

部分食品样品萃取技术及检测对象的研究进展

李 想, 曹志文, 李 文, 李 辉, 刘林林, 刘元艳*

(北京中医药大学中药学院, 北京 100029)

摘 要: 食品安全关系到每个国民的身体健康和生活质量, 因此加强食品安全的检测是非常有必要的, 而食品样品的前处理是安全检测过程当中非常重要的步骤。本文针对食品样品的前处理研究现状进行了分析, 包括年代分析和主题分布, 发现食品样品前处理是近些年刚发展起来的。同时对几种常用的前处理技术的适用范围、研究现状以及每种方法的优势进行了分析, 固相萃取技术的优势在于可以同时完成样品的富集和净化, 提高检测的灵敏度, 但存在液面问题; 超临界流体萃取的提取效率高、热敏性成分不易被破坏, 能够很好的实现选择性分离且保持提取物的天然特性, 但不适合含有强极性基团或分子量过大的成分; 微波辅助萃取速度快、溶剂用量少并且可以选择性加热, 但是要求物料具有良好的吸水性。另外, 食品中的药物残留会引发抗菌药物耐药性的发展, 食品添加剂、重金属以及环境污染物的残留会带来致癌、急慢性中毒等问题, 危害人类身体健康, 最后针对该领域存在的问题提出了解决措施。

关键词: 食品样品前处理; 固相萃取; 分散固相萃取; 磁性固相萃取; 药物残留; 食品添加剂; 重金属残留

Research progress on food sample pretreatment technology and test objects

LI Xiang, CAO Zhi-Wen, LI Wen, LI Hui, LIU Lin-Lin, LIU Yuan-Yan*

(School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: Food safety is related to the health and quality of life of every citizen, so it is necessary to strengthen the testing of food safety, and the pretreatment of food samples is a very important step in the process of safety testing. This paper analyzed the current status of pretreatment research on food samples, including chronological analysis and topic distribution. It was found that food sample pretreatment had just been developed in recent years. At the same time, the application scope, research status and advantages of several common pretreatment techniques were analyzed. The advantage of the solid phase extraction technology was that the sample could be enriched and purified at the same time, and the sensitivity of the detection was improved. However, there was a liquid level problem. The extraction efficiency of the supercritical fluid extraction was high, and the heat sensitive component was not easily damaged. It was very good to achieve selective separation and maintain the natural characteristics of the extract, but not suitable for components containing strong polar groups or excessive molecular weight. The speed of microwave-assisted extraction was fast, the solvent was used in a small amount and could be selectively heated, but the material was required to have good water absorption. In addition, drug residues in food will lead to the development of antimicrobial resistance, and the residues of food additives, heavy metals and environmental

基金项目: 国家自然科学基金项目(81573569)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (81573569)

*通讯作者: 刘元艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。E-mail: yyliu_1980@163.com

*Corresponding author: LIU Yuan-Yan, Ph.D, Associate Professor, School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China. E-mail: yyliu_1980@163.com

pollutants will bring cancer, acute and chronic poisoning and other problems, endangering human health. Finally, some solutions are proposed for the problems in this field.

KEY WORDS: food sample pretreatment; solid phase extraction; dispersive solid phase extraction; magnetic solid phase extraction; drug residues; food additives; heavy metal residues

1 引 言

食品安全问题关系到每个人的健康, 因此对其进行检测的意义重大, 而样品前处理也就成为了一个关键的步骤。近几年来新出现的固体萃取、超临界流体萃取、微波辅助萃取等方法在食品样品前处理的领域得到了广泛应用, 基于这点, 首先分析了食品样品前处理研究的年代分布和主题分布情况, 其次对于食品分析样品前处理方法和检测对象进行了简单概述, 指出几种前处理方法各自存在的问题, 并且提出了解决措施, 另外强调了药物、食品添加剂、重金属以及环境污染物对人体健康的危害和检测的必要性, 以期对以后的食品样品分析工作提供一定的参考。

2 食品样品前处理的研究现状

2.1 年代分布

最早的关于食品样品前处理的研究出现在 1975 年, 但数量非常少, 而 2003 年以后对于这方面的研究呈现大幅度的上升趋势, 虽然近两年略有减少, 但是可以看出对于食品样品前处理是目前的一个研究热点(图 1)。

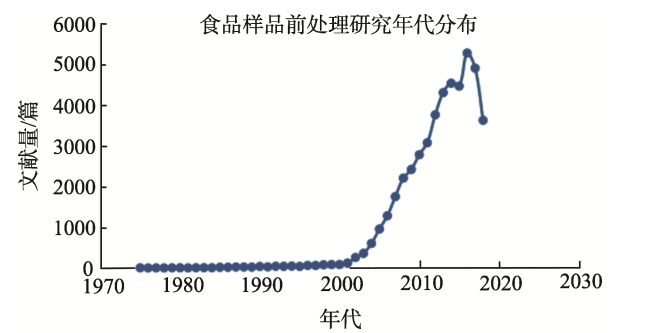


图 1 食品样品前处理研究年代分布
Fig.1 Distribution of food sample pretreatment studies

2.2 主题分布

食品样品的前处理主要分为 2 个方面的内容: 技术和检测对象, 从统计数据来看前处理技术主要用到了固相萃取、分散萃取以及固相微萃取, 而在检测对象中药物残留以及食品添加剂是很多人关注的重点。另外, 综述的数量仅占总文献量的四分之一, 绝大多数为实验性论文, 说明在食品样品前处理这一领域还需要继续归纳总结。并且, 实验性论文大多只针对某一种成分, 对于该领域还欠缺一些概括性的结论(见表 1)。

表 1 食品样品前处理文献主题分布
Table 1 Literature topic distribution of food sample pretreatment

分类	频次/篇
固相萃取	14112
分散固相萃取	5569
磁性固相萃取	964
超临界流体萃取	11104
微波辅助萃取	1231
食品样品前处理检测对象	19127
药物残留(兽药、农药)	3415
食品添加剂(防腐剂、食品违禁物、生长激素等)	9148
重金属残留	5274
环境污染物	6468
综述	12343
总计	47783

3 食品样品前处理技术

3.1 固相萃取技术

固相萃取技术(solid phase extraction, SPE)是目前很受欢迎的一种样品制备技术, 以固-液色谱理论为基础, 对食品样品进行制备、纯化和浓缩。固相萃取技术主要应用于食品中各类成分的检测, 比如红酒当中的色素, 鸡蛋当中的棉酚等^[1]。该技术的核心是要根据待测物的性质选择适当的吸附剂材料^[2], 然后通过活化、进样、淋洗、洗脱 4 个步骤进行样品的处理, 对于吸附剂的选择要注意: 吸附剂的极性应该与被吸附物(即待测物)相近; 吸附剂应该具有选择吸附的能力, 从而有利于样品中待测物更加准确地分离, 除此以外, 还需要考虑吸附剂的比表面积和容量大小。Giovannoli 等^[3]基于 16 种功能单体, 4 种交联剂和 4 种不同的致孔溶剂制备了 256 种组合的聚合物库。筛选它们在不同培养基(pH 3.2 的乙腈和柠檬酸盐缓冲液)中对展青霉素的结合, 目的是为了鉴定出对靶化合物具有良好结合特性的聚合物制剂。最终选择了在氯仿中制备的甲基丙烯酸-四丙烯酸共聚物作为固相萃取材料, 加入浓度为 25 μg/L (64%±12%)、50 μg/L(83%±5.6%)和 100 μg/L(76%±4.5%)的含有展青霉素的果汁可获得色谱图和回收率, 以及在浓度水平为 25 μg/L 时评估的日内和日间重现性分别为 5.6%

和 7.6%。Lehotay 等^[4]的研究展示了一种全自动高通量微柱固相萃取净化技术(mini-SPE)在快速低压气相色谱-串联质谱(low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry, LPGC-MS/MS)分析食品中的农药和环境污染物方面的应用。在 5 d 时间里, 对 10 种不同食物(苹果、猕猴桃、胡萝卜、羽衣甘蓝、橙子、黑橄榄、小麦籽粒、干罗勒、猪肉和鲑鱼)的 230 种加标提取物采用自动化微柱固相萃取技术进行净化和分析, 并且在不需要重新更换和调整仪器的情况下, 使用 LPGC-MS/MS 对 54 种农药和 43 种环境污染物进行了 325 次分析, 最终表明自动化 mini-SPE 与 LPGC-MS/MS 联用在大批量的操作中产生了准确的结果, 同时减少了劳动力和数据审查的工作, 说明固相萃取技术具有很好的发展和应用前景。值得注意的是, 这种方法的缺点在于针对固体样品需要制备成液体形态才能进行固相操作, 且液体要求洁净度高。另外, 在进行活化、净化、洗脱等典型的固相萃取操作时, 要求在液面下降到筛板以下时换加不同的溶剂, 加得太早或者太晚都会对结果产生很大影响, 因此液面问题是固相萃取技术应用急需解决的瓶颈。此外这种方法还存在不能加热的问题。

3.1.1 分散固相萃取

分散固相萃取法 (quick, easy, cheap, effective rugged, and safe, QuEChERS)方法涉及到微量提取, 现已被应用于食品中各种外源性物质的分析, 比如各种水果和蔬菜中的杀虫剂, 薯片中的丙烯酰胺, 花生酱和巧克力中的黄曲霉毒素。主要的步骤包括: 先将待测样品分散均匀后用乙腈萃取, 然后进行盐析分层, 再通过离心的方式将吸附剂 C_{18} 等吸附的杂质除去达到净化的目的。乙腈作为一种首选的萃取试剂在避免大量亲脂性物质被提取出来的同时可以萃取样品中残留的多种农药, 不同的吸附剂具有不同的适用范围, C_{18} 可以除去部分的甾醇类杂质, 而伯仲胺(primary secondary amine, PSA)常与 C_{18} 联合使用增强吸附作用, 单独使用主要可以吸附色素和糖类等, 除了这 2 种以外还有石墨化炭黑也是一种很好的吸附剂。与其他技术相比, QuEChERS^[5]具有自己独特的优势, 包括快速样品制备、对试剂和实验室设备的要求比较低^[6]等。与液-液萃取法相比降低了含氯试剂的使用率和样品的数量, 从而减少实验人员与有害试剂接触, 可以降低成本并且提高安全性, 这种方法允许同时测定具有不同极性和挥发性的农药, 以及分析各种基质(包括富含脂肪的动物产品)中的外源性物质。值得注意的是, 选择适当的试剂对于萃取的效果是至关重要的^[4], 优化的 QuEChERS^[7]方法可以在分析牛奶^[8]中的外源性物质时节省成本和时间, 采用响应曲面法改变吸附剂, 包括 NaOAc、PSA 和 C_{18} 的用量, 可以同时测定牛奶中的 14 种农药, 得到亲水性农药的回收率>82%, 4 种亲脂性农药<80%^[9]。通过与质谱或电子俘获检测器偶联的气相色谱分析来测定肉类中农药残留、绵羊肉中的有机氯农药

和拟除虫菊酯等, 得到回收率在 70%~120%之间, RSD<20%^[10]。鱼类中最重要的污染物是有机污染物, 如有机氯农药和多氯联苯, 它们在脂肪组织中积累, 会对人体健康产生负面影响。采用 $CaCl_2$ 和 PSA 改良的 QuEChERS 方法^[11], 通过冷冻法去除鱼的组织中的脂肪, 使罗非鱼中有机氯农药和多氯联苯的气相色谱-质谱联用回收率(70%~115%)都达到了很好的效果。

3.1.2 磁性固相萃取

磁性固相萃取(magnetic-solid phase extraction, MSPE)是一种利用超对位磁性吸附剂进行萃取的新型固相萃取技术。它在分离科学方面具有很大的优势。这种吸附剂不需要像传统的固相萃取法那样被装入墨盒中。此外, 在萃取容器外放置一个外部磁铁, 不需要离心或过滤, 可以很容易地实现相分离, 使得样品制备简单快速。MSPE 的萃取剂采用磁性纳米粒子(magnetic nanoparticles, MNPs)^[12], 目前研究最多的是 Fe_3O_4 纳米粒子^[13], 但是由于这种吸附剂本身的特点导致它容易发生团聚, 所以出现了一些磁性材料的修饰方法, 比如说碳纳米管材料, 在 MNPs 的表面修饰碳纳米材料可以有效的起到抗氧化的作用; 表面活性剂(TW-20-C12 和 TW-40-C12)修饰因为具有很好的抗干扰性和重现性^[9], 在检测类固醇激素类化合物时可以得到较高的回收率; 除了这些还可以使用金属离子、蛋白质、聚合物等进行修饰。MSPE 在食品样品的制备中使用非常广泛, 大豆是世界上最重要的农作物之一, 是大多数亚洲国家的主食, 也是家畜和水产养殖的饲料。但是在豆浆和其他液体大豆产品中测定异黄酮的样品制备的大多数方案中需要涉及到繁琐的冷冻干燥和耗时的提取程序, 因此, 建立一种快速、简便、选择性、高效的测定异黄酮的样品制备方法具有重要意义。采用磁性固相萃取法就很好地解决了这一问题, 使用黄芩苷功能化磁性纳米颗粒^[14]作为选择性提取异黄酮的有效磁性固相萃取剂^[10], 将吸收剂加入豆浆溶液中, 可以使豆浆中的目标分析物(异黄酮)吸附在它的表面, 进行剧烈的振动。然后利用外部磁选机从悬浮液中回收含有捕获分析物的吸附剂, 并将分析物洗脱出来, 用高效液相色谱-电喷雾三重四极杆质谱法进行分析。与广泛使用的冻干方法相比, MSPE 的应用大大简化了样品预处理, 样品制备时间不超过 10 min, 是一项值得继续深入研究的食物样品制备方法。目前正在研究中的一些新的技术, 比如: 分子印迹技术与液相二级质谱(LC-MS/MS)联用、单微滴萃取等, 这些新型技术的优点主要在于将现有的萃取技术结合使用从而提高效率、缩短时间、降低成本, 具有很开阔的研究前景。

3.2 超临界流体萃取

超临界流体萃取技术 (supercritical fluid extraction, SFE)是把有机溶剂萃取和传统的蒸馏技术结合起来, 从而

利用超临界流体实现萃取物与基质的分离、纯化, 这种方法的优点在于提取效率高、热敏性成分不易被破坏并且无溶剂残留, 能够很好的实现选择性分离且保持提取物的天然特性^[15], 但是缺点在于萃取组分如果含有强极性基因或分子量过大会使萃取变得困难。超临界流体同时具备液体的高溶解能力和气体的高渗透能力, 是一种气液两相混合均匀的流体状态。在食品样品的处理过程当中通过改变温度和压力来控制流体的密度, 改变其溶解的能力, 并且在待分离物质与超临界流体充分接触后会形成流动相, 流动相也会受到温度和压力的影响, 使待分离的组分按照沸点高低、分子量大小以及溶解能力的不同依次被溶解并携带出来^[16], 从而去除有害物质实现选择性分离。现代食品处理中利用超临界流体萃取技术可以进行脱酸处理, 例如去除大豆油^[17]、橄榄油^[18]中的游离脂肪酸, 此外还可以进行精油的回收等。超临界流体萃取技术最早是由美国通用食品公司开始使用, 他们将超临界 CO₂ 萃取技术用于工业化生产, 德国、英国、法国等紧随其后。比其他国家稍晚, 我国从 20 世纪 80 年代起才开始进行关于中草药的超临界流体分离和萃取研究, 目前也已经取得了不错的研究进展, 左玉帮等^[19]采用超临界萃取技术结合溶剂提取技术, 设计正交试验, 最终确定在二氧化碳流量 10 L/h, 压力 60 MPa, 温度为 40 °C 时提取 270 min 是用于提取大豆异黄酮效果最佳。

3.3 微波辅助萃取

微波辅助萃取技术(microwave-assisted extraction, MAE)是一种利用微波加热来加速溶剂萃取食品样品中目标成分(尤其是有机化合物)的方法, 萃取的机理有两种: 一种是高频电磁波可以穿透萃取的介质, 到达植物内部的腺细胞和维管束, 吸收微波能的水分可以使细胞内部温度迅速上升, 使内部压力大于细胞壁膨胀的能力, 最终导致细胞破裂, 内容物流出。萃取介质溶解后, 进行分离便可获得所需的萃取物。另外一种是利用微波产生的电磁场, 加速被萃取物向溶剂界面扩散的速率, 例如在微波场作用下, 水分子变成激发态或汽化, 可以减少萃取的时间并且降低萃取温度, 最大限度地保证萃取质量。与其他方法的不同点在于微波辅助萃取技术可以实现内外同时加热和选择性加热, 并且同时萃取多个样品, 优点是速度快、溶剂用量少(不到索氏提取法所需溶剂的 50%), 很适合用于热不稳定的成分。但是, 对于热敏性的物质, 微波加热会导致变性和失活, 并且要求物料具有良好的吸水性, 否则细胞难以吸收微波将自身击破, 并且微波提取对组分的选择性较差。这种萃取方法常用于对食品植物中的油脂、天然色素、农药残留的提取, 吴丽杰^[20]将液相萃取法与传统动态微波辅助萃取法结合, 使用非极性溶剂作为单一提取剂对大豆和玉米中的除草剂进行检测, 效果良好, 并且发现动态微波辅助萃取可以有效地简化实验步骤, 实现食品样

品中大量脂肪与目标物的快速分离, 缩短样品处理时间, 为高脂肪样品的处理提供依据。微波萃取处理技术在萃取过程中需要注意辐射条件、温度、溶剂的选择, 许相雯^[21]通过提取蓝莓中的花青素进行单因素实验得出结论, 在乙醇浓度是 55%(V:V)、固液比为 1:34(g/mL)、温度是 47 °C 的条件下萃取 7 min 可以到达最高的萃取率, 并且对萃取结果的影响大小顺序为: 固液比>乙醇浓度>温度>时间。

除了固相萃取技术、超临界流体萃取技术、微波辅助萃取技术以外, 食品样品中的成分萃取还有很多方法, 例如分散液液微萃取技术通过结合超声辅助、空气辅助形成的新型技术可以很好地应用于食品中农药残留的测定。目前的食品样品提取手段已经可以很好的解决传统样品存在的预处理技术繁杂耗时、处理效果不佳等缺点, 实现成本低、选择性高、准确度高、灵敏度高的要求, 但对于萃取方法的改进和创新仍然在进行当中。

4 食品样品前处理的检测对象

4.1 药物残留(兽药、农药)

兽药中使用的各种抗生素家族包括磺胺类^[22,23]、喹诺酮类^[24,25]、甲氧苄氨嘧啶类等, 这些药物的残留物会污染人类食用的食品, 如牛奶^[26,27]、鸡蛋^[28], 从而对健康造成严重危害。动物源食品中的药物残留^[4,18]也会引发抗菌药物耐药性的发展, 近年来已经成为一个严重的国际问题。食品当中兽药含量超标会有很多危害, 比如增强机体的耐药性, 引起肠道菌群的紊乱等; 对于自然环境来说, 兽药会污染人类可能接触到的水源、动物等, 通过食物链不断积累最后严重危害人体健康。随着技术不断进步, 兽药检测的方法也在不断地完善, 除了我们熟知的理化分析法中的气相色谱法、毛细管电泳法^[29,30]等, 还有生物化学法也可以进行检测, 比如酶免疫分析法^[4]、荧光免疫分析法。卡那霉素被认为是由链霉菌发酵产生的氨基糖苷类抗生素的重要亚类, 使用电化学免疫传感器监测各种食品样品中的卡那霉素^[31], 回收率为 99.4%~106%; 同样, 一种使用了银杂介孔四氧化三铁纳米颗粒和硫氨酸混合石墨烯片的高灵敏度无标签免疫传感器对卡那霉素进行测定, 具有检测限低(15 pg/mL)、线性范围宽(0.050~16 ng/mL)、分析时间短(3 min)、稳定性高、检测卡那霉素选择性好等优点。

食品当中农药残留^[32]的原因有以下几种: 生产过程当中使用了不易分解的农药; 施用农药的过程当中污染环境, 在相同的农田里种植其他作物时会再次污染其他作物。另外, 由于作物在生长过程当中, 不仅被施用农药以外还会不断从土壤中不断吸收少量的农药, 就会导致体内蓄积的农药含量过高, 这种现象叫做生物富集。目前使用的农药品种可达 1400 种, 其中包括除草剂、杀虫剂^[30,33]、杀线虫剂和杀菌剂。残留在机体的农药会产生严重的后果,

比如有机磷类农药, 其结构与乙酰胆碱相似, 在进入人体后会与乙酰胆碱酯酶结合, 使乙酰胆碱不能水解而大量蓄积造成部分中枢神经功能过度兴奋。目前用于检测农药残留的前处理技术^[34], 主要有固相微萃取法、微波辅助萃取法等, 固相微萃取法的优点在于无需试剂、变异系数小、方法简单, 可以与 HPLC、GC 和 MS^[35]联用。微波辅助萃取法^[36]可以缩短样品的分析时间、提高分析效率, 并且对环境污染小。陈金泉^[37]使用 HPLC-紫外检测法对三唑磷、硫磷、倍硫磷、对硫磷和辛硫磷这 5 种农药在茶叶当中的残留进行了分离测定, 得到茶叶的添加平均回收率在 67.5%~101.8%之间, $RSD \leq 16.2\%$ 。

4.2 食品添加剂

食品添加剂作为食品加工过程当中的一种不可缺少的辅料可以提高食品的品质, 但是如果食品当中含量超标或者长期使用不合格的添加剂就会对人体造成严重的危害, 因此, 在食品样品的前处理过程当中, 添加剂的检测非常有必要。主要的种类包括: 防腐剂、甜味剂、色素等。食品添加剂的使用^[38]主要存在下面几种问题: 第一是超量使用^[37], 在混合使用多种添加剂的时候应该满足总添加剂的在各自规定下的比例之和不超过 1, 但是一些食品生产者对此并不了解, 只是遵循了每种添加剂的使用量均不超过其规定的最大限度的要求或者在生产多个环节中使用添加剂, 导致最终的食品添加剂超量。第二是由于超范围使用, 虽然添加剂是合格的, 但是用于不合适的生产当中会严重损害消费者的健康。第三是违禁使用, 为了达到更好的防腐效果或者降低成本, 一些生产厂家在食品当中添加三聚氰胺^[39]、罗丹明 B^[40,41]等来获取利润。

目前食品添加剂样品的前处理技术正在不断发展中, 主要的提取方法有: 均质法主要用于制备果蔬类的样品, 优点是速率快、样品成分提取效率高但只适用于少量的样品; 振荡法对样品成分提取比较充分但是耗费时间长; 加速溶剂萃取法^[42,43]是目前很受欢迎的一种方法, 具有提取溶剂少、速率快、提取充分的优势, 除了这些还有超临界流体萃取法等新型提取方法。武宇晨^[44]建立了可用于检测酸性防腐剂、非糖类甜味剂以及生物碱共 11 种食品添加剂的毛细管胶束电色谱新方法, 该方法的加标回收率在 81.6%~115.0%之间, 检出限在 0.25~2.5 mg/L 之间, 准确性较高。

4.3 重金属残留

由于环境污染的加剧, 以及各种废气、未经处理的污水排放导致土壤的重金属污染问题^[45,46]十分严重, 大量的农作物由于吸附重金属会迁移到人类和动物体内难以去除, 引起急性和慢性中毒事件, 少量的重金属进入机体后往往不容易被人察觉, 因此也增加了其危害性。重金属元素可以分为两大类, 一种是人体需要的营养元素, 比如锌, 但

是过量的锌会妨碍人体对铜的吸收, 产生贫血等症状; 另外一类是有害的重金属元素, 比如六价铬属于高危剧毒物质。根据统计数据显示, 食品当中铅的污染^[47]较为严重, 对于多种生理功能和器官都有破坏作用, 通过抑制磷酸激酶导致肌肉无法收缩, 严重者可能发展为肌体无力, 感觉减退。De 等^[48]利用原子质谱法检测浓缩咖啡代用品中的重金属铅和镍的含量, 计算对每日耐受摄入量(TDI)的贡献, 发现根据胶囊的类型不同, 一杯咖啡当中铅的含量可占该金属 TDI 的近 42%~79%, 而镍的风险暴露是检测到的重金属中是最高的, 大于每日耐受摄入量的 100%, 这些结果表明与人类接触的多种途径和消费品中存在着大量重金属残留, 因此在食品样品的前处理过程非常有必要进行严格的重金属残留检测。目前主要通过干法、湿法和微波消解法对食品的样品进行前处理, 然后利用原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱等进行检测。闫珂等^[49]采用电化学检测技术对小米等食品样品中的铅和镉进行测定, 得到加样回收率为 82%~115%。除了药物、食品添加剂、重金属以外食品当中还可能存在着微生物残留、有机物污染等, 加强食品样品的检测可以保障食品的安全性, 有效地维护消费者的利益。

4.4 环境污染物

食品中的环境污染物主要来源于这些方面: 空气污染、生物链的富集以及包装材料的迁移等, 如果是来源于食物链的富集, 这种类型的污染物比如多氯联苯、二噁英类、多环芳烃很难降解, 并且会对人体产生致畸、致癌等不良后果, 目前广泛应用的环境污染物的检测方法主要有液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱-质谱联用法以及高效液相色谱法, 但是所需的样品前处理费时且成本高, 不适合大批量样品使用。基于可替宁、柠檬黄和双酚 A 的抗体, 雷雅静等^[50]建立了间接竞争酶联免疫吸附剂测定 (enzyme linked immunosorbent assay, ELISA) 的检测方法, 对人体尿样中 3 种重金属含量进行测定, 得到柠檬黄的最低检测限为 0.04 ng/mL, 变异系数为 3.28%~14.9%, 方法回收率为 99.8%~106.6%; 可替宁的最低检测限为 0.04 ng/mL, 变异系数为 4.63%~12.9%, 回收率为 97.23%~111.26%; 双酚 A 的最低检测限为 0.08 ng/mL, 变异系数为 6.23%~14.58%, 回收率为 100.99%~113.81%。另外, 刘丽娟等^[51]建立了利用气相色谱-三重四级杆质谱的分析方法对 43 种环境污染物(包括烷基酚、邻苯二甲酸酯、多环芳烃)进行分析, 在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内, 相关系数为 0.9956~1.000, 线性关系良好。近年来, 人们发现了一种新型的环境污染物: 高氯酸盐, 通过抑制甲状腺对 I 的吸收, 干扰机体的正常功能, 影响人体的发育和代谢, 值得注意的是高氯酸盐具有高溶解性、高稳定性和非挥发性等特点, 可以污染土壤、水体等介质, 经食物链不断富集后

对食品安全构成严重威胁。目前,已在蔬菜、牛奶等食品中检测到了高氯酸盐的污染现象,人体血液、母乳等体液中也发现了高氯酸盐的存在,这些由于环境污染而引起的食品安全问题已经成为一项亟待解决的任务,需要通过探明污染来源以及人体暴露途径,来制定适宜的环境管理条例,确保人类的身体健康。

5 总结与展望

我国对食品样品处理的研究在 2003 年后才逐渐发展起来,并且研究的内容是通过固相萃取、超临界流体萃取、微波辅助萃取等多种手段,对食品当中的药物残留、添加剂、重金属以及环境污染物等进行检测。目前的研究表明固相萃取技术的优势在于可以同时完成样品的富集和净化,提高检测的灵敏度,比液液萃取的速度更快,并且节省溶剂,可以自动化批量处理样品,但是局限性在于针对固体样品需要制备成液体形态才能进行固相操作,且液体要求洁净度高。另外,在进行活化、净化、洗脱等典型的固相萃取操作时,要求在液面下降到筛板以下时换加不同的溶剂,加得太早或者太晚都会对结果产生很大影响,因此液面问题是固相萃取技术应用急需解决的瓶颈。超临界流体萃取的优点在于提取效率高、热敏性成分不易被破坏并且无溶剂残留,能够很好地实现选择性分离且保持提取物的天然特性,但是萃取组分如果含有强极性基团或分子量过大会使萃取变得困难。微波辅助萃取的优点则是速度快、溶剂用量少以及选择性加热,很适合用于热不稳定的成分,但是要求物料具有良好的吸水性,否则细胞难以吸收微波将自身击破,并且微波提取对组分的选择性较差。食品中的药物残留会引发抗菌药物耐药性的发展,食品添加剂、重金属以及环境污染物的残留会带来致癌、急慢性中毒等问题,影响人类的身体健康。

食品样品的处理还存在许多问题亟待解决,建议今后的研究工作可以从以下几个方面改进:

(1) 将西方国家的新兴技术与我国现有的研究成果结合。西方国家对于食品样品的分析手段研究会关注食品在加工或储存过程中质量、营养和热物理特性的变化,例如差示扫描量热法的使用,液氮冷冻装置的应用等,通过比较发现这些技术和设备在国内虽然有研究但并未广泛的应用于食品样品处理的领域。

(2) 采用多种技术手段联用的方法克服单一技术存在的缺点。例如联合使用 QuEChERS, 微柱固相萃取以及 LPGC-MS/MS 技术可以有效地提高萃取的效率,但是这样的方法研究还没有形成体系,只有一部分检测对象得到了研究,因此如何将多种前处理技术联合使用,并且让每种类型的检测对象都有对应的技术是我们研究的难点问题。

(3) 加强对食品加工处理的监控。食品安全关系到每

一个国民,想要从根本上解决问题应该从源头入手,控制食品污染的源头,关注人体暴露途径,并制定适宜的环境管理条例来保障人类的身体健康,在检测对象方面,也应该增加检测项,并且严格控制检测限确保食品安全。

参考文献

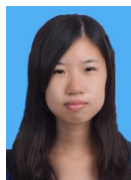
- [1] 田苗苗. 新型样品前处理方法在食品分析中的应用[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
Tian MM. Application of new sample pretreatment method in food analysis [D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [2] 李淑芳. 食品分析中样品制备新技术分析[J]. 食品安全导刊, 2016, (18): 84.
Li SF. Analysis of new technology in sample preparation in food analysis [J]. Chin Food Saf Magaz, 2016, (18): 84.
- [3] Giovannoli C, Spano G, Di F, *et al.* Screening of a combinatorial library of organic polymers for the solid-phase extraction of patulin from apple juice [J]. Toxins (Basel), 2017, 9(5): 174.
- [4] Lehotay SJ, Han L, Sapozhnikova Y. Automated mini-column solid-phase extraction cleanup for high-throughput analysis of chemical contaminants in foods by low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chromatographia, 2016, 79(17): 1113–1130.
- [5] Ibarra IS, Rodriguez JA, Miranda JM, *et al.* Magnetic solid phase extraction based on phenyl silica adsorbent for the determination of tetracyclines in milk samples by capillary electrophoresis [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(16): 2196–2202.
- [6] Islas G, Ibarra IS, Hernandez P, *et al.* Dispersive solid phase extraction for the analysis of veterinary drugs applied to food samples: A review [J]. Int J Anal Chem, 2017, 2017: 1–6.
- [7] Garcia CV, Gotah A. Application of QuEChERS for determining xenobiotics in foods of animal origin [J]. J Anal Methods Chem, 2017, 2017: 1–13.
- [8] Liu HY, Lin SL, Fuh MR. Determination of chloramphenicol, thiamphenicol and florfenicol in milk and honey using modified QuEChERS extraction coupled with polymeric monolith-based capillary liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2016, 150: 233–239.
- [9] Tsartsali N, Samanidou VF. Sample preparation of eggs from laying hens using QuEChERS dispersive extraction for the simultaneous determination of melamine and cyromazine residues by HPLC-DAD [J]. Anal Chem Insight, 2015, 10: 53–58.
- [10] Jeong IS, Kwak BM, Ahn JH, *et al.* Determination of pesticide residues in milk using a QuEChERS-based method developed by response surface methodology [J]. Food Chem, 2012, 133(2): 473–481.
- [11] Lehotay SJ, Sapozhnikova Y, Han L, *et al.* Analysis of nitrosamines in cooked bacon by QuEChERS sample preparation and gas chromatography–tandem mass spectrometry with backflushing [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(47): 10341–10351.
- [12] 黄丹妮. 新型磁性纳米材料在环境样品分析中的应用研究[D]. 上海: 复旦大学, 2014.
Huang DN. Application of new magnetic nanomaterials in environmental sample analysis [D]. Shanghai: Fudan University, 2014.
- [13] 汪彩琴. 超顺磁性 Fe₃O₄ 复合材料的研制及在食品前处理中的应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.

- Wang CQ. Development of superparamagnetic Fe_3O_4 composite material and its application in food pretreatment [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [14] Wang J, Chen Z, Li Z, *et al.* Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phase extraction as a novel technique for the determination of estrogens in pork samples [J]. *Food Chem*, 2016, 204: 135–140.
- [15] 励建荣, 夏明. 超临界流体萃取技术研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2001, 27(9): 79–83.
- Li JR, Xia M. Research progress in supercritical fluid extraction technology [J]. *Food Ferment Ind*, 2001, 27(9): 79–83.
- [16] 卢媛媛, 魏文挺, 胡福良. 超临界 CO_2 流体萃取技术在蜂胶提取中的应用[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(19): 364–368.
- Lu YY, Wei WT, Hu FL. Application of supercritical CO_2 fluid extraction technology in propolis extraction [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2013, 34(19): 364–368.
- [17] Goyal G, Dwivedi AK. Decolourization and deodourization of soyabean oil [J]. *J Ind Pollut Control Paper*, 2013, 29(1): 103–110.
- [18] Vázquez L, Hurtado-Benavides AM, Reglero G. Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling [J]. *J Food Eng*, 2009, 90(4): 463–470.
- [19] 左玉帮, 曾爱武, 袁希钢, 等. 从豆粕中提取大豆异黄酮传质动力学研究[J]. *高校化学工程学报*, 2008, (2): 200–204.
- Zuo YB, Zeng AW, Yuan XG, *et al.* Study on the mass transfer kinetics of soybean isoflavones extracted from soybean meal [J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2008, (2): 200–204.
- [20] 吴丽杰. 动态微波辅助-液相萃取食品和环境样品中农药的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- Wu LJ. Dynamic microwave assisted-liquid phase extraction of pesticides in food and environmental samples [D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [21] 许相雯. 微波辅助萃取蓝莓中花青素及纯化的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2012.
- Xu XW. Microwave-assisted extraction of anthocyanins from blueberries and their purification [D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2012.
- [22] 刘娜. 磺胺类及氟喹诺酮类药物兔单克隆抗体的制备与多残留检测技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- Liu N. Preparation and multi-residue detection technology of sulfonamides and fluoroquinolone rabbit monoclonal antibodies [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [23] Huertas-Pérez JF, Arroyo-Manzanares N, Havliková L, *et al.* Method optimization and validation for the determination of eight sulfonamides in chicken muscle and eggs by modified QuEChERS and liquid chromatography with fluorescence detection [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2016, 124: 261–266.
- [24] 张元, 周伟娥, 李绍辉, 等. 动物源性食品中喹诺酮类残留前处理及分析方法的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(5): 378–383.
- Zhang Y, Zhou WE, Li SH, *et al.* Research progress on pretreatment and analytical methods of quinolones in animal-derived foods [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2016, 37(5): 378–383.
- [25] Speltini A, Sturini M, Maraschi F, *et al.* Fluoroquinolone residues in compost by green enhanced microwave-assisted extraction followed by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1410: 44–50.
- [26] 刘伟艳. 食品中三聚氰胺提取工艺的研究及其液相色谱-质谱检测方法的构建[D]. 吉林: 吉林农业大学, 2013.
- Liu WY. Study on extraction process of melamine in food and construction of liquid chromatography-mass spectrometry [D]. Jilin: Jilin Agricultural University, 2013.
- [27] 陈美瑜. 食品中多种农药残留的气相色谱-质谱与气相色谱-串联质谱分析方法研究与应用[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- Chen MY. Gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry analysis and application of various pesticide residues in food [D]. Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [28] 黎东. 高效液相色谱分析法同时检测食品中的 5 种添加剂[J]. *现代食品*, 2018, (17): 93–96.
- Li D. HPLC assay for the simultaneous detection of food additives [J]. *Mod Food*, 2018, (17): 93–96.
- [29] Hu XZ, Chen ML, Gao Q, *et al.* Determination of benzimidazole residues in animal tissue samples by combination of magnetic solid-phase extraction with capillary zone electrophoresis [J]. *Talanta*, 2012, 89: 335–341.
- [30] Domínguez-álvarez J, Mateos-Vivas M, García-Gómez D, *et al.* Capillary electrophoresis coupled to mass spectrometry for the determination of anthelmintic benzimidazoles in eggs using a QuEChERS with preconcentration as sample treatment [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1278: 166–174.
- [31] Wei Q, Zhao Y, Du B, *et al.* Ultrasensitive detection of kanamycin in animal derived foods by label-free electrochemical immunosensor [J]. *Food Chem*, 2012, 134(3): 1601–1606.
- [32] Wilkowska A, Biziuk M. Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology [J]. *Food Chem*, 2011, 125(3): 803–812.
- [33] Kinsella B, Lehotay SJ, Mastovska K, *et al.* New method for the analysis of flukicide and other anthelmintic residues in bovine milk and liver using liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 637(1-2): 196–207.
- [34] 达晶, 王刚力, 曹进, 等. 农药残留检测标准体系概述及其分析方法进展[J]. *药物分析杂志*, 2014, 34(5): 760–769.
- Da J, Wang GL, Cao J, *et al.* Overview of pesticide residue testing standard system and progress in analytical methods [J]. *J Pharm Anal*, 2014, 34(5): 760–769.
- [35] Lehotay SJ. QuEChERS sample preparation approach for mass spectrometric analysis of pesticide residues in foods [J]. *Methods Mol Biol*, 2011, 747: 65–91.
- [36] Speltini A, Sturini M, Maraschi F, *et al.* Fluoroquinolone residues in compost by green enhanced microwave-assisted extraction followed by ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1410: 44–50.
- [37] 陈金泉. 食品中有机磷农药残留的前处理研究及色谱检测[D]. 福州: 福州大学, 2006.
- Chen JQ. Pretreatment study and chromatographic detection of organophosphorus pesticide residues in food [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2006.
- [38] 王雪梅. 富含脂肪食品中添加剂检测的高效样品前处理技术研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2018.
- Wang XM. Research on high-efficiency sample preparation technology for

- additive detection in fatty foods [D]. Yantai: Yantai University, 2018.
- [39] 卢业举, 舒勇, 赵成仕. 气相色谱-串联质谱法测定食品中的三聚氰胺[J]. 色谱, 2008, (6): 749-751.
- Lu YJ, Shu Y, Zhao CS. Determination of melamine in food by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2008, (6): 749-751.
- [40] 王敏娟, 聂晓玲, 田丽, 等. 超高效液相色谱法测定辣椒油中罗丹明 B 的 3 种样品前处理方法比较[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(21): 3049-3052.
- Wang MJ, Nie XL, Tian L, *et al.* Comparison of three methods for pretreatment of rhodamine B in chili oil by ultra performance liquid chromatography [J]. Chin J Health Lab Technol, 2017, 27(21): 3049-3052.
- [41] 薛昆鹏, 金小青, 余冲, 等. 固相萃取-高效液相色谱-荧光法测定辣椒制品中罗丹明 B[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(6): 2375-2380.
- Xue KP, Jin XQ, Yu C, *et al.* Determination of rhodamine B in capsicum products by solid phase extraction-high performance liquid chromatography-fluorescence method [J]. J Food Saf Qual, 2016, 7(6): 2375-2380.
- [42] 欧小群, 马丽艳, 潘赛超, 等. 加速溶剂萃取技术在食品安全检测中的应用[J]. 中国食品学报, 2018, 18(5): 222-231.
- Ou XQ, Ma LY, Pan SC, *et al.* Application of accelerated solvent extraction technology in food safety testing [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2018, 18(5): 222-231.
- [43] 陈建中, 葛水莲, 杨明建, 等. 加速溶剂萃取-高效液相色谱法测定方便面中栀子黄色素[J]. 食品科学, 2016, 37(10): 208-212.
- Chen JZ, Ge SL, Yang MJ, *et al.* Determination of gardenia yellow in instant noodles by accelerated solvent extraction-high performance liquid chromatography [J]. Food Sci, 2016, 37(10): 208-212.
- [44] 武宇晨. 食品中常用添加剂的高效毛细管电泳分析方法研究及应用[D]. 北京: 首都医科大学, 2016.
- Wu YC. Research and application of high performance capillary electrophoresis analysis method for commonly used additives in food [D]. Beijing: Capital Medical University, 2016.
- [45] 闫森. 食品中重金属元素检测方法浅析[J]. 食品安全导刊, 2018, (12): 116.
- Yan S. Analysis of the detection methods of heavy metal elements in foods [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (12): 116.
- [46] 王佳琪, 郑锡瀚, 罗萌婕, 等. 反相 HPLC-ICP-MS 法同步检测食品中常见食品添加剂及重金属[J]. 广西民族大学学报(自然科学版), 2018, 24(1): 90-94.
- Wang JQ, Zheng XH, Luo MJ, *et al.* Synchronous detection of common food additives and heavy metals in food by reversed phase HPLC-ICP-MS [J]. J Guangxi Univ Nationalities(Nat Sci Ed), 2018, 24(1): 90-94.
- [47] 贺东霞. 不同消解方法对食品样中 Pb、Cd 等重金属测定的影响[J]. 河南预防医学杂志, 2010, 21(5): 334-335, 337.
- He DX. Effects of different digestion methods on determination of heavy metals such as Pb and Cd in food samples [J]. Henan J Prev Med, 2010, 21(5): 334-335, 337.
- [48] De TL, Tisato F, Seraglia R, *et al.* Phthalates and heavy metals as endocrine disruptors in food: A study on pre-packed coffee products [J]. Toxicol Rep, 2017, 17(4): 234-239.
- [49] 闫珂, 刘亚芹, 魏福祥. 食品中重金属铅、镉电化学检测的前处理技术[J]. 河北科技大学学报, 2015, 36(2): 170-175.
- Yan K, Liu YQ, Wei FX. Pretreatment technology for electrochemical detection of heavy metals lead and cadmium in foods [J]. J Hebei Univ Sci Technol, 2015, 36(2): 170-175.
- [50] 雷雅静. 环境污染物检测技术研究及几种环境污染物质的内暴露分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- Lei YJ. Environmental pollution detection technology research and internal exposure analysis of several environmental pollutants [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [51] 刘丽娟, 肖辉, 赵雅松, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法测定植物油中 43 种环境污染物[J]. 食品科技, 2016, 41(9): 271-277.
- Liu LJ, Xiao H, Zhao YS, *et al.* Determination of 43 environmental contaminants in vegetable oil by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Sci Technol, 2016, 41(9): 271-277.

(责任编辑: 武英华)

作者简介



李 想, 主要研究方向为中药学。
E-mail: 349509248@qq.com



刘元艳, 博士, 副研究员, 主要研究方向为中药药效物质基础研究。
E-mail: yyliu_1980@163.com