



粮油食品质量 安全检测技术

● 王静 袁小平 编著

0.7

2



化学工业出版社

中国农业大学

中国农业大学出版社

粮油食品质量安全 检测技术

王 强 王 强 王 强 编著



ISBN 7-03-015111-1



粮油食品质量 安全检测技术

● 王 静 袁小平 编 著



化学工业出版社
· 北 京 ·

本书分上下两篇全面介绍粮油食品质量安全检测技术,上篇总论介绍样品前处理技术和色谱、光谱、生物免疫分析、聚合酶链反应、基因芯片等技术的基础理论知识,下篇分论介绍储粮化学药剂和农药残留物、重金属污染物、常用添加剂、真菌毒素、粮油转基因成分及其他毒害物质的检测技术。

本书可供从事粮油食品质量安全检测工作的技术人员和管理人员使用,也可作为有关院校粮油食品或相关专业教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

粮油食品质量安全检测技术/王静,袁小平编著.

北京:化学工业出版社,2010.8

ISBN 978-7-122-08829-1

I. 粮… II. ①王…②袁… III. ①粮食-食品检验②食用油-食品检验 IV. TS210.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第112174号

责任编辑:孟嘉 温建斌
责任校对:徐贞珍

文字编辑:周 侗
装帧设计:杨 北

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 装:北京市彩桥印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张12 $\frac{3}{4}$ 字数330千字 2010年9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:39.00元

版权所有 违者必究

前 言

“民以食为天，食以安为先”。食品安全直接关系到广大人民群众的身体健康和生命安全，关系国家经济的健康发展和社会的和谐稳定。在中国，粮油食品是餐桌上的主食，随着我国科学技术的进步、社会经济的快速发展和人们生活水平的不断提高，人们对粮油食品的要求已从保障数量供应转向安全、健康、营养。粮油食品从田间到餐桌要经历生产、收购、运输、储存、加工、销售等环节，每个环节都有可能被有毒有害物质污染。因此，加强粮油食品质量安全监测对确保食品安全具有重要意义。

目前，我国粮油食品安全问题涉及的内容是多方面的，主要包括：一是粮油生产源头农药残留超标，重金属和真菌毒素污染等；二是粮油储藏期间大量使用储粮化学药剂，或因保管不善导致粮食霉变，从而被真菌毒素污染；三是粮油加工环节乱用添加剂，使用违禁化学物质，如乱用合成色素，过量添加增白剂，使用“吊白块”等；四是运输过程中接触有毒有害物质；五是销售环节掺杂使假等。除了外来污染外，还有粮油食品的内在安全隐患，如转基因食品的安全性问题。为此，编者旨在力求编写一本内容新颖、检测技术全面、实用和可操作性强的技术参考书籍，供从事粮油食品质量安全检测领域的人员使用，同时，也可以作为有关职业院校粮油食品或相关专业的教材。

本书不仅较全面地介绍了粮油食品质量安全检测技术的基础理论，而且重点翔实介绍了当前粮油食品质量安全问题涉及的分析检测技术，内容主要包括粮油食品样品前处理技术；色谱、光谱、现代分子生物学方法的基本理论和技术要点；储粮化学药剂和农药残留、重金属、添加剂、真菌毒素、转基因成分和其他有毒有害物质的检测技术。

本书由北京工商大学王静副教授和中国储备粮管理总公司袁小平博士编著。北京工商大学的莫英杰、赵冰、潘海晓、王赫男、王少甲、王璨、苏颖、曹杨、周静等为本书的部分章节做了一些资料收集、图表和文字编排等方面的工作，在此一并表示诚挚的谢意。由于时间仓促和编著者水平有限，本书内容又涉及很多学科，疏漏、不足之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

编著者
2010年4月

目 录

上篇 总论	1
第一章 样品前处理技术	1
第一节 样品的采集与制备	1
一、采样要求	1
二、样品制备	1
第二节 分离技术	2
一、抽提法	2
二、干法灰化法	3
三、湿法消化法	3
四、微波消解法	3
五、蒸馏法	4
第三节 净化技术	4
一、过滤	4
二、液-液萃取法	5
三、柱色谱法	5
四、化学净化法	6
第四节 浓缩技术	6
一、气流吹蒸法	7
二、减压浓缩法	7
三、旋转蒸发器浓缩法	7
四、真空离心浓缩法	7
参考文献	7
第二章 色谱技术	8
第一节 薄层色谱	8
一、薄层色谱的基本原理	8
二、薄层色谱操作技术	8
三、定性和定量分析	9
第二节 气相色谱	10
一、概述	10
二、检测器	10
三、定性和定量分析	10
第三节 气相色谱-质谱联用技术	12
一、气相色谱-质谱仪的基本结构和工作原理	12
二、气相色谱-质谱仪的操作要点	12
第四节 高效液相色谱	13
一、概述	13
二、基本理论	13

三、色谱分离的类型和选择	14
四、定性和定量分析	15
第五节 液相色谱-质谱联用技术	15
一、液相色谱-质谱仪的基本结构和工作原理	15
二、液相色谱-质谱仪的操作要点	16
参考文献	17
第三章 光谱技术	18
第一节 紫外-可见分光光度法	18
一、紫外-可见分光光度法的基本原理	18
二、分光光度计	19
三、分析方法	19
第二节 原子吸收分光光度法	20
一、原子吸收分析的原理	20
二、原子吸收分光光度计	20
三、仪器最佳条件的选择	21
四、原子吸收分析方法	23
第三节 原子荧光光谱法	23
一、原子荧光光谱法的原理	24
二、原子荧光光度计	24
三、分析方法	24
第四节 电感耦合等离子体-原子发射光谱及质谱法	25
一、ICP 分析原理	25
二、ICP 分析仪	25
三、分析方法	26
参考文献	27
第四章 生物免疫分析技术	28
第一节 酶免疫检测技术	28
一、基本原理	28
二、ELISA 的种类	28
三、最适工作浓度的选择	29
四、ELISA 测定方法	30
第二节 放射免疫分析技术	30
一、基本原理	30
二、分类	31
三、放射免疫测定方法	31
第三节 荧光免疫技术	33
一、基本原理	33
二、标本的制作	33
三、荧光抗体染色方法	33
四、荧光显微镜检查	34
第四节 胶体金免疫标记技术	34
一、胶体金与免疫金的制备	34
二、金免疫测定技术	36

三、金免疫组织化学染色技术	38
参考文献	39
第五章 聚合酶链反应技术	40
第一节 PCR 基本原理和影响因素	40
一、PCR 技术的基本原理及特点	40
二、影响 PCR 反应的因素	42
第二节 PCR 反应体系	42
一、PCR 反应模板	42
二、PCR 反应的缓冲液	43
三、底物	43
四、PCR 聚合酶	43
五、PCR 引物	44
第三节 PCR 反应条件优化	44
一、温度及循环参数	44
二、PCR 产物积累规律	46
三、PCR 的自动化	46
四、预防假阳性结果	47
第四节 PCR 扩增产物的检测分析	47
一、琼脂糖凝胶电泳	48
二、聚丙烯酰胺凝胶电泳	48
三、核酸探针杂交鉴定法	48
四、限制性内切酶分析	49
五、单链构型多态性分析	49
六、PCR 扩增产物的直接测序	49
参考文献	49
第六章 基因芯片技术	50
第一节 概述	50
一、基因芯片技术的概念	50
二、基因芯片技术的基本原理和特点	50
三、基因芯片的发展现状和未来	51
第二节 基因芯片的类型	51
一、按支持介质划分	51
二、按芯片的制备方法划分	52
三、按芯片的性能划分	52
第三节 基因芯片制备和检测技术	52
一、基因芯片的构建	53
二、样品处理	54
三、杂交反应和结果检测	55
四、芯片的数据处理	57
参考文献	58
下篇 分论	59
第七章 储粮化学药剂和农药残留检测技术	59
第一节 储粮化学药剂残留	59

一、磷化物	59
二、马拉硫磷	61
三、氯化苦	63
第二节 有机磷农药	65
一、概述	65
二、测定方法	65
第三节 有机氯农药	68
一、概述	68
二、测定方法	69
第四节 拟除虫菊酯类农药	72
一、概述	72
二、测定方法	73
第五节 氨基甲酸酯类农药	75
一、概述	75
二、测定方法	76
第六节 其他类型农药	78
一、矮壮素	78
二、敌菌灵	80
三、敌草快	83
参考文献	85
第八章 重金属污染物检测技术	87
第一节 砷的测定	87
一、概述	87
二、测定方法	87
第二节 铅的测定	95
一、概述	95
二、测定方法	96
第三节 镉的测定	100
一、概述	100
二、测定方法	100
第四节 汞的测定	106
一、概述	106
二、测定方法	106
参考文献	111
第九章 常用添加剂的检测技术	112
第一节 防腐剂	112
一、山梨酸和苯甲酸的测定	112
二、对羟基苯甲酸酯的测定	114
三、丙酸钠、丙酸钙的测定	115
第二节 抗氧化剂	116
一、丁基羟基茴香醚与二丁基羟基甲苯的测定	116
二、TBHQ 的测定	119
三、没食子酸丙酯的测定	121

第三节 增白剂	121
一、过氧化苯甲酰的测定	122
二、次硫酸氢钠甲醛的测定	123
三、亚硫酸盐的测定	126
第四节 营养强化剂	127
一、维生素 A 的测定	128
二、维生素 B ₁ 的测定	129
三、维生素 E 的测定	130
四、 α -赖氨酸盐酸盐的测定	132
参考文献	133
第十章 真菌毒素检测技术	134
第一节 黄曲霉毒素	134
一、概述	134
二、检测方法	134
第二节 玉米赤霉烯酮	145
一、概述	145
二、检测方法	145
第三节 脱氧雪腐镰刀菌烯醇	150
一、概述	150
二、检测方法	150
第四节 赭曲霉毒素	152
一、概述	152
二、检测方法	153
参考文献	155
第十一章 粮油转基因成分检测技术	156
第一节 概述	156
一、转基因生物	156
二、转基因植物	156
三、转基因生物的安全性	157
第二节 转基因水稻检验	158
一、检测原理	158
二、试剂	159
三、仪器	160
四、操作步骤	160
五、结果表述	163
第三节 转基因小麦检验	164
一、检测原理	164
二、试剂与材料	164
三、仪器	165
四、检测步骤	165
第四节 转基因玉米检验	167
一、检测原理	168
二、试剂与材料	168

三、仪器·····	169
四、检测步骤·····	169
第五节 转基因大豆检验·····	171
一、检测原理·····	172
二、试剂与材料·····	172
三、仪器·····	173
四、样品中 DNA 的提取——CTAB 法·····	173
五、DNA 溶液纯度的测定和保存·····	174
六、常规 PCR 扩增反应·····	174
七、实时荧光 PCR 定性检测·····	175
第六节 转基因油菜籽检验·····	176
一、检测原理·····	177
二、试剂与材料·····	177
三、仪器·····	178
四、检测步骤·····	178
参考文献·····	180
第十二章 粮油食品中其他毒害物质检测技术·····	182
第一节 苯并[a]芘·····	182
一、概述·····	182
二、检测方法·····	182
第二节 二噁英·····	186
一、概述·····	186
二、检测方法·····	186
第三节 棉酚·····	190
一、概述·····	190
二、游离棉酚的检测方法·····	190
参考文献·····	191

上篇 总 论

第一章 样品前处理技术

第一节 样品的采集与制备

粮油食品分析与检验同其他任何产品的分析与检验一样，都是对样品的分析与检验。而样品是从被分析、检验的物料中采集的一小部分，作为分析、检验的对象，它是决定被分析、检验物料质量的主要依据。因此，样品必须具有代表性。只有具有代表性的样品所分析、检验的结果才是比较真实可靠的。不然，即使分析、检验结果再准确，所用仪器设备再精密，分析、检验也将失去其意义，甚至还会给生产和消费带来不应有的损失。因此，样品的正确采集与制备是至关重要的。

一、采样要求

① 采样时必须注意样品的生产日期、批号、代表性和均匀性，采样数量应能反映粮油食品的卫生质量和满足检验项目的试样量的需要，一式三份，供检验、复检与备查或仲裁用，每一份不少于 1kg。

② 在加工厂、仓库或市场采样时，应了解粮油食品的批号、生产日期、厂方检验记录及现场卫生状况，同时应注意粮油食品运输、保管条件、外观、包装容器等情况。

③ 发现包装不符合要求以致影响粮油食品质量时，应将包装打开进行检查，必要时进行单独采样分析。包装完整又没有发现可疑之处时，则按常规，可打开部分包装进行扦样分析。

④ 小包装粮油食品可取其中一小部分作为送检样品。送检样品应有完整无损的包装。

⑤ 数量较大的粮油食品生产原料，按规定划分检验单位后按其堆装或包装形式采用一定的方法采样。

⑥ 确定某粮油食品污染、腐败的程度，需选择性采样，即对污染部位或可疑部分单独进行采样，使所取样品具有充分的典型性。

⑦ 采样工具应当清洁、干燥、无虫、无异味，供微生物检验用的样品应无菌采样。采样器和盛放样品的容器应不受雨水、灰尘等外来物的污染。粘在采样器外边的物质应在采样前去除。

⑧ 采样要认真填写采样记录，写明采样单位、地址、日期、样品批号、采样条件、包装情况、采样数量、检验项目标准依据及采样人。无采样记录的样品，不得接受检验。样品应按不同检验项目妥善包装、运输、保管，送实验室后应立即检验。

二、样品制备

从受检的样品中，按规定扦取一定数量具有代表性的部分，称为样品。样品是决定一批粮油食品质量的主要依据。

(一) 样品制备

(1) 原始样品 从一批受检的粮油食品中最初扦取的样品，称为原始样品。原始样品的

数量,是根据一批粮油食品的数量和满足质量检验的要求而定的。原始样品一般不少于2kg。零星收付的样品可酌情减少。

(2) 平均样品 原始样品按照上述分样方法经过混合平均,均匀地分出一部分,称为平均样品。平均样品一般不少于1kg。

(3) 试验样品 平均样品按照规定的分样方法经过混合分样,根据需要从中称取一部分作为试验用的样品,称为试验样品,简称试样。分好的试验样品应及时试验,否则应保存在干燥、低温的环境中。

(4) 样品登记 扦取的样品必须登记。登记项目包括:扦样日期、样品编号、名称、代表数量、产地、生产年度、扦样处所(车、船、仓库、堆垛号码)、包装或散装、扦样员姓名等。

(5) 保存样品 对于调拨、出口的粮油食品要保存不少于1kg的原始样品,经登记、密封、加盖公章和经手人签字后置干燥低温(水分超过安全水分者应于15℃以下)处妥善保存一个月,以备复检。

(二) 样品的一般处理

1. 过筛与除杂

粮油食品原料,如大米、大豆、芝麻、花生等,常常含有杂质。对于一些卫生项目的检验常常需要用无杂质的净样,以增加检验结果的可比性,因此需要将样品做过筛与除杂处理。对颗粒状粮油食品原料,除净杂质通常借助谷物筛选进行。

2. 粉碎或切片

粮油食品的原料或成品,多数是固态粒状、条状、片状或块状的,所以分析检测前往往需要粉碎。粉碎的工具主要有研钵、药钵、粉碎机等。样品的粉碎方法与粉碎用具应视样品的性质和分析检测的具体要求来选择。

3. 干燥与脱脂

对水分含量高而难以粉碎的粮油食品样品,在不影响其组分测定的情况下,可进行预干燥处理。预干燥处理有烘干和风干两种,烘干处理即利用电烘箱将样品在60~80℃(粮食105℃)下烘30~40min,取出自然冷却,直至样品在当时的气温和湿度下吸湿与散湿达到平衡。风干处理即将样品暴露于空气中使之散湿,使样品水分处于平衡状态。

脱脂也是粮油食品分析上常用的样品制备方法,最简单的方法是将样品用滤纸包扎后放于索氏抽提器的抽提筒中,注入适量的有机溶剂,如乙醚、石油醚(沸程30~60℃)等,加热抽提一定的时间,当样品内的脂肪基本除净后回收溶剂,取脱脂后的样品残渣作分析、检测用样。

第二节 分离技术

粮油食品分析所要检测的污染物是以极微的量(10^{-12} ~ 10^{-8})存在于待测的粮油食品中,而粮油食品的组成又极为复杂,不将这些污染物从粮油食品样品中分离出来,是无法应用近代仪器分析技术进行测定的。为了达到鉴定和分析的目的,就必须将污染物从粮油食品样品中提取出来,再经过净化除杂,除去干扰物质;然后进行浓缩富集,使污染物的浓度位于测定方法灵敏度范围之内。通过物理的、化学的或物理化学的方法将被测组分从混合体系当中提取出来的过程称为分离。常用的分离方法有抽提法、蒸馏法、干法灰化法、湿法消化法和微波消解法等。

一、抽提法

抽提法是从粮油食品样品中提取农药、真菌毒素以及苯并[a]芘等有机污染物的一种有效方法。其分离原理是利用样品中各组分在特定溶剂中溶解度的差异,使其完全或部分分

离。抽提应做到越完全越好，并且应尽量使粮油食品中的一些干扰物质不要进入抽提剂中，以免干扰测定。抽取方法很多，常用的方法如下。

(1) 振荡浸提法 这是一种常用的方法，适用于谷物样品。其操作是将粉碎后的试样置于磨口锥形瓶中，用选好的溶剂浸泡，同时振荡，增加两相之间的接触面积，以提高提取效率，然后过滤，分离提取液和残渣，再用溶剂洗涤过滤残渣一次或数次，合并提取液即完成抽提操作。若提取时辅助超声波可大大强化提取效率。

(2) 组织捣碎法 操作时一般先将样品进行适当切碎，再放入组织捣碎机或球磨机中，加入适当、适量的溶剂，快速捣碎 1~2min，过滤后用溶剂洗涤残渣数次，即完成抽提操作。为了增加提取效率也可加超声波发生装置，使提取更为彻底。

(3) 索氏提取法 此法是采用索氏提取器（或称脂肪抽提器）将被测物从试样中提取出来。溶剂在抽提器中经加热蒸发、冷凝、抽提、回流等，如此循环提取数小时，直至样品中的待测成分完全被抽提到烧瓶中。此法提取效率高，但操作费时，且不能使用高沸点溶剂提取，对受热易分解的物质也不太适宜。

二、干法灰化法

分析粮油、食品样品中的有害元素时，由于金属、类金属元素以不同的形式存在于粮食、油料籽粒中，它们与有机物结合成为稳定而牢固的难以解离的物质，失去其原有金属离子的特性，一般不能用化学反应进行检测。因此，对这些元素进行分析时，需要将样品中的有机物氧化分解，使被测定元素释放出来，方可供测定用。灰化法是利用高温将有机物氧化分解，使被测定成分以氧化物或盐的形式存在于灰分中的方法。凡是在灰化温度下不能挥发的金属和类金属毒害物都可以采用灰化法处理。

干式灰化法分为直接灰化法和加助剂灰化法两种。

(1) 直接灰化法 利用高温（一般为 500~600℃）进行灼烧分解除去样品中的有机物，而被测成分以无机物形式残留在灰分中，用适当的溶剂溶解被测物，经定容后可供实验用。

(2) 加助剂灰化法 为了缩短灰化时间，促进灰化完全，防止被测组分挥发损失，常常向样品中加入助灰化剂、氧化剂，如硝酸铵、硝酸镁、氧化镁等帮助灰化，这些物质可以提高无机物的熔点，使样品呈疏松状态，有利于氧化并加快灰化过程。硝酸镁、氧化镁还可以提高其碱度，防止类金属砷等形成酸性挥发物，避免灰化时砷的损失。

三、湿法消化法

湿法消化是采用强氧化剂如浓硝酸、浓硫酸、高氯酸、高锰酸钾等，在加热条件下氧化分解有机物，使待测元素呈离子状态保存于溶液中的过程。由于湿法消化温度低，元素挥发损失很小，因此常用于分析汞、砷等易挥发元素的前处理。用于粮油食品有害元素分析测定的湿法消化方法有以下两种。

(1) 硝酸、硫酸法 在酸性溶液中，粮油食品样品与氧化剂——硝酸、硫酸共热，硝酸和硫酸释放出初生态氧，将有机物分解成二氧化碳和水等物质，而金属元素则形成盐类溶于溶液中，定容后供试验用。

(2) 高氯酸、硝酸、硫酸法 热浓高氯酸具有强烈的氧化性和脱水能力，分解样品能力很强，可加快氧化速度。它与水可形成共沸混合物（72%高氯酸，沸点 203℃）。硝酸和高氯酸混合物是一种很好的氧化介质，可以加速和提高分解破坏样品能力。但使用时要特别注意，高氯酸不能单独使用，并且不能把消化液蒸干，必须先用硝酸、硫酸分解大量有机物后才可加入高氯酸，否则可能发生爆炸。

四、微波消解法

微波加热的原理是在 2450MHz 微波电磁场作用下，产生每秒 24.5 亿次的超高频频率振

荡,使样品与溶剂分子间相互碰撞、摩擦、挤压,重新排列组合,因而产生高热,使样品在数分钟内分解完全。

微波消解中所用的酸主要是硝酸、盐酸、磷酸、氢氟酸等及氧化剂过氧化氢,应避免使用高氯酸、硫酸。在实际操作中,常常采用两种或两种以上的酸混合使用,消解效果更好。常使用的混合酸有硝酸-盐酸、硝酸-氢氟酸等。

由于样品的消解是在密封条件下进行的,所用的试样量小、试剂量少,因而空白值低,挥发性元素的损失也较小,同时消解的时间也大大缩短了,因此微波消解技术近年来得到较快的发展。但并非所有的样品都适合微波消解,对具有突发性反应和含有爆炸组分的样品不能放入密闭系统中消解。

五、蒸馏法

蒸馏法是利用待测成分与其他物质的沸点不同而进行分离提纯的一种方法。常用的蒸馏法有常压蒸馏法、减压蒸馏法、水蒸气蒸馏法等。

(1) 常压蒸馏 当共存成分不挥发或很难挥发,而待测成分沸点不是很高,并且受热不发生分解时,可用常压蒸馏方法将待测成分蒸馏出来,而与大量基质相分离。常压蒸馏的装置、操作均比较简单,加热方法要根据待测成分沸点来确定,可用水浴(待测成分沸点 90°C 以下)、油浴(待测成分沸点 $90\sim 120^{\circ}\text{C}$)、沙浴(待测成分沸点 200°C 以上)或盐浴、金属浴及直接加热等方法。

(2) 减压蒸馏 很多有机化合物,特别是高沸点的有机化合物,在常压下蒸馏会发生部分或全部分解。在这种情况下采用减压蒸馏颇为有效。在减压的条件下,较低温度时物质的蒸气压容易达到与外界压力相等而沸腾,因此在蒸馏时将蒸馏装置内气体压力减小,使沸点降低。

减压的装置通常由蒸馏烧瓶、波氏吸收管、洗气瓶和减压泵组成。减压泵常根据要求的不同真空度加以选择,粮油食品中有储粮化学药剂的蒸馏常用水力抽气泵抽气。减压蒸馏的装置要能耐受压力,否则进行减压时会发生危险。同时,在装配装置时应注意保证各接头不漏气,最好使用磨口仪器。

(3) 水蒸气蒸馏 水蒸气蒸馏是分离和纯化有机物的常用方法,条件是被分离物质在 100°C 下必须具有一定的蒸气压,这样在低于 100°C 的温度下,被测物质就随着水蒸气一起蒸馏出来。主要用于分离与水互不相溶的挥发性有机物。当该物质在加热时产生的蒸气压力与通入的水汽形成的水汽压力之和大于大气压时,该混合液便沸腾,这样便可在低于沸点的情况下蒸馏出有关物质,从而使在其沸点温度可能分解的物质在低温条件下蒸馏出来。蒸馏时,水蒸气从水蒸气发生器中引入蒸汽瓶,往往过量引入,一直连续蒸馏至被测组分完全馏出。

第三节 净化技术

净化的目的就是除去干扰成分。在提取待测成分的同时,不可避免地将有些干扰成分同时提取出来,如用乙腈、氯仿等有机溶剂提取食品中黄曲霉毒素时,色素、脂肪、蜡质等脂溶性杂质也被溶解提出,如不除去这些杂质,则会在测定中造成严重干扰,常用的净化方法有过滤、液-液萃取法、柱色谱法、化学净化法等。

一、过滤

过滤一般指分离悬浮在液体中的固体颗粒的操作,但也有用于洗涤物质的操作。过滤方法多种多样,在食品分析中应用最多的是常压过滤和减压过滤。

(1) 常压过滤 漏斗多用锥形玻璃质的。过滤时应注意,如果需要的是沉淀(弃滤液)时,滤纸不要高于漏斗,以免结晶物质经纸的毛细作用结到纸上端不易取下;倒入溶液时要

沿玻璃棒流在滤纸的壁上，不要冲起沉淀，且不要超过滤纸的高度，沉淀物的高度不应充满到滤器 1/3 以上。

(2) 减压过滤 这种方法要使用一整套装置，包括：布氏漏斗或微孔玻璃漏斗（耐酸过滤漏斗）、抽气瓶、安全缓冲瓶、真空抽气泵、橡皮垫组成。减压过滤在操作时，布氏漏斗上铺用的过滤介质一般多采用滤纸或石棉纤维。滤纸放好后，用少量蒸馏水润湿，开泵抽气，使滤纸贴紧漏斗底无漏气现象后，方可进行过滤。

二、液-液萃取法

液-液萃取法（LLE）是一种简单而且应用最广泛的净化分离技术。由于各种物质在不同溶液中的溶解度不同，当混合物在互不相溶的两相溶剂中混合时，根据相似相溶原理，混合物中的物质总是在极性相似的溶剂中溶解度大，在极性差别大的溶剂中溶解度小，即不同的物质在两相溶剂中的分配系数不同。例如提取农药时，农药在极性有机溶剂和正己烷中的分配系数就大，而脂肪等杂质在这一体系中的分配系数就小。当向正己烷提取液中加入萃取剂（三氯甲烷、甲醇、乙腈、二甲基亚砷等极性有机溶剂）时，经混合，再静置分层，农药等极性大的被测物转溶于萃取剂，而脂类杂质留在正己烷层。将两层溶液分开后，即达到净化的目的。为在净化过程中能将被测物质绝大部分萃取出来，应进行几次萃取，以提高萃取率。例如被测物在萃取剂中的分配系数为 0.9（90%），经 4 次萃取后的萃取率为：

$$100\% \times 90\% + 10\% \times 90\% + 1\% \times 90\% + 0.1\% \times 90\% = 99.99\%$$

选用极性溶剂将被测物从提取液中萃取后，可以达到净化的目的，但一般情况下，还须浓缩才能达到检测灵敏度。因极性溶剂的沸点较高，不易浓缩，还需将被测物质从极性溶剂中转移到低沸点的溶剂中，这种用与萃取剂不溶解的溶剂从萃取液中提取被测物的方法称为反萃取。具体操作为：向萃取液中（极性溶剂）加入一定量的水相溶液，与极性溶剂互溶，再加入低沸点溶剂如石油醚、正己烷等，这样就可以将萃取中的不溶于水的待测物被石油醚、正己烷反萃取出来，同时极性溶剂萃取时萃取的极性杂质保留在极性溶剂中，进一步达到净化的目的。

为了提高反萃取效果，在水中加入某些盐类，如氯化钠、硫酸钠等，可以加大水相的极性，降低被测物质在水相中的分配率，还能促进两相分层清晰，易于分离。

三、柱色谱法

柱色谱法属于色谱法，是一种广泛应用的物理化学分离分析方法，在分离混合物时，色谱法比结晶、蒸馏、萃取、沉淀等方法有明显的优越性，主要是分离效率高、灵敏、准确，操作又不太麻烦，能够将物理化学性质极相似和结构又有微小差异的各组分彼此分离。

在柱色谱法（column chromatography）中，混合物的分离是在装有吸附剂如氧化铝、硅胶、硅镁型吸附剂等玻璃柱中进行的。混合物加到柱上后，用一适当溶剂（称为洗脱剂）冲洗，溶剂连续适量地通过色谱柱称为“柱的展开”或“洗脱”。由于混合物中各种物质在吸附剂表面吸附力的不同，以及它们在洗脱中溶解度的不同，使得它们在吸附剂与洗脱剂之间的分配系数不同，从而达到分离的目的。例如，要净化含有苯并[a]芘和脂肪、色素、蜡质等杂质的提取液，就将此提取液加到装有硅镁型吸附剂的色谱柱上，最初它们都被吸附在柱的顶端，形成一个色圈。当提取液全部流入色谱柱之后，用极性溶剂作为洗脱液进行冲洗，这时苯并[a]芘和脂肪、色素、蜡质溶解（即解吸），随着洗脱剂向下流动而移动，在移动的过程中，它们又遇到新的吸附剂，又把它们从溶液中吸附出来，如此反复进行，即连续不断地发生吸附、溶解（解吸），再吸附、再溶解的过程。由于苯并[a]芘在极性溶剂中溶解度大，而硅镁型吸附剂对它的吸附力弱，所以它在柱中移动得快；而脂肪、色素、蜡质等杂质较易被硅镁型吸附剂吸附，又较不容易溶解在极性溶剂中，在柱中移动得

慢。有了这种差速移动,就能随着溶剂的不断冲洗而逐步分离,最后达到完全分离,分成苯并[a]芘和脂肪、色素、蜡质的“色圈”(又称为谱带或色区),从而达到净化的目的。苯并[a]芘可先被洗脱下来,脂肪、色素、蜡质等杂质仍留在柱中。

四、化学净化法

化学净化法是通过化学反应处理样品,以改变其中某些组分的亲水、亲脂及挥发性,并利用改变的性质进行分离,以排除和抑制干扰物质干扰的方法。

(一) 磺化法

在农药的提取中,脂肪、色素等杂质是最主要的干扰物质,如果待测组分对酸稳定,则可以利用脂肪、色素、蜡质等杂质与浓硫酸的磺化作用变成极性很大的、能溶于水的化合物,从而实现与待测组分的良好分离。操作是可将提取液置于分液漏斗中,按提取液与浓硫酸体积 10:1 的比例加入浓硫酸,振摇、静置分层后,弃除下层酸液即可。如果提取液中的脂类等物质含量高,可经过多次重复处理,以达到净化要求。

此种方法简单、快速,净化效果好,但用于农药分析时,仅限于强酸介质中稳定的待测成分才能使用,例如有机氯农药中的六六六、DDT 提取液的净化处理,而易为浓硫酸分解的有机磷、氨基甲酸酯类农药以及能溶于浓硫酸的苯并[a]芘等则不能使用该方法。

(二) 皂化法

本法是利用酯类杂质与碱能发生皂化反应的原理,通过氢氧化钾加热回流,使酯类皂化而除去,达到净化的目的。此法适用于那些不宜用磺化法,但对碱稳定的组分,如苯并[a]芘、艾氏剂、狄氏剂农药等,可在样品提取溶液中加入氢氧化钾回流 2~3h,即可使样品中的脂肪等杂质皂化而除去。

(三) 掩蔽法

掩蔽法是基于化学反应的一类称为“假分离”的净化方法,主要用于测定微量元素时灰化后的样液处理,即利用掩蔽剂与干扰成分作用,使干扰成分转变为不干扰测定的形式,使测定正常进行。这种方法可不经分离操作就可消除干扰作用,因此,具有操作简单、选择性强、结果准确的特点。该法在粮油食品质量安全检测方面得到了广泛应用。

1. 调节溶液的 pH 值

在测定粮油食品中的铅、汞、镉等有害金属元素时,常用双硫腙与之配位显色,然后比色测定。双硫腙是一种常用的显色剂,它能与 20 多种金属元素生成各种不同的有色配合物,干扰被测物的测定,但是,各种金属元素与双硫腙形成配合物的稳定程度随着溶液的 pH 值变化而异,例如 pH 值在 2 以下时,汞与双硫腙配位形成稳定的橙色配合物;pH 值 3~4 时与铜生成稳定的红紫色配合物;pH 值 8~9 时与铅、镉生成稳定的红色配合物,而其他一些金属元素在此 pH 值条件下与双硫腙的配位反应受到阻止。因此,可根据被测元素与双硫腙配位时所需 pH 值,向溶液中加入酸或碱调节至所需的 pH 值,而将其他一些金属元素掩蔽。同时,还可利用被测物的配合物易溶于三氯甲烷、四氯化碳等有机溶剂,而未配位的金属离子溶于水的特性,用水和三氯甲烷(四氯化碳)进行液-液分配,就可将干扰离子除去。

2. 使用掩蔽剂

在被测溶液中加入一种配位剂,将干扰离子掩蔽起来,从而消除了干扰。例如双硫腙比色法测定铅时,在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 8~9,然后加入掩蔽剂氰化钾,它与铜、锌、镍、钴、金、汞等金属离子配位为稳定的无色配合物,阻止了它们与双硫腙的配位,消除了干扰。

第四节 浓缩技术

粮油食品中的被测物经分离、净化后,样液的量往往比较多,被测定成分含量甚微,尤