\mu$ L. 质谱单元设定为, 离子源电压控制在 0.70~0.80 kV, 离子源温度为 250 °C.

2) 定量测试条件. 保持与定性测试相同的气相色谱条件, 用 FID 作检测器, 设定温度为 240 °C 对有机成份进行定量.

### 1.3 结果换算

本文采用通常的气相色谱方法对亚硝胺成份进行定量, 用下式进行运算:

$$c = c_g \times R_f \times n. \quad (1)$$

式中:  $c_g$  为气相色谱浓度;  $R_f$  为校正因子, 取值 4 种标样校正因子的平均值 0.01;  $n$  为浓缩的倍数 1/50.

本文取腊肉样为 50 g, 用二氯甲烷提取并最终浓缩到 1 mL; 假定腊肉密度为 1 g/mL 时, 相当于浓缩到 1/50, 即式(1)中的  $n$  值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 双离子探针原理

亚硝胺化合物是一类比较稳定的化合物, 结构见图 1. 其母体结构含有亚硝酰胺基 (>N-N=O) 的共同单元. 在不同的质谱离子源中, 获取的结构信息量不一样<sup>[24]</sup>. 在电喷雾电离 (ESI)、正(或负)电荷化学电离 (CI 和 NCI)、大气压化学电离 (APCI) 和基质辅助激光解析 (MALDI) 等离子化模式下, 主要给出分子量信息, 难以提供更多的结构信息. 而电子轰击 (EI) 离子源是利用一定能量的电子与气相中的样品分子相互作用 (轰击), 使分子失去电子, 电离成离子, 当分子离子具有的剩余能量大于分子某些化学键的键能时, 分子离子便可碎裂, 生成碎片离子而提供丰富的结构信息, 这些生成的碎片离子信号就是化合物的指纹谱, 且有庞大的标准谱库供检索. 本文利用亚硝胺化合物在 EI 源质谱中产生独特的碎片离子信号的原理, 以离子信号作为探针建立一种进行亚硝胺化合物全检测的方法.

亚硝胺化合物经过电子轰击离子源作用, 氮原子取代基断裂出较稳定的亚硝酰胺基 ( $N_2O$ ) 碎片, 在该离子源作用下继续断裂并释放出稳定的亚硝基 (NO) 碎片 (图 2). 理论上, NO 和  $N_2O$  这 2 个信号比较稳定, 且不容易受到干扰. 以 NO 为例, 它本身可以以 NO 的游离状态存在, 也比较容易稳定在离子组态, 在质谱中容易响应; 它的分子量为 30, 完全与之相同的分子 (或碎片) 种类很少, 只有少数如  $CH_2O$ ,  $N_2H_2$ ,  $C_2H_6$  等样品, 在一定的测试条件下, 可以人为的剔除它们的干扰. 游离的  $N_2O$  也是较稳定的, 这有利于亚硝胺化合物分子裂解出  $N_2O$  碎片; 44 的分子量具有较多的可能, 如  $CO_2$ ,  $CONH_2$ ,  $NMe_2$ ,  $NHC_2H_5$  等, 这些碎片很容易综合深度离子化碎片的分布进行排除. 所以独特的 NO 和  $N_2O$  双离子探针跟踪模式, 可大幅度降低误检和漏检.

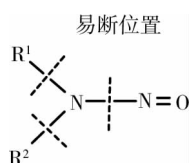


图 1 N-亚硝胺化合物的通式

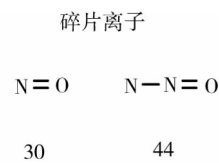
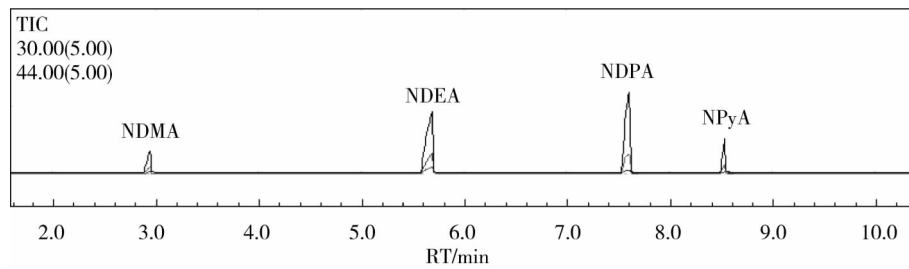


图 2 N-亚硝胺化合物共有的碎片离子

标样的质谱结果证实了亚硝胺化合物有 NO 和  $N_2O$  碎片的产生. 将 4 种标样按本文的实验条件进行测试, 结果显示, 标样得到很好的分离 (图 3), 且都获得了 NO 和  $N_2O$  这 2 个独特而清晰的信号 (图 4), 碎片分子量分别为 30 和 44. 从质谱的总离子流 (TIC) 中可以清楚地观察到 2 个单离子流 (MIC) 的信号. 图 4 展示了在 NDEA 这个代表性化合物中, 两探针离子信号在所在化合物所有同位素信号中的相对强度都大于 10%, 这排除了将其他离子的同位素信号误判为探针离子的风险, 因为 C, N, O 和 H 的同位素丰度都远低于该强度. 在实际检测时, 通过调节检测电压还可以改变 2 个探针信号的相对强度, 以进一步排除同位素信号的误判. 4 个标样中, 2 个探针离子信号的相对强度列于表 1, 它们的相对强度足以用来跟踪亚硝胺化合物的存在. 将亚硝胺化合物产生的 NO 和  $N_2O$  这 2 个独特信号作为探针信号, 来跟踪亚硝胺的存在是

一个比较理想的途径.



注: 最高曲线表示总离子流(TIC), 2次高曲线分别表示 NO 和 N<sub>2</sub>O 碎片的单离子流(MIC).

图 3 N-亚硝胺化合物 4 种标样的探针离子信号

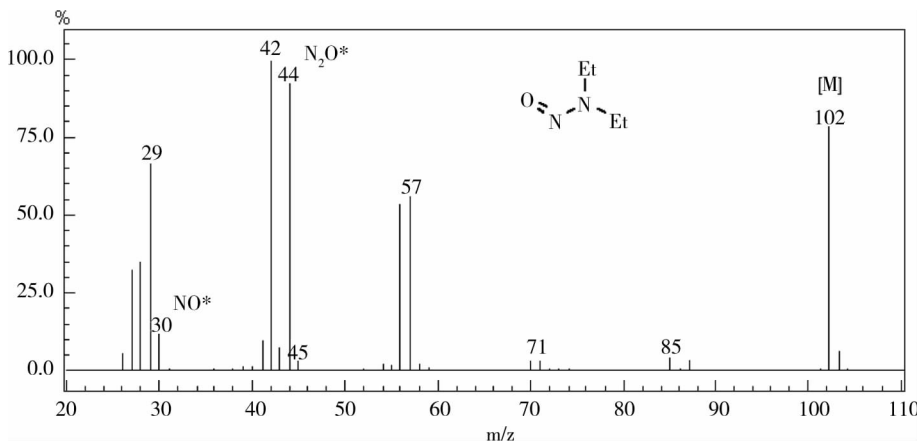


表 1 标样的探针离子信号的相对强度

化合物	I/% *	
	NO	N <sub>2</sub> O
NDMA	27	18
NDEA	14	93
NDPA	20	14
NPyA	27	15

\* : 以最强的信号作为基峰.

图 4 标样 NDEA 的碎片离子

## 2.2 实际样品测定与分析

选择市售的 5 个品牌腊肉,按 2003 年的国家标准方法对它们的挥发性有机物分别进行提取.对 5 份提取物进行气相色谱-质谱测定,此处选择其中成份最为复杂的提取物 1 作为分析.在实际测定中为了使 N<sub>2</sub>O 进一步分裂,以提高 NO 的信号相对强度,将检测器电压提高到 0.8 kV.结果显示检测到的挥发性有机成份有 90~110 种(图 5),在实际工作中要从这众多的成份中区分出亚硝胺组分是很难实现的.但是含有 30 和 44 的 2 个探针信号却最多 24 种(图 6),可使分析的工作量大幅度降低.在谱图中还能有效地将保留时间与亚硝胺相近的有机物进行区分,提高了定量的准确性.在国标中要求检测的 4 个亚硝胺化合物成份中,不是所有的 4 种 N-亚硝胺都能在腊肉中被发现,说明依靠标样来标定腊肉中亚硝胺化合物的含量,并以此为依据判定其安全性是不科学的,结果也非常不可靠.

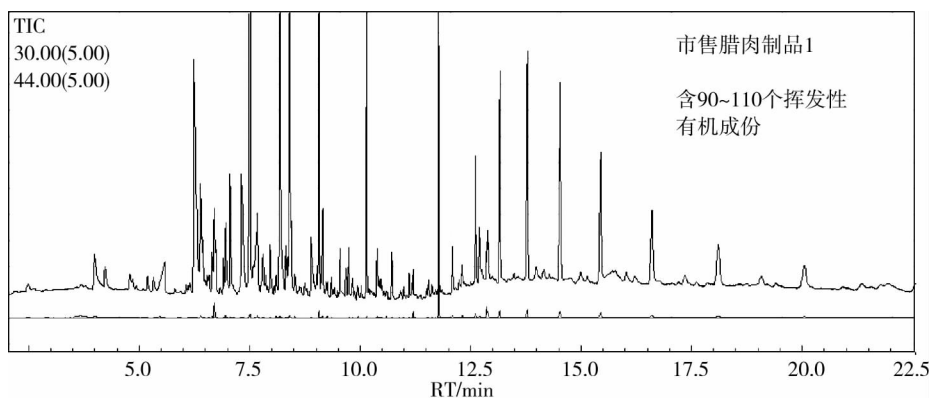


图 5 气相色谱-质谱对市售腊肉中亚硝胺的测试

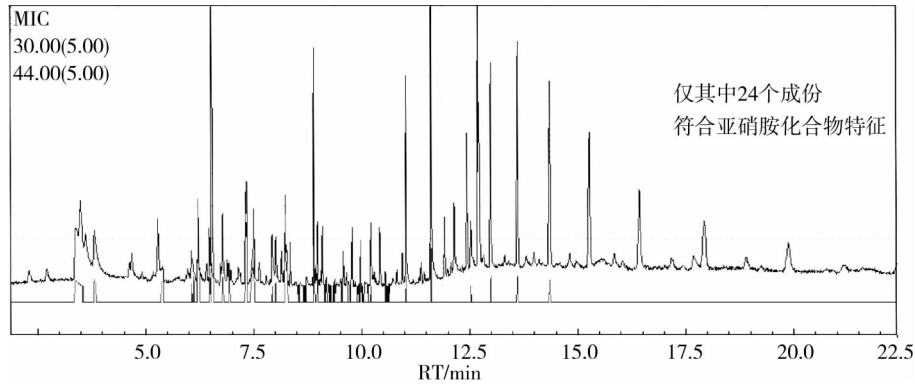


图6 市售腊肉气相色谱-质谱图(图5)的放大,探针信号被放大了100倍

考虑到用气相色谱-质谱法直接对亚硝胺化合物进行定量时,如果没有标样,结果会存在较大的误差.所以,本文保持与气相色谱-质谱法基本相同的气相色谱条件,选择 FID 检测器对腊肉中全部挥发性有机化合物进行定量.测试结果见图 7,换算得到腊肉中亚硝胺化合物的总含量为 421 ng/g(即 421  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,表 2),其他 4 份提取物换算得到的总含量在 50~160 ng/g 之间.依据中国食品卫生标准,啤酒、熏肉中单个亚硝胺化合物的含量不超过 3  $\mu\text{g}/\text{L}$ <sup>[25]</sup>,从单个所测的组分来看,含量与这个标准接近,但是全部亚硝胺总含量则远远超过了该值.更令人不安的是,除 NDPA 外,上述食品标准中指定的 NDMA、NDEA 等组分在上述条件下并没有被检出,这样的食品是现有标准下的安全食品.需要说明的是,这些探针信号可能存在少部分亚硝基化合物被归属为亚硝胺化合物,需要进一步系统筛选;另外不同亚硝胺化合物对人体的毒性有差异,尽管现标准只关注了少数几种代表性的亚硝胺化合物,也没有造成实际的后果,这也是将来需要探讨的.

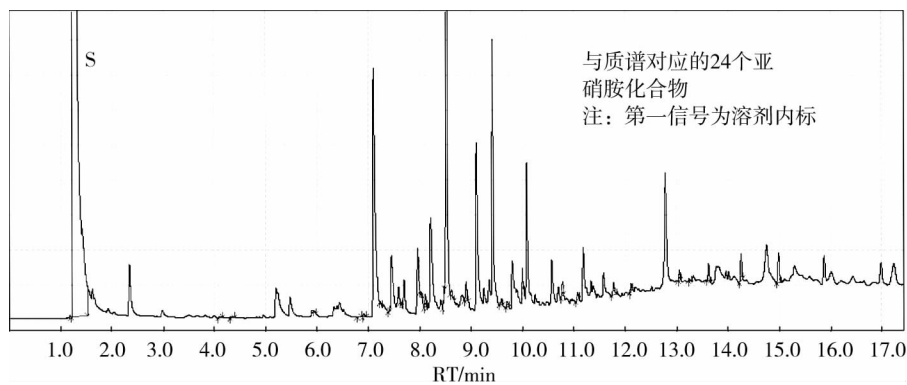


图7 气相色谱市售腊肉中亚硝胺的定量

表2 含双探针离子信号的组分及浓度

No.	RT/min	$c_g$	$c/(\text{ng/g})$	No.	RT/min	$c_g$	$c/(\text{ng/g})$
1 <sup>a</sup>	1.245	99.790 12		14	8.906	0.021 77	43.6
2 <sup>b</sup>	4.111	0.000 68	1.36	15	9.589	0.005 96	11.9
3	4.330	0.002 01	4.03	16	9.708	0.006 38	12.8
4	5.936	0.000 48	0.96	17	10.783	0.015 77	31.6
5	6.806	0.000 68	1.36	18	11.079	0.006 52	13.1
6	6.909	0.004 18	8.38	19	11.776	0.016 69	33.5
7	7.232	0.001 21	2.43	20	12.118	0.007 90	15.8
8	7.399	0.000 36	0.72	21	13.062	0.008 57	17.2
9 <sup>c</sup>	7.630	0.001 27	2.55	22	13.259	0.001 54	3.09
10	8.018	0.002 16	4.33	23	13.631	0.017 12	34.3
11	8.109	0.011 43	22.9	24	14.260	0.028 52	57.2
12	8.478	0.005 21	10.4	25	14.992	0.036 70	73.6
13	8.619	0.006 77	13.6				
亚硝胺化合物总含量/(ng/g)					420.6		

注:<sup>a</sup>:信号 1 是用于作内标的溶剂组分;<sup>b</sup>:信号 2~25 为可能的亚硝胺化合物;<sup>c</sup>:信号 9 为与国标中 NDPA 吻合的亚硝胺组分.

### 3 结论

利用亚硝胺类化合物在 EI 源质谱中可电离出 NO 和 N<sub>2</sub>O 这 2 个独特碎片离子的特点,以市售的品牌腊肉为检测对象,巧妙选择这两个离子作双探针信号,用于判定亚硝胺化合物的存在并进行了定量,大幅度减少了现有国家标准对亚硝胺类化合物的漏检.测试的结果表明,单一的亚硝胺化合物含量都远远低于或接近国家标准给出的最低限量,但是全部亚硝胺化合物的总含量却高于规定限量,在亚硝胺检测国标中只检测其中代表性的 4 种亚硝胺化合物,有可能会带来消费误区.本文提出的检测方法,易于理解和推广,实验操作简单,可大量节约分析时间、测试成本.

#### 参考文献:

- [1] Venulet J, Van Etten R L. Biochemistry and pharmacology of the nitro and nitroso groups, In nitro and nitroso groups[M]. New York: John Wiley & Sons, 1970.
- [2] Yuan J, Pu Y, Yin L. Predicting carcinogenicity and understanding the carcinogenic mechanism of N-nitroso compounds using a TOPS-MODE approach[J]. Chemical Research in Toxicology, 2011, 24(12): 2269-2279.
- [3] Jayaraman J, Langeswaran K, Gowthamkumar S, et al. Diosgenin exhibits beneficial efficiency on human mammary carcinoma cell line MCF-7 and against N-nitroso-N-methylurea (NMU) induced experimental mammary carcinoma[J]. Biomedicine & Preventive Nutrition, 2013, 3(4): 381-388.
- [4] Lin H L, Hollenberg P F. N-nitrosodimethylamine-mediated formation of oxidized and methylated DNA bases in a cytochrome P450 2E1 expressing cell line[J]. Chemical Research in Toxicology, 2001, 14(5): 562-566.
- [5] 许后效. 环境中的 N-亚硝基化合物[M]. 北京:科学出版社, 1988.
- [6] Haorah J, Zhou L, Wang X, et al. Determination of total N-nitroso compounds and their precursors in frankfurters, fresh meat, dried salted fish, sauces, tobacco, and tobacco smoke particulates[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(12): 6068-6078.
- [7] Wang J, Chan W G, Haut S A, et al. Determination of total N-nitroso compounds by chemical denitrosation using CuCl[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(12): 4686-4691.
- [8] Downes M J, Edwards M W, Elsey T S, et al. Determination of a non-volatile nitrosamine by using denitrosation and a chemiluminescence analyzer[J]. Analyst, 1976, 101(1206): 742-748.
- [9] Gorski W, Cox J A. Stripping voltammetry with preconcentration through chemical reactions coupled to charge transfer in an ionomer-coated electrode: application to the determination of a nitrosoamine[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(22): 2706-2710.
- [10] Fan T Y, Tannenbaum S R. Automatic colorimetric determination of N-nitroso compounds[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1971, 19(6): 1267-1269.
- [11] 沈彬, 朱建华, 须沁华. 测定 N-亚硝基化合物的分光光度法[J]. 分析化学, 1998, 26(12): 1478-1480.
- [12] Gronert S. Mass spectrometric studies of organic ion/molecule reactions[J]. Chemical Reviews, 2001, 101(2): 329-360.
- [13] Dennehy M K, Loepky R N. Mass spectrometric methodology for the determination of glyoxaldehydeoxyguanosine and O<sup>6</sup>-hydroxyethyldeoxyguanosine DNA adducts produced by nitrosamine bident carcinogens[J]. Chemical Research in Toxicology, 2005, 18(3): 556-565.
- [14] Weiss T, Angerer J. Simultaneous determination of various aromatic amines and metabolites of aromatic nitro compounds in urine for low level exposure using gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography B, 2002, 778(1/2), 179-192.
- [15] Lona-Ramirez F J, Gonzalez-Alatorre G, Rico-Ramírez V, et al. Gas chromatography/mass spectrometry for the determination of nitrosamines in red wine[J]. Food Chemistry, 2015(196): 1131-1136.
- [16] 侯宏卫, 熊巍, 唐纲岭, 等. 液相色谱-串联质谱法测定卷烟主流烟气中的四种致癌物[J]. 色谱, 2010, 28(8): 754-758.

- [17] 陈华磊,李梅,武千钧.气-质连用法测定啤酒和麦芽中的 N-亚硝胺二甲胺[J].啤酒科技, 2005(6): 24-26.
- [18] Wu W J, Ashley D L, Watson C H. Simultaneous determination of five tobacco-specific nitrosamines in mainstream cigarette smoke by isotope dilution liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(18): 4827-4832.
- [19] Escola N, Di Salvo F, Haddad R, et al. Electrospray ionization mass spectrometry of a novel family of complexes in which various nitroso compounds are stabilized via coordination to  $[\text{IrCl}_5]^{2-}$ [J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(12): 4827-4834.
- [20] Sanches Filho P J, Rios A, Valcúrcel M, et al. Method of determination of nitrosamines in sausages by  $\text{CO}_2$  supercritical fluid extraction (SFE) and micellar electrokinetic chromatography (MEKC)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(3): 603-607.
- [21] Prokopczyk B, Hoffmann D, Cox J E, et al. Supercritical fluid extraction in the determination of tobacco-specific N-nitrosamines in smokeless tobacco[J]. Chemical Research in Toxicology, 1992, 5(3): 336-340.
- [22] Sablier M, Fujii T. Mass spectrometry of free radicals[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(9): 2855-2924.
- [23] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会. GB/T 5009.26-2003 食品中 N-亚硝胺化合物的测定[S].北京: 中国标准出版社, 2003.
- [24] Gross J H. Mass spectrometry: a textbook[M]. Berlin: Springer, 2011.
- [25] 中华人民共和国卫生部中国国家标准化管理委员会. GB2758-2005 发酵酒卫生标准[S].北京: 中国标准出版社, 2005.