

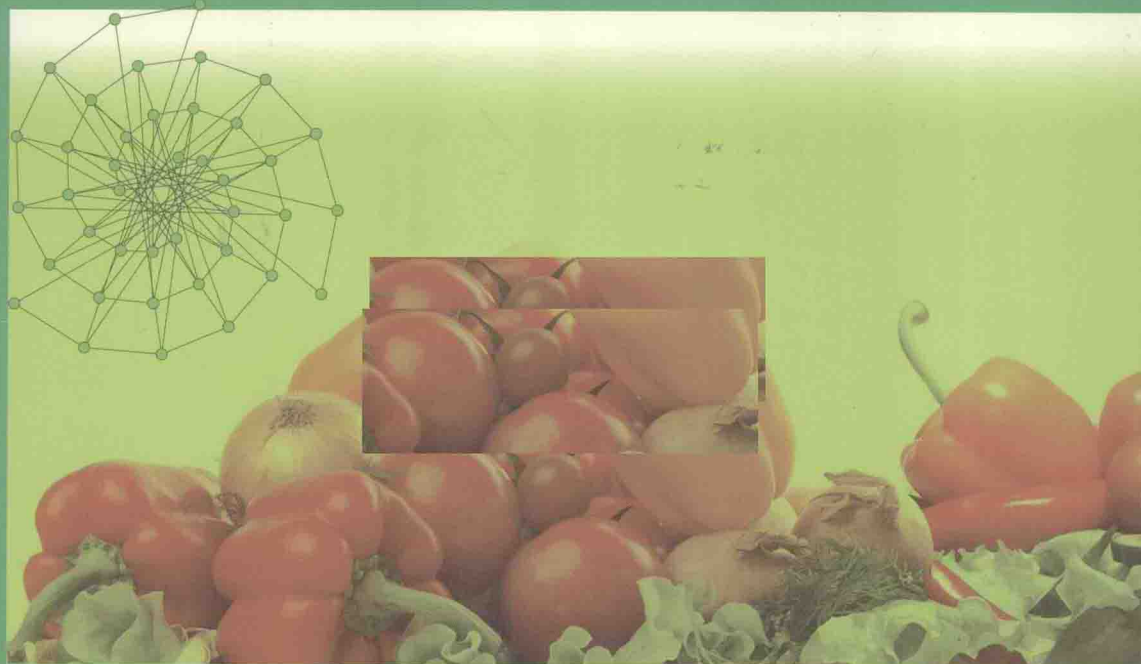
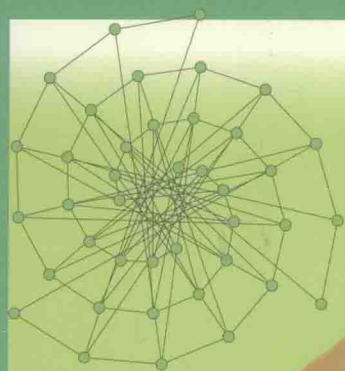


XIANDAI FENXI JISHU YINGYONG CONGSHU

现代分析技术应用丛书

食品安全 分析检测技术

林峰 奚星林 陈捷 徐娟 编著



SHIPIN ANQUAN FENXI JIANCE JISHU



化学工业出版社

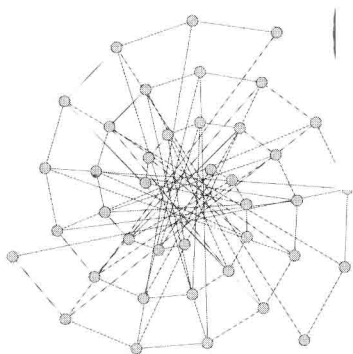


XIANDAI FENXI JISHU YINGYONG CONGSHU

现代分析技术应用丛书

食品安全 分析检测技术

林峰 奚星林 陈捷 徐娟 编著



SHIPIN ANQUAN FENXI JIANCE JISHU



化学工业出版社

· 北京 ·

本书内容以实际应用为导向,结合食品安全领域的国家政策、国际标准和检测技术等,以应用在食品安全理化分析中重要的、常用的检测方法为主要内容。第1章简要介绍了食品安全检测主要的样品处理技术、检测仪器的基本原理以及设计一个实验方案的基本步骤;第2章~第5章分别介绍了农药残留、兽药残留、食品添加剂、非法添加物的检测技术,重点介绍如何设计、选择测试方案,并提供了大量的检测方法范例,同时对当前食品安全热点问题涉及的检测对象的分析方法进行了详尽讨论;第6章主要介绍了食品安全检测实验室的质量控制技术。附录中收录了部分食品安全理化检测方法标准题录。

本书凝结了作者们在食品安全分析一线多年的工作经验,具有很强的实用性,可供检验检疫机构的技术人员、第三方检测机构的技术人员、食品生产企业从事分析检测及质量控制的技术人员、大学和科研院所从事食品分析的师生和研究人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

食品安全分析检测技术/林峰等编著. —北京:化学工业出版社, 2015. 2
(现代分析技术应用丛书)
ISBN 978-7-122-22601-3

I. ①食… II. ①林… III. ①食品安全-食品检验
IV. ①TS207

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第300656号

责任编辑:傅聪智
责任校对:吴静

文字编辑:张艳
装帧设计:王晓宇

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:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张18 $\frac{3}{4}$ 字数375千字 2015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:68.00元

版权所有 违者必究

前言

在食品安全分析的实际工作中，尽管已有不少的相关检测方法标准做指导，但由于样品本身的区别以及试验条件的差异，对样品的分析可能有不同的思路，基层实验室的分析者往往面临如何选择和设计检测方案的挑战。

本书内容以实际应用为导向，结合食品安全领域的国家政策、国际标准和检测技术等，以应用在食品安全理化分析中重要的、常用的检测方法为主体进行介绍。全书重在启发工作思路，提供解决方案。在介绍分析方法时，对相关的原理只进行适度介绍，不占用过多篇幅。针对不同的情况，给出了相应的思路和解决方案，对检测方案的讨论按照样品处理—测定—分析结果的判读—关键质量控制的框架进行。对于当前食品安全领域中的热点问题涉及的检测对象（如抗病毒药物、三聚氰胺及双氰胺、瘦肉精、塑化剂等）的分析方法均有详细的讨论。

第1章简单扼要地介绍了食品安全检测涉及的一些主要的样品处理技术及检测仪器的基本原理，以及设计一个实验方案的基本步骤；第2~5章分别介绍了农药残留、兽药残留、食品添加剂、非法添加物的检测技术，关于目标检测物质的背景材料在其他的书籍中已有许多的介绍，本书只作简要的描述，而将重点放在如何设计、选择测试方案的讨论上，并有大量的检测方法范例介绍，结合编著者的实践经验对检测方法进行了详细的解读；第6章主要介绍了食品安全检测实验室的一些重要的质量控制技术，如方法的验证、过程质量控制等。书中为方便读者阅读，部分检测方法中列出了所用检测仪器型号，此举没有任何商业目的，不代表编著者对任何厂家的仪器性能评估和推荐。

为方便读者了解食品安全方面的检测方法标准，本书选择了现行有效的部分食品安全理化检测标准题录列于书末附录中。

本书编著者均为在食品安全分析第一线从事检测工作的科技人员，有丰富的实践经验和扎实的理论基础，他们的经验总结和体会可对食品安全基层实验室分析工作者有所帮助，同时也可供大专院校相关专业的师生参考。

本书各章编著人员为：第1章林峰、奚星林、徐娟，第2章陈捷、徐娟，第3章林峰，第4章及第5章奚星林，第6章林峰、徐娟、陈捷，全书最后由林峰统稿。全书的化学结构图由姚仰勋绘制，吴映璇、欧阳少伦、邵琳智、姚仰勋、谢敏玲、邹游、邵仕萍、潘丙珍、庞世琦、林海丹、陈毓芳对本书内容有贡献，在此一并表示感谢。编著过程一直得到本书责任编辑的指导、帮助和包容，在此表示深深的谢意。本书的编著工作是利用业余时间进行的，加上编著人员水平和经验所限，不妥与疏漏之处在所难免，敬请读者予以批评指正。

编著者

2015.1

目 录

第1章 食品安全检测技术原理简述

1

1.1 样品处理技术	1
1.1.1 提取	1
1.1.2 净化	2
1.1.3 浓缩富集	5
1.1.4 复溶解	6
1.2 测定技术	6
1.2.1 色谱法	6
1.2.2 色谱-质谱联用技术	10
1.2.3 免疫分析法	11
1.2.4 流动注射分析法	13
1.3 实验方案设计考虑因素	13
1.3.1 检测要求	13
1.3.2 样品处理方法	14
1.3.3 测定仪器	16
1.3.4 快速筛选与准确确证	16
1.3.5 单组分检测方法与多组分检测方法	17
1.3.6 空白实验	17
1.3.7 检测成本	17

第2章 农药残留检测技术

18

2.1 概述	18
2.1.1 农药分类与使用	18
2.1.2 食品中农药的残留与规管	19
2.1.3 残留物检测中的结果计算问题	21
2.1.4 农药残留的管理	23
2.2 有机磷农药残留的检测	24
2.2.1 有机磷类农药的基本信息	24
2.2.2 有机磷类农药残留检测方案的设计	25
2.2.3 测定方法示例 食品中甲胺磷残留量的检测方法	26

2.3	氨基甲酸酯类农药残留的检测	34
2.3.1	氨基甲酸酯类农药的基本信息	34
2.3.2	检测方案的设计	35
2.3.3	测定方法示例 液相色谱串联质谱检测法	36
2.4	拟除虫菊酯类农药残留的检测	39
2.4.1	拟除虫菊酯类农药基本信息	39
2.4.2	检测方案的设计	39
2.4.3	测定方法示例 气相色谱检测法	41
2.5	有机氯农药残留的检测	42
2.5.1	有机氯农药的基本信息	42
2.5.2	检测方案的设计	43
2.5.3	测定方法示例	44
2.6	农药残留的多残留检测技术	50
2.6.1	QuEChERS法	50
2.6.2	检测方案的设计	53
2.6.3	测定方法示例1 液相色谱-串联质谱检测法	54
2.6.4	测定方法示例2 气相色谱-串联质谱检测法	62
	参考文献	73

第3章 兽药残留检测技术

74

3.1	概述	74
3.1.1	兽药分类	74
3.1.2	兽药的残留与规管	74
3.1.3	标志残留物	76
3.2	酰胺醇类抗生素药物残留的检测	77
3.2.1	酰胺醇类药物的基本信息	77
3.2.2	检测方案的设计	78
3.2.3	测定方法示例1 酶联免疫法	80
3.2.4	测定方法示例2 液相色谱-串联质谱法	82
3.3	硝基呋喃类药物残留的检测	86
3.3.1	硝基呋喃类药物的基本信息	86
3.3.2	检测方案的设计	87
3.3.3	测定方法示例 液相色谱-串联质谱检测法	91
3.4	染料类药物残留的检测	95
3.4.1	染料类药物的基本信息	95

3.4.2	检测方案的设计	96
3.4.3	测定方法示例 液相色谱-串联质谱法	97
3.5	β_2 -受体激动剂类药物残留的检测	101
3.5.1	β_2 -受体激动剂类药物的基本信息	101
3.5.2	检测方案的设计	102
3.5.3	测定方法示例	103
3.6	激素类药物残留的检测	107
3.6.1	激素类药物的基本信息	107
3.6.2	检测方案的设计	111
3.6.3	测定方法示例 液相色谱-质谱法	114
3.7	氨基糖苷类药物残留的检测	121
3.7.1	氨基糖苷类药物的基本信息	121
3.7.2	检测方案的设计	122
3.7.3	测定方法示例 1 放射免疫检测法	124
3.7.4	测定方法示例 2 液相色谱-串联质谱法	125
3.8	磺胺类抗生素药物残留的检测	128
3.8.1	磺胺类药物的基本信息	128
3.8.2	检测方案的设计	129
3.8.3	测定方法示例 1 放射受体分析法	132
3.8.4	测定方法示例 2 液相色谱法	133
3.8.5	测定方法示例 3 液相色谱-串联质谱检测法	136
3.9	抗病毒类药物金刚烷胺和利巴韦林残留的检测	141
3.9.1	金刚烷胺和利巴韦林的基本信息	141
3.9.2	检测方案的设计	141
3.9.3	测定方法示例 液相色谱-串联质谱检测法	143
	参考文献	146

第4章 食品中食品添加剂的检测

50

4.1	概述	150
4.1.1	食品添加剂分类和使用情况	150
4.1.2	食品添加剂的规管	151
4.2	食品中着色剂的检测	152
4.2.1	概述	152
4.2.2	检测方法	154
4.2.3	典型方法实例 1 高蛋白鱼肉制品中色素的测定	156

4.2.4	典型方法实例 2 固相萃取-HPLC 法同时测定葡萄酒中 8 种人工合成色素	157
4.2.5	典型方法实例 3 离子对高效液相色谱法测定果汁中的合成色素	158
4.2.6	典型方法实例 4 高效液相色谱法测定奶酪和人造黄油中胭脂树橙	159
4.3	食品中防腐剂的检测	160
4.3.1	概述	160
4.3.2	测试方案的选择	160
4.3.3	典型方法实例 1 固相萃取-高效液相色谱法测定肉制品中山梨酸、苯甲酸含量	162
4.3.4	典型方法实例 2 蒸馏法检测葡萄酒中的防腐剂	163
4.3.5	典型方法实例 3 碱溶液反萃取-高效液相色谱法测定酱油中苯甲酸、山梨酸的含量	164
4.3.6	典型方法实例 4 搅拌棒吸附萃取结合气相色谱-质谱/质谱法同时测定饮料和果酱中 7 种防腐剂	164
4.4	食品中抗氧化剂的检测	165
4.4.1	概述	165
4.4.2	测试方案的选择	166
4.4.3	典型方法实例 1 气相色谱-质谱联用法测定植物油和鸡肉中抗氧化剂 BHA、BHT 和 TBHQ	168
4.4.4	典型方法实例 2 乙腈为提取溶剂直接提取法测定食用油脂中 TBHQ 和 BHA	169
4.4.5	典型方法实例 3 基质固相分散萃取-高效液相色谱法测定植物油中抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ 和 PG	170
4.4.6	典型方法实例 4 高效液相色谱法同时测定食品中的 12 种抗氧化剂	170
4.5	食品中水分保持剂的检测	172
4.5.1	概述	172
4.5.2	测试方案的选择	172
4.5.3	典型方法实例	173
4.6	食品中甜味剂的检测	174
4.6.1	概述	174
4.6.2	测试方案的选择	175
4.6.3	典型方法实例 1 超高效液相色谱法快速测定饮料中的安赛蜜、苯甲酸、山梨酸和糖精钠	177

4.6.4	典型方法实例 2 高效液相色谱-蒸发光散射检测器同时测定食品中 5 种甜味剂	178
4.6.5	典型方法实例 3 离子色谱法同时测定食品中的三种甜味剂和两种防腐剂	179
4.7	食品中多种类食品添加剂的同时检测	180
4.7.1	超高效液相色谱快速测定饮料中的 16 种食品添加剂	180
4.7.2	高效液相色谱法同时测定食品中 18 种食品添加剂	182
	参考文献	184

第5章 食品中非法添加物的检测

86

5.1	概述	186
5.2	食品中三聚氰胺和双氰胺的检测	189
5.2.1	三聚氰胺、双氰胺的基本信息	189
5.2.2	检测方案设计	190
5.2.3	测定方法示例 1 亲水作用液相色谱-串联质谱法	193
5.2.4	测定方法示例 2 高效液相色谱法测定动物肌肉中的三聚氰胺残留量	196
5.3	食品中邻苯二甲酸酯类的检测	197
5.3.1	概述	197
5.3.2	检测方案的选择	198
5.3.3	典型方法实例 1 分散固相萃取-气相色谱-质谱法测定罐头食品中 6 种邻苯二甲酸酯	199
5.3.4	典型方法实例 2 凝胶渗透色谱净化-高效液相色谱法测定油脂食品中的邻苯二甲酸酯类增塑剂	200
5.3.5	典型方法实例 3 液相色谱串联质谱法测定油基食品中的 18 种邻苯二甲酸酯类化合物	202
5.4	食品中非法色素的检测	204
5.4.1	概述	204
5.4.2	检测方案的选择	206
5.4.3	典型方法实例 1 辣椒粉中碱性橙、碱性玫瑰精、酸性橙 II 及酸性黄的测定——液相色谱和液相色谱-串联质谱法	207
5.4.4	典型方法实例 2 饮料和糖果中 5 种非法添加色素的检测	208
5.4.5	典型方法实例 3 液相色谱-串联质谱法测定食品中红 2G、酸性红和酸性红 52	210
5.4.6	典型方法实例 4 高效液相色谱法测定果汁和果蔬中柑橘红 2 号	

染料	211
5.4.7 典型方法实例 5 高效液相色谱-二极管阵列检测法测定食品中 罗丹明 B 含量	212
5.4.8 典型方法实例 6 固相萃取-高效液相色谱法检测食品中的 罗丹明 B	213
5.4.9 典型方法实例 7 饮料和糖果中 40 种色素的同时测定	215
5.4.10 典型方法实例 8 反相高效液相色谱法快速测定食品中 18 种 水溶性合成着色剂	217
5.4.11 典型方法实例 9 超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法 检测果汁和葡萄酒中的 27 种工业染料	218
5.5 乳品中皮革水解物的检测	220
5.5.1 概述	220
5.5.2 检测方法	221
5.5.3 典型方法实例 1 乳与乳制品中动物水解蛋白鉴定-分光 光度法	222
5.5.4 典型方法实例 2 液相色谱法测定乳制品样品的羟脯氨酸	224
5.6 其他非法添加物的检测	225
5.6.1 离子色谱法测定牛奶中硫氰酸根	225
5.6.2 食品中富马酸二甲酯残留量的测定	226
5.6.3 乳及乳制品中舒巴坦敏感 β -内酰胺酶类药物检验方法——杯碟法	228
5.7 食品中放射性核素污染的检测	231
5.7.1 概述	231
5.7.2 放射性核素检测技术	232
5.7.3 Genie2000 软件在食品样品测量中的应用	238
参考文献	239

第6章 实验室质量控制技术

241

6.1 概述	241
6.1.1 国内对食品实验室质量管理要求	241
6.1.2 国外对食品实验室质量管理要求	242
6.2 分析方法	244
6.2.1 定义	244
6.2.2 分析方法的选择	245
6.2.3 确证方法的技术要求	245
6.2.4 筛选方法的技术要求	252

6.2.5 分析方法的确认和验证	252
6.3 分析过程的质量控制	259
6.3.1 方法偏离的控制	259
6.3.2 质量控制样	260
6.3.3 进样序列	262
6.4 质量控制图	262
6.4.1 概述	262
6.4.2 均数-标准差质量控制图的建立和使用方法	263
6.4.3 质量控制图通用要求	265
6.4.4 质量控制数据失控的处置	266
6.4.5 质量控制图的定期评估	267
6.5 检测过程的其他问题	267
6.5.1 质谱的基质效应	267
6.5.2 结果判断	271
6.5.3 不正常的色谱峰	272
参考文献	273

附录

274

附录1 农药残留检测标准题录	274
附录2 兽药残留检测标准题录	277
附录3 食品添加剂检测标准题录	284
附录4 食品中非法添加物检测标准题录	288
附录5 放射性核素检测标准题录	289

第 1 章 食品安全检测技术原理简述

一个完整的分析方法包括样品处理技术和测定技术两部分，本章主要介绍食品安全检测目前常用的样品处理技术和测定技术原理。

1.1 样品处理技术

食品安全涉及的样品主要是各种动物源、植物源食品以及加工食品，所含成分复杂，干扰测定的物质众多，目标分析物含量很低（大部分在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 水平，部分甚至低至 10^{-11} 水平），为确保检测结果的准确性，样品在进行检测前需先进行处理。样品前处理涉及的因素很多，直接影响到整个样品测试分析的各项技术指标、成本和效率，占用了将近 70% 甚至更高比例的分析工作量，因此样品处理是食品安全分析结果准确的前提条件。样品的前处理通常包括提取、净化、浓缩富集等步骤。

1.1.1 提取

提取是用物理的或化学的手段破坏待测组分与样品成分间的结合力，将待测组分从样品中释放出来并转移到易于分析的溶液状态（或其他合适的形态）。根据目标分析物的性质、样品种类、实验条件，选择不同的样品提取方法。提取的效果需要通过考察提取效率来进行评价，如采用有证标准物质验证、标准添加回收试验等方式。

1.1.1.1 提取方法

常见提取方法有匀浆提取法、振荡法、索氏抽提法、超声波辅助提取、超临界流体萃取、微波辅助萃取、强化溶剂萃取等。

浸渍、漂洗法：用提取液漂洗样品，或将样品浸渍在提取液中。

消化法：加热使加入消化剂的样品消化，再用溶剂将待测物质提取出。

振荡法：把提取剂加入盛有样品的容器中，振荡数小时，或采用高速涡旋振荡器，可加快提取速度。

匀浆提取法（组织捣碎法）：将样品放在匀浆杯中，加入提取剂，快速匀浆。

索氏提取法：将样品放在索氏提取器套管中，圆底烧瓶中加入提取剂，加热连续提取数小时。

超声波辅助提取法：经粉碎或匀浆捣碎的样品加入提取剂，在超声波仪中提取一定时间。

为更有效地将目标分析物从样品中提取出来，有时会组合使用上述样品提取方式，如先采用匀浆法提取，离心后的残渣再用振荡法提取 1~2 次。



1.1.1.2 提取剂

提取剂的选择很大程度上取决于目标分析物的极性和样品基质的类型，在设计实验方案时，可使用“相似相溶”规则来指导设计样品提取方案，这里的“似”是指目标分析物的分子极性与提取剂极性的相“似”程度，化学物质的极性取决于其化学结构所含基团，当分子结构中母核相同时，结构中所含基团的极性越大、氢键形成能力越强，或含极性基团越多则分子的极性越大，含双键、共轭双键越多，分子的极性越大，极性基团的位阻越小，分子的极性越大。在公开的文献资料、书籍里可查阅到常见提取剂（有机溶剂，缓冲液）的极性。

1.1.2 净化

净化是将待测组分与杂质分离的过程。净化过程复杂而灵活多样，基本原理主要为液-液作用、液-固作用、液-气作用及化学反应。

目前，应用较多的前处理方法包括液液萃取（LLE）、固相萃取（SPE）、固相微萃取（SPME）、基质固相分散技术（MSPD）、免疫亲和色谱技术（IAC）等。

1.1.2.1 液液萃取

液液萃取（LLE）技术是用选定的溶剂分离液体混合物中某种组分的过程，液液萃取中所用的萃取溶剂必须与被萃取的混合物液体（样品提取液）不相溶，对提取液中的各组分（目标分析物以及样品的其他组分）具有选择性的溶解能力，而且必须有好的热稳定性和化学稳定性，并且毒性和腐蚀性要小。若萃取后续操作需要浓缩萃取溶剂（或完全赶走），萃取溶剂的沸点不能太高。

液液萃取法操作简便，提取效率高，而且不需要特殊的辅助仪器，但是需要消耗的有机溶剂量较大，共萃取杂质较多，有时仍需要额外的净化步骤，操作上难以实现自动化和高通量操作。

1.1.2.2 固相萃取

固相萃取（SPE）是20世纪70年代发展起来的一种样品前处理技术，也是目前最常用的一种前处理技术。它主要基于液-固色谱理论，其原理是利用固体吸附剂将液体样品中的目标化合物吸附，与样品的基体和干扰化合物分离，然后再利用洗脱液洗脱，也可选择吸附干扰杂质，让被测物留出，从而达到分离和富集分析物的目的。固相萃取法与液相色谱法原理相同，作用机理丰富，所用的SPE柱种类非常多，分析者选择的空间很大。

固相萃取分离效率高，处理样品的比容量大，不需要大量有机溶剂，处理过程中不会产生乳化现象，不仅更有效，且更易于实现自动化操作，目前已有不少成熟的商品化自动化固相萃取仪。但固相萃取仍然存在一些不足：一是在处理复杂样品时可能会引起回收率的显著降低；二是吸附剂的选择性有时不够强，对样品提取液净化不完全。

样品提取时可能使用了某些不适合后续测定的化学试剂（如无机酸），可采用固相萃取的方式进行样品净化处理，在净化过程中同时实现溶剂转换。



1.1.2.3 固相微萃取

固相微萃取 (SPME) 的原理是利用待测物在基体和萃取相间的非均相平衡, 使得待测组分扩散吸附到石英纤维表面的固定相涂层, 待吸附平衡后, 再与气相色谱 (GC) 或高效液相色谱 (HPLC) 联用以分离和测定待测组分。该技术由 Pawliszyn 及其合作者在 1990 年首次提出, 是一种对环境友好, 集萃取、富集和解析于一体, 而且很有应用前景的样品前处理方法。

固相微萃取技术排除了 SPE 要使用柱填充物和使用有机溶剂进行洗脱的缺点。然而, 由于需要使用的固相涂层种类还不是很多, 限制了它的应用范围和联用技术。

1.1.2.4 基质固相分散技术

基质固相分散技术 (MSPD) 是 1989 年 Barker 等在固相萃取的基础上提出的一种新的样品前处理方法。其基本操作步骤是在玻璃或玛瑙研钵中将样品直接与固相萃取填料混合在一起研磨, 使样品与填料均匀分散、键合, 形成一个独特的色谱固定相, 装柱、洗脱, 洗脱液浓缩以后可以直接进行色谱分析。基质固相分散将提取、过滤、净化等过程一步完成, 避免了样品均质、离心、转溶等步骤带来的损失, 提高了方法的准确度和精密度。但 MSPD 方法也有一些缺陷, 主要包括: 手工研磨混合样品和吸附剂、人工填柱, 自动化程度不高, 容易引起由操作带来的误差。为了减少工作量, 取样量少, 样品中痕量的组分分析难以达到检测灵敏度的要求, 而且难以应用到黏性小的液态样品。

1.1.2.5 免疫亲和色谱技术

免疫亲和色谱 (IAC) 是一种利用抗原抗体特异性可逆结合特性的前处理技术, 根据抗原抗体的特异性亲和作用, 从复杂的待测样品中捕获目标化合物。其原理是将抗体与惰性微珠共价结合, 然后装柱, 将含抗原的溶液过免疫亲和柱, 抗原与固定了的抗体结合, 而非目标化合物则沿柱流下, 最后用洗脱缓冲液洗脱抗原, 从而得到纯化的抗原。用适当的缓冲液和合适的保存方法, 柱子可以再生, 反复使用。

IAC 作为理化测定技术的净化手段, 可将免疫技术的高选择性和理化技术的快速分离和灵敏性融为一体, 一旦制备出大量性质均一的纯抗体, 如单抗或工程抗体, 这项技术发展的潜力很大, 它的净化效率也是其他净化方法无法比拟的。现在市场已有克仑特罗、黄曲霉毒素等多种商品化免疫亲和柱出售, 使用效果理想。

1.1.2.6 超临界流体萃取

超临界流体萃取 (SFE) 是近年来迅速发展起来的一种新型物质分离、精制技术, 是当前发展最快的分析技术之一, 国内外很多实验室已经把它用来作为液体和固体样品的前处理技术。其优点是基本上避免了使用有机溶剂, 简单快速, 能选择性地萃取得待测组分并将干扰成分减少到最小程度。

1.1.2.7 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取 (ASE) 是 1995 年 Richter 等提出的一种全新的萃取方法, ASE 的基本原理是利用升高温度和压力, 增加物质溶解度和溶质扩散效率提高萃取的效率。具有



有机溶剂用量少、萃取快速、样品回收率高等突出优点，被美国环保局（EPA）推荐为标准方法（EPA 3545）。目前在食品分析中被用来检测食品中的有毒有害物质含量、农药残留和确定食品中脂肪含量等，为食品分析提供了高速、简单和节省材料的前处理方法。

1.1.2.8 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱法（GPC）是根据溶质（被分离物质）分子量的不同，通过具有分子筛性质的固定相（凝胶），使物质达到分离目的的。该方法具有净化效果好、适用的样品范围广、回收率高、分析结果的重现性好等优点。GPC 作为一种快速的净化技术，被应用于农药残留分析中脂类提取物与农药的分离，是目前高脂肪含量样品农药（或其他中等极性、弱极性分析物）残留分析净化中先进的有效手段，但该方法有机溶剂使用量大，环境污染性强，仪器设备昂贵，操作时间长。

1.1.2.9 QuEChERS 法

QuEChERS 于 2002 年在 EPRW 会议上首次被提出，最初旨在针对水果、蔬菜和谷物等低脂农产品建立一个快速、低花费的多农药残留检测的前处理方法。具体来说，是将固相萃取吸附剂分散到样品的萃取液中，吸附干扰物，保留目标物质，净化液直接进入色谱分析。

正如“QuEChERS”（Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safety 的缩写）这个简写的概括，该方法的确快速、简易、廉价、有效、稳定和安全。QuEChERS 方法得到 AOAC 和欧盟农残监测委员会的认可，在食品安全检测领域得到广泛的使用。

该技术采用的固相分散萃取剂主要为 PSA（primary secondary amine，伯仲胺）、 C_{18} 和石墨化炭黑。PSA 吸附剂能有效去除样本中的脂肪酸、糖类物质等极性基质杂质， C_{18} 吸附剂能去除部分非极性脂肪和脂溶性杂质，石墨化炭黑能去除色素和固醇类杂质。

随着在各实验室的广泛应用，QuEChERS 方法也在不断的改进和完善。最初的 QuEChERS 方法是不加缓冲盐的，为了有效地萃取一些对 pH 敏感的化合物，减弱这类农药降解的程度，缓冲盐被加进来，扩大了检测的范围。目前，已经形成的标准方法有加入醋酸盐缓冲体系的“AOAC Official Method 2007.01”以及采用柠檬酸盐缓冲体系的“European Standard EN 15662”，目前，已经有商品化的 QuEChERS 前处理试剂套装出售。

QuEChERS 方法具有非常突出的优点，如：灵活多变，可根据所用样品特性进行调整；适用于多种类，多残留分析；采用该方法前处理的样品可直接应用于 GC-MS 和 LC-MS 检测。

1.1.2.10 其他净化方法

磺化法：样品提取液中的脂肪、蜡质等干扰物质与浓硫酸发生磺化反应，从而使分析物与杂质分离的净化方法。

冷冻法：用低温处理样品提取液，待脂肪、蜡质、蛋白质等杂质析出后，在低温条件下过滤掉杂质。



凝结沉淀法：在净化液中加入凝结剂，使溶液中的脂肪、蜡质、蛋白质等杂质沉淀析出，再经离心，达到净化目的。

1.1.3 浓缩富集

由于经提取和净化后的待测组分其存在状态可能不能满足检测仪器的要求（如浓度低于检测器的响应范围、待测物的溶剂与色谱体系不兼容等）而无法直接测定，必须对组分进行浓缩和富集，使待测样品达到仪器能检测的浓度，或进行溶剂转换。

浓缩的主要目的一是提高样液中待测组分的浓度，通过样液的浓缩，减少样液中的溶剂体积，从而提高待测组分浓度以满足检测灵敏度要求；二是进行溶剂转换，通过浓缩蒸去除某些不适合进入下一步操作（如过 SPE 柱、进样分析等）的溶剂，如对于大部分的液相色谱体系都不是很适合的乙酸乙酯、正己烷、三氯甲烷等，如很多时候样液上 HLB、C₁₈ 等 SPE 柱时，为提高样液上柱时待测组分在 SPE 柱的保留，必须要减少甚至完全去除待上柱样液中的有机溶剂（包括乙腈、甲醇）。

浓缩富集过程常用的方法有旋转蒸发仪浓缩、气流吹蒸法、真空离心浓缩法等，很多情况下净化、浓缩、富集几个步骤是交织在一起的，很难截然分开。

自然挥发法：将待浓缩的溶液置于室温下，使溶剂自然挥发。

吹气法：用干燥空气或氮气吹扫溶液液面，并同时使用水浴加热使溶剂挥发的浓缩方法。在食品安全检测中所测分析物很多是容易氧化的物质，因此更多是采用氮气。

K. D 浓缩器浓缩法：采用 K. D 浓缩装置进行减压蒸馏浓缩的方法。

真空旋转蒸发法：在真空状态下有机溶剂的沸点下降，从而可在较低的温度下赶走样液中的有机溶剂，操作的条件是减压、加温、旋转。

目前食品安全检测中对样液进行浓缩的方式主要是旋转蒸发和吹氮浓缩两种，两种浓缩方式都需要水浴加热，但旋转蒸发是在真空状态下进行，需要的温度相对没那么高，溶剂去除的速度也较快，但难以实现批量操作，吹氮浓缩的操作是在常压下进行，需要较高的水浴温度（高于去除溶剂的沸点），溶剂去除的速度相对慢一些，尤其是遇到沸点较高的溶剂如甲醇、乙腈，去除体积又较大时，需时较长，但吹氮浓缩适合大批量样品的同时操作，实验室在选择时可根据实际需要决定采用何种浓缩方式。需要注意的是，商品化的吹氮浓缩仪有直吹和斜吹二种，直吹型的构造简单，价格低廉，但气流过大时易造成吹氮管中样液的飞溅，有可能造成样液的交叉污染，使用时应注意观察，控制好氮气流的大小。

样液浓缩时很多时候会遇到吹不干的情况，无论调高水浴温度、延长浓缩时间，梨形瓶或吹氮管中都仍有少量液体，主要原因是样液含有较多的脂肪或少量水分，前者是因为动物源性食品样品有相当含量的脂肪，尤其是鳗鱼、三文鱼等富含油脂的样品，建议样品浓缩前先行脱脂；对于后者，样液中的少量水分可通过加入无水硫酸钠等吸水剂去除再行浓缩。

部分兽药药物对热敏感，因此在进行浓缩操作时应严格按照标准方法规定的蒸发



(吹氮)温度操作,避免样液中待测组分的降解,如磺胺类药物对热不稳定,建议在40℃下进行浓缩操作。

有些分析物较易氧化,尤其是属于标志残留物的部分代谢物,在进行浓缩操作时应予以特别关注,避免长时间暴露在空气中,在样液蒸发至干后应马上加入复溶解液(溶剂),如苯并咪唑类药物残留检测,部分苯并咪唑类药物的代谢物不稳定,在样液旋转蒸发至干后要立即加入复溶解液(乙腈),方可得到较稳定的提取回收率。

个别的检测标准方法由于修订时间较早,或因标准制订时考虑适用性,操作步骤中溶剂的浓缩采用全浓缩方式,需去除的溶剂体积很大,耗时较长,实验室在确保检测灵敏度足够的情况下,可对需浓缩的样液先定容,再准确分取部分样液进行浓缩及后续的样品处理步骤,可大大减少样液蒸发时间,对于那些对热敏感不宜长时间加热的待测药物组分还有额外的好处。

1.1.4 复溶解

当采用液相色谱法或液相色谱-质谱法时,由于液相色谱对进样的样液介质有一定的要求,越接近液相色谱的流动相组成,对后续的色谱分离影响越小,因此样液挥发干净后最理想的复溶解溶剂就是用液相色谱的流动相,当流动相含水比例高,而分析物在水中的溶解度不高时,可先用少量的有机溶剂如乙腈、甲醇溶解残渣,然后再加入适量的水或缓冲液,经充分混合后再过滤上机。

1.2 测定技术

1.2.1 色谱法

色谱法是利用不同物质在不同相态的选择性分配,以流动相对固定相中的混合物进行洗脱,混合物中不同的物质会以不同的速度沿固定相移动,最终达到分离的效果。

色谱法包括气相色谱法、液相色谱法、薄层色谱法、离子色谱法、分子排阻色谱法(凝胶渗透色谱法)等。

色谱本身不能实现物质的直接测定,但色谱法可以提供强大的分离能力,从而可以在复杂基质中将目标分析物分离出来供后续的其他检测技术进行测定和鉴别,因此在食品安全检测领域中色谱技术的应用是最为广泛的。

1.2.1.1 气相色谱法

气相色谱法的原理是不同的物质具有不同的物理和化学性质,与特定的色谱柱填充物(固定相)有着不同的相互作用而被流动相(载气)以不同的速率带动,不同的组分在不同的时间(保留时间)从柱的末端流出,从而实现分离。当分析物在载气带动下通过色谱柱时,分析物的分子会受到柱壁或柱中填料的吸附,使通过柱的速率降低。分子通过色谱柱的速率取决于吸附的强度,它由被分析物分子的种类与固定相的类型决定。