

色谱技术在食品安全检测方面的应用

祝立群

(珀金埃尔默仪器(上海)有限公司 上海 200131)

摘要 简单回顾了五十年来珀金埃尔默公司在气相色谱技术发展方面的贡献,并介绍了其色谱线产品—气相色谱仪、气质联用仪、自动顶空进样器在食品安全检测方面的应用特点,包括:农残检测,丙烯酰胺分析,啤酒、饮料中风味组分质量控制等。

关键词 农残分析;丙烯酰胺分析;啤酒;风味组分分析;气相色谱仪;顶空进样

中图分类号 0657.7

Chromatography Technology for Food Safety Testing

Zhu Liquan

(PerkinElmer Instrument (Shanghai) Co. Ltd, Shanghai 200131, China)

Abstract The contributions of PerkinElmer on gas chromatography technology over past 50 years are summarized briefly in this paper. The features of the products - GC, GCMS, and Headspace sampler using for food safety testing also are discussed, and include pesticide analysis, acrylamide analysis, aroma volatiles analysis in beer & beverage.

Key words pesticide analysis; acrylamide analysis; beer; aroma volatiles analysis; GC; headspace sampling

1 引言

目前,食品安全已成为国人越来越关注的话题,最近各类新闻媒体报道了一系列的有关辣椒酱中含苏丹红、鱼类运输过程中添加孔雀石绿、油炸薯条中存在大量丙烯酰胺等有关食品安全隐患的文章,再加上人们已经熟知的蔬菜、茶叶等农产品中农药残留超标,猪肉中含有瘦肉精等问题,国人已经开始认识到食品安全问题对人类的生存影响,在加强食品生产源头控制管理的同时,如何加强和提高食品安全防范能力、监控能力也成为工作重点之一。国家已出台了一系列新的检测标准,加强对农畜产品中农药和兽药残留的检测,最近出台的城市饮用水国家标准中又把苯系物、卤代烃、硝基苯等挥发性有机物和有机磷、有机氯、多环芳烃等半挥发性有机物列入必检的安全项目。

在众多的食品安全检测方法中,色谱技术扮演了十分重要的角色,而气相色谱和气质联用技术由于技术成熟较早,易于掌握,运行成本低,以及它特别适合挥发性(或可转化为挥发性)物质检测的特点和优势,而被广泛的应用。气相色谱技术商业化至今已有五十多年历史,珀金埃尔默公司作为第一台商业化气相色谱仪的发明者,五十年来,对气相色谱仪的许多关键部件和技术进步,从气体进样阀、分流进样口、液体自动进样器、热脱附自动进样器、顶空进样器等的设计,第一根毛细色谱柱、FID和NPD检测器、电化学硫化物检测器和GC/

MS接口的发明、以及第一台GC/MS仪器的整合、电子计算机数据处理系统的应用和仪器控制和显示的自动化等方面都做出突出的贡献,目前珀金埃尔默公司具有一套完整的从样品处理到样品检测的Clarus500系列色谱产品。此外,公司在气相色谱(GC)和气质联用(GC-MS)以及液相色谱于食品安全检测领域应用方面也做了大量的研究、尝试与文献资料的积累。

2 色谱技术在食品安全检测中的应用实例

目前,色谱技术在食品安全检测方面主要包括以下几个方面:食品、蔬菜、烟草中农药残留的分析;肉类、鱼类中兽药残留的分析;油炸食品中丙烯酰胺的分析;饮用水中农药残留、挥发性有机物的分析;啤酒、饮料中风味组分的质量控制分析以及食品中二噁英、多氯联苯的检测等。

2.1 农药和其它药物残留检测

农产品中农药残留的检测是目前应用最广的、需求最大的分析项目,所使用的标准或法定分析方法包括:ISO(国际标准化组织)方法、美国EPA方法(如EPA 608、614、617、622、701和1618)、美国AOAC方法、美国CDFA方法(用于蔬菜水果中的多种农残分析)、中国国家标准方法、FAO(联合国粮农组织)/WHO(世界卫生组织)法规、日本及欧盟方法。在仪器配置上需满足下列要求:

GC/FPD - 检测有机磷和有机硫农残;

收稿日期:2005-08-17

作者简介:祝立群,博士,perkin Elmer公司市场部经理。

GC/ECD - 检测有机氯农残;

GC/NPD- 检测有机氮和有机磷农残;

GC/MS- 通用的高灵敏度, 高选择性农残检测方法, (NIST 标准谱库);

HPLC - 柱后衍生用荧光检测 (Series 200 HPLC) - 检测氨基甲酸酯农残;

HPLC-UV/Vis- -其它药物检测和添加剂检测(如孔雀石绿和苏丹红等)。

珀金埃尔默公司的色谱技术除了能满足标准方法所规定的要求以外, 它的预排切割附件还可以拓展色谱仪的功能, 简化样品前处理。例如: 二氯甲烷是有机氯农药残留物很好的萃取剂, 但由于它会污染 ECD 检测器, 在一般应用中不得不使用己烷等进行再萃取和浓缩等。而使用预排切割附件, 可完全省却这些操作, 即使大体积进样, 也保证没有二氯甲烷进入色谱柱和污染 ECD (图1), 这样即简化了样品前处理又提高了检测灵敏度。

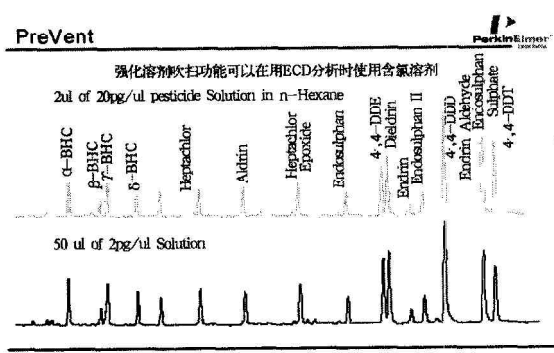


图1 预排切割附件强化溶剂吹扫功能

目前, 使用质谱仪定量越来越普遍, 而提高定量灵敏度的有效方法之一是使用选择离子的检测(SIM)方式, 但在 SIM 方式下无法进行谱库检索, 因此为了对待测物做定性确证还需要全扫描(full scan)数据, 需要重复进样两次才能得到所需数据。Clarus 500 气质联用仪具有SIFI功能, 可在一次进样同时采集全扫描和 SIM 的数据(图2)。这样, 即使对于复杂基质和含量较低的样品也能在准确定量性的同时得到足够的定性数据, 大大方便了操作。

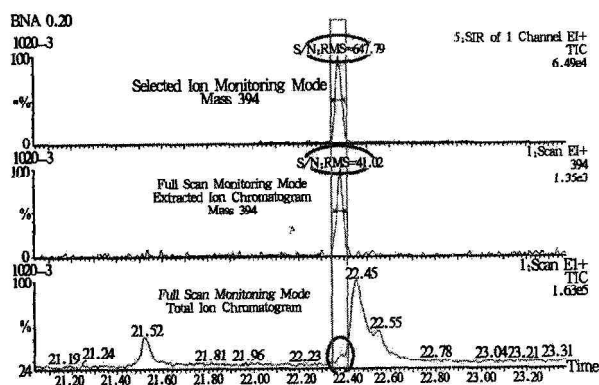


图2 SIFI功能---同一次进样时同时采集全扫描和SIM的数据

2.2 油炸食品中丙烯酰胺的分析

自从2002年4月瑞典国家食品管理局发表有关丙烯酰胺的报告, 指出它是一种有毒的和潜在致癌物, 人们开始关注油炸土豆条中丙烯酰胺的含量及其对人体的影响。研究表明, 土豆、大米和谷物富含碳水化合物的食品在高温下烹调都会形成一定量的丙烯酰胺, 但在油炸土豆片和土豆条检测到浓度最高, 其含量在400-1200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 而世界卫生组织(WHO)规定在饮用水中其最大浓度仅为0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

气相色谱法已广泛用于工业和环境方面丙烯酰胺的定量分析。虽然, LC/MS/MS 分析食品中丙烯酰胺的方法草案已被提出, 但气相色谱法仍可作为一种低成本、快速、有效的筛选方法。该方法先以0.1%甲酸溶液从粉碎后的油炸土豆片中提取的丙烯酰胺, 然后使用活化 CarboPrep™ 200 固相微萃取小柱净化, 最后在 GC 仪器的 Elite-Wax ETR 大口毛细管柱(15m $\times$ 0.53mm id)分离样品, FID 检测, 其检出限为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 检测范围为20-5000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (图3)。

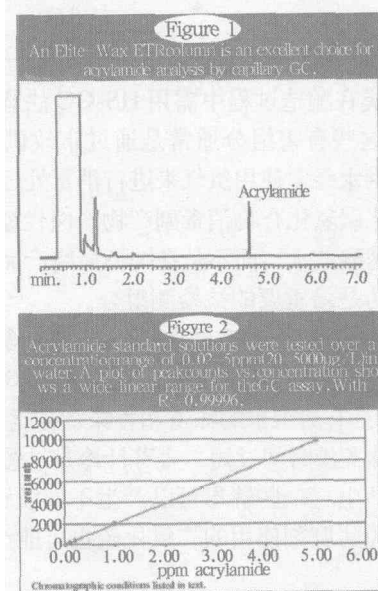


图3 油炸食品中丙烯酰胺的分析

2.3 啤酒、饮料中风味组分质量控制分析

近期, 国内有关啤酒中甲醛含量超标一事被炒作的沸沸扬扬, 最终以国家质检部门发布检测报告, 说明国内啤酒中甲醛含量符合国家质量标准而告一段落, 但啤酒生产过程中挥发性物质的监控对啤酒生产商们却仍是一个非常重要的问题。啤酒中有许多挥发性化合物和风味物质, 它们可以直接反映啤酒的质量状况, 通过检测这些化合物在生产过程中的变化, 可以做好啤酒生产过程中的质量控制, 确定发生在酿造或发酵过程中影响最终啤酒产品味觉或质量的问题。顶空进样与气相色谱(HS-GC)分析是当今世界应用最广的、监控啤酒酿造过程的分析技术。

在啤酒酿造过程中使用 HS-GC 法分析的四类典型

组分见表1。第一类化合物,是啤酒中的联二酮,包括双乙酰和2,3-戊二酮,由于它们直接影响啤酒的口感,在啤酒质量控制中其含量监控分析是极其重要的。这些化合物会产生一种类似于黄油的味道,但含量过高对啤酒质量也无益。

第二种需HS-GC监测的化合物是乙醛。在二次发酵中乙醛会在酵母作用下变成乙醇,而成品啤酒的氧化会逆反这个过程,把乙醇又转化为乙醛。乙醛还可能是被Zymomonas或Acetobacter引起的细菌腐环产物。乙醛在啤酒中的典型含量值是1-20mg/L。

表1 四种在啤酒酿造做成中使用HS-GC法分析的典型组分

联二酮(VDK)	2,3-丁二酮(双乙酰)
	2,3-戊二酮
乙醛	乙醛
卤代烃	二溴氯丙烷
	溴仿
	氯仿
	二氯二溴甲烷
硫化物	DMS(二甲基硫化物)
	二氧化硫
	硫化氢

第三类在酿造过程中需用HS-GC法监控的组分是卤代烃。这些有害组分通常是通过市政供水进入啤酒的,市政供水经常使用氯气来进行消毒处理,导致产生了多种氯化碳氢化合物消毒副产物。卤代烃质控检测一般检测的是酿造水,而不是在啤酒最终产品。在卤代烃检测中氯仿是最重要的被检测组分。

第四类使用HS-GC法监控的组分是啤酒中的硫化物。包括DMS(二甲基硫化物)、二氧化硫(SO₂)、硫化氢(H₂S)DMS具有甜玉米的味道和香味,可能来源于麦芽,由于麦芽汁煮沸时间过短、麦芽汁冷却过慢或是由于细菌感染而产生。一些酵母可以产生不同级别的硫化氢。此外,作为防腐剂使用的二氧化硫也可能产生硫化物。

一般啤酒中硫含量极低,但当它们含量高于几十μg/L时就会发出一种难闻的味道和气味(例如:臭鸡蛋味)。

珀金埃尔默公司使用一台PerkinElmer TurboMatrix自动顶空进样器和一台带氢火焰检测器(FID)和电子捕获器(ECD)的Clarus 500气相色谱仪即可完成上述分析。ECD可测定联二酮和氯仿(图4),而FID通道则测定乙醛和mg/L级的二甲基硫化物(图5),但如若测定μg/L的硫化物则要使用特殊的硫化物检测器。珀金埃尔默公司使用的HS-GC系统能够实现高通量质控检测,加上顶空平衡时间分析。在20min内即可完成。同时该系统提供全自动操作,保证分析的重现性,消除人为误差。

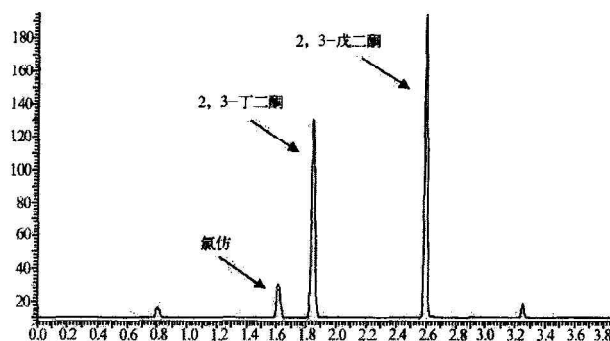


图4 啤酒中10μg/L级联二酮检测结果(ECD)

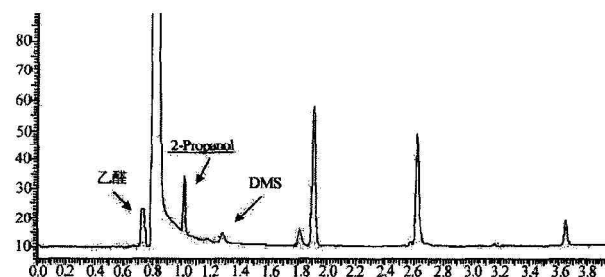


图5 啤酒中mg/L乙醛检测结果(FID)