



国家食品安全风险评估中心高层次人才队伍建设 523 项目
食 品 安 全 检 测 方 法 标 准 操 作 程 序 丛 书

食品中有机污染物 检测方法标准操作规程

Standard Operating Procedures of Analytical Methods for
Organic Pollutants in Food

吴永宁◎主编

李敬光 赵云峰 钟其顶◎执行主编



中国质检出版社
中国标准出版社

国家食品安全风险评估中心高层次人才队伍建设 523 项目
食品安全检测方法标准操作程序丛书

食品中有机污染物检测方法 标准操作程序

主 编 吴永宁

执行主编 李敬光 赵云峰 钟其顶

中国质检出版社

中国标准出版社

北 京

图书在版编目(CIP)数据

食品中有机污染物检测方法标准操作程序/吴永宁主编.

—北京:中国标准出版社,2018.1

(食品安全检测方法标准操作程序丛书)

ISBN 978-7-5066-8750-8

I. ①食… II. ①吴… III. ①有机污染物—食品检验—
技术操作规程—中国 IV. ①TS207.5-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 256600 号

中国质检出版社 出版发行
中国标准出版社

北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)

北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 21.5 字数 479 千字

2018 年 1 月第一版 2018 年 1 月第一次印刷

*

定价 88.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107

编 委 会

主 编：吴永宁

执行主编：李敬光 赵云峰 钟其顶

编 委：(按姓氏笔画排序)

王 丹	王雨昕	方从容	尹 杰	吉文亮
吕 冰	刘华良	李敬光	杨 杰	杨蕴佳
吴平谷	吴永宁	邱楠楠	张 峰	张 磊
陈达炜	邵 兵	苗宏健	苗 虹	尚晓虹
周萍萍	周 爽	赵云峰	钟其顶	施致雄
闻 胜	骆鹏杰	徐小民	高 洁	龚 艳

序

“民以食为天”，食品是人类生存和发展的物质基础。食品安全关系消费者的身体健康和生命安全，是全球面临的重要公共卫生问题。

食品化学污染物是食品安全关注的重点之一，长期摄入化学污染物导致的潜在食源性危害已经成为人们关注的焦点和热点。减少和降低食品生产加工、包装贮运和餐饮消费过程中的食品化学污染物是食品监管、食品生产和经营以及食品消费共同面临的挑战。为有效控制食品中化学污染物的危害和风险，国际食品法典委员会(CAC)制定了食品污染物限量标准，提出了有关良好操作规范；我国则发布了 GB 2762《食品安全国家标准 食品中污染物限量》，该标准规定了铅、镉、总汞和甲基汞、总砷和无机砷、多氯联苯、N-亚硝基化合物等污染物限量标准，并提出了配套检测方法。

随着我国食品安全重大科技专项、国家科技支撑计划和卫生行业公益性项目的实施，建立了一系列适合我国国情、技术先进的食品中重要污染物检测技术，同时，随着食品安全国家标准整合的全面完成，我国已形成了较为系统的食品污染物检测技术标准体系。为使本领域检测技术人员充分理解和应用相关检测技术，国家食品安全风险评估中心组织相关检测方法研发人员，编写了《食品中有机污染物检测方法标准操作程序》。书中简要介绍了相关化学物质的化学性质和风险来源，着重介绍测定的标准操作程序和操作注意事项，并概述性介绍国内外限量标准和检测方法进展。这将有助于食品检验技术机构的从业人员更为系统全面地认识和掌握食品有机污染物的检验技术，更好地服务于食品安全监督抽检、风险监测以及相关的检验技术活动。

本书编写人员均为多年从事食品污染物检测技术研发的技术骨干，实践能力强，技术基础扎实，并具有一定的理论造诣。当然，随着检验技术的创新性发展和信息网络技术的进步，新的检测技术层出不穷，因此，本书的不当之处在所难免，期望大家互勉。



2017 年初秋于北京

前

言



食品有机污染物是食品从生产(包括农作物种植、动物饲养和兽医用药)、加工、包装、贮存、运输、销售、直至食用等过程中产生的或由环境污染带入的、非有意加入的化学性有害物质。

食品中有机污染物种类多,存在形式各异,含量水平差异大。这些污染物可能是在食品生产中的不同阶段(如生产、包装、运输或保存过程中)产生的物质,也可能是环境污染造成的。由于污染物一般会对食品品质产生负面影响,并有可能对人类健康产生危害,各国均采取有效措施减少食品的污染。尽管各国为之付出了极大的努力,但是由化学污染物所引起的食品安全事件仍时有发生。众所周知的如白酒塑化剂、黄酒致癌门、比利时鸡肉的二噁英、中国香港大闸蟹的二噁英。这些事件不仅引起消费者的恐慌,也导致了严重的经济损失,因此,食品中化学性污染物一直是食品安全的重点领域。

对食品中化学污染物实施可靠的检测是食品安全有效监管、风险评估、健康影响评价和食品安全标准制定的重要依据。随着我国《中华人民共和国食品安全法》(以下简称《食品安全法》)的颁布实施,我国建立了食品安全风险监测、食品安全风险评估制度,食品安全监管部门加强了食品安全监督抽检。检测的食品对象包括肉、蛋、蔬菜、水果等食用农产品,粮食加工品、食用油、油脂及其制品、婴幼儿配方乳粉、调味品、饮料、水果制品、蛋制品、水产制品、淀粉及淀粉制品、豆制品、餐饮食品、保健食品和食品添加剂等,而检测的项目既包括限量标准规定的要求,也包括已知的风险因子及潜在的风险物质,可见食品检测的庞大工作量和复杂的技术要求。

食品基质复杂,干扰组分多,对分析技术的要求高,涉及样品前处理和仪器检测过程。对于分析方法,要求具有灵敏、准确、快速、简便、低成本、智能和绿色环保等特点,且随着仪器技术的发展,需要开发高通量、高灵敏度、确证或具有非靶向筛查能力的方法。食品卫生检验方法(理化部分)是 GB 5009 系列检测方法的重要组成部分,是实施食品中有机污染物检测的重要技术规范。按照《食品安全法》的要求,国家卫生与计划生育委员会会同国家农业部、国家食品药品监管总局对食品安全标准进行清理整合,截至 2016 年年底发布了 227 项理化检验方法标准,这其中包括的有机污染物方法有 N-亚硝胺类化合物、

苯并(a)芘、指示性多氯联苯、氯丙醇及其脂肪酸酯、丙烯酰胺、二噁英及其类似物毒性当量、氨基甲酸乙酯、杂环胺类物质、多环芳烃、邻苯二甲酸酯、全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)、反式脂肪酸、生物胺等,为食品中有机污染物的检测提供了重要技术措施。

为进一步加强对相关检测方法的认识,了解方法研制和验证过程中关键点、影响因素以及操作中的注意事项,国家食品安全风险评估中心联合中国检验检疫科学研究院、中国食品发酵工业研究院、北京疾病预防控制中心、江苏省疾病预防控制中心、浙江省疾病预防控制中心、湖北省疾病预防控制中心等单位的方法制修订负责人和主要技术骨干共同编写了《食品中有机污染物检测方法标准操作程序》。本书既包括已发布的理化检验方法标准中有机污染物检测项目,也涵盖了近年来新型污染物,如溴代阻燃剂、吡咯里西啶类生物碱等。同时,本书还以实例介绍了快速检测在食品有机污染物检测中的应用以及食品中有机污染物标准物质研制的典型实例。

本书共分十八章,第一章介绍了食品中有机污染物的检测技术研究进展,主要从样品前处理技术进展和样品有机污染物仪器分析进展进行阐述。第二~十六章涵盖了二噁英及其类似物、持久性有机氯化物、溴代阻燃剂、全氟有机化合物、丙烯酰胺、多环芳烃、氯丙醇、氯丙醇脂、亚硝胺、杂环胺、反式脂肪酸、氨基甲酸乙酯、4-甲基咪唑、邻苯二甲酸酯、壬基酚、双酚 A 与双酚 S、吡咯里西啶类生物碱等。

本书的编者实践经验丰富,多年从事食品检验技术工作,具有较扎实的理论基础。在着重介绍检测方法标准操作程序和操作注意事项的同时,编者还简要介绍了各类化合物的从化学性质及风险来源以及国内外限量及检测方法概况等,各章节附有参考文献,以便读者更好地理解 and 掌握相关指标检测方法的背景和操作要点。本书的编写得到了国家食品安全风险评估中心高层次人才队伍建设 523 项目的支持及编写人员的辛勤付出。我们清晰地认识到,随着全球化的进程、新兴食品技术的运用、及全球气候的变化等,食品安全正在面临越来越多的挑战。有效提升食品化学污染物分析方法能力的需求已日益凸显,分析方法面临着及时发现食物链中可能存在的风险和隐患,提高分析方法的全面性和分析速度,降低分析成本等挑战。我们将继续关注食品中有机污染物检测技术的进展,及时完善有关检测方法,将可靠的技术奉献给本领域从事食品质量和安全检测的技术人员。

由于编者水平所限,再加上时间仓促,本书遗漏和不足之处在所难免,恳请同行和广大读者予以指正。



2017 年 9 月

目 录

第一章 食品中有机污染物检测技术进展	1
一、样品前处理技术进展	1
二、食品污染物仪器分析进展	4
第二章 食品中二噁英及其类似物的测定标准操作程序	7
一、概述	7
二、标准操作程序	9
参考文献	75
第三章 食品中持久性有机氯化化合物的测定标准操作程序	76
一、概述	76
二、测定标准操作程序	76
三、注意事项	89
四、国内外限量及检测方法	94
参考文献	94
第四章 食品中溴代阻燃剂的测定标准操作程序	95
一、概述	95
二、多溴联苯醚	95
三、六溴环十二烷和四溴双酚 A	106
第五章 食品中全氟有机化合物的测定标准操作程序	115
一、概述	115
二、测定标准操作程序	116
三、注意事项	127
四、国内外限量及检测方法	127

参考文献	128
第六章 食品中丙烯酰胺的测定标准操作程序	131
一、概述	131
二、测定标准操作程序	132
三、注意事项	135
四、国内外限量及检测方法	135
参考文献	136
第七章 食品中氯丙醇、氯丙醇酯的测定标准操作程序	138
第一节 食品中氯丙醇的测定	138
一、概述	138
二、检测标准操作程序	139
三、注意事项	153
四、国内外限量及检测方法	153
第二节 食品中氯丙醇酯含量的测定	154
一、概述	154
二、测定标准操作程序	155
三、注意事项	165
四、国内外限量及检测方法	166
参考文献	167
第八章 食品中亚硝胺、杂环胺的测定标准操作程序	169
第一节 食品中亚硝胺的测定	169
一、概述	169
二、测定标准操作程序	170
三、注意事项	177
四、国内外限量及检测方法	177
第二节 食品中杂环胺的测定	179
一、概述	179
二、测定标准操作程序	179
三、注意事项	185
四、国内外限量及检测方法	185
五、附录	186
参考文献	189
第九章 食品中多环芳烃的测定标准操作程序	191
第一节 食品中苯并(a)芘的测定	192
一、概述	192
二、测定标准操作程序	192

三、注意事项	201
四、国内外限量及检测方法	202
第二节 食品中欧盟优先控制 16 种多环芳烃的测定	203
一、概述	203
二、测定标准操作程序	206
三、注意事项	219
四、国内外限量及检测方法	221
参考文献	223
第十章 食品中反式脂肪酸测定标准操作程序	226
一、概述	226
二、测定标准操作程序	227
三、注意事项	233
四、国内外限量及检测方法	237
参考文献	241
第十一章 食品中氨基甲酸乙酯的测定标准操作程序	242
一、概述	242
二、测定标准操作程序	242
三、国内外限量及检测方法	251
参考文献	252
第十二章 食品中 4-甲基咪唑的测定标准操作程序	253
一、概述	253
二、测定标准操作程序	254
三、注意事项	262
四、国内外限量及检测方法	263
参考文献	264
第十三章 食品中邻苯二甲酸酯测定标准操作程序	265
一、概述	265
二、测定标准操作程序	266
三、注意事项	278
四、国内外限量及检测方法	278
参考文献	280
第十四章 乳粉和液奶中壬基酚的测定标准操作程序	281
一、概述	281
二、测定标准操作程序	281
三、注意事项	286

四、国内外限量及检测方法	287
参考文献	287
第十五章 食品中双酚 A 与双酚 S 的测定标准操作程序	288
一、概述	288
二、测定标准操作程序	288
三、注意事项	294
四、国内外限量及检测方法	294
参考文献	295
第十六章 食品中吡咯里西啶类生物碱的测定标准操作程序	296
一、概述	296
二、测定标准操作程序	297
三、注意事项	300
四、国内外限量及检测方法	301
参考文献	302
第十七章 食品中有机污染物的免疫学快速筛查技术	304
第一节 酶联免疫分析技术	304
一、标准操作程序	305
二、注意事项	309
三、国内外限量及检测方法	309
第二节 胶体金免疫层析技术	312
一、标准操作程序	312
二、注意事项	316
三、国内外限量及检测方法	316
参考文献	316
第十八章 食品中二噁英和多氯联苯标准物质研制	317
一、概述	317
二、标准物质制备的操作程序	320
三、注意事项	331
参考文献	331

第一章



食品中有机污染物检测技术进展

当前,食品的生产和消费正在趋于全球化。为保护消费者的健康并保障国际食品贸易的公平性,各国政府都迫切需要进一步完善关于食品安全和质量的法律法规。尽管为之付出了极大的努力,近年来由化学污染物所引起的食品安全事件仍然时有发生。尤其值得关注的污染物包括杀虫剂和兽药残留、内分泌干扰物、二噁英和重金属等环境污染物、天然毒素和食品添加剂以及包装材料。因此有必要建立相关法规限定这些污染物的含量,从而保证食品的安全性以达到保护消费者健康的目的。建立有关污染物限量法规的重要前提之一是具备准确可靠的分析方法。有关污染物管理法规的制定需要基于科学的风险评估。进行有效的食品安全风险评估的关键是用于评估的数据来自于准确可靠并符合评估目的的分析方法,包括分析各种污染物及其代谢物的人体暴露水平和摄入水平的方法。

一、样品前处理技术进展

在食品污染物分析中,目标物质的富集是至关重要的。对于痕量污染物的检测,直接进样仅适用于水等一些特殊的样品,例如采用配备荧光检测器的液相色谱仪和配备电子捕获检测器的毛细管气相色谱仪测定饮用水中的多环芳烃和三氯甲烷。绝大多数食品样品中目标物质的含量很低或者样品基质本身太复杂,这些因素使得样品不能直接进行化学分析或仪器分析,需要经过一系列的前处理才能进行目标物质的测定。通常情况下,仪器分析前样品必须经过提取、分离/净化、富集/衍生等前处理过程。近年来,定性和定量分析用到的分析仪器性能得到很大提高。质谱已经成为痕量分析中不可缺少的工具。质谱在目标物确认方面的优势,部分降低了传统样品前处理方法中对所谓选择性的要求。然而,食品中污染物和残留物限量标准不断降低,这对定量分析的准确度和精密度要求进一步提高。因此,样品前处理技术近年来有了很大的改变。同位素稀释和基质匹配的标准曲线能够弥补样品的基质效应和质谱的离子抑制效应,从而提供更加准确的结果。尽管如此,食品样品中污染物多残留的定量分析仍是食品安全分析工作的一大挑战。样品提取物处理得更加充分,往往会带来更好的定量数据,这就强调了样品前处理的重要性。目前,常规实验室采用的样品前处理方法通常是相关监管机构规定的。由于新方法的实用性和可靠性需要验证,因此新方法的采纳需要一定时间。

(一) 挥发性有机化合物(VOCs)的前处理方法

顶空进样技术适用于液体和固体样品中的挥发性有机化合物。气化物进样可以得到干净的色谱图,分析系统也不会受到非挥发性有机化合物污染,而这在液体进样时经常遇到。不同的顶空采样方法的选择主要依赖于方法的灵敏度,由于气相中目标物的浓度往往存在基质效应,顶空技术中一个主要的问题是如何准确定量。通过加入标准物质,尽可能使用同位素稀释技术确保结果的精确性和准确性。顶空进样广泛应用于食品和饮料的分析,也适用于包装材料中残留物的分析。目前在食品污染物分析中应用的顶空技术主要包括:静态顶空、动态顶空、固相微萃取(SPME)、顶空吸附萃取(HSSE)。静态顶空和动态顶空技术的主要区别是所达到的灵敏度不同,静态顶空是采集平衡相的一部分,而动态顶空是连续抽提,用于挥发性物质可获得高灵敏度。顶空固相微萃取技术中,萃取过程分为两步:第一步是目标物从样品扩散进入顶空,第二步是目标物从顶空转移到纤维套。因此,SPME不是循环萃取技术而是应用气液平衡原理。虽然一般情况下难以达到完全平衡,但是平衡时可以获得最高灵敏度,这就需要温度、时间、搅拌等条件的优化。顶空吸附萃取是一种利用吸附原理富集目标物的顶空进样分析的新方法。

(二) 半挥发性有机化合物(SVOCs)和难挥发有机化合物(NVOCs)的样品前处理方法

食品样品基质复杂,肉类、谷物、蔬菜、水果、鱼类以及脂溶性或非脂溶性饮料需要依据样品特性和目标化合物的性质选择不同的样品前处理技术。除了油脂等一些可以直接溶于有机溶剂的食品样品,用于分析 SVOCs 或 NVOCs 的所有样品都需要经过溶剂萃取,从基质中富集或分离出目标物,然后通过净化或分离选择性地去除一些影响色谱分析的干扰物。然而近年来质谱的高选择性,尤其是 MS-MS 联用技术的发展减少了一些以往必需的步骤。但是,有些干扰物可能影响质谱的离子化效果,因此仍然需要最大限度地去除它们。

1. 传统固体样品萃取技术

固体样品常用传统的固液萃取技术,如振荡萃取、传统的索式提取和超声提取。索式提取因萃取效率高,一直作为经典的萃取方法。超声波萃取是利用低频声波产生的机械能进行萃取,其优点在于简单、快速、萃取效率高、低消耗。萃取时,溶剂的选择很重要,适当加热也有助于萃取。

2. 超临界流体萃取(SFE)

超临界流体因其溶解特性(可选择)、高扩散性、低黏度等优越性能,在分析中已有多年历史。尽管超临界流体萃取一直被使用,然而,直到 20 世纪 80 年代后期,它才商品化。虽然超临界流体萃取在分析中有很好的应用,但是它存在的一些缺点使得其应用正在减少。其主要的缺点是萃取程序复杂,基质依赖严重、需要严格的优化条件。对某一物质使用的程序并不一定能直接用于别的物质。因此,SFE 并没有被应用到常规的食品污染物分析方法中。

3. 加速溶剂萃取(ASE)

加速溶剂萃取(ASE)也被称作加压液体萃取(PLE)是在高温、高压下使用溶剂萃取目标物。该技术在高温、高压下使用有机溶剂从固体基质中萃取出目标有机物。相比于室温和大气压萃取,该技术可以增加溶解性、提高传质能力、降低表面张力。ASE 萃取速度快、萃取效率高。其不足是萃取的选择性差,萃取后需要进一步净化,样品浓度太低时需要浓缩,不能进行直接分析。另外,目前使用该技术的设备和耗材价格较高。

4. 微波辅助溶剂萃取(MASE)

MASE 利用电磁辐射将目标物从基质中萃取出来,其频率为 2.45GHz。最早将微波炉用于无机物和元素分析。近年来,微波萃取系统得到广泛应用。检测土壤和沉积物样品时,同 ASE、SFE 等萃取技术相比,MASE 可获得相似回收率。食品分析时,MASE 和 ASE 一样缺乏选择性,可能产生一定的稀释效应。此外,使用该技术时还应考虑物质的热不稳定性和微波辐射引起的结构改变。

5. 基质固相分散(MSPD)

MSPD 可以用于固体、半固体、黏性样品。用玻璃杵在玻璃研钵中将样品和键合硅胶吸附剂均匀混合(比例为 1:4),基质被捣碎并均匀分散在吸附剂表面。混合的样品和吸附剂装入柱中,用合适的溶剂连续洗脱干扰物质,分离出目标物。对于非脂溶性物质,MSPD 已对萃取物净化,可以直接分析,然而脂溶性物质需要进一步净化才能用于分析。MSPD 已被广泛用于动物组织、水果、蔬菜和其他食品基质中污染物和农药残留的分析中。

6. 液液萃取

液液萃取(LLE)是液体样品最常用的富集方法。LLE 是水性样品加入有机试剂后在分液漏斗中手动振摇或使用连续的自动液液萃取装置。液液萃取可以萃取中性、低极性的化合物或通过调节 pH 选择性地萃取一些酸性物质。LLE 花费时间长且使用有毒溶剂,萃取物体积大不适合直接进样分析,需要浓缩萃取物以便得到较高的灵敏度。应特别注意萃取和浓缩过程中避免样品被污染,溶剂杂质也被浓缩可能掩盖目标物。

7. 固相萃取(solid phase extraction,SPE)

和传统的萃取技术相比,SPE 速度更快、价格更便宜、适用范围广,且容易实现自动化。SPE 原理类似于液相色谱,适合低、中、高极性物质。通常 SPE 基于正相、反相和离子交换色谱。近年来,也有基于生物抗体技术的 SPE 柱开始应用到常规食品污染物分析中。目前的 SPE 装置主要包括类似注射器状的 SPE 柱、膜盘萃取和膜盘萃取柱。注射器状柱子最常用,装填的吸附剂质量介于 50mg~10g,使用真空多歧管让溶剂通过,渗透依赖于不规则的填料,填料粒径 30mm~60mm。膜盘式萃取柱,5mm~10mm 的填料和特氟龙细线缠在一起形成 0.5mm 厚度的盘,直径为 47mm~70mm,用膜盘进行样品萃取液可用多歧管,这种萃取使样品和溶剂流速加快。使用膜盘萃取 1L 水仅需 10min,而注射器状柱子需要 1h。两种方法均需要相对大体积的洗脱液和进一步的浓缩。膜盘萃取柱,直径为 10mm 的盘装在两个聚四氟乙烯玻璃柱中间,仅需小体积的溶剂进行萃取,

不需要浓缩,减少了污染和损失。

8. QuEChERS(Quick、Easy、Cheap、Effective、Rugged、Safe)方法

QuEChERS 是近年来国际上发展起来的一种用于农产品中农药多残留检测的快速样品前处理技术。其操作步骤可以简单归纳为:(1)样品粉碎;(2)乙腈提取;(3)加入硫酸镁和氯化钠等盐类盐析分层;(4)加入吸附剂除杂;(5)上清液进行 GC-MS、LC-MS 检测。QuEChERS 方法有很多优势,包括可分析的农药范围广、回收率高、精确度和准确度高、溶剂使用量少、操作简便以及分析速度快。近年来,为了满足测定特别基质样品的分析,QuEChERS 方法不断改进,使用不同的吸附剂。例如,使用 PSA 去除糖类和脂肪、石墨碳黑去除天然色素和固醇、十八烷基键和硅胶去除脂肪。QuEChERS 已经成功地应用于水果和蔬菜中农药残留的检测,近年来也用于其他脂类食品中农药残留的检测。

9. 自动化前处理

为提高实验室检测能力和减少人力消耗以及减少人员操作可能带来的不确定性,样品自动化前处理正在成为发展方向。例如,样品前处理过程比较复杂的二噁英分析已经开始采用自动前处理技术。在自动净化系统中,包括多次 SPE 程序,可根据目标物不同性质选择合适的吸附柱,例如酸性、碱性和中性硅胶柱、碱性氧化铝柱、硅酸镁柱、石墨碳等。近年来,也有把 ASE 等样品萃取技术和自动化净化技术结合在一起的方法和设备,进一步提高了食品中污染物的分析效率。

二、食品污染物仪器分析进展

色谱仪在分析基质复杂的食品样品时仍然起着主要的作用。它的作用是把目标物质进入检测器前与干扰物质或者其他目标物质彼此尽可能地分开,并通过保留时间进行定性识别,通过在检测器上产生的响应强度进行定量检测。在食品污染物和化学残留物的分析中,气相色谱法(GC)和液相色谱法(LC)是实际应用中两个主要的色谱分析方法。其他的色谱技术,例如薄层色谱法、超临界液相色谱法、毛细管电色谱法,可能会适用于某些特殊的应用,但在食品污染物和残留物的常规分析中没有得到广泛的应用。GC 是一项适用于易挥发热稳定组分分析的技术。这主要包括二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚、有机氯农药等卤代污染物,以及多环芳烃类和邻苯二甲酸酯等污染物。可以使用 LC 检验的污染物和残留物包括极性的、不易挥发的热不稳定和(或)大分子的物质,例如,大多数的兽药残留物、生物毒素和丙烯酰胺、氯丙醇(酯)等加工过程中产生的污染物。近年来,由于液相色谱-质谱技术(LC-MS)的进步,使得 LC 在食品安全分析方面的应用越广泛,可以用于极性化合物直接的、特异性的和灵敏的定量分析。例如,LC-MS 技术在兽药分析中逐步替代了以往使用的免疫化学和微生物方法。另外,由于农药产品的不断开发,食物中残留的农药已经由具有持久的弱极性化合物逐渐转变为那些极性低、挥发性低、易降解的化合物。因此,食品中许多目前正在使用的农药残留物不能再直接使用气相色谱法检测,而液相色谱方法很好地弥补了气相色谱方法的不足。

随着质谱技术的不断进展,其灵敏度和选择性都有了很大进步。另外,随着稳定性同位素标记的标准物质越来越多,更多目标物质的定量分析可以采用同位素稀释质谱技

术。质谱分析已经是当今用于确定食品中污染物的最常用的技术。由于食品样品中有机污染物种类很多,并且它们的浓度很低,这一技术通常是和一些分离技术联合在一起使用的,主要是上面提到的 GC 和 LC,也有一些食品污染物的质谱分析前会用到毛细管电泳。这种联用技术通常用于研究污染物和残留物的迁移行为和监测它们在食品中存在的水平。气相色谱-质谱联用(GC-MS)是当前一种广泛用于分析多种污染物的成熟技术。最常使用 GC-MS 分析的污染物包括烷烃类、多环芳烃类、杀虫剂、多氯联苯、多氯二苯-*p*-二噁英类和呋喃类等。一些新出现的有害物质如多溴联苯醚(PBDEs)或多氯代烷烃也适于用 GC-MS 分析。不过,在近 20~30 年中,主要是液相色谱-质谱联用技术(LC-MS)的发展使食品污染物分析能力取得了大幅度提升。LC-MS 与 GC-MS 相比,最主要的优势是它能分析更多种类的成分。除了那些被广泛关注的小分子化合物,甚至是蛋白质都能用 LC-MS 进行常规分析。食品安全科技人员近年来开发了很多特定污染物的最新 LC-MS 方法,包括食品中的农药和兽药残留物及其代谢物、禁用的生长促进剂,非法添加物、超量超范围使用的添加剂以及食品接触材料中的可迁移物质,它们的检测在以前是很难或者根本不可能的。近年来,我国很多食品污染物和残留物的标准检测方法中出现了越来越多的 LC-MS 方法。

串联质谱(MS/MS 或 MS^2)在目标化合物的识别中可以避免共流出物质的干扰并可以区分更多组分,因此其对目标物的确认可以达到更高的可信度。另外,串联质谱可以更大限度地降低样品基质和仪器带来的背景信号从而提升信噪比。其中三重四极杆质谱(QqQ)良好的灵敏度和选择性以及响应的稳定性,使其成为食品痕量污染物分析中使用最普遍的仪器之一。三重四极杆质谱分析仪与色谱联用已经逐渐成为很多食品安全领域的常规应用技术。目前,液相色谱-三重四极杆质谱联用(LC-MS/MS)是食品分析中应用最广的分析仪器之一。在进行定量的污染物检测时,LC-MS/MS 通常采用多反应监测模式(MRM)或选择性反应检测(SRM)可以使检测限(LODs)达到 ng/kg 水平。近年来,在质谱领域,QqQ 与 GC 联用中也有了很大进步,已经成功地应用于食品中农药残留和 PCBs 等环境污染物的分析。甚至在欧盟已经把 GC-MS/MS 技术作为与 GC-HRMS 等效的确证技术,用于食品中超痕量 PCDD/Fs 的检测。

从实际使用情况看,质谱技术的进展对 GC-MS 来说似乎并不是那么关键,因为经典的带有电子轰击离子源(EI)的单级四极杆质谱在很多食品污染物测定中仍然是一个非常实用、有效的技术。GC-MS 仪器的离子化方式和条件基本是统一的,即使用 70eV 的 EI 源。这就使标准品构建用于样品匹配和鉴定确认的目标物质谱数据库成为可能。然而 GC-MS 技术的进展显著改善了它进行分析时的样品通量和分析灵敏度,采用高分辨质谱时 GC-MS 检出限可以低至兆分之一(ppt)的水平。近年来,用于食品污染物和残留物分析的 GC-MS 从简单的 EI 离子源单级四级杆质谱仪,发展到全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOF-MS)。新一代的快速扫描 TOF-MS 能进行高速扫描(500 次/s),是 GC×GC 一种非常理想的检测器。虽然它需要处理系统产生的大量数据,这种联用在对复杂食品基质的定性和定量的分析上是非常有用的技术,在提升色谱分辨率的同时可以降低检测限,在不久的将来也许很可能成为常规仪器。但是目前,数据处理过程复杂和较高的价格限制了它在常规检测实验室的应用。

目前,对于特定/单一污染物或多残留物分析,LC-MS 在食品污染物和残余物分析上的应用呈明显增加趋势。可靠耐用、操作简便的 LC-MS 能够提供一种分析污染物的更灵敏更有效的新方法。这种趋势与现代 LC-MS 的发展和其性能质量的改善是密切联系在一起的。对于质谱的改进已经从十余年前离子源的开发发展到重点研发质量分析器上。通过与不同分析器联用以提升通用性,并提高各种串联质谱的应用性。

在当前分析仪器的各方面性能取得显著进步的情况下,出现的新问题是到底应该选择哪种仪器。虽然没有统一答案,但是对质量精确性的要求越来越高是食品实验室的统一趋势。因此,越来越多的高分辨率质谱开始进入食品污染物分析领域,其中 TOF-MS 和轨道离子阱质谱(Orbitrap)的应用较多。

在过去几年里,应用垂直加速的 TOF-MS 技术已经取得了实质性进展。TOF 和常规的 QqQ 互为补充用于对食物中的(半)挥发性有机污染物进行大范围的目标物定量分析和非靶向筛查。TOF 和 Qq-TOF 能为确认目标化合物和鉴别不明污染物提供足够精确的质量。对于明确的目标物检测,在已知结构或者精确质量数的情况下,用 TOF 能非常轻易地在一个复杂的样品中检测出已知杀虫剂的全部代谢产物。不过要发现真正的未知化合物就困难得多。在这方面,另外一种更新型的高分辨率质谱——轨道离子阱质谱(Orbitrap)具有一定优势。Orbitrap 的一些操作模式允许在高质量精度的条件下同时进行全扫和二级质谱分析,这大大提升了进行非靶向筛查的能力。不过这些高分辨质谱尚没有成为常规的食品污染物分析方法,其主要原因是因为它们的价格太高而且维护成本也很高,大部分的食品实验室负担不起。