

固相萃取技术在酱油有机物分析中的应用进展

任敏, 汪雨*

(北京市理化分析测试中心, 北京市食品安全分析测试工程技术研究中心, 北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室, 北京 100089)

摘要: 酱油是日常生活中较为常用的调味品。随着社会对食品安全的重视, 酱油中的有机物分析也日益受到关注。本文对近 10 年来国内外在酱油有机物分析中固相萃取(solid phase extraction, SPE)法的应用进行概述, 归纳总结了主要用于酱油有机物分析的 SPE 法, 可使用 SPE 法分析的酱油中的有机物种类, 并对应用到酱油分析中的 SPE 方法使用的吸附剂进行总结和分类。

关键词: 酱油; 固相萃取; 有机物

Application of solid phase extraction column chromatography in organic compounds analysis in soy sauce

REN Min, WANG Yu*

(Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing Engineering Research Center of Food Safety Analysis, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: Soy sauce is a condiment which widely used in daily life. The organic compounds analysis in soy sauce is become more important due to food safety reasons. In this paper, the advances in application of solid phase extraction (SPE) column chromatography in organic compounds analysis in soy sauce in last 10 years were summarized, including SPE methods which were used in analysis of soy sauce, the organic compounds which could be analyzed by SPE, and summarization and classification of adsorbents used in SPE for soy sauce analysis.

KEY WORDS: soy sauce; solid phase extraction; organic compounds

1 引言

酱油是由大豆、小麦、食盐经过腌制、发酵等程序酿制而成的主要日常调味品之一。酱油成分比较复杂, 除食盐的成分外还含多种氨基酸、糖类、有机酸、色素及香料等成分。近年来随着人们对食品安全的广泛关注, 对酱油品质、有害物质等的分析也日益受到重视。

固相萃取(solid phase extraction, SPE)法是有机分析中最常用的样品前处理方法, 可有效的富集目标物及

净化干扰物。酱油样品基质复杂, 其分析中的前处理方法尤为重要, 因此, 固相萃取法在酱油样品中的分析应用也越来越广泛。本文主要对应用于酱油有机物分析的固相萃取方法进行总结、归纳, 为相应的分析提供参考依据。

2 主要应用于酱油有机物分析的固相萃取方法

目前用于酱油分析中的 SPE 方法主要有常规的固相萃取法、分散固相萃取法以及分子印迹固相萃取法等。

基金项目: 北京市财政资金支持项目(PXM2015_178305_-000011)

Fund: Supported by Beijing Municipal Financing (PXM2015_178305_-000011)

*通讯作者: 汪雨, 博士, 副研究员, 主要研究方向为分析化学, E-mail: wyrain68@163.com

*Corresponding author: WANG Yu, Ph.D, Associate Researcher, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, No.27 West 3rd Ring North Road, Beijing 100089, China. E-mail: wyrain68@163.com

2.1 常规固相萃取法

常规固相萃取法是目前酱油有机物分析中应用最为广泛的方法,在酱油样品中多种有机物的分析中均有应用,表1列举了近10年来国内外使用固相萃取-色谱分析在酱油中有机物检测中的应用情况。

陈捷等^[6]采用 Waters Aois-a- HBL 固相萃取柱(60 mg,

3 mL),用固相萃取柱净化-气相色谱法测定了酱油中的 3-氯-1,2-丙二醇,检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$;张伟清等^[34]采用中性氧化铝小柱固相萃取柱净化-气相色谱法测定了酱油中的三氯蔗糖,检出限为 0.0006 g/kg;张晶等^[36]采用 C_{18} 固相萃取柱净化-气相色谱法测定了酱油中的氯乙酸,检出限为 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

表1 固相萃取法在酱油分析中的应用
Table 1 Application of SPE in analysis of soy sauce

序号	题目	SPE 柱类型	目标物	时间
1	HPLC 法测定酱油中的甜味剂 ^[1]	固相萃取小柱	糖精钠、安赛蜜、阿斯巴甜	2006 年
2	反相离子对高效液相色谱法测定铁强化酱油中的乙二胺四乙酸铁钠 ^[2]	C_{18}	乙二胺四乙酸铁钠	2006 年
3	高效液相色谱法测定酱油中呈味核苷酸 ^[3]	C_{18}	呈味核苷酸	2006 年
4	固相萃取-反相高效液相色谱法同时测定多种食品添加剂 ^[4]	C_{18}	苯甲酸、山梨酸、糖精钠、安赛密、柠檬黄、日落黄、胭脂红、苋菜红	2006 年
5	固相萃取-高效液相色谱法测定 6 种常见食品添加剂 ^[5]	OASIS HLB	苯甲酸、山梨酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、糖精钠	2006 年
6	固相萃取-气相色谱/负化学电离-质谱法测定酸水解植物蛋白及酱油中的 3-氯-1,2-丙二醇 ^[6]	Waters Aois-a- HLB	3-氯-1,2-丙二醇	2006 年
7	酱油 3-氯-1,2-丙二醇 GC 检测中固相萃取的应用 ^[7]	二氧化硅	3-氯-1,2-丙二醇	2006 年
8	中性氧化铝固相萃取柱在三氯蔗糖测定中的应用 ^[8]	中性氧化铝	三氯蔗糖	2006 年
9	高效液相色谱蒸发光散射检测法测定食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、乳糖和麦芽糖 ^[9]	C_{18}	果糖、葡萄糖、蔗糖、乳糖和麦芽糖	2007 年
10	发酵性食品中的氨基甲酸乙酯含量调研 ^[10]	硅藻土	氨基甲酸乙酯	2009 年
11	分散固相萃取高效液相色谱法测定酱油中苯甲酸和山梨酸 ^[11]	中性氧化铝	苯甲酸和山梨酸	2009 年
12	液相色谱-质谱/质谱法对多种食品基体中三聚氰胺的检测 ^[12]	Oasis MCX	三聚氰胺	2009 年
13	固相萃取-气质联用法测定酱油中 3-氯-1,2-丙二醇 ^[13]	Oasis HLB	3-氯-1,2-丙二醇	2010 年
14	酱油和水解植物蛋白中 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)的检测 ^[14]	Chromabond XTR 硅藻土	3-氯-1,2-丙二醇	2010 年
15	离子交换固相萃取高效液相色谱联用法检测食品中的 5-羟甲基糠醛 ^[15]	Hypersil ODS-2 C_{18}	5-羟甲基糠醛	2010 年
16	超高效液相色谱-串联质谱法同时测定调味料中的 17 种防腐剂和抗氧化剂 ^[16]	C_{18}	2,4-二氯苯氧乙酸、4-苯基苯酚、对羟基苯甲酸酯类、噻苯咪唑、脱氢乙酸、2',4',5'-三羟基苯丁酮、2,5-特丁基对苯二酚、4-己基间苯二酚、没食子酸丙酯、没食子酸辛酯、正二氢愈创酸	2011 年
17	高效液相色谱法同时检测酱油中 7 种防腐剂 ^[17]	Oasis HLB	苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸,对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸酯、对羟基苯甲酸丁酯	2011 年

续表 1

序号	题目	SPE 柱类型	目标物	时间
18	固相萃取-高效液相色谱法测定酱油中 10 种防腐剂 ^[18]	Agela Cleanert PEP-SPE 6cc	苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异戊酯	2011 年
19	固相萃取-离子对色谱法测定酱油与黄豆酱中的三聚氰胺 ^[19]	water MXC	三聚氰胺	2011 年
20	固相萃取-气相色谱-质谱法测定酱油中 3-氯-1, 2-丙二醇 ^[20]	SampliQ OPT	3-氯-1, 2-丙二醇	2011 年
21	固相萃取-气相色谱法测定调味品中的 9 种防腐剂 ^[21]	C ₁₈	山梨酸、苯甲酸、脱氢乙酸、尼泊金甲酯、尼泊金乙酯、尼泊金异丙酯、尼泊金丙酯、尼泊金异丁酯、尼泊金丁酯	2011 年
22	固相萃取-气相色谱质谱联用法测定酱油中 3 种氯丙醇类污染物 ^[22]	硅藻土	1, 3-二氯-2-丙醇、2, 3-二氯-1-丙醇、3-氯-1, 2-丙二醇	2011 年
23	30 种酱油中基本成分和呈味核苷酸的高效液相色谱法分析研究 ^[23]	C ₁₈	5'-肌苷酸二钠盐, 5'-鸟苷酸二钠盐	2012 年
24	SPE 小柱在调味品 3-氯-1, 2-丙二醇检测中的应用研究 ^[24]	SLE 硅藻土	3-氯-1, 2-丙二醇	2012 年
25	方波伏安法检测酱油和食盐中乙二胺四乙酸铁钠 ^[25]	C ₁₈	乙二胺四乙酸铁钠	2012 年
26	固相萃取-高效液相色谱法测定酱油中的 7 种有机酸 ^[26]	Strata SAX	酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、焦谷氨酸、琥珀酸	2012 年
27	固相萃取-气相色谱-串联质谱法(GC-QqQ-MS/MS)测定酱油中三氯丙醇方法研究 ^[27]	弗罗里硅土	三氯丙醇	2012 年
28	固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定酱油中脱氧雪腐镰刀菌烯醇 ^[28]	LC-C ₁₈	脱氧雪腐镰刀菌烯醇	2012 年
29	固相萃取-选择离子气质联用法测定液态调味料中的 4-甲基咪唑 ^[29]	Chromabond-XTR	4-甲基咪唑	2012 年
30	简述微乳电动毛细管色谱法分离检测酱油中的氯丙醇 ^[30]	C ₁₈	氯丙醇	2012 年
31	酱油中氨基甲酸乙酯和氯丙醇含量调查与分析 ^[31]	硅藻土	氯丙醇、氨基甲酸乙酯	2012 年
32	微乳电动毛细管色谱法分离检测酱油中的氯丙醇 ^[32]	LC-C ₁₈	3-氯-1,2-丙二醇、1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇	2013 年
33	多同位素内标气相色谱-质谱法测定食品中 4 种氯丙醇含量 ^[33]	聚丙烯	3-氯-1,2-丙二醇、2-氯-1,3-丙二醇、双氯取代的 1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇	2013 年
34	酱油及酱制品中三氯蔗糖的测定 ^[34]	中性氧化铝	三氯蔗糖	2013 年
35	同时测定酱油中有机酸和防腐剂的离子色谱法 ^[35]	中性氧化铝、酸性氧化铝、活性炭	乙酸、酒石酸、草酸、山梨酸、苯甲酸	2013 年
36	液相色谱-串联质谱法快速测定食品中的氟乙酸 ^[36]	LC-C ₁₈	氟乙酸	2013 年

续表 1

序号	题目	SPE 柱类型	目标物	时间
37	柱后光化学衍生高效液相色谱法测定调味品中黄曲霉毒素 ^[37]	C ₁₈ 、弗罗里硅土、硅胶、中性氧化铝、石墨化碳黑	黄曲霉毒素	2013 年
38	固相萃取-高效液相色谱法测定酱油专用焦糖中 5-羟甲基糠醛和糠醛 ^[38]	OASIS HLB	5-羟甲基糠醛、糠醛	2013 年
39	固相萃取 - 同位素内标 GC - MS 法测定酱油中的 4 种氯丙醇 ^[39]	Cle-硅藻土	1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇、3-氯-1,2-丙二醇、2-氯-1,2-丙二醇	2014 年
40	气质联用测定酱油中氯丙二醇研究 ^[40]	SampliQ	3-氯-1,2-丙二醇	2015 年
41	同位素稀释超高效液相色谱-串联质谱法测定酱油、醋和饮料中的 4-甲基咪唑 ^[41]	Waters Oasis MCX	4-甲基咪唑	2015 年
42	Optimization of pretreatment for free and bound N-epsilon-(carboxymethyl)lysine analysis in soy sauce ^[42]	LC-C ₁₈	游离和结合的 N-ε-(甲基)赖氨酸	2015 年
43	Simultaneous quantitative determination of four kinds of parabens in soy sauce by UPLC-MS/MS ^[43]	固相萃取柱	对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯	2014 年
44	Simultaneous determination of ethyl carbamate and 4-(5-)methylimidazole in yellow rice wine and soy sauce by gas chromatography with mass spectrometry ^[44]	碱性硅藻土	氨基甲酸乙酯、4-甲基咪唑	2014 年
45	Validation (in-house and collaborative) of the quantification method for ethyl carbamate in alcoholic beverages and soy sauce by GC-MS ^[45]	硅藻土	氨基甲酸乙酯	2013 年
46	Identification and quantitation of new glutamic acid derivatives in soy sauce by UPLC/MS/MS ^[46]	离子交换萃取柱	焦谷氨酰胺、乳酰氨基酸、谷氨酰转肽	2013 年
47	Synthesis of water-compatible imprinted polymers of in situ produced fructosazine and 2,5-deoxyfructosazine ^[47]	分子印迹固相萃取柱	2,5-脱氧果糖嗪	2012 年
48	Determination of 4(5)-methylimidazole in soy sauce and other foods by LC-MS/MS after solid-phase extraction ^[48]	固相萃取柱	4-甲基咪唑	2011 年
49	Optimization of pretreatment for free and bound N-(carboxymethyl)lysine analysis in soy sauce ^[49]	C ₁₈	羟甲基赖氨酸	2014 年
50	Rapid determination of 3-chloro-1,2-propanediol in soy sauce by gas chromatography-mass spectrometry with isotopic dilution method ^[50]	弗罗里硅土	3-氯-1,2-丙二醇	2007 年
51	Selective analysis of histamine in food by means of solid-phase extraction cleanup and chromatographic separation ^[51]	固相萃取柱	组胺	2007 年
52	Determination of 3-chloropropane-1,2-diol as its 1,3-dioxolane derivative at the μg kg(-1) level: application to a wide range of foods ^[52]	固相萃取柱	3-氯-1,2-丙烷二醇	2005 年

2.2 分散固相萃取法

分散固相萃取法是将 SPE 吸附剂直接均匀分散在样品提取液中, 吸附其中的目标物。分散固相萃取法的优点

是增大了萃取剂与分析物的接触面积, 萃取迅速达到平衡, 缩短了萃取时间。周相娟等^[53]以 Extrelut20 作为固相萃取基质测定了酱油中的 3-氯-1,2-丙二醇和 1,3-二氯

-2-丙醇,检出限为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 99.5%~110%,相对标准偏差 RSD%为 3.8%~6.6%.;徐小民等^[54,55]在测定酱油总氨基甲酸乙酯、氯丙醇等目标物时以 Extrelut NT 有机硅藻土作为分散吸附剂,获得了优异的分析方法性能;吴玉奎等^[56]利用 PSA 和 MWNTs 混合填料作为分散固相吸附剂,测定了酱油样品中的 2-甲基咪唑和 4-甲基咪唑,检出限均为 1.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 89.6%~117.2%;陈达炜等^[57]利用 N-丙基乙二胺(PSA)作为分散固相吸附剂,测定了酱油样品中的氨基甲酸乙酯,检出限均为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 92.9%~114.3%。分散固相萃取法由于不需要萃取小柱的清洗、活化、平衡等操作,并大大缩减了样品转移和浓缩等步骤,操作简便,萃取效率高,溶剂消耗量小,是酱油中有机物分析较为有效的方法。

2.3 分子印迹固相萃取法

分子印迹固相萃取法是较为新兴的 SPE 方法,利用具有选择性的分子识别作用进行目标物分析,近年来,分子印迹固相萃取法在酱油中有机物的分析中也有了应用。李春丽等^[58]用对乙烯基苯甲酸为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯为交联剂作为分子印迹材料测定了酱油中的酪胺,获得了良好的效果,其检出限为 0.15 $\mu\text{g}/\text{mL}$,回收率为 86.95%~106.06%;王会枝等^[59]在测定酱油中苯甲酸时采用对羟基苯甲酸聚合物作为分子印迹固相萃取材料,有效地分离了目标物和杂质,其回收率为 98.46%~106.10%,相对标准偏差 RSD%为 2.55%。分子印迹 SPE 由于分子印迹材料的选择性,因此,在酱油中的应用还受到一定的局限性。

3 应用 SPE 分析酱油中的有机物种类

由于 SPE 具有一定的选择性和适用性,目前, SPE 方法已应用于酱油中有机酸类、醛类、醇类、酯类及其他有机物的分析,应用范围较宽。表 2 总结了近 10 年来 SPE 应用于酱油分析的有机物种类。

4 应用于酱油有机物分析的 SPE 吸附剂

SPE 中所使用的吸附剂是其最重要的条件,不同的吸附剂作用原理不同,所针对的目标物或者杂质种类也不同。目前常用于酱油有机物分析的吸附剂可分以硅胶为基质(如 C_{18} 等)、以高聚物为基质(如聚苯乙烯-二乙烯苯等)及无机材料(如佛罗里硅藻土、氧化铝、石墨化碳黑等)等 3 类。酱油分析中 SPE 不同吸附剂所应用的不同化合物见表 3。

5 结论

酱油是基质较为复杂的样品,而固相萃取法使用溶剂量少、分离效果好,且能大大缩短前处理时间等,固相萃取技术应用于酱油中有机物分析是较为合适的分析方法之一。利用不同吸附剂的 SPE 方法在酱油有机酸类、醛类、醇类、酯类的检测中应用较为广泛。常规 SPE 法在酱油有机物分析中已有较为广泛的应用,而分散固相萃取法和分子印迹固相萃取法的应用相对较少,但近年来有所发展。由于不同 SPE 吸附剂针对的目标物不同,因此,开发具有高选择性的吸附剂是 SPE 在酱油有机物分析中的发展方向之一。

表 2 应用 SPE 分析酱油中的有机物种类
Table 2 Organic compounds variety in soy sauce using SPE

物质	化合物
酸类	呈味核苷酸 ^[3] 、苯甲酸 ^[4,5,11,18,21,35,59] 、山梨酸 ^[4,5,11,18,21,35] 、脱氢乙酸 ^[18,21] 、焦谷氨酸 ^[26] 、酒石酸 ^[26,35] 、乳酸 ^[26] 、乙酸 ^[26,35] 、柠檬酸 ^[26] 、苹果酸 ^[26] 、琥珀酸 ^[26] 、正二氢愈创酸 ^[18] 、2,4-二氯苯氧乙酸 ^[16] 、草酸 ^[35] 、氟乙酸 ^[36] 、羟甲基赖氨酸 ^[49] 、乳酰氨基酸 ^[46] 、N- ϵ -(甲基赖氨酸 ^[42])
醛类	5-羟甲基糠醛 ^[15] 、糠醛 ^[38] 、
醇类	3-氯-1,2-丙二醇 ^[6,7,13,14,20,22,24,27,30-33,39,40,52,53,55] 、脱氧雪腐镰刀菌烯醇 ^[28] 、1,3-二氯-2-丙醇 ^[22,32,33,39,53] 、2,3-二氯-1-丙醇 ^[22,32,33,39] 、2-氯-1,2-丙二醇 ^[33,39]
胺类	三聚氰胺 ^[12,19] 、对羟基苯乙胺 ^[58] 、组胺 ^[51]
酯类	对羟基苯甲酸酯类 ^[5,16,43] 、氨基甲酸乙酯 ^[10,31,44,45,54,55,57] 、没食子酸丙酯 ^[16] 、没食子酸辛酯 ^[16]
其他	糖精钠 ^[1,4,5] 、安赛蜜 ^[1,4] 、阿斯巴甜 ^[1] 、乙二胺四乙酸铁钠 ^[2,25] 、柠檬黄 ^[4] 、日落黄 ^[4] 、胭脂红 ^[4] 、苋菜红 ^[4] 、三氯蔗糖 ^[8,34] 、糖类物质 ^[9] 、2-甲基咪唑 ^[56] 、4-甲基咪唑 ^[29,41,44,48,56] 、4-苯基苯酚 ^[16] 、2',4',5'-三羟基苯丁酮 ^[16] 、2,5-特丁基对苯二酚 ^[16] 、4-己基间苯二酚 ^[16] 、5'-肌苷酸二钠盐 ^[23] 、5'-鸟苷酸二钠盐 ^[23] 、黄曲霉毒素 ^[37] 、2,5-脱氧果糖嗪 ^[47] 、焦谷氨酰胺 ^[46] 、谷氨酰转肽 ^[46]

表3 应用于酱油有机物分析的SPE吸附剂
Table 3 Application of SPE adsorbent for determination of organic compounds in soy sauce

目标化合物	吸附剂
2-甲基咪唑、4-甲基咪唑、氨基甲酸乙酯(EC)	N-丙基乙二胺(PSA) ^[56,57]
氨基甲酸乙酯、1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇、3-氯-1,2-丙二醇、2-氯-1,2-丙二醇、氨基甲酸乙酯、氯丙醇、4-甲基咪唑	硅藻土 ^[10,14,22,24,29,37,39,44,45,50,54,55]
三氯蔗糖、苯甲酸、山梨酸、乙酸、酒石酸、草酸、黄曲霉毒素	中性氧化铝 ^[8,11,34,35,37]
3-氯-1,2-丙二醇、2-氯-1,3-丙二醇、双氯取代的1,3-二氯-2-丙醇、2,3-二氯-1-丙醇	聚丙烯 ^[33]
焦谷氨酸、酒石酸、乳酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、	Strata SAX 吸附剂 ^[26]
苯甲酸、山梨酸、脱氢乙酸、对羟基苯甲酸酯类	Agela Cleanert PEP-SPE ^[18]
苯甲酸、山梨酸、对羟基苯甲酸酯类、糖精钠、3-氯-1,2-丙二醇、脱氢乙酸、5-羟甲基糠醛、糠醛、3-氯-1,2-丙二醇	HLB 吸附剂 ^[5,6,13,38]
三聚氰胺、4-甲基咪唑	MCX 吸附剂 ^[12,19,41]
3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)	SampliQ OPT 吸附剂 ^[20]
乙二胺四乙酸铁钠、呈味核苷酸、苯甲酸、山梨酸、糖精钠、安赛密、柠檬黄、日落黄、胭脂红、苋菜红、果糖、葡萄糖、蔗糖、乳糖、麦芽糖、2,4-二氯苯氧乙酸、4-苯基苯酚、对羟基苯甲酸酯类、噻苯咪唑、脱氢乙酸、2',4',5'-三羟基苯丁酮、2,5-特丁基对苯二酚、4-己基间苯二酚、没食子酸丙酯、没食子酸辛酯、正二氢愈创酸、脱氢乙酸、5'-肌苷酸二钠盐、5'-鸟苷酸二钠盐、氯丙醇、氟乙酸、黄曲霉毒素、5-羟甲基糠醛、N-ε-(甲基)赖氨酸、羟甲基赖氨酸	C ₁₈ 吸附剂 ^[2-4,9,15,16,21,23,25,30,36,37,42,49]
3-氯-1,2-丙二醇	二氧化硅柱 ^[7]
酪胺	对乙烯基苯甲酸聚合物 ^[58]
苯甲酸	对羟基苯甲酸聚合物 ^[59]

参考文献

- [1] 李健, 刘宁. HPLC 法测定酱油中的甜味剂[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 471-473.
Li J, Liu N. Studies on determination of sweetening agent in soy sauce by HPLC [J]. Food Sci, 2006, 27(10): 471-473.
- [2] 魏峰, 李文仙, 黄建, 等. 反相离子对高效液相色谱法测定铁强化酱油中的乙二胺四乙酸铁钠[J]. 色谱, 2006, 24(1): 58-61.
Wei F, Li WX, Huang J, et al. Determination of sodium iron () ethylenediaminetetraacetate in iron-fortified soy sauce by reversed-phase ion-pair high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2006, 24(1): 58-61.
- [3] 钟佛生, 庞婉青, 何敬堂. 高效液相色谱法测定酱油中呈味核苷酸[J]. 中国酿造, 2006, (7): 62-64.
Zhong FS, Pang WQ, He JT. Determination method of IMP & GMP in soy sauce by HPLC [J]. China Brew, 2006, (7): 62-64.
- [4] 陈发河, 吴光斌, 林华玲, 等. 固相萃取-反相高效液相色谱法同时测定多种食品添加剂[J]. 中国食品学报, 2006, 6(6): 126-132.
Chen FH, Wu GB, Lin HL, et al. Simultaneous determination of various food additives by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2006, 6(6): 126-132.
- [5] 陈春祝, 谢维平, 曾志定. 固相萃取-高效液相色谱法测定 6 种常见食品添加剂[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(1): 49-51.
Chen CZ, Xie WP, Zeng ZD. Determination of 6 kind of food additives by solid phase extraction and HPLC [J]. Chin J Health Lab Technol, 2006, 6(6): 126-132.
- [6] 陈捷, 王志元. 固相萃取-气相色谱/负化学电离-质谱法测定酸水解植物蛋白及酱油中的 3-氯-1,2-丙二醇[J]. 色谱, 2006, 24(5): 447-450.
Chen J, Wang ZY. Determination of 3-Monochloropropane-1,2-diol in hydrolyzed vegetable proteins and soy by solid phase extraction and gas chromatography/negative chemical ionization-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2006, 24(5): 447-450.
- [7] 钟佛生, 何敬堂. 酱油 3-氯-1,2-丙二醇 GC 检测中固相萃取的应用[J]. 中国调味品, 2006, (8): 48-53.
Zhong FS, He JT. Determination method for 3-chloro-1,2-propandiol in soy sauce by GC with SPE [J]. China Cond, 2006, (8): 48-53.
- [8] 戴承兵, 熊丽蓓, 何倩琼. 中性氧化铝固相萃取柱在三氯蔗糖测定中的应用[J]. 上海预防医学杂志, 2006, 18(1): 21-22.
Dai CB, Xiong LB, He QQ. Determination of sucralose by neutral alumina SPE [J]. Shanghai J Prev Med, 2006, 18(1): 21-22.

- [9] 蔡欣欣, 张秀尧. 高效液相色谱蒸发光散射检测法测定食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、乳糖和麦芽糖[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(6): 968-982.
Cai XX, Zhang XY. Analysis of fructose, glucose, sucrose, lactose and maltose in food by high performance liquid chromatography with evaporative light scattering detector [J]. Chin J Health Lab Technol, 2007, 17(6): 968-982.
- [10] 石维妮, 刘晓毅, 赵玉琪, 等. 发酵性食品中的氨基甲酸酯含量调研[J]. 中国酿造, 2009, (11): 124-126.
Shi WN, Liu XY, Zhao YQ, *et al.* Residue level of ethyl carbamate in fermented foods [J]. China Brew, 2009, (11): 124-126.
- [11] 郝盛华. 分散固相萃取高效液相色谱法测定酱油中苯甲酸和山梨酸[J]. 理化检测-化学分析, 2009, 45(8): 1006-1007.
Yan SH. Determination of benzoic acid and sorbic acid in soy sauce by dispersive solid phase extraction/HPLC [J]. Physicochem Anal, 2009, 45(8): 1006-1007.
- [12] 李秀琴, 张庆合, 全灿, 等. 液相色谱-质谱/质谱法对多种食品基体中三聚氰胺的检测[J]. 分析测试学报, 2009, 28(11): 1260-1265.
Li XQ, Zhang QH, Quan C. Determination of melamine in foodstuffs by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2009, 28(11): 1260-1265.
- [13] 郭茂章, 陈意光, 吴钟玲, 等. 固相萃取-气质联用法测定酱油中 3-氯-1,2-丙二醇[J]. 现代食品科技, 2010, 26(6): 646-648.
Guo MZ, Chen YG, Wu ZL, *et al.* A solid phase extraction gc/ms method for determination of 3-chloropropane-1,2-diol in soy sauce [J]. Mod Food Sci Technol, 2010, 26(6): 646-648.
- [14] 郭春海, 刘宝圣, 赵安康. 酱油和水解植物蛋白中 3-氯-1,2-丙二醇(3-MCPD)的检测[J]. 河北化工, 2010, 33(10): 68-70.
Guo CH, Liu BS, Zhao AK. Determination of 3-chloro-1,2-propandiol in soy sauce and hydrolyzed vegetable protein [J]. Hebei Chem Eng Ind, 2010, 33(10): 68-70.
- [15] 张燕, 郭天鑫, 于姣, 等. 离子交换固相萃取高效液相色谱联用法检测食品中的 5-羟甲基糠醛[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 212-215.
Zhang Y, Guo TX, Yu J, *et al.* Development of ion-exchange solid phase extraction and high performance liquid chromatography for the determination of 5-hydroxymethyl-furfural in food [J]. Food Sci, 2010, 31(18): 212-215.
- [16] 凌云, 储晓刚, 张峰, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定调味料中的 17 种防腐剂和抗氧化剂[J]. 色谱, 2011, 29(8): 723-730.
Ling Y, Chu XG, Zhang F, *et al.* Simultaneous determination of 17 preservatives and antioxidants in condiments using ultra performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2011, 29(8): 723-730.
- [17] 夏静, 张敬轩, 李挥, 等. 高效液相色谱法同时检测酱油中 7 种防腐剂[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 219-222.
Xia J, Zhang JX, Li H, *et al.* Simultaneous determination of 7 preservatives in soy sauce by high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2011, 32(14): 219-222.
- [18] 杨红梅, 刘艳琴, 王浩, 等. 固相萃取-高效液相色谱法测定酱油中 10 种防腐剂[J]. 中国调味品, 2011, 5(36): 94-96.
Yang HM, Liu YQ, Wang H, *et al.* Determination of preservatives in soysauce by solid phase extracti on-high performance liquid chromatograph [J]. China Cond, 2011, 5(36): 94-96.
- [19] 支晓芳, 李晓敏, 戴新华, 等. 固相萃取-离子对色谱法测定酱油与黄豆酱中的三聚氰胺[J]. 食品工业科技, 2011, 32(02): 333-335.
Zhi XF, Li XM, Dai XH. Determination of melamine in sauce and bean-sauce with solid phase extraction and ion pair chromatography [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 32(02): 333-335.
- [20] 刘宝峰, 刘平平, 谢文兵. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定酱油中 3-氯-1,2-丙二醇[J]. 分析化学, 2011, (39): 125-128.
Liu BF, Liu PP, Xie WB. Determination of 3-M ono-chloropropane-1,2-diol in soy sauce by solid phase extraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2011, (39): 125-128.
- [21] 海华, 兰希, 李光浩. 固相萃取-气相色谱法测定调味品中的 9 种防腐剂[J]. 大连民族学院学报, 2011, 13(3): 253-255.
Hai H, Lan X, Li GH. Determination of nine kinds of preservatives in condiment by SPE-GC [J]. J Dalian Nat Univ, 2011, 13(3): 253-255.
- [22] 刘伟, 李兵, 赵榕, 等. 固相萃取-气相色谱质谱联用法测定酱油中 3 种氯丙醇类污染物[J]. 中国食品卫生杂志, 2011, 23(5): 425-428.
Liu W, Li B, Zhao R, *et al.* Determination of chloropropanois in soy sauce by means of solid phase extraction coupled gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Food Hyg, 2011, 23(5): 425-428.
- [23] 林耀盛, 刘学铭, 于丰玺, 等. 30 种酱油中基本成分和呈味核苷酸的高效液相色谱法分析研究[J]. 中国调味品, 2012, (10): 69-73.
Lin YS, Liu XM, Yu FX, *et al.* Study of main composition and imp & gmp in 30 kinds of soy sauce with HPLC [J]. China Cond, 2012, (10): 69-73.
- [24] 朱国英, 管健, 燕勇, 等. SPE 小柱在调味品 3-氯-1,2-丙二醇检测中的应用研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(4): 730-734.
Zhu GY, Guan J, Yan Y, *et al.* The application of solid phase extraction column in determination of 3- monochloropropane -1,2 - diol in condiments[J]. Chin J Health Lab Technol, 2012, 22(4): 730-734.
- [25] 魏峰, 霍军生, 狄蕊, 等. 高效液相色谱法检测酱油中 NaFeEDTA[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 274-277.
Wei F, Huo JS, Di R, *et al.* Determination of NaFeEDTA in soy sauce by HPLC [J]. Food Sci, 2012, 33(10): 274-277.
- [26] 谭丽贤. 固相萃取-高效液相色谱法测定酱油中的 7 种有机酸[J]. 现代食品科技, 2012, 28(7): 871-874.
Tan LX. Determination of seven organic acids in soy sauce by solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. Mod Food Sci Technol, 2012, 28(7): 871-874.
- [27] 申中兰, 郝丹, 盛建伟, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法(GC-QqQ-MS/MS)测定酱油中三氯丙醇方法研究[J]. 齐鲁师范学院学报, 2012, 27(5): 73-76.
Shen ZL, Qie D, Sheng JW, *et al.* Determination of 3 -MCPD in soy sauces by modified SeE-GC- QqQ-MS/MS [J]. J Shandong Educ Inst, 2012, 27(5): 73-76.
- [28] 王娅琴, 赵谋明, 赵海锋. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法测定酱油中脱氧雪腐镰刀菌烯醇[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(6): 157-160.
Wang YQ, Zhao MM, Zhao HF. Determination of deoxynivalenol in soy sauce by means of solid phase extraction coupled gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Ferment Ind, 2012, 38(6): 157-160.
- [29] 熊琨, 陈美玲, 赖毅东. 固相萃取-选择离子气质联用法测定液态调味料中的 4-甲基咪唑[J]. 现代食品科技, 2012, 28(5): 567-569.
Xiong J, Chen ML, Lai YD. Determination of 4-methylimidazole in liquid

- seasoning by solid phase extraction combined with gas chromatography/selected ion mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2012, 28(5): 567–569.
- [30] 李雪峰. 简述微乳电动毛细管色谱法分离检测酱油中的氯丙醇[J]. *科技创业家*, 2012, 12: 260.
- Li XF, Determination of chloropropanols in soy sauce by electrokinetic capillary chromatography [J]. *Technol Pioneer*, 2012, 12: 260.
- [31] 王立媛, 吴平谷, 张晶, 等. 酱油中氨基甲酸酯和氯丙醇含量调查与分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(10): 2493–2495.
- Wang LY, Wu PG, Zhang J, *et al.* Survey and analysis of ethyl carbamate and 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) in soy sauce [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2012, 22(10): 2493–2495.
- [32] 韦寿莲, 严子军, 刘玲, 等. 微乳电动毛细管色谱法分离检测酱油中的氯丙醇[J]. *分析化学*, 2013, 40(2): 280–285.
- Wei SL, Yan ZJ, Liu L, *et al.* Separation and analysis of chloropropanol in soy sauces using microemulsion electrokinetic capillary chromatography [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 40(2): 280–285.
- [33] 吴少明, 傅武胜, 傅海庆, 等. 多同位素内标气相色谱-质谱法测定食品中4种氯丙醇含量[J]. *食品科学*, 2013, 34(18): 131–136.
- Wu SM, Fu WS, Fu HQ, *et al.* Determination of 4 kinds of chloropropanols in foods by gas chromatography-mass spectroscopy coupled with multi-isotopic internal standard technique [J]. *Food Sci*, 2013, 34(18): 131–136.
- [34] 张伟清, 张玉婷, 曹进, 等. 酱油及酱制品中三氯蔗糖的测定[J]. *食品科学*, 2013, 34(20): 237–240.
- Zhang WQ, Zhang YT, Cao J, *et al.* Determination of sucralose in soy sauce and soybean paste [J]. *Food Sci*, 2013, 34(20): 237–240.
- [35] 龙军标, 周金森, 刘赐敏, 等. 同时测定酱油中有机和防腐剂的离子色谱法[J]. *职业与健康*, 2013, 29(13): 1598–1600.
- Long JB, Zhou JS, Liu CM, *et al.* Determination of organic acids and preservatives in soy sauce by ion chromatography [J]. *Occup Health*, 2013, 29(13): 1598–1600.
- [36] 张晶, 卢丽彬, 杨奕, 等. 液相色谱-串联质谱法快速测定食品中的氟乙酸[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(3): 660–664.
- Zhang J, Lu LB, Yang Y, *et al.* Rapid determination of fluoroacetic acid in food by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(3): 660–664.
- [37] 王伟岗, 唐双双, 陆源, 等. 柱后光化学衍生高效液相色谱法测定调味品中黄曲霉毒素[J]. *江苏调味副食品*, 2013, 1: 34–37.
- Wang WG, Tang SS, Lu Y, *et al.* Determination of aflatoxins in condiment by HPLC with post-column photochemical derivatization [J]. *Jiangsu Cond Subsid Food*, 2013, 1: 34–37.
- [38] 黄晓雯, 冯笑军. 固相萃取-高效液相色谱法测定酱油专用焦糖中5-羟甲基糠醛和糠醛[J]. *中国酿造*, 2014, 33(1): 133–136.
- Huang XW, Feng XJ. Determination of 5-hydroxymethyl furfural and furfural in caramel for soy sauce by SPE-HPLC [J]. *China Brew*, 2014, 33(1): 133–136.
- [39] 吴小琼, 陈中文, 管健, 等. 固相萃取-同位素内标 GC-MS 法测定酱油中的4种氯丙醇[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(10): 1422–1424.
- Wu XQ, Chen ZW, Guan J, *et al.* Determination of 4 chloropropanols in soy by SPE- GC/MS using isotope internal standard [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(10): 1422–1424.
- [40] 车巨龙, 樊晓红. 气质联用测定酱油中氯丙二醇研究[J]. *山西化工*, 2015, 1: 47–49.
- Che JL, Fan XH. Study on determination of chlorine propanediol in soy sauce by GC-MS [J]. *Shanxi Chem Ind*, 2015, 1: 47–49.
- [41] 王丽英, 任贝贝, 杨立新, 等. 同位素稀释超高效液相色谱-串联质谱法测定酱油、醋和饮料中的4-甲基咪唑[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(3): 962–967.
- Wang LY, Ren BB, Yang LX, *et al.* Determination of 4-methylimidazole in soy sauce, vinegar and beverage by ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2015, 6(3): 962–967.
- [42] Li YT, Li L, Li B, *et al.* Optimization of pretreatment for free and bound n-epsilon-(carboxymethyl) lysine analysis in soy sauce [J]. *Food Anal Method*, 2015, 8(1): 195–202.
- [43] Zhang JX, Miao MM, Niu XM, *et al.* Simultaneous quantitative determination of four kinds of parabens in soy sauce by UPLC-MS/MS [J]. *Asian J Chem*, 2014, 26(16): 5082–5086.
- [44] Wu PG, Zhang LQ, Wang LY, *et al.* Simultaneous determination of ethyl carbamate and 4-(5-methylimidazole in yellow rice wine and soy sauce by gas chromatography with mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2014, 37(16): 2172–2176.
- [45] Huang Z, Pan XD, Wu PG, *et al.* Validation (in-house and collaborative) of the quantification method for ethyl carbamate in alcoholic beverages and soy sauce by GC-MS [J]. *Food Chem*, 2013, 141(4): 4161–4165.
- [46] Frerot E, Chen T. Identification and quantitation of new glutamic acid derivatives in soy sauce by UPLC/MS/MS [J]. *Chem Biodivers*, 2013, 10(10): 1842–1850.
- [47] Henry N, Delepee R, Seigneuret JM, *et al.* Synthesis of water-compatible imprinted polymers of in situ produced fructosazine and 2,5-deoxyfructosazine [J]. *Talanta*, 2012, 99: 816–823.
- [48] Yamaguchi H, Masuda T. Determination of 4(5)-methylimidazole in soy sauce and other foods by lc-ms/ms after solid-phase extraction [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(18): 9770–9775.
- [49] Li YT, Li L, Li B, *et al.* Optimization of pretreatment for free and bound N-epsilon-(carboxymethyl) lysine analysis in soy sauce [J]. *Food Anal Method*, 2014, 8(1): 195–202.
- [50] Wang YH, Yan JC, Liu JH. Rapid determination of 3-chloro-1,2-propanediol in soy sauce by gas chromatography-mass spectrometry with isotopic dilution method [J]. *Chin J Anal Chem*, 2007, 35(11): 1657–1660.
- [51] Oguri S, Enami M, Soga N. Selective analysis of histamine in food by means of solid-phase extraction cleanup and chromatographic separation [J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 1139(1): 70–74.
- [52] Retho C, Blanchard F. Determination of 3-chloropropane-1,2-diol as its 1,3-dioxolane derivative at the mu g kg(-1) level: application to a wide range of foods [J]. *Food Addit Contam*, 2005, 22(12): 1189–1197.
- [53] 周相娟, 谢精精, 赵玉琪, 等. 气相色谱-质谱法测定酱油中氯丙醇类化合物[J]. *中国调味品*, 2011, 5: 88–91.
- Zhou XJ, Xie JJ, Zhao YQ, *et al.* Determination of chloropropanols in soy sauce by GC/MS [J]. *China Cond*, 2011, 5: 88–91.
- [54] 徐小民, 何华丽, 阮瑜迪, 等. 气相色谱-串联质谱法测定黄酒和酱油中的氨基甲酸酯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(3): 705–709.
- Xu XM, He LH, Ruan YD, *et al.* Determination of ethyl carbamate in Chinese rice wine and soy sauce by gas chromatography-tandem mass

- spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(3): 705–709.
- [55] 徐小民, 何华丽, 阮宇迪, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定调味品中的氨基甲酸乙酯和氯丙醇[J]. *色谱*, 2013, 11(31): 1129–1133.
- Xu XM, He LH, Ruan YD, *et al.* Simultaneous determination of ethyl carbamate and chloropropanols in flavorings by gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2013, 11(31): 1129–1133.
- [56] 吴玉奎, 冼燕萍, 郭新东, 等. 分散固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定酱油中的 2-甲基咪唑和 4-甲基咪唑[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(5): 1357–1364.
- Wu YL, Xian YP, Guo XD, *et al.* Quantitative determination of 2-and 4-methylimidazole in soy sauce using dispersive solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(5): 1357–1364.
- [57] 陈达炜, 苗虹, 赵云峰. 分散固相萃取/气相色谱-质谱法测定酱油及食醋中氨基甲酸乙酯[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(1): 108–111.
- Chen DW, Miao H, Zhao YF. Determination of ethyl carbamate in soy sauce and vinegar by dispersive solid phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2014, 33(1): 108–111.
- [58] 李春丽, 严守雷. 分子印迹固相萃取-高效液相色谱法测定酱油中酪胺含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(9): 2728–2734.
- Li CL, Yan SL. Determination of tyramine in soy sauce by molecular imprinting solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2014, 5(9): 2728–2734.
- [59] 王会枝, 杨柳, 沈妍铮, 等. 印迹固相萃取-HPLC 对酱油中防腐剂的选择分析[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2011, 32(2): 40–44.
- Wang HZ, Yang L, Shen YZ, *et al.* Selective analysis of preservatives in soy sauce by using molecularly imprinted solid phase extraction-high performance liquid chromatography [J]. *J Henan Univ Technol (Nat Sci Ed)*, 2011, 32(2): 40–44.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



任 敏, 研究实习员, 主要研究方向为仪器分析。

E-mail: ms.renmin@yahoo.com



汪 雨, 博士, 副研究员, 主要研究方向为分析化学。

E-mail: wyrain68@163.com