

食品安全关键技术系列图书

重要有机污染物痕量 与超痕量检测技术

● 吴永宁 江桂彬 主编



化学工业出版社

食品安全**关键技术**系列图书

重要有机污染物痕量 与超痕量检测技术

○ 吴永宁 江桂彬 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是《食品安全关键技术系列图书》的分册之一,由作者在国家重大科技专项和重大基础研究计划的工作基础上总结完成,针对我国在重要有机污染物痕量与超痕量分析领域的重要研究进展予以介绍。重点介绍了色-质联用中的选择性离子监测、高分辨质谱、液相色谱-串联质谱、离子阱串联质谱和等离子体诱导发射质谱等新技术进展,所涉及的重要有机污染物不仅包括持久性有机污染物公约规定的二噁英、多氯联苯、有机氯农药等,也包括氯丙醇、丙烯酰胺、多环芳烃、杂环胺和亚硝胺等重要致癌物和有机锡、有机汞、有机砷和有机硒等元素有机形态,还包括了溴代二噁英、多溴联苯醚、多氯萘、全氟有机化合物、烷基酚、酞酸酯等可能列入持久性有机污染物公约的“新二噁英”环境内分泌干扰物。从其健康效应风险评估与控制标准入手,在重点介绍样品前处理和仪器检测技术进展的基础上,以应用实例对检测技术予以详细介绍。

本书内容全面,综合性强,是从事食品安全监督检验人员的重要参考书,对于环境和农业领域的研究人员有重要参考价值,也可作为相关领域研究生的阅读材料。

图书在版编目(CIP)数据

重要有机污染物痕量与超痕量检测技术/吴永宁,
江桂彬主编. —北京:化学工业出版社,2006.10
(食品安全关键技术系列图书)
ISBN 978-7-5025-9440-4

I. 重… II. ①吴…②江… III. 有机污染物-
痕量分析 IV. X502

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第121245号

责任编辑:侯玉周
责任校对:王素芹

文字编辑:荣世芳
封面设计:于兵

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京云浩印刷有限责任公司
装订:三河市万龙印装有限公司
720mm×1000mm 1/16 印张40¼ 字数768千字 2007年4月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:85.00元

版权所有 违者必究

《食品安全关键技术系列图书》

编委会

主任 吴永宁

顾问 陈君石

成员 (按姓氏笔画排序)

王大宁 王竹天 计融 包大跃 刘文 刘秀梅 李聪

杨汉春 何艺兵 沈建忠 张志强 陈宗道 邵兵 岳永德

唐英章 魏益明

本书编写人员

主编 吴永宁 江桂彬

编写人员

吴永宁 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所 研究员 博士生导师

江桂彬 中国科学院生态环境研究中心 研究员 博士生导师

郑明辉 中国科学院生态环境研究中心 研究员 博士生导师

蔡宗芾 香港浸会大学化学系 教授 博士生导师

林群声 香港理工大学 教授 博士生导师

赵云峰 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所 研究员

徐济仓 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所 副研究员

李敬光	中国疾病预防控制中心营养与食品安全所	
张 珙	中国疾病预防控制中心营养与食品安全所	
任一平	浙江省疾病预防控制中心	教授
付武胜	福建省疾病预防控制中心	副研究员
邵 兵	北京市疾病预防控制中心	副研究员
刘稷燕	中国科学院生态环境研究中心	副研究员
周群芳	中国科学院生态环境研究中心	副研究员
张庆华	中国科学院生态环境研究中心	副研究员
刘汉霞	中国科学院生态环境研究中心	
郭 睿	中国科学院生态环境研究中心	
蔡亚歧	中国科学院生态环境研究中心	副研究员
房丽萍	中国科学院生态环境研究中心	
肖 珂	中国科学院生态环境研究中心	
郭 丽	中国科学院生态环境研究中心	
陈宇东	Waters 公司	
郑亚辉	Varian 公司	
李 平	Agilent 公司	
程登云	Agilent 公司	
曹 喆	Agilent 公司	

序

20世纪90年代后期,由于世界范围内二噁英、疯牛病、大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 等食品安全恶性事件的连续发生,引起了全球性的对食品安全问题的高度重视。在我国,随着国民经济的发展和人们生活水平的提高,一方面是新老食品安全问题此起彼伏,食物中毒频频发生、食品中农药和兽药残留超标、食品添加剂的滥用,如此等等,不一而足。另一方面是在解决了温饱后,消费者对食品安全性的要求越来越高。除了对消费者的人身安全和健康的影响外,食品安全还对食品的进出口贸易、国家的形象以及消费者对政府的信心有广泛的影响。所以,无论是对于发达国家,还是发展中国家,食品安全都首先是一个公共卫生问题,但也不仅仅是一个公共卫生问题。

在这样的国内外背景情况下,与世界上其他国家一样,近十年来,我国政府大大加强了对食品安全工作的重视。其最重要的标志之一是国家科技部在国家“十五”科技攻关重大项目中设立了食品安全项目后不久,又接着在“十五”期间设立了“食品安全关键技术”重大科技专项(2003~2005)。这一建国以来科技史上的重大举措,不仅仅政府投资力度大(1.5亿元人民币),而且课题设置紧扣当前我国食品安全监管工作的科技“瓶颈”。在组成这一重大科技专项的14个课题中,既突出了当前急需的各方面检测技术(包括农药、兽药、生物毒素、人畜共患疾病病原、环境污染物等)的攻关,也包括了涉及面较广的食品安全监管和控制技术以及食品安全政策和标准。在科技部农村与社会发展司的领导下,由科技部生物中心具体组织这14个课题的立题、招标(委托)、检查和验收。参加课题的单位主要涉及卫生、质检、农业部门和高等院校与中国科学院,以及相关企业,共约数十个单位,配套经费估计超过十亿元人民币。正是由于集中了我国食品安全领域中的“精锐部队”,所以才能在短短三年多的时间内获得众多高水平的、符合实际需要的科技成果。这个重大科技专项以食品安全监控技术研究为突破口,针对我国一些迫切需要控制的食源性危害进行系统攻关,在检测技术和设备方面取得突破。除了将国外已有的实验室检测技术引入我国,还建立了一批拥有自主

知识产权的快速筛检方法。通过近四年的实施，专项已经圆满达到了预期目标，构建了共享的全国污染物监测网（含食源性疾病）、进出口食品监测与预警网；制（修）订国家标准 39 项、行业和地方标准 161 项，申请立项 357 项；牵头制订国际标准 2 项、已完成 1 项，参加制订国际标准 2 项；提出 595 个食品安全标准限量指标的建议值，58 个（套）生产、加工和流通领域的食品安全技术规范（标准）；初步形成了食品安全检测体系，建立了 219 项实验室检测方法，其中农药多残留检测方法可检测 150 种农药，兽药多残留检测方法可检测 122 种兽药；研制出 81 个检测技术相关试剂（盒）、现场快速检测技术。尽管目前还有一些课题没有结题，但已可看到硕果累累，丰收在望。为了使这些成果能够发挥更大的作用，参加这一重大专项的部分领头专家，根据所获得的成果，结合国内外这一领域的进展，编著了《食品安全关键技术系列图书》。希望这个系列出版物能为我国广大的食品安全工作者提供最新、最实用的食品安全知识和信息，从而对提升我国的食品安全水平做出积极贡献。

中国工程院院士 陈君石
2006 年 1 月

前 言

1999年春夏之交在比利时发生的因为饲料污染二噁英的恶性食品安全事件使国人认识了二噁英的危害，也考验了我国在持久性有机污染物（POPs）方面的分析监测能力。伴随着《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（简称POPs公约）的签订并被全国人大批准，我国作为负责任大国履约所需具备的能力建设凸显重要。

因建立食品中六六六和滴滴涕残留量检测方法保证动物性产品出口需要，作为我国第一台进口气相色谱仪早在1972年进入原中国医学科学院卫生研究所（现中国疾病预防控制中心营养与食品安全所），这是有史可查的国内较早开展持久性有机污染物检测的专业机构；由于其在毒理学安全性评价和暴露评估方面开展的研究并获得了权威结果，不仅全面停止了工业品六六六和滴滴涕在植物保护中的使用，也使当时原化学工业部计划以林丹取代工业品六六六的项目终止；其后，在具有POPs特性的有机氯农药方面开展了一系列的研究，被世界卫生组织任命为食品污染监测合作中心（中国）。即便如此，在面对比利时的二噁英污染事件时我国还是处于被动局面。鉴于二噁英及其类似物的毒性当量超痕量测定技术代表一个国家分析水平，而我国当时不具备国际认可的能力，为此科技部于1999年资助150万元启动了“九五食品安全关键技术”课题，重点解决食品中二噁英筛选监测技术和食物中毒检测技术。在“十五”期间，“食品安全关键技术研究”首先被列入国家攻关计划的重大项目，并以180万元额度资助了“二噁英、多氯联苯和氯丙醇的痕量与超痕量检测技术”的课题（合同编号2001BA804A13），在参与国际比对与分析质量保证考核的基础上，建立我国二噁英和多氯联苯的痕量与超痕量检测能力，并获得国际认可；其后，“食品安全关键技术研究”升格为国家的十二个重大专项之一，吴永宁作为总体专家组成员参与专项设计，并牵头承担了“重要有机污染物的痕量与超痕量检测技术”的课题（合同编号2001BA804A19和2001BA804A45）和863国际合作重点项目“重要有机污染物的膳食暴露、机体负荷与健康效应”的课题（合同编号2002AA217031），科技部先后滚动资助了500万元和100万元的额度。在973项目中启动了“持久性有机污染物的环境演变与生态安全”项目，并由江桂彬作为首席科学家，并承担了“复杂介质中超痕量持久性污染物的检测和表征方法学”课题（合同编号2003CB415001）。在这些课题中，中国疾病预防控制中心营养与食品安全所和中国科学院生态环境研究中心通力合作，先后参加了8次国际二噁英、

二噁英样多氯联苯与指示性多氯联苯和多溴氯联苯醚的国际比对与能力验证考核，均以优异成绩通过；在此基础上组织深圳疾病预防控制中心、浙江疾病预防控制中心、中国科学院大连化学物理研究所、北京大学等单位参加协同性验证，提出了高分辨质谱结合稳定性同位素稀释技术测定食品中痕量二噁英及其类似物毒性当量的方法和低分辨质谱（四极杆质谱和离子阱串联质谱）结合稳定性同位素稀释技术测定食品中指示性多氯联苯的方法。在 POPs 公约已经规定的滴滴涕 (DDT)、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯这 9 种有机氯农药中，我国的食品中有机氯农药多残留检测方法尚未包括灭蚁灵、氯丹（顺式和反式）、毒杀芬，也没有包括狄氏剂和异狄氏剂的醛与酮代谢物，为此在“十五”国家重大科技专项“食品安全关键技术研究”和 973 项目“持久性有机污染物的环境演变与生态安全”中均将其列入重要研究内容。在“十五”国家重大科技专项完成时，建立了除毒杀芬外 POPs 公约已经规定的所有化合物，将稳定性同位素技术和固相微萃取技术引进食品安全领域，建立了符合国际要求的 POPs 检测技术。食品安全热点问题不断出现。如，水解植物蛋白中氯丙醇问题曾经因为我国没有稳定性同位素检测技术难以得到国际认可，为此，课题不仅建立了符合 AOAC2000.1 方法的技术体系，还发展了双同位素稀释技术；对于高温食品中丙烯酰胺的检测技术，不仅采用同位素稀释技术分别建立了气质和液质两套方法，还建立了符合国际痕量污染物确证要求的技术体系。氯丙醇和丙烯酰胺的检测技术不仅在北京、江苏、浙江、沈阳和广东疾病预防控制中心进行了实验室协同性验证试验，还与中国疾病预防控制中心营养与食品安全所以及中国科学院生态环境研究中心一起参加了英国中央科学实验室 (CSL) 组织的国际食品分析实验室能力验证测试计划 (FAPAS)，并均以优异成绩通过。由于江西毒猪油有机锡中毒事件使人们了解了有机锡污染的危害和元素形态分析的重要性，江桂彬等自行研制的气相色谱-表面发射火焰光度检测技术在江西毒猪油有机锡中毒诊断中发挥了重要作用，本课题特别针对其环境内分泌干扰物和持久性有毒污染物特性发展食品中有机锡痕量分析技术。这些课题均在协同性验证基础上，提出了一套标准化分析方法（草案），通过了全国食品卫生标准委员会审查。

本书由中国疾病预防控制中心营养与食品安全所/世界卫生组织食品污染监测合作中心（中国）和中国科学院环境生态研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室中一批年轻研究员和博士完成，集成了这两个实验室的经验总结，包括在“十五”期间所开展的分析技术的建立及国内外动态追踪研究；鉴于在“十五”期间承担的课题尚不能包括所有重要有机污染物，本书还包括了这两个实验室近 20 年来的一系列食品中致癌物和元素形态以及其他有机污染物的分析技术研究进展；同时，对潜在持久性有毒污染物在国际上的最新动态进行了追踪。鉴

于在分析技术方面涉及许多新型仪器，为了帮助读者了解并开阔视野，特别邀请了 Waters、Agilent 和 Varian 等美国仪器公司应用支持领域的博士对于新型仪器原理和使用技术进行介绍。尽管课题负责人吴永宁和江桂彬试图整合成一致的風格，但由于各个篇章由不同完成者承担，个人的写作风格存在差异，不妥与遗漏在所难免，请读者予以指正为盼。

吴永宁
2007 年 1 月

目 录

第一篇 重要技术进展概论	1
第一章 重要有机污染物分析技术的挑战与发展方向	3
参考文献	10
第二章 元素形态分析中色谱分离与 ICP-MS 联用技术	11
第一节 元素形态分析的定义与作用	11
第二节 元素形态分析方法	12
第三节 HPLC-ICP-MS 联用技术的特点	14
一、HPLC 与 ICP-MS 联用的接口技术	15
二、用于元素形态分离的 HPLC 类型	16
三、应用实例	20
第四节 GC-ICP-MS 联用技术	29
一、GC-ICP-MS 接口的特性	30
二、有机 Sn 分析实例	31
三、农药测定时化合物结构无关校准特性	33
参考文献	36
第三章 选择性离子监测技术	39
第一节 气相色谱-质谱联用基础	39
一、GC-MS 的基本构成	39
二、GC-MS 的工作原理	40
第二节 选择离子监测技术	42
一、选择离子监测	42
二、SIM 的基本原理	43
三、SIM 的基本操作步骤	43
四、应用举例：农药残留分析	43
第三节 保留时间锁定技术	50
一、什么是保留时间锁定	50
二、保留时间锁定的基本原理	50
三、保留时间锁定的基本操作步骤	51
四、保留时间锁定技术在农药残留分析中的应用	51
参考文献	55

第四章 高分辨质谱技术	56
第一节 高分辨质谱基础	56
一、静电场	56
二、扇形磁场	56
三、三场型扇形磁场双聚焦质谱仪	59
第二节 二噁英及其类似物的超痕量测定与高分辨质谱仪	59
一、灵敏度	61
二、选择性	61
三、磁质谱的线性动态范围	66
四、高分辨色谱-高分辨色谱联用	66
第三节 磁质谱分析多溴联苯醚的应用实例	68
参考文献	71
第五章 离子阱串联质谱联用技术	72
第一节 离子阱质谱理论	72
一、离子阱质谱的发展历史	72
二、离子阱质谱仪的基本理论	72
三、离子阱质谱仪的基本结构	76
四、离子阱质谱仪的工作过程	77
五、串联质谱的基本理论	78
六、离子阱串联质谱的工作方式	79
七、三重四极杆质谱仪的串联质谱工作方式	79
八、离子阱质谱仪的其他电离方式	81
第二节 应用实例	82
一、PCDD/Fs 分析	83
二、多氯联苯分析	84
参考文献	87
第六章 液相色谱-串联质谱技术	89
第一节 液相色谱-质谱联用基础	89
一、定义	89
二、离子源	91
三、质量分析器	93
四、质谱检测器	99
第二节 液相色谱-串联质谱仪	100
一、液相色谱-四极杆串联质谱仪进行目标化合物定量分析的 必要性	100

二、超高效液相色谱：重新定义液相色谱分离科学·····	104
三、与超高效液相色谱配套的三重四极杆质谱仪·····	112
第三节 应用举例·····	114
参考文献·····	116
第二篇 持久性有机污染物·····	117
第一章 持久性有机氯农药·····	121
第一节 概论·····	121
一、DDT 及其同系物·····	121
二、六六六和林丹·····	124
三、环二烯类·····	126
四、六氯苯和五氯硝基苯·····	131
第二节 前处理技术·····	134
一、样品提取·····	134
二、净化方法·····	135
第三节 气相色谱检测技术·····	138
一、六六六和滴滴涕的残留量检测·····	138
二、有机氯农药多组分残留的检测技术·····	139
三、应用实例·····	141
第四节 气相色谱-质谱检测技术·····	148
一、质谱检测的优势·····	148
二、应用实例·····	149
参考文献·····	159
第二章 二噁英和多氯联苯·····	162
第一节 概述·····	162
一、化学结构·····	163
二、理化性质·····	164
三、毒性作用·····	165
四、危险性评价·····	168
五、对 PCDD/Fs 和 PCBs 分析方法的要求·····	173
第二节 前处理技术·····	173
一、样品采集·····	174
二、萃取·····	174
三、净化·····	179
第三节 仪器分析技术·····	189
一、GC 色谱柱和色谱条件·····	189

二、检测器	194
第四节 生物测定方法	204
第五节 应用实例	208
一、气相色谱法测定食品中指示性多氯联苯 (GB 5009.190 第二法)	208
二、气相色谱-质谱联用法测定食品中指示性多氯联苯 (GB 5009.190 第一法)	211
三、食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定——稳定性同位素 稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法	228
四、食品中二噁英和共平面多氯联苯筛选方法——串联质谱 检测技术	276
五、二噁英类物质的筛选方法——CALUX 生物检测法	281
参考文献	282
第三篇 食品中致癌物	285
第一章 氯丙醇	287
第一节 概述	287
一、化学结构与性质	287
二、污染来源与形成机制	288
三、安全毒理学评价	290
四、危险性评估与危险性管理	291
第二节 前处理技术	294
一、提取、净化方法	294
二、衍生化方法	298
第三节 气相色谱检测技术	300
一、校正内标物	300
二、色谱条件的选择	301
三、检测方法	302
四、应用实例	303
第四节 气相色谱-质谱检测技术	309
一、气相-质谱联用法	309
二、串联质谱法	318
三、GC-MS-NCI 方法	318
四、应用实例	321
参考文献	329
第二章 丙烯酰胺	332

第一节 概述	332
一、食品中丙烯酰胺的形成和消除	332
二、暴露评估	337
三、危险性评估	344
四、控制与预防	348
第二节 前处理技术	348
一、采集	349
二、提取	349
三、净化	349
第三节 气相色谱及其质谱联用检测技术	351
一、衍生	352
二、色谱分离和测定	354
三、应用实例	358
第四节 液相色谱-质谱检测技术	360
一、HPLC 色谱分离	360
二、MS 条件	361
三、应用实例	362
参考文献	366
第三章 多环芳烃	368
第一节 概述	368
一、简介	368
二、物理和化学性质	368
三、毒理学	373
四、摄入评估	375
五、危险性评估	380
第二节 前处理技术	382
一、不同基质的样品前处理方法概述	382
二、目前常用方法	384
第三节 气相色谱检测技术	386
一、同位素稀释-GC-MS 方法测定橄榄油中的多环芳烃	389
二、卷烟烟气中多环芳烃 GC-MS 检测	390
第四节 液相色谱检测技术	394
一、使用硝酸银作为柱后试剂的 LC-ESI-MS 法测定水样中的多环芳烃	398
参考文献	400

第四章 杂环胺类化合物	401
第一节 概述	401
一、食品中杂环胺的种类与理化性质.....	401
二、食品中杂环胺的污染.....	403
三、代谢.....	405
四、毒性.....	406
五、危险性评估.....	408
第二节 前处理技术	410
第三节 气相色谱检测技术	414
一、三氟甲基苯甲酰和苯基衍生物.....	415
二、七氟丁酰衍生物.....	415
三、三氟甲基苯基和七氟丁酰衍生物应用比较.....	415
四、 <i>N</i> -二甲基氨基亚甲基衍生物.....	416
五、不衍生化的气相色谱方法.....	416
六、GC-MS 方法应用实例——牛肉提取物中的部分杂环胺 的测定.....	416
第四节 液相色谱监测技术	418
一、HPLC-UV 或 FD 检测.....	418
二、HPLC-ED 检测.....	420
三、液质联用方法.....	422
四、毛细管电泳.....	426
五、免疫亲和色谱.....	427
六、液相色谱方法对杂环胺的定量分析.....	427
七、应用实例.....	427
参考文献	430
第五章 <i>N</i>-亚硝基化合物	431
第一节 概述	431
一、 <i>N</i> -亚硝基化合物的分类.....	431
二、环境污染与食品污染来源.....	432
三、危险性评价.....	439
第二节 前处理技术	442
一、蒸馏.....	442
二、其他处理方法.....	443
第三节 色谱-热能分析仪联用检测技术	445
一、用气相色谱-热能分析仪测定烟气及烟丝中的 TSNA _s	449

二、气相色谱-热能分析法分析食品中 <i>N</i> -亚硝胺类 (GB 5009.26—2003)	450
第四节 色谱-质谱检测技术	452
参考文献	455
第四篇 食品中有机金属化合物的检测技术	457
第一章 有机锡化合物的痕量检测技术	459
第一节 概 述	459
第二节 样品前处理技术	462
一、标样制备、样品采集与预处理	463
二、萃取	463
三、衍生	465
四、净化	472
第三节 气相色谱-表面发射火焰光度检测技术	473
第四节 气相色谱及其质谱联用检测技术	479
第五节 ICP 及元素分析仪器联用技术	488
一、ICP-MS	488
二、GC-AAS	490
三、GC-AES	492
参考文献	494
第二章 有机汞化合物	498
第一节 概述	498
一、环境中汞的迁移转化与污染危害	498
二、我国汞的污染状况及控制对策	501
第二节 原子荧光光谱及其联用技术在元素形态测定中的应用	502
一、原子荧光光谱法在价态和形态分析中的应用	502
二、色谱和原子荧光检测器联用在形态分析中的应用	503
参考文献	511
第三章 有机砷化合物	515
第一节 概述	515
第二节 联用技术在砷化合物形态分析中的应用	515
一、砷形态分析的分离手段	515
二、砷形态分析的检测手段	523
参考文献	530
第四章 有机硒化合物	535
第一节 样品采集与保存	535