

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

色谱在食品安全分析中的应用/王绪卿, 吴永宁等编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 10

(色谱技术丛书)

ISBN 7-5025-6259-1

I. 色… II. ①王…②吴… III. 色谱法-应用-食品分析 IV. TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 111015 号

---

色谱技术丛书

色谱在食品安全分析中的应用

王绪卿 吴永宁 等编著

责任编辑: 任惠敏

文字编辑: 林丹

责任校对: 李林 崔世芳

封面设计: 于兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市海波装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21 字数 375 千字

2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6259-1/O·77

定 价: 38.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

随着我国经济持续高速度发展，在基本解决食物供应问题的同时，食品安全问题越来越引起全社会的关注。我国作为 WTO 的新成员，与世界各国间的贸易往来日益增加，食品安全已变得没有国界，世界某一地区的食品问题都可能会波及全球，从而对我国食品安全带来巨大影响。

目前，发达国家对食品安全控制呈现两个明显的趋势：一是这些安全卫生指标限量值逐步降低，并出现了诸如二噁英等污染物的超痕量值指标；二是检测技术日益趋向于高技术化、系列化（多组分残留）、速测化、便携化。前者对检测技术提出了更高的要求，后者为前者的实现提供了保证，从而使各类色谱技术的应用不断发展。

为了缩短检测周期，近年来食品样品前处理技术进展迅速，固相萃取（SPE）系列、超临界流体萃取（SFE）、免疫亲和色谱（IAC）等技术应用于萃取、净化。与传统方法相比，对微量、痕量成分萃取更加简化和快速，而且实现了样品萃取和净化的自动化。为了追求灵敏度和效率，检测方法的更新和提高十分迅速，使得各种色谱技术在这样的客观形势下得到充分展示。

色谱技术在食品分析中应用越来越广泛，且鉴于推广新技术新方法的需要，根据食品安全面临的问题和化学检验技术的发展，编写了本书，供食品化学分析工作者参考，希望能在我国食品安全卫生监督、检验和评估工作中发挥作用，对从事食品安全化学分析人员有所裨益，也能与相关学科领域的人士进行学术交流。

本书为《色谱技术丛书》中的一册，在本书中将“色谱基础理论”省略，着重介绍与食品安全分析方法有关的色谱技术知识。在“概论”一章中系统地介绍了食品安全的总趋势、国内外食品安全化学分析进展和色谱技术应用的概貌。由于食品样品基质极为复杂，

样品前处理是分析方法的重要组成部分，且有特殊技术要求，故将“样品前处理技术”单列一章，此章结合其他章节的内容介绍各种萃取、净化和衍生化技术的基础知识。本书内容力求新颖、实用，并与食品安全趋势紧密相连，将各类有机污染物、食品添加剂和保健食品中功效成分的分析方法分别逐章介绍。为使读者了解各章目标化合物在食品安全中的地位，还分别简述其毒理学意义、理化性质、食品污染概况和限量要求以及保健食品中功效成分生物学意义和分类等。各章通过对各类目标化合物测定方法的文献综述和典型应用示例介绍向读者提供国内外新信息和发展趋势，兼顾深度和广度。符号表中未囊括本书中所有缩写名词，如农药、兽药、真菌毒素等污染物和食品添加剂以及功效成分专有名词，因其在各章中皆已注明。

本书由中国疾病预防控制中心营养与食品安全所从事食品化学分析的同志编写。食品安全化学分析涉及面广，根据各位编写者的专业特长分章论述。第一章、第二章、第三章和第八章由王绪卿撰写；第四章由李敬光、吴永宁撰写；第五章由苗虹、吴永宁、邵兵（北京疾病预防控制中心）撰写；第六章由李风琴撰写；第七章由吴永宁撰写；第九章由张珙、邵兵、吴永宁撰写；第十章由付胜武、吴永宁撰写；第十一章由蒋定国、杨大进撰写；第十二章由杨大进撰写。王绪卿承担全书的统稿和定稿。

由于作者水平有限，本书错误和不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

王绪卿

2004年8月

# 目 录

第一章 概论 .....	1
第一节 食品安全的总趋势 .....	1
第二节 食品安全化学分析的国际趋势 .....	2
第三节 我国食品安全化学检验技术 .....	4
一、食物成分及其检验方法 .....	4
二、卫生标准和相应的检验方法 .....	4
三、保健食品的安全性及功效成分检验方法 .....	5
第四节 色谱技术在食品安全分析中的地位和展望 .....	5
一、色谱技术特点和分类 .....	5
二、色谱技术在食品安全分析中的地位 .....	6
三、展望 .....	7
参考文献 .....	8
第二章 样品前处理技术 .....	9
第一节 概述 .....	9
第二节 传统的样品前处理技术 .....	10
一、萃取 .....	10
二、液-液分配 .....	11
三、蒸馏和浓缩 .....	13
四、吸附柱色谱 .....	13
五、其他净化技术 .....	15
第三节 凝胶渗透色谱法 .....	16
一、凝胶的选择 .....	16
二、溶剂的选择 .....	18
三、色谱柱及其标定 .....	18
四、自动化装置 .....	19
五、净化效率和适用范围 .....	19
第四节 固相萃取 .....	19
一、固相萃取 .....	19
二、固相微萃取 .....	20
三、搅拌棒吸着萃取 .....	23

第五节	超临界流体萃取 .....	25
第六节	微波辅助萃取 .....	27
第七节	加速溶剂萃取 .....	29
第八节	膜萃取 .....	30
第九节	基质固相分散 .....	30
第十节	免疫亲和色谱 .....	32
第十一节	化学衍生化技术 .....	34
	一、化学衍生化意义和目的 .....	34
	二、衍生化反应及其应用 .....	34
	参考文献 .....	35
<b>第三章</b>	<b>农药残留 .....</b>	<b>37</b>
第一节	概述 .....	37
	一、农药和农药残留定义 .....	37
	二、分类 .....	37
	三、农药残留分析是监控食品中农药残留的重要手段 .....	39
第二节	农药残留分析方法 .....	40
	一、概况 .....	40
	二、样品前处理 .....	42
	三、测定方法 .....	46
	四、展望 .....	51
第三节	应用示例 .....	51
	一、动物性食品中有机氯农药、有机磷农药、拟除虫菊酯类农药和 氨基甲酸酯类农药多组分残留分析方法 .....	51
	二、水果、蔬菜、粮食和茶叶中有机磷农药和氨基甲酸酯类农药 多组分残留测定方法 .....	55
	三、大米中杀虫双残留量测定方法 .....	58
	四、人参、西洋参等药用植物中有机氯农药多组分残留 GC-MS 分析方法 .....	60
	参考文献 .....	62
<b>第四章</b>	<b>二噁英与多氯联苯 .....</b>	<b>66</b>
第一节	分析方法进展 .....	66
	一、概述 .....	66
	二、进展 .....	67
第二节	样品前处理 .....	68
	一、样品采集 .....	68
	二、萃取 .....	68
	三、净化分离 .....	72

第三节  色谱条件的选择 .....	78
一、GC 色谱柱和色谱条件 .....	78
二、检测器 .....	82
第四节  应用示例 .....	89
一、手工组合玻璃填充柱净化方法 .....	89
二、FMS 自动净化方法 .....	92
参考文献 .....	95
第五章  兽药残留 .....	97
第一节  兽药及兽药残留 .....	97
一、兽药及其分类 .....	97
二、兽药残留 .....	98
第二节  分析方法学进展 .....	99
一、样品前处理 .....	99
二、测定 .....	101
三、我国的现状 .....	102
第三节  抗生素类药物残留分析 .....	102
一、四环素类药物残留分析 .....	102
二、氯霉素类兽药残留分析 .....	103
第四节  磺胺类药物残留分析 .....	104
一、磺胺类药物及其残留毒性 .....	104
二、分析方法 .....	105
第五节  激素类药物残留分析 .....	108
一、激素类药物及其残留毒性 .....	108
二、分析方法 .....	109
第六节 $\beta_2$ -受体激动剂残留分析 .....	111
一、 $\beta_2$ -受体激动剂分类及其残留毒性 .....	111
二、分析方法 .....	113
第七节  兽药残留分析示例 .....	117
一、动物性食品中克仑特罗残留量测定 .....	117
二、畜禽肉中土霉素、四环素、金霉素残留量的测定（高效液相色谱法） .....	121
参考文献 .....	122
第六章  真菌毒素 .....	126
第一节  概述 .....	126
一、黄曲霉毒素 .....	127
二、单端孢霉烯族化合物 .....	128
三、玉米赤霉烯酮 .....	129
四、赭曲霉毒素 A .....	130

五、伏马菌素 .....	131
六、展青霉素 .....	132
七、链格孢毒素 .....	132
第二节 真菌毒素色谱分析方法 .....	134
一、微柱法 .....	134
二、薄层色谱法 .....	134
三、高效液相色谱法 .....	138
四、气相色谱法 .....	146
五、其他 .....	147
第三节 真菌毒素分析的萃取净化技术 .....	148
一、毒素萃取 .....	148
二、净化 .....	149
第四节 应用示例 .....	152
一、HPLC 法分析黄曲霉毒素 .....	152
二、GC-MS 检测谷物中的 B 类单端孢霉烯族化合物 .....	153
三、HPLC 检测谷物中的链格孢毒素 .....	156
四、HPLC 检测玉米中的伏马菌素 .....	158
五、HPLC 分析小麦、玉米、大麦中的玉米赤霉烯酮 .....	159
六、HPLC 分析谷物中的赭曲霉毒素 A .....	160
七、薄层扫描法定量检测果汁中的展青霉素 .....	161
参考文献 .....	163
第七章 N-亚硝基化合物 .....	167
第一节 概述 .....	167
一、N-亚硝胺 .....	167
二、N-亚硝酰胺类 .....	168
第二节 基于化学发光检测发展的 N-亚硝基化合物特异性检测器—— 热能分析仪 .....	169
第三节 挥发性亚硝胺检测技术 .....	171
一、蒸馏 .....	171
二、快速筛选方法 .....	172
三、色谱条件 .....	172
四、质谱确证 .....	174
第四节 食品中 N-亚硝胺类分析示例 .....	176
一、气相色谱-热能分析仪法 .....	176
二、气相色谱-质谱仪法 .....	179
参考文献 .....	180
第八章 多环芳烃 .....	182

第一节 概述 .....	182
一、毒性和致癌性 .....	182
二、物理、化学性质 .....	182
三、食品污染概况 .....	183
四、危险性评估 .....	185
第二节 分析方法 .....	185
一、萃取和分离（包括富集、净化） .....	186
二、定性、定量测定 .....	190
三、食品中 PAH 分析方法 .....	194
第三节 应用示例 .....	194
一、肉类食品中 PAH 多组分 HPLC-UVD 测定 .....	194
二、植物性食品中多环芳烃的气相色谱测定 .....	195
三、水中多环芳烃的薄层色谱测定 .....	197
参考文献 .....	199
第九章 丙烯酰胺 .....	201
第一节 分析进展 .....	201
一、概述 .....	201
二、分析方法学进展 .....	202
第二节 样品前处理 .....	203
一、采集 .....	203
二、萃取 .....	203
三、衍生与净化 .....	204
第三节 色谱分离条件 .....	207
一、气相色谱法 .....	208
二、高效液相色谱法 .....	210
三、方法间的对比 .....	212
第四节 应用示例 .....	213
一、LC-MS/MS 方法 .....	213
二、GC-MS 方法 .....	214
参考文献 .....	218
第十章 氯丙醇 .....	220
第一节 分析进展 .....	220
一、概述 .....	220
二、分析方法学进展 .....	221
第二节 样品前处理 .....	221
一、萃取 .....	221
二、衍生化方法 .....	223

三、内标的选择 .....	225
第三节 色谱分离条件 .....	226
一、色谱柱的选择 .....	226
二、升温条件 .....	227
三、定量检测 .....	228
四、分析的质量控制 .....	237
第四节 应用示例 .....	238
一、方法的适用范围 .....	238
二、原理 .....	239
三、样品前处理 .....	239
四、测定 .....	240
参考文献 .....	242
第十一章 食品添加剂 .....	245
第一节 概述 .....	245
一、食品添加剂的定义 .....	245
二、食品添加剂的分类 .....	245
第二节 食品添加剂色谱分析 .....	248
一、食品防腐剂和甜味剂 .....	248
二、食品着色剂(色素) .....	250
三、食品抗氧化剂 .....	252
四、食用香料 .....	252
五、食品增味剂 .....	253
六、其他食品添加剂 .....	254
第三节 应用示例 .....	255
一、反相 HPLC 同时测定食品中糖精、甜味素、苯甲酸、山梨酸 .....	255
二、离子对反相 HPLC 法同时测定糖精钠和 8 种防腐剂 .....	257
三、气相色谱法测定食品中 4 种有机酸类防腐剂 .....	258
四、食品中 21 种合成色素 HPLC 测定法 .....	259
五、季铵滤柱-HPLC 法同时测定食品中 12 种合成色素 .....	260
六、油脂中 9 种抗氧化剂的反相高效液相色谱法分离和测定 .....	261
七、毛细管气相色谱法测定食品中多种抗氧化剂残留 .....	263
八、5'-肌苷酸二钠和 5'-鸟苷酸二钠的离子色谱法测定 .....	264
九、单柱离子色谱法同时分析食品中酸度调节剂和无机阴离子 .....	265
十、HPLC 法同时测定食品中酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、 延胡索酸、琥珀酸 .....	267
参考文献 .....	267
第十二章 保健食品中的功效成分 .....	270

第一节 概述 .....	270
一、国际上保健食品发展情况 .....	270
二、我国保健食品发展情况 .....	270
三、我国常用保健食品功效成分 .....	271
第二节 保健食品功效成分检验方法研究进展 .....	272
一、高效液相色谱分析方法逐步成为主导方法 .....	272
二、新型检测器逐渐应用于功效成分分析 .....	273
三、毛细管电泳法显示出较好的分离效果 .....	274
四、离子色谱被逐渐用于功效成分分析 .....	274
五、薄层色谱法依旧发挥其特殊作用 .....	275
六、多组分分析方法广泛被采用 .....	275
七、功效成分逐渐被明确 .....	276
第三节 样品前处理方法的选择 .....	276
一、萃取溶剂 .....	285
二、萃取方式 .....	285
三、净化方法 .....	285
第四节 色谱条件的选择 .....	286
一、色谱柱的选择 .....	286
二、液相色谱流动相的选择 .....	288
三、检测器的选择 .....	289
第五节 应用示例 .....	289
一、维生素类功效成分的分析 .....	289
二、天然植物中功效成分的分析 .....	293
三、天然动物产品中功效成分的分析 .....	306
四、天然发酵产物中功效成分的分析 .....	308
五、人工合成功效成分的分析 .....	310
参考文献 .....	312
符号表 .....	314

# 第一章 概 论

## 第一节 食品安全的总趋势

食品是人类赖以生存和发展的物质基础。从预防医学角度研究食品安全卫生质量、防止食品中可能存在的威胁人体健康的有害因素是食品卫生工作者的任务，安全卫生检验方法则是执行任务的必要工具。食品中出现的有害物质，可能是食品生产、加工、储藏、运输和烹调过程中混入的，或来自外界污染，或天然存在于食品中，或由于食品某些成分在某些条件下生成的。目前，全球食品安全形势不容乐观<sup>[1~3]</sup>。主要表现为食源性疾病不断上升、恶性食品污染事件接二连三出现、食品生产加工新技术与新工艺带来新的危害以及世界范围内由于食品安全卫生质量而引起的食品贸易纠纷不断。这些问题已成为影响各国经济发展、国际贸易以及国家声誉的重要因素。近年来，世界卫生组织（WHO）和联合国粮食与农业组织（FAO）以及世界各国均加强了食品安全工作，包括机构设置、强化或调整政策法规、监督管理和科技投入。2000年WHO第53届世界卫生大会首次通过了有关加强食品安全的决议，将食品安全列为WHO的工作重点和最优先解决的领域。近年来，各国政府纷纷采取措施，建立和完善管理机构体系和法规制度。美国、欧洲等发达国家不仅对食品原料、加工品有较为完善的标准与检测体系，而且对食品生产的环境以及食物生产对环境的影响也有相应的标准、检测体系及有关法律法规。西方发达国家还以食品安全作为贸易壁垒，在进出口贸易中维护本国经济利益。食品安全问题不仅是公共卫生问题，还影响到农业与食品工业产业结构调整。近年来，“生态农业”、“无公害食品”、“有机食品”等的出台，更进一步反映了社会对食品安全、环境质量和人体健康的关注与迫切要求。

食品的化学安全性问题是人们关注的热门课题。据估计，人类85%~90%的肿瘤为环境因素所致。通过食物链的富集，人类从食品中摄取了种类繁多且浓度高于环境浓度的有毒、有害物质，而这些有害物质的化学结构与性质经动植物体后变得更为复杂。随着科学的发展与社会的进步，越来越多的化学

物质进入人类的生产和生活环境，其中包括食品加工中直接使用的食品添加剂、食品包装材料以及在农业上施用的农药、兽药、化肥、饲料添加剂等。而这些化学品的安全性评价与在动植物体内残留规律及其对健康的危害尚有待深入研究。无论是安全性评价还是监督控制食品污染和保证食品质量，化学分析方法是必不可少的有效手段。食品安全化学分析概括起来分为两类，即元素分析和有机分析。元素分析多采用原子吸收光谱法、原子荧光法、电化学法、感应耦合等离子体发射光谱法等。有机分析在样品前处理和测定中，主要采用各种色谱技术。

## 第二节 食品安全化学分析的国际趋势

第一，1953年世界卫生大会注意到食品工业中各种化学物质日益增长，将会产生新的公共卫生问题。对此，世界卫生组织（WHO）和联合国粮农组织（FAO）共同组织了两个系列年会<sup>[4]</sup>。一个是食品添加剂联合专家委员会（JECFA），于1956年召开第一次会议；另一个是农药残留联席会（JMPR），第一次会议于1963年举行。1962年国际食品法典委员会（CAC）成立，其下属机构中食品添加剂和污染物法典委员会（CCFAC）、农药残留法典委员会（CCPR）、食品中兽药残留法典委员会（CCRVDF）及分析方法和采样法典委员会（CCMAS）等，皆对食品检验方法提出要求。JECFA对添加剂和污染物评价意见为CCFAC所采纳，已评价了700余种化学物质和20种污染物。JMPR已评价200种农药，为CCPR确定最大残留限量（MRL）提供了科学依据和建议。确定某化学物质在食品中限量标准的同时，也对其检验方法提出灵敏度的要求。

第二，准确、可靠的检验结果是正确评价和保证食品安全性的先决条件，也是国际贸易上公平交易的有力凭证。特别是食品污染问题，由于它们的复杂性和其对人类的影响，要求有鉴定和检测各种化学污染物的分析方法。随着科学技术的发展，不断产生和发现的新问题使人类对各种污染物的毒性和致癌性有了更加深入的认识。因而要求食品中污染物允许限量低至mg/kg（如农药、重金属等）、 $\mu\text{g}/\text{kg}$ （如霉菌毒素、多氯联苯、苯并芘等），甚至小到ng/kg或pg/kg（如二噁英），从而要求使用相应的痕量和/或超痕量分析方法。对于食品样品中这些化学污染物的分离、分析可采用各种色谱技术，有些与质谱、光谱联用以确证在复杂组分中存在的痕量或超痕量的目标物。保健食品的安全性在国际上也受到关注，不少功能性成分的检测方法采用了色谱技术。

第三，近年来，国际上对检验质量保证体系的共识是：一个试验室必须采用适当的办法以保证所提供的数据的质量。CAC准则中要求各成员国试验室

严格地符合质量要求。对试验室的质量要求为：按 ISO/IEC 导则 17025 或其派生的准则认可；参加能力考核计划；采用内部质量控制程序；采用确认的分析方法。

为了保证检验结果的正确、可靠，监测和检测工作必须在质量保证体系中进行。从样品采集至数据报告，均应有详细的实施细则，整个操作过程要求标准化。

第四，全球食品污染监测实施。1974 年联合国环境规划署（UNEP）在肯尼亚内罗毕召开会议，建议在食品和饲料中进行污染物监测。同年 WHO 和 FAO 制定了食品污染监测规划，即全球环境监测规划/食品（GEMS/FOOD），1976 年开始实施。中国于 1981 年参加了这一规划，中国疾病预防控制中心营养与食品安全所（前身为中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所）被指定为 WHO 食品污染监测合作中心（中国）。监测目标物主要为化学污染物，即农药、工业化学污染物和天然毒素。为了保证监测数据的质量，不定期进行全球质量考核，从而促进了各成员国食品检验水平。

第五，食品分析化学中突出的问题，主要表现在以下几方面。

（1）分离、分析技术 食品分析与其他领域化学分析的不同在于食品样品基质极为复杂。在食品品质、成分和污染物的检测中，有机污染物分析存在更多难题<sup>[5]</sup>。在食品样品中，某种有机污染物常伴有多种同系物、异构体，而它们的毒性或致癌性差别甚大，要求辨别、分离和测定，这样就增加了分析的复杂性。样品中目标物含量极微，而同时共存的大量干扰物必须除去。为此，采用多种分离技术以高度净化样品。有机污染物分析方法多为色谱法。色谱法分离效率高，灵敏度高，选择性好，适用范围广，分析速度快，已成为常规技术。而色谱与各种检测技术联用在有机污染物定性、定量分析中具有其独特优越性，是某些有机污染物痕量和超痕量分析的公认方法。

（2）分析方法确认 近年来，国际分析化学领域热衷于分析方法确认指标的研究<sup>[6~8]</sup>。CAC 下属的 CCMAS 的年会多次讨论有关检验方法的评价和确认要求。ISO、IUPAC 和 AOAC Int 合作编写和发表了有关的论述，CCMAS 年会（1997）讨论了分析方法的评价和确认要求。评价分析方法的操作性（performance characteristics）包括：精密度（precision）[重复性（repeatability）和再现性（reproducibility）]、准确度（accuracy）[回收率（recovery）]、选择性（selectivity）和基质影响（matrix effects）、检测限/测定限（LOD/LOQ）、线性（linearity）与范围（range）和稳定性（robustness）/耐用性（ruggedness）。对每一特性规定了做法，包括最少样品数、测定次数等。不是所有分析方法均需按照上述操作参数全面确认，应根据分析方法的应用目的选择适宜的操作参数。在食品化学分析中，LOD/LOQ 对常量成分分析意义不

大。在低水平污染物（重金属、农药、兽药及真菌毒素等）痕量分析时，LOD/LOQ 为重要的性能指标。

(3) 痕量分析结果的表述 全球食品污染物监测的检测数据表述要求：样品未检出目标物，不应表述“未检出”。在报告数据的同时，必须表明所用检验方法的 LOD 和 LOQ。若样品分析未检出目标物，则应报告样品中目标物浓度  $< LOD$ 。在估算某国或某地区某类食品中某污染物的污染水平时，从统计学角度考虑，规定了统一估算方法<sup>[9]</sup>。在农药最大残留限量标准中，可以看到在某种食品中某种农药最大残留限量为其方法的 LOQ，而非“不得检出”，即表示该食品中某农药残留量不得超过方法的 LOQ。

## 第三节 我国食品安全化学检验技术

### 一、食物成分及其检验方法

中国食物营养成分的研究工作始于 20 世纪 20 年代。此后，出版了《北京食物成分》和《上海食物》，较系统地分析了各种食物成分和一般元素含量。建国初期，引用当时国外先进技术和方法，建立了 6 种维生素含量测定方法，样品前处理已采用了柱色谱技术。此后不久，研究我国发酵食品中维生素 B<sub>12</sub> 时，采用了柱和纸色谱<sup>[10,11]</sup>。在 20 世纪 50 年代，完成了一部 300 余种食物且项目较齐全的《食物成分表》。1954 年出版了《食物成分测定方法》，1961 年修订后为第二版<sup>[12]</sup>。以后数次修订、再版，并成为国家标准方法。在 2003 年，将“食物成分测定方法”并入 GB/T 5009《食品卫生检验方法·理化部分》。在新版中，维生素 A、胡萝卜素、维生素 E 和维生素 K 测定方法的第一法皆为高效液相色谱法（HPLC）。

### 二、卫生标准和相应的检验方法

建国以来，根据需要曾陆续颁布过单项食品卫生标准和管理办法。20 世纪 70 年代初，我国食品污染情况不明，尚无系统制定标准。1973 年卫生部制定了食品卫生科研规划，组织全国卫生防疫站、医学院校与有关部门协作，制定了我国第一部食品卫生标准，共 14 类 54 项卫生标准和 12 个卫生管理办法，经国务院批准，国家标准局发布，于 1978 年执行。与此同时，颁布了食品卫生检验方法。

1978 年完成了第一部部颁食品卫生理化检验方法。1986 年修订颁布了国家标准 GB 5009《食品卫生检验方法——理化部分》，1996 年再次修订，即

GB/T 5009《食品卫生检验方法——理化部分》(第二版)。2001~2002 年对《食品卫生检验方法——理化部分》再次修订、增订,由 1996 版检测 71 项(仅指 1996 版 GB/T 5009,散在的标准方法未计在内)扩展到 202 项,并于 2003 年颁布<sup>[13]</sup>。在新版中,元素分析方法皆以原子吸收分光光度法或原子荧光法为第一法(仲裁法)。有机分析方法如农药残留测定方法以色谱法为主,删除了个别不适用的方法。适时地增订了克仑特罗和氯丙醇的检测方法,其第一法皆为当前国际公认的稳定性同位素为内标的 GC-MS 法。

### 三、保健食品的安全性及功效成分检验方法

近年来,保健食品行业异军突起,截至 2001 年底,卫生部已经批准 4000 多种保健食品产品。保健食品产业的发展不仅为国民经济带来新的增长点,而且在出口食品中占有一定比例。不少原料成分作为药物可以应用,但作为保健食品长期食用,其安全性是值得关注的,其中不少传统药用成分并未经过系统的毒理学评价。此外,由于环境污染进而造成的淡水湖泊中藻类污染问题也已引起了广泛关注,藻类作为保健食品原料被广泛应用,因而对保健食品的安全性提出了挑战。因此,保健食品的安全性已成为十分重要的食品安全问题。随着保健食品的发展,保健食品中功效成分的检验方法应运而生,一些测定方法采用了色谱技术。本书中第十二章对保健食品中功效成分的色谱分析方法给予系统介绍。

## 第四节 色谱技术在食品安全分析中的地位和展望

### 一、色谱技术特点和分类

(1) 特点 色谱法为一种物理分离方法。其原理是利用混合物中各组分在两相中(一个相为固定相,另一个相为流动相)不同程度地分布。流动相流经固定相,使各组分以不同速度移动,从而达到分离。

(2) 分类 以操作形式、两相状态以及分离机理分类。

① 以操作形式分类 固定相装于柱内的色谱称为柱色谱,如气相色谱、高效液相色谱等;而固定相呈平面状的色谱称为平面色谱,如纸色谱、薄层色谱等。

② 以两相状态分类 流动相为气体的色谱称为气相色谱,依固定相为吸附型和分配型又可分为气固色谱和气液色谱,后者为气相色谱中主流;流动相为液体的色谱称为液相色谱;流动相为超临界流体的色谱,称为超临界流体

色谱。

③ 以分离机理分类 可分为吸附色谱、分配色谱、凝胶渗透色谱、亲和色谱和离子色谱等。

(3) 食品分析中应用 色谱技术在食品分析中应用极为广泛，依目标物的物理化学性质而采用不同的色谱法，见表 1-1。

表 1-1 食品分析中常用色谱法一览表

固定相	流动相	操作方式	方法名称	检测器	主要应用范围
液体	气体	柱	气相色谱	FID FPD NPD ECD TEA MSD 或与 MS 联用	含碳化合物,如食品添加剂、脂肪酸等 含硫或磷化合物,如农药 含氮或磷化合物,如农药 含卤素或其他电负性化合物 亚硝基化合物 如多氯联苯、二噁英、氯丙醇、农药等定量分析和其他方法确证
固体	液体	柱	高效液相色谱	UVD、DAD、FD,与 MS 联用 ELSD(蒸发光散射检测器)	如农药、兽药、霉菌毒素、多环芳烃、功效成分及食品添加剂等 皂苷类、黄酮类和糖类等功效成分
固体	液体	柱	离子色谱	脉冲安培检测器	氨基酸、食品添加剂
	液体	柱	毛细管电泳	UVD、FD	功效成分、食品添加剂
固体	液体	柱	凝胶渗透色谱		样品前处理
固体	超临界流体	柱	超临界流体色谱		样品前处理,农药
固体	液体	平面	薄层色谱	VIS-UVD、FD 目视法	应用广泛,准确定量 应用广泛,半定量
固体	液体	柱	亲和色谱	UVD	免疫球蛋白 IgG, 样品前处理 (兽药、霉菌毒素)

## 二、色谱技术在食品安全分析中的地位

在样品前处理和测定中，有机分析主要采用各种色谱技术。作为样品前处理技术各种柱色谱是传统的净化技术，仍为最普遍应用的手段；基于液相色谱原理发展起来的固相萃取（SPE）系列，已广泛应用于食品化学分析领域；免疫亲和色谱虽有潜力，但尚待发展。此外，还有适合脂质食品样品净化的凝胶渗透色谱（GPC）等。测定方法向多种类、多组分分析方法发展，其核心技术为色谱法。农药残留的检测已从单个化合物的检测发展到可以同时检测数十种甚至上百种化合物的多组分残留系统分析；兽药残留的检测也

向此类分析发展。目前国际上最具代表性的多组分残留分析方法主要有美国FDA的农药多组分残留分析方法<sup>[14]</sup>。为了适用于不同基质样品的分析,将农药残留分析的主要步骤:样品的采集、制备、萃取、净化、浓缩、分析、确证等各步骤采用的不同方法建成不同的模块,根据样品及分析要求的不同,组合成不同的处理分析流程,从而建立起一个多组分残留检测选择检索程序的前处理技术平台,使复杂的技术流程简化且又有分析质量保证。鉴于某些化学污染物的高度危害和在环境和生物体内难降解性造成的在食品和人体蓄积,2001年5月被列入斯德哥尔摩公约规定限制或禁止的环境持久性有机污染物(POPs)有12种。其中3种为二噁英及其类似物(包括共平面多氯联苯),检测方法灵敏度的要求为超痕量水平( $10^{-12} \sim 10^{-15}$  g),需要用高分辨气相色谱-高分辨质谱分析,采用稳定性同位素稀释技术的严格质量控制手段。激素和克伦特罗等检测也从运动员兴奋剂检测领域向食品禁用兽药监控的确证技术发展。多环芳烃类和亚硝基化合物两大类致癌物的分析方法皆采用色谱法。此外,食品添加剂和保健食品中功能性成分分析也多为色谱法。上述分析是有针对性的目标物分析。

对于食品中未知毒物的研究,多在生物试验指导下,以各种色谱技术为分离手段,再以其他仪器分析技术来鉴定和测定。如杂环胺的发现,主要借助Ames致突变试验与HPLC相结合获得的物质,经波谱分析鉴定证实其结构<sup>[15]</sup>。又如食用酵米面引起的食物中毒,经动物试验与一系列化学分离、鉴定,查明引起中毒的原因是酵米面黄杆菌产生的黄杆菌毒素;这里主要采用葡聚糖凝胶柱和 $C_{18}$ 反相柱色谱分离、制备<sup>[16]</sup>。再如,变质甘蔗节菱孢毒性物质也是通过动物试验与制备TLC相结合发现的,分离出的毒物经鉴定为3-硝基丙酸<sup>[17]</sup>。以各种色谱/波谱手段和同位素示踪技术相结合,进行农药杀虫双代谢毒理学研究,分离、鉴定代谢产物的结构,阐明其代谢途径,为制定食品中杀虫双最大残留限量(MRL)提供了科学依据<sup>[18]</sup>。

### 三、展望

色谱技术是食品样品复杂基质中微量、痕量目标物分离、富集和测定的有力工具,也是食源性疾病病因和代谢毒理学研究的重要手段。随着科技向纵深发展,人们对食品安全认识和要求与日俱增。由于目标物含量极低,同时又有毒性或致突变、致癌性差异极大的同系物、异构体的存在,以一种分析仪器解决复杂对象的分析已不可能了。在食品安全领域,色谱与其他仪器联用技术已成为现代食品化学分析的主要方向,分离、分析技术始终向着灵敏、准确、快速、简便的方向发展。