

# 食品安全 导论

金征宇 主编

胥传来 谢正军 副主编



化学工业出版社

# 食品安全导论

金征宇 主编  
胥传来 谢正军 副主编



化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

食品安全导论/金征宇主编. —北京:化学工业出版社, 2005.4

ISBN 7-5025-6899-9

I. 食… II. 金… III. 食品卫生 IV. R155.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 029230 号

---

**食品安全导论**

金征宇 主编

胥传来 谢正军 副主编

责任编辑:陈丽 刘俊之

文字编辑:伊守亮

责任校对:陈静 李军

封面设计:关飞

\*

化学工业出版社出版发行

(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

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21 字数 451 千字

2005年6月第1版 2005年6月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-6899-9

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

# 《食品安全导论》编写人员

主    编    金征宇  
副 主 编    胥传来    谢正军  
编写人员    (按姓氏笔画排序)

金征宇    (江南大学食品学院)  
周乃元    (中国生物工程中心)  
胥传来    (江南大学食品学院)  
赵建伟    (江南大学食品学院)  
储晓刚    (中国检验检疫科学院)  
谢正军    (江南大学食品学院)

# 前 言

食品安全直接关系到人类的生命健康，影响人类的生活质量，食品安全问题一直是受全世界广泛关注的重大问题。据世界卫生组织估计，全世界每年有数以亿计的人因食物和水污染而患病，其中因此而丧生的儿童达 300 万。调查表明，由致病微生物及其他病毒、有害因素引起的食物中毒和食源性疾病是危害最大的一类，并且食物中毒和食源性疾病的发生在全球范围内呈上升趋势，不仅在发展中国家，即使在经济发达国家也经常暴发流行。据估计，全球人口中每年约有 1/3 的人有食源性疾病的经历。近年来，疯牛病、口蹄疫、禽流感、二噁英等重大食品安全事件接连不断。由于食品生产、加工的工业化以及新原料、新技术、新成果的应用和推广、食品贸易的全球化，造成食品污染的因素日趋复杂，原有的问题还没有完全解决，新的问题又不断涌现。食品安全事件不仅对人体健康造成不同程度的影响，而且在经济上造成重大损失，对政治、社会发展也产生了重要影响。

国际组织以及各国政府都十分重视食品安全，对此采取了一系列控制措施。世界贸易组织（WTO）将《贸易技术壁垒协定》（TBT 协定）和《实施卫生与植物卫生措施协定》（SPS 协定）作为国际贸易的强制性措施。世界卫生组织（WHO）提出了以食品法典委员会（CAC）的标准、准则作为权威性依据，用以指导各国制定相关卫生标准，特别是对于世界贸易组织的成员国，在发生贸易纠纷时以 CAC 标准为准绳及其他建议为准则，对食源性疾病造成的负担进行评估，对国家或国际水平的控制策略发展情况进行科学评价。联合国粮农组织（FAO）大会也多次讨论食品安全议题，并在其下一个十五年规划中将食品安全列为工作重点。许多国家也针对自身产生的问题对食品安全保障体系重新进行了审核，并及时作出了调整和加强。

中国也曾多次发生食品安全事件，如瘦肉精、毒鼠强、海城豆奶、集体食物中毒、假奶粉事件等。目前在中国，食品的微生物污染仍是食品安全最主要的影响因素，当前最突出的是食品中的农药和兽药残留问题，环境污染和食品生产加工技术的影响也有越来越严重的趋势。中国政府对此高度重视。2003 年卫生部制定发布了《食品安全行动计划》，作为指导卫生部门食品安全工作的宏观政策。进一步加强以《食品卫生法》为核心的食品安全法规标准体系建设，并与国际标准接轨。

食品安全是一项庞大而复杂的系统工程，涉及的领域非常广泛和深入，而食品安全所需的技术方法则是解决问题的基础条件，本书力图在这方面进行探讨。食源性危害和疾病是目前最普遍和严重的问题，本书介绍了食源性危害包括食品

中农药残留、兽药残留、多组分残留检测技术和现代分子生物学检测技术；对于食源性危害的识别、溯源、监测、预警系统的研究和设计方案进行了探讨，介绍了国内外的研究状况；对食源性危害的影响因素和评估方法作了具体化的介绍，使危害程度更加明确化。对于食品加工中采用的新技术如微粉碎、微波、电辐射等，新工艺如冷冻粉碎、挤压膨化、流化速冻等，新资源如微生物食品、海洋食品、膳食纤维食品等进行了安全性评价，以利于科学应用这些新手段，提高食品质量，保证食品安全。在食品生产的安全控制技术与规范方面，书中介绍了最常见的几种食品如罐头食品、水产品、肉制品、速冻食品等生产中的危害控制，介绍了食品工业中 HACCP 体系基础模式及应用范例。最后部分为食品安全标准的战略和技术措施，介绍了国内外食品安全卫生标准、有毒有害物质限量标准情况。全书对食品安全所需技术方法的介绍突出了系统性、科学性和先进性，适合于从事食品安全生产、食品安全检测与控制、食品安全评估的各类生产、科研、管理人员，以及广大关注食品安全的社会各界人士。

在本书的出版过程中，化学工业出版社做了大量而细致的工作，在此表示衷心的感谢！

食品安全是一个复杂的新课题，它的发展也是日新月异的，虽然我们付出了相当的努力，但限于个人的能力和水平，我们的认识还是初步的，书中肯定还有许多不足之处，恳请广大读者不吝批评指正。

编者

2004年12月

# 目 录

引言 .....	1
<b>第一章 食源性（化学性与生物性）危害关键检测技术 .....</b>	<b>2</b>
第一节 农药残留检测技术 .....	2
一、一些常用的农药残留分析样品前处理技术 .....	3
二、目前中国农药残留分析常用的检测技术 .....	10
三、农药残留量检测新技术 .....	13
第二节 兽药残留检测技术 .....	21
一、样品前处理技术 .....	22
二、兽药残留快速检测方法 .....	27
三、一些典型例子 .....	31
第三节 多残留组分检测技术 .....	36
一、高效液相色谱法 .....	37
二、气相色谱-质谱联用技术 .....	38
三、液相色谱-质谱联用技术 .....	39
四、免疫分析法 .....	42
第四节 现代分子生物学检测技术 .....	43
一、PCR 原理及技术 .....	44
二、基因芯片 .....	51
三、DNA 探针及其在食品工业中的应用 .....	57
参考文献 .....	58
<b>第二章 食源性疾病与危害的监测、溯源和预警技术 .....</b>	<b>61</b>
第一节 食品安全危害物的识别研究 .....	61
一、生物危害 .....	62
二、化学危害 .....	69
三、物理危害 .....	73
第二节 食品安全状态评价指数和数学模型研究 .....	75
一、食品安全组成间的关系 .....	75
二、食品安全评价指标 .....	76
三、食品安全综合评价指标体系的设计 .....	77
四、评价方法及权重 .....	77

五、食品安全状态指数 .....	79
第三节 食品安全检测模型的研究和设计 .....	82
一、评估依据与工具 .....	82
二、危害的识别 .....	82
三、暴露评估 .....	83
四、数据分析 .....	85
第四节 食品安全预警和快速反应系统 .....	88
一、欧盟食品快速预警系统介绍 .....	88
二、中国食品安全预警和快速反应网络系统的研究举例 .....	91
第五节 食品安全监测和预警系统 .....	96
一、目的与内容 .....	96
二、食源性疾病预防预警系统的级别 .....	97
三、启动和响应食源性疾病预防预警系统的设想 .....	97
四、中国在食品安全预警方面的研究进展 .....	98
参考文献 .....	106

### 第三章 食源性危害的人群暴露评估和健康效应 .....

第一节 食源性危害与食品安全 .....	109
一、食源性疾病现状 .....	109
二、影响食品安全的因素 .....	112
三、食品安全系统 .....	115
四、食源性疾病的控制 .....	117
五、对中国食源性疾病管理的建议 .....	121
第二节 食品毒理学 .....	123
一、中国卫生毒理学的发展及研究现状 .....	126
二、国外食品毒理学进展 .....	131
三、一个新的毒理学阈值——急性参考剂量 .....	134
第三节 暴露评估 .....	138
一、食品化学物质暴露评估 .....	139
二、物理危害因素暴露评估 .....	149
三、微生物危害因素暴露评估 .....	149
第四节 危害性评估 .....	153
一、概念 .....	153
二、危害评估的具体内容 .....	155
参考文献 .....	167

### 第四章 新技术、新工艺、新资源加工食品的安全性评价 .....

第一节 食品加工新技术 .....	169
一、超微粉碎技术 .....	169
二、微胶囊造粒技术 .....	172



三、微波技术·····	174
四、食品杀菌新技术·····	179
五、电离辐射保鲜新技术·····	181
六、生物技术在食品中的应用·····	182
七、超声波技术在食品工业中的应用·····	186
第二节 新工艺的安全评价·····	189
一、食品冷冻粉碎加工工艺·····	189
二、食品的挤压膨化工艺·····	191
三、蔬菜的脱水加工·····	192
四、食品的流化速冻加工·····	194
第三节 新资源安全性评价·····	196
一、微生物提供的食品新资源·····	196
二、海洋提供的食品新资源·····	199
三、膳食纤维·····	201
四、保健食品的安全性评价·····	202
第四节 食品工业用菌安全性评价·····	204
一、中国食品工业用菌评价现状·····	205
二、几种食品工业用菌·····	207
三、产毒和非产毒食品工业用菌种的鉴别研究·····	212
四、食品用微生物酶制剂的安全问题及应对措施·····	212
参考文献·····	213

## **第五章 食品安全控制技术与规范** ····· 214

第一节 六大类食品的危害及其控制技术·····	215
一、罐头类食品的危害和控制技术·····	215
二、水产品类·····	217
三、肉与肉制品类·····	219
四、速冻食品·····	220
第二节 食品与餐饮业 HACCP 体系基础模式及实施措施 ·····	222
一、HACCP 原理 ·····	222
二、HACCP 实施要结合实情 ·····	223
三、HACCP 管理程序的实施步骤 ·····	224
第三节 HACCP 体系的宏观管理及评价准则 ·····	226
一、HACCP 中的 CCP 管理方式 ·····	227
二、危险评估·····	227
三、微生物危害性特征值划分·····	228
四、化学和物理危害特征值的划分·····	229
第四节 食品与餐饮业的应用示范·····	230
一、HACCP 在冷却猪肉生产中的应用 ·····	230
二、餐饮业 HACCP 的应用 ·····	232

<b>第六章 食品安全标准战略和技术措施</b> .....	241
<b>第一节 食品安全标准简介</b> .....	241
一、食品安全概况 .....	241
二、食品安全的内涵 .....	242
三、食品安全标准的建立与执行 .....	244
<b>第二节 农药残留限量</b> .....	249
一、农药的定义与分类 .....	249
二、主要农药及农药残留与食品安全问题简介 .....	249
三、农药污染食品的途径 .....	259
四、加工、烹调对食品中农药残留的影响 .....	260
<b>第三节 兽药残留限量</b> .....	260
一、基本概念 .....	260
二、动物性食品中兽药残留的来源与原因 .....	261
三、主要兽药残留对人体的危害 .....	262
<b>第四节 食品添加剂卫生标准限量</b> .....	265
一、食品添加剂的安全性问题 .....	265
二、食品添加剂的安全性评价与使用量的确定 .....	265
三、安全性管理 .....	267
<b>第五节 霉菌毒素限量</b> .....	269
一、概述 .....	269
二、黄曲霉毒素 .....	269
三、杂色曲霉毒素 .....	272
四、赭曲霉毒素 A .....	274
五、展青霉素 .....	275
六、伏马菌素 .....	276
七、玉米赤霉烯酮 .....	278
八、单端孢霉烯族化合物 .....	279
九、食品中真菌毒素的允许限量标准 .....	282
<b>第六节 重金属限量</b> .....	286
一、重金属的范畴 .....	286
二、有害金属的危害与特点 .....	287
三、食品中有害金属的来源 .....	287
四、重金属元素在主要食品中的限量 .....	287
<b>第七节 贝类毒素限量</b> .....	293
一、麻痹性贝类毒素 .....	294
二、腹泻性贝类毒素 .....	295
三、神经性贝类毒素 .....	296
<b>第八节 氯丙醇限量</b> .....	297

一、氯丙醇的化学结构·····	297
二、氯丙醇的主要危害·····	297
三、食品中氯丙醇污染的来源·····	297
四、各国最大限量标准·····	299
第九节 丙烯酰胺限量·····	300
一、概论·····	300
二、食品中丙烯酰胺的形成和演变·····	300
三、食品中丙烯酰胺的含量·····	301
四、安全性评价·····	302
参考文献·····	305
<b>附录 中国相关食品卫生安全的法规</b> ·····	307
中华人民共和国食品卫生法·····	307
食品生产加工企业质量安全监督管理办法·····	313
食品生产企业危害分析与关键控制点 (HACCP) 管理体系认证管理 规定·····	318
缩略语表·····	322

# 引 言

加入世界贸易组织（WTO）强劲地推动了中国的经济建设进程，同时许多新的问题也摆在了我们面前，需要我们思考和解决。其中食品的安全问题尤显突出。世界贸易的全球化给公众带来了更多的利益与机会，同时也使得“民以食为天”的食物可能有危险性。近年来，在世界范围内大规模的生物性污染引起食源性疾病的暴发事件屡屡发生，如日本的出血性大肠杆菌 O157：H7 污染、日本雪印奶粉的金黄色葡萄球菌肠毒素事件、法国李斯特菌中毒、美国的沙门菌污染，以及禽流感、疯牛病、口蹄疫流行等。世界卫生组织（WHO）2002 年 3 月公布的信息表明，全球每年发生食源性疾病病例高达 40 亿~60 亿例。即使在发达国家也至少有 1/3 的人口患食源性疾病，美国每年约 8100 万人患食源性疾病，5000 人死亡，在食源性疾病上的花费达数十亿美元。全球每年由食源性微生物污染引起腹泻而死亡的 0~15 岁儿童约 170 万人。中国 1987~1996 年共发生食物中毒 17010 起，中毒 453519 人，死亡 3438 人。1998 年中国由于食用毛蚶引起 30 万人感染甲肝，据报道这是世界范围内涉及人数最多的一起事件。另外，长期以来真菌毒素对经济和人畜健康的影响、生物转基因食品的诞生与发展、生物恐怖事件的发生等等，所有这一切使得食品生物安全问题所涉及的国家、人群以及给食品国际贸易带来的危机受到国际组织和各国政府空前的关注。特别是世界卫生组织（WHO）、联合国粮农组织（FAO）、世界贸易组织（WTO）和国际食品法典委员会（CAC）对控制生物安全进行了一系列的专家评估，并决定实施新的管理措施。因此，解决食品安全问题不仅仅是为了预防与控制食源性疾病的发生和传播、避免全球贸易扩大为国际化的食源性疾病流行，同时也是为了解决好世界贸易中存在的技术壁垒。因此，在中国建立、健全相应的食品法律、法规，加强食品安全控制与监测，提高检测技术，使中国的相应法规、标准与国际接轨，检验、监测技术达到国际标准化是我们面临的重大挑战。

# 第一章

## 食源性（化学性与生物性） 危害关键检测技术

近年来，国内外食品安全问题不断出现。食品安全问题不会因经济发展和科技进步而减少，相反，由于工业化规模扩大，一旦发生食品安全问题，波及范围远大于小农经济和小作坊式生产时代。科技进步将会使人们发现更多的新的食品安全问题，如分析手段的发展使检测技术提高，能够检测出超痕量的二噁英；随着对疾病认识的发展，揭开了牛海绵状脑病（疯牛病）与人的克雅氏病之间的关系；新的发现又使人们对原有的危害有了新认识，如由于“老毒物”铅可影响认知能力，使其暂定每周耐受摄入量由原来的 50pg/kg 体重减低到 25pg/kg 体重，食品中铅允许限量标准下调后，原来符合要求的食品也变得超标了；另外，由于致病菌的变异和对抗生素产生抗性，使其长期成为诱发食源性疾病的重要原因，如沙门菌引起的食物中毒。除了学术问题外，由于食品涉及贸易，进口国与出口国基于本国利益及政治和经济方面的考虑，使问题更加复杂化。

在实行从农田到餐桌管理的食品安全保证体系中，检测工作起到非常关键的作用。检测是从食品原料、生产加工过程、运输以及市场销售等环节中内部自我监控和外部监督检查的重要手段。同时，在加入 WTO 后的食品对外贸易中，应对技术壁垒，减少出口损失方面，检测工作的水平将直接影响到中国的市场声誉和经济效益。

### 第一节 农药残留检测技术

随着人们对食品中农药残留问题的重视，促使各国政府及其职能部门不断加强食品中农药残留的检测工作，制定的标准越来越严格。新开发的农药包括了各种新的结构基团，待测组分越来越复杂。这些都给农药残留分析工作提出越来越高的要求。传统的理化分析手段将不断采用新的理论与成果，使理化分析的灵敏度和选择性等大大提高。生物技术与现代理化分析手段相结合，将不断开发出新的分析技术。此外，基础分析方法也将发生变化，传统的理化手段在实验室进行样品分析将被二级测试方法取代。即先应用简便、快捷的分析方法（如免疫分析-生物传感器）等进行现场初级检测，然后对初级检测中

呈阳性的样品进行实验室确证。未来 15~20 年内，将发生化学农药向生物农药的转变，那时，要将大分子量的分析对象与原动植物组织中的蛋白质、多肽、核酸与细菌或病毒等分离将更加困难。新的分析技术将要求有细胞化学、发酵化学、免疫化学和蛋白质化学等学科知识的支撑，这些将会是农药残留检测工作者面临的新课题。

中国是农药生产和使用大国，每年生产 35 万~42 万吨（以 100% 计），制剂 80 万~100 万吨，每年使用 25 万~30 万吨，常用农药 150 多种。农药工业“十五”规划中，到 2005 年农药年生产能力将达到 60 万吨，年产 40 万吨（以 100% 计），计 270 种，为农业发展提供了可靠的保证。但是，农药也是双刃剑，使用不当会给人类带来危害。近年来，由于农药管理监督力度不够，高毒农药生产和使用没有得到有效控制，滥用农药现象十分严重，造成农作物药害环境污染，农产品中农药残留超标，农药中毒事件等时有发生。这不仅造成很大的经济损失，还严重威胁着人们的健康和安全。遏制农药污染，早日吃上“放心食品”的呼声越来越高，已引起各级政府和有关部门以及全社会的普遍关注。“绿色食品”、“有机食品”、“无公害食品”、“放心菜”的出现反映了人们对安全食品的渴望和需求。

中国的农药残留分析技术（其原理见图 1-1）始于 20 世纪 50 年代，那时的农药残留分析技术方法仅限于化学法、比色法和生物测定法，检测方法缺乏专一性，灵敏度也不高。气相色谱自 20 世纪 60 年代初应用于农药残留分析，推动了农药残留分析技术的飞速发展，大大提高了农药残留量的检测水平。高效能的色谱柱可将各组分与杂质分离，高灵敏度和专一性强的检测器解决了对早期不能检出的微量农药、代谢物和降解产物的分析。自 20 世纪 80 年代以来，高效液相色谱法在农药残留分析中主要应用于对热不稳定和离子型农药及其代谢物的分析。进入 20 世纪 90 年代，农药残留分析技术日新月异，一些新技术已进入应用阶段，有的虽尚存在一些理论和技术性难题，但已显示出潜在的应用前景。这些新技术主要有自动索氏提取（automated soxhlet extraction, ASE）、固相萃取（SPE）、固相微萃取（SPME）、超临界流体萃取（SFE）等前处理技术。检测新技术如超临界流体色谱（SFC）、毛细管区带电泳（CZE）、免疫分析（IA）、液谱质谱联机（LC-MS）、传感器技术、直接光谱分析技术、实验室机器人等也开始得到广泛应用。

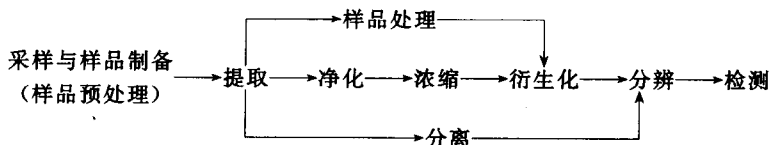


图 1-1 残留分析原理

### 一、一些常用的农药残留分析样品前处理技术

样品前处理包括待测物的提取、净化和浓缩。提取是指使用适当溶剂，常用丙酮或乙腈将待测物连同样品基质从固态样品中转移到易于净化和分析的液态；净化是指将待测物与提取液中的干扰物质分离。在现代残留农药检测中，提取、净化可一步完成，提取、净化的界限已十分模糊。

### 1. 提取方法

(1) 索氏提取法 索氏提取法应用将近一百年,加上用分液漏斗的液-液分配技术,长期以来是分析家用从样品基体中分离靶标分析物的主要技术,将样本放在索氏提取器套管中,在圆底烧瓶中加入提取剂,加热连续提取数小时。此法为经典提取法,也叫完全提取法,是国际上的标准方法,提取效果好,但缺点是需时过长,干扰物质较多,使用过多的有机溶剂。为了减少有机溶剂的用量,缩短提取过程,提取技术朝着小型化、少溶剂的方向发展。近年来出现了一些值得推荐的新的提取技术,如加速溶剂提取法(accelerated solvent extraction, ASE)、微波加热提取法(MAE)、超临界流体提取法(SFE)等克服了索氏提取法时间长、有机溶剂用量大的缺点。此外,微型固相提取法(SPME)是一种无溶剂、快速而简便的提取技术。

(2) 加速溶剂提取法 是高温(50~200℃)及加压(10.3~13.7MPa)条件下的溶剂提取法。温度高于100℃的溶剂穿透力强且溶解力大,加快分析物从基体解吸进入溶剂;加压使溶剂保持液态,用少量溶剂可快速提取固体样品中的分析物。样品密封在高压不锈钢提取仓内,经过起始的加热过程,样品在静态下与加压的溶剂相互作用一段时间,然后用压缩氮气将提取液吹扫至收集瓶中,每个样品的提取全过程约15min。现在已有商品ASE自动化提取系统,如Dione×200,玻璃样品提取瓶密封于不锈钢圆筒内,24位样品传输架,可以连续自动提取24个样品。提取瓶容量有3种:11mL、22mL、33mL,收集瓶有40mL及60mL两种,每个提取瓶可设置多次提取程序。Hirotake用此系统提取食品中含有的19种有机磷农药,0.1mg/kg,样品5g,提取温度100℃,压力10.3MPa,预热5min,静态提取5min,用溶剂快速冲洗样品,氮气吹扫收集全部提取液,加上系统清洗液,总计每个样品用溶剂50mL,耗时20min,过程全部自动化,除甲胺磷和乙酰甲胺磷外,其他17种有机磷农药回收率在80%~90%的范围内,相对标准偏差<10%。Masidual用ASE系统提取食品中的氨基甲酸酯类农药,温度100℃,压力13.7MPa,提取20min,8种食品中的17种农药回收率90%~100%,相对标准偏差<10%。ASE提取溶剂的选择与索氏提取法一样,提取液同样也需净化才能检测,其作用只是减少提取溶剂用量,缩短提取时间。

(3) 微波加热提取法 自1986年首次报道用微波能提取被污染土壤中的有机物以来,微波加热提取法就受到了研究者的注意。微波能是一种非离子辐射,它使分子中的离子发生位移和偶极矩的有机物受微波辐射,使分子排列成行,又迅速恢复到无序状态,这种反复进行的分子运动,使样品迅速加热。微波穿透力强,能深入基体内部,辐射能迅速传遍整个样品,而不使表面过热。内部的分子运动使溶剂与分析物充分作用,加速了提取过程。MSP-100型微波提取器,同时容纳12个样品,样品提取仓内衬聚四氟乙烯,容量100mL,样品和溶剂置于此密封加压仓内,用微波加热,一般用30~40mL溶剂提取5~20min,加压时提取温度可以高于溶剂的沸点,提取完成后,冷却至室温(约30min),提取液需净化后分析。微波提取法的最佳回收率决定于样品基体、靶标农药、提取温度和溶剂。与其他溶剂提取法比较,样品基体的影响较大,而取样量减少并不降低方法的精密度,并且在相同条件下可提取多个样品,增加了样品的流通量。因此针对不同的样品和农药,要预先进行微波参数的优化。Harry等研究了微波加热

提取法对多种田间样品的多残留检测,比较了不同温度、不同提取时间下的提取结果,认为多残留检测最佳条件为:电能置于50%处,温度100℃,提取时间10min,对于百菌清(chlorothalonil)则温度在80℃较好。Vioricalopez等研究用微波加热提取固体样品中44种有机氯农药,47种有机磷农药,除基体影响之外,温度对回收率影响最大,其次是所选用的提取溶剂。在MAE的提取条件下有可能分解的农药有磷胺(phosphamidon)、敌百虫(trichlorfon)、二溴磷(naled)、久效磷(monocrotophos)、内吸磷(demeton)。

(4) 超临界流体提取法(SFE) 前述2种方法采用的仍然是有机溶剂作为提取溶剂,只是加上辅助能源来改善提取。而超临界流体提取法则完全用另一种性质的提取溶剂,即超临界状态下的流体作为提取剂,其中又以超临界二氧化碳应用最普遍。二氧化碳的临界温度31℃,临界压力7.4MPa,此条件比较容易达到。超临界流体黏度小、扩散快,溶质在超临界流体中扩散速度比液体中快得多,提取过程的质量转移快,因而提取速度快、时间短。改变温度、压力或添加少量的有机溶剂,可以改变超临界流体提取剂的溶解力,这一点优于有机溶剂提取法。解除压力后,二氧化碳成为气态,容易与提取物分离,用少量有机溶剂收集分析物,然后灵活地选择检测方法。二氧化碳惰性、无毒、价格比较便宜是其优势,但只适合于提取非极性及中等极性的分析物(农药)。目前还在寻求其他提取剂,如氯仿是很有吸引力的,它对极性分析物(农药)的溶解力强,可以从含脂肪的样品基体中选择提取靶标农药。近来还发现在超临界二氧化碳中添加30%的氮,在80℃及55.2MPa下提取,有机氯及有机磷农药的回收率提高,而脂肪的提取量在可以耐受的水平。SFE对固体样品是一种好的提取方法,但是需要较贵的超临界流体提取仪来完成,自动化连续式超临界流体提取仪可以连续提取44个样品,平行式提取仪一般可同时提取6个样品。与索氏法相比,其精密度较好。由于样品基体和农药种类不同,条件选择不一致,对以上3种方法及索氏法而言,各有各的优点,可根据具体分析物的情况定提取方案。

(5) 微型固相提取法(SPME) 水或水溶液中农药的提取,过去一直采用大分液漏斗的液-液分配提取法,费时费力。用固相提取法,大量水样(1L)流过吸附柱,农药吸附在柱上,然后用少量有机溶剂淋洗农药,比液-液分配法已经简化很多。微型固相提取法是固相提取法中的新成员,1989年由加拿大的Belar和Pawliszyn首先开发,在细石英纤维(170 $\mu\text{m}$ )上涂布一层固定相(吸附剂),将纤维插入水溶液样品内,水中分析物被分配到固定相上,取出纤维插入气相色谱仪进行分析。微型固相提取法的原理是吸附和热解吸,取样、提取、浓缩、进样是一个步骤,全过程无需溶剂,是分析方法上的重大突破。进样不用溶剂,改善了色谱分离效率,纤维可重复使用多次,十分经济。常用的固定相为聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane),涂布厚度100 $\mu\text{m}$ ,用于提取非极性有机物;聚丙烯酸酯(polyacrylate)涂布厚度85 $\mu\text{m}$ ,用于提取极性有机物,有现成的商品供应。SPME-GC-MS的检测限可以达到fg级,分析物转移的随机误差来源少,因而精密度很好,一般RSD<5%。Beltran等用SPME-GC-NPD测环境中12种有机磷农药(ng/mL),纤维插入3mL水样中(含15%氯化钠)室温下搅拌浸提60min,然后将纤维插入GC进样口,聚二甲基硅氧烷270℃,聚丙



烯酸酯 250℃ 下解吸并分析, 方法的检测限 0.01~0.2ng/mL, RSD<5%。Jackson 用 SPME-GC-PDECD 快速测水中有机氯农药, 浸取 2min (非平衡提取), 全部分析时间只需 10min。如用顶空取样法, SPME 可用于土壤和泥浆样品, 加热样品, 分析物挥发进入顶空, 纤维从顶空取样。目前 SPME 主要还是用于水或比较纯净的水溶液样品, SPME 简便、经济、快速并容易自动化, 是一种完全不用溶剂的提取技术, 它使样品前处理不再成为方法的瓶颈。另外还有以下几种方法。

① 浸渍、漂洗法: 将样品浸渍在提取液中, 或用提取液漂洗样品。此法对附着在样品表面的农药有很好的提取效果。

② 振荡法: 在盛有样品的容器中加入提取剂, 振荡数小时。此法简便并且提取效果好, 较普遍采用。

③ 匀浆法: 将样品放在匀浆杯 (捣碎杯) 中, 加入提取剂, 快速匀浆 (捣碎) 几分钟。此法简便, 快速, 效果好, 普遍采用。

④ 消化法: 样品中加入消化剂, 加热使样品消化, 再用溶剂将待测农药提取出。此法多用于不易匀浆, 不易捣碎的动物组织样品。

⑤ 超声波提取法: 样品经粉碎或匀浆捣碎后, 加入提取剂, 在超声波仪中提取一定时间。此法现已普遍采用。

⑥ 洗脱法: 去活吸附剂 (硅胶、弗罗里硅土等) 混合装柱, 再用适当的溶剂将农药淋洗下来, 适用于动物组织样品的提取。

## 2. 净化方法

(1) 液-液分配法 利用待测农药与干扰杂质在两种互不相溶的溶剂中溶解度 (分配系数) 的差异而达到分离目的。通常采用极性溶剂和非极性溶剂配成溶剂对进行多次分配, 使干扰杂质和待测农药分离, 达到净化目的。

(2) 吸附柱色谱法 利用混合物中各组分在吸附剂上吸附-解吸附能力的差异而达到分离目的的净化方法, 常用的吸附剂有弗罗里硅土、三氧化二铝 (中性、酸性、碱性)、硅胶、活性炭、硅藻土等。

(3) 磺化法 浓硫酸与样品提取液中的脂肪、蜡质等干扰物质发生磺化反应, 从而使杂质和农药分开的净化方法。

(4) 凝结沉淀法 待净化溶液中加入一定量的凝结剂, 使溶液中的蛋白质、脂肪、蜡质等干扰物质沉淀析出, 再经离心, 达到分离净化目的的方法。

(5) 冷冻法 采用低温处理样本提取液, 待脂肪、蜡质、蛋白质等杂质析出后, 在低温条件下过滤除掉杂质。

(6) 薄层色谱法 利用杂质和农药在薄层板上展开迁移速率的不同而分离净化, 常用的吸附剂为硅胶和氧化铝, 展开剂选用和农药极性相当的溶剂。

其他方法还有离子交换色谱法、凝胶渗透色谱法、高压液相柱净化法等。

## 3. 浓缩方法

(1) 自然挥发法 将待浓缩的溶液置于室温下, 使溶剂自然挥发。此法速度慢, 但简便。

(2) 吹气法 采用吹干燥空气或氮气, 使溶剂挥发的浓缩方法。此法浓缩速度较慢, 对于易氧化、蒸气压高的农药, 不能采用此法。