

- [27] 王立人,等. 黄芪、刺五加合剂对免疫功能调节的研究[J]. 中国实验临床免疫学杂志, 1997, 9(4): 61
- [28] 杨一清,等. 黄芪刺五加合剂对小鼠免疫功能的调节作用[J]. 同济医科大学学报, 1998, 27(1): 62
- [29] 潘惠娟,等. 黄芪多糖对环磷酰胺所致免疫低下小鼠作用的实验研究[J]. 武警医学, 1998, 9(2): 61
- [30] 孙成文,等. 黄芪皂甙对实验性心力衰竭的作用[J]. 白求恩医科大学学报, 1994, 20(2): 125
- [31] 江岩,等. 黄芪皂甙对培养心肌细胞跨膜电活动与自发性搏动的影响[J]. 白求恩医科大学学报, 1994, 20(6): 538
- [32] 洪永福,等. 补中益气方与黄芪皂甙的提制及其免疫活性[J]. 药学情报通讯, 1991, 9(2): 60
- [33] 宋相周,等. 黄芪及其有效成分的抗衰老研究概况[J]. 中药材, 1990, 13(8): 42
- [34] 孙成文,等. 黄芪皂甙对小鼠 T 淋巴细胞钙依赖性钾通道的影响[J]. 白求恩医科大学学报, 1996, 22(2): 125
- [35] 张银娣,等. 黄芪皂甙甲的抗炎和降压作用[J]. 药学学报, 1984, 19(5)
- [36] 张银娣,等. 黄芪皂甙甲的镇痛、镇静作用[J]. 南京医学院学报, 1984, (4)
- [37] 陈永仲,等. 黄芪皂甙甲对小鼠淋巴结内淋巴细胞和巨噬细胞的影响[J]. 南京医学院学报, 1987, (7): 9
- [38] 陈永仲,等. 黄芪皂甙甲对小鼠腹腔巨噬细胞的影响. 归芪口服液对小儿免疫功能影响的实验与临床研究[J]. 中国药理学与毒理学杂志, 1988, 2(4): 305
- [39] 李志骏,等. 归芪口服液对小儿免疫功能影响的实验与临床研究[J]. 湖北医科大学学报, 1998, 19(1): 72
- [40] 张玉芳,等. 复方参芪冲剂抗肿瘤作用[J]. 中国临床药理学与治疗学杂志, 1998, 19(1): 30
- 中图分类号: R967; R282 文献标识码: E 文章编号: 1004- 8456(2000) 03- 0037- 04

衍生气相色谱法在食品卫生检验中的应用(综述)

张存玲 翟敏德 王 勤

(山东省淄博市卫生防疫站, 山东 淄博 255026)

气相色谱法已在食品卫生检验中得到广泛应用。对于分析具有足够稳定性和挥发性的物质, 如酒中甲醇、杂醇油, 有机磷、有机氯农药, 氯乙烯单体等, 借助于气相色谱法可以简单、快速、准确地完成, 但在分析高沸点, 强极性, 腐蚀性以及热不稳定性化合物的应用工作方面则有待开拓。近年来, 通过分析工作者的不懈努力, 已找到了适于气相色谱分析的多种方法。在所报道的研究成果中, 最为成功和最为有效的方法是在作气相色谱分析之前, 将待测试样进行化学衍生处理(简称 CFD 法)。衍生气相色谱是利用化学衍生反应将待测试样转变成满足气相色谱分析的物质而采用的一种新技术, 本文就近年来食品卫生检验应用衍生气相色谱法进行分析测定的报道作简要介绍以供分析者参考。

1 衍生方法

1.1 衍生法种类 衍生法种类繁多,^[1,2]用于色谱试样处理的衍生法主要有: 硅烷化法、成酐或成腓法、酯化法、酰化法、卤化法、环化法及无机试样衍生法。分析工作者可根据待测试样中所含官能团的种类选择适宜的衍生方法。一般地, 硅烷化衍生方法适于羟基化合物, 也可用于含羧基、巯基、胺基等官能团的化合物。酯化衍生法主要用于含羧基的化合物试样, 所得到的衍生物一般为甲酯、乙酯、丙酯或丁酯, 其中最常见的是甲酯化合物。酰化衍生法主要用于胺基的酰化衍生物制备, 也可用于含羟基、巯基等化合物的衍生处理。卤化衍生法可由不同的卤化方法分析含不饱和键化合物、羟基、羧基、羰基化合物。羟基化合物在适当条件下可与醚化试剂作用衍生成醚。羰基化合物可适用于成酐或成腓的衍生试剂处理后作色谱分析。环化法可用于分析含两个或两个以上官能团的有机物。水、无机气体、无机酸、金属元素等也可通过衍生试剂作衍生处理后作色谱分析。

1.2 衍生试剂 在硅烷化衍生中常用的试剂有: 六甲基二硅氮烷、三甲基氯硅烷、二甲基氯硅烷等。常用的

酯化试剂有: 硫酸—甲醇、硫酸—乙醇、盐酸—甲醇、重氮甲烷等。常用的酰化试剂有七氟丁酸酐、N—甲基—双—三氟代乙酰胺、三甲基乙酸酐。在卤化衍生法中常用卤素、卤化氢、Rydol 试剂。醚化反应常用的试剂有三甲基硅烷、重氮甲烷等。环化试剂有二羟基硼烷、尿素等。成脎或成脞的试剂有 O—正丁基羟胺、2, 4—二硝基苯肼等。在无机物的衍生处理中常用重氮甲烷、六氟乙酰丙酮等。

2 衍生气相色谱法在食品卫生检验中的应用

2.1 在食品添加剂方面的应用 气相色谱法直接测定苯甲酸、山梨酸, 由于其极性太强, 色谱峰拖尾严重, 灵敏度不高。杨昌金^[3]、王建华^[4]、胡家元^[5]将苯甲酸、山梨酸衍生成酯进行测定, 结果令人满意。杨昌金是采用甲醇—硫酸进行甲酯化, 以 5% PEG—20M 为分析柱, 经 FID 测定, 回收率为 98.5%; 王建华是利用乙醇—硫酸进行乙酯化, 以 5% DEGS 为分析柱, 检测限为 0.01 g/kg, 回收率为 96.4%~102.4%; 胡家元则是用四甲基铵盐烷基卤化衍生苯甲酸与山梨酸成相应丁酯, 以 5% 的 SE—30 柱分离分析, 衍生反应于室温下 20 min 即可完成。

De Luca C^[6]利用衍生法测定食品中苯甲酸及山梨酸, 用吡啶作触媒, 加含 1% 三甲基氯硅烷的 N, O—2—三甲基硅基三氟乙酰胺, 于 80℃加热 30 min 得到三甲基硅醚类衍生物, 检测定量, 苯甲酸及山梨酸的检测限为 0.1 ng, 回收率为 96% 以上。

食品中甜蜜素的测定^[7]是根据在硫酸介质中环己基氨基磺酸钠与亚硝酸反应生成环己醇亚硝酸酯的原理, 以 10% SE—30 分离, 经 FID 检测, 最低检出量为 3~4 μg; 面包中溴酸钾的测定, 顾建华^[8]将试样经碱性灰化后溴酸钾生成溴化物, 再酸化后用重铬酸钾将 Br⁻氧化成 Br₂, 在亚硝酸钠存在下与丁酮加成为溴丁酮, 用苯萃取, ECD 测定, 在 0.01~0.2 g/kg 范围内线性良好, 回收率为 99%~110%。

2.2 在食品营养成分分析方面的应用 葡萄酒中总有机酸的测定^[9]是将酒样中总有机酸用树脂提取后加乙醇、三氟化硼—乙醚, 在 90℃下回流 1 h, 用二氯甲烷萃取有机酸乙酯后测定, 回收率为 92.2%~98.9%; 张强^[10]将虾蛄经真空干燥、去皮粉碎后, 置快速脂肪提取器中用乙醚提取, 加 KOH—CH₃OH 溶液, 于 45℃20 min 将脂肪酸酯化后作 GC 分析, 以测定虾蛄肉中的脂肪酸。

郭秀兰^[11]将脂肪酸采用 HCl—CH₃OH 进行脂肪酸甲酯化, 以 PEG—20M 交联毛细柱分离, FID 测定酸枣仁油中的脂肪酸; 鱼油中碳五烯酸、二碳六烯酸的测定^[12]是将鱼油于 KOH—CH₃OH 中 65℃水浴 10 min 后加入 14% 三氟化硼甲醇液进行甲酯化后, 以 5% DEGS 柱进行分析。

分析植物油的经典方法是测定多种物理常数和化学分析, 方法费时费事, 结果还不一定可靠, 特别是鉴别伪劣品更为困难。利用植物油中脂肪酸衍生成酯的原理, 用 GC 法分析脂肪酸的构成比, 可快速鉴定植物油的品种和质量。田文荣^[13]将植物油中脂肪酸经甲醇浓硫酸衍生成甲酯衍生物, 用 5% Reoplex 400 柱可在 15 min 内很好地分离月桂酸、肉豆蔻酸、软脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生烯酸和芥酸, 可根据植物油的特征谱图的相对含量, 快速鉴定植物油的品种和质量; 廖成华^[14]则用 KOH—CH₃OH 液将脂肪酸甲酯化, 根据脂肪酸的构成比, 鉴别芝麻油的掺伪品种及掺伪量。

2.3 在食品中无机元素分析方面的应用 粮食中微量磷化物的测定是根据磷化物在反应瓶中遇水和酸放出 H₃P, 在一定温度和时间内气液两相平衡, 采用顶空气相色谱法(HS—GC)检测, 最低检出浓度为 0.06 μg/L (50 g 粮食)。^[15]符展明^[16]将酒样中加入氯胺 T, 氯胺 T 与酒中氰化物生成 CNCl, 应用 HS—GC 分析白酒中氰化物, 检出限为 1×10⁻⁶ μg/mL; Fischer R^[17]利用衍生法测定鱼中的甲基汞, 是用四乙基硼酸钠作衍生剂, 以 10% OV—101 为分析柱, 甲基汞的检测限为 4 ng。

茶叶中氟的测定 黄薇^[18]利用茶叶中的氟与三甲基氯硅烷反应生成三甲基氟硅烷的原理, 利用 HS—GC 测定, 分析柱为 30% 阿匹松 L, 最低检出浓度为 0.10 μg/g, 回收率为 80.1%~92.2%; 茶叶中砷的测定^[19]则是利用二巯基丙醇在 HCl 溶液中能与 As(III) 形成衍生物的原理, 经甲苯萃取后, 用 GC—ECD 测定, 最小检出限为 0.01 ng, 衍生反应在室温下 1 h 完成, 回收率为 96%~123%。

王旗^[20]用衍生法测定硒, 并比较了三种硒的衍生试剂: 2, 3—二氨基萘、4—硝基邻苯二胺、3, 5—二溴邻苯二胺, 其中以 3, 5—二溴邻苯二胺为最好, 其与硒的衍生物在色谱仪上灵敏度最高, 最低检出浓度为 1

ng/mL, 以 3% SE-30 为分析柱, ECD 为检测器。

关于食品中碘的测定 文献报道的很多, 其衍生方法可分为两种, 一为碘与丁酮作用生成亲电性较强的碘代丁酮, 用有机溶剂萃取, GC-ECD 测定, 另为碘与硫酸二甲酯能发生甲基化反应生成碘甲烷, 采用 HS-GC-ECD 测定。蒋庆安^[21]是利用碘与丁酮生成碘代丁酮的原理, 测定鸡蛋中微量碘, 测定范围 2.5~1 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率 92%~101%; 符展明等^[22~24]则是利用碘能与硫酸二甲酯生成碘甲烷的原理, 测定食盐、植物油、啤酒中的碘, 检测限分别为 $1 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.005 \text{ mg}/\text{kg}$ 、 $1 \times 10^{-6} \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

2.4 在农药等其它方面的应用 秋山由美^[25]将农产品中 10 种受热不稳定的氨基甲酸酯农药, 加入苄基氯作衍生剂, 生成的苄基衍生物用正己烷-二氯甲烷萃取后, 经 GC/MS 分析测定, 残杀威、呋喃丹的检测限为 $0.005 \text{ mg}/\text{kg}$, 西维因、甲硫威及氯苯胺灵为 $0.01 \text{ mg}/\text{kg}$, 草肟威及治蚜威为 $0.02 \text{ mg}/\text{kg}$ 。

苄青霉素以及其它青霉素长期以来用于防治细菌性动物疾病, 其在生牛奶、肉类中的残留量欧共体均有限量规定。Meetschen U^[26]利用衍生法测定动物食品中 7 种青霉素残留物, 在提取样液中加入重氮甲烷, 在室温下反应 2 h 后用热离子检测器测定, 检测限为 $0.1 \sim 2.5 \mu\text{g}/\text{kg}$ (不同来源的检品及不同种类的青霉素检测限略有不同)。

参考文献:

- [1] 詹兴益. 衍生气相色谱及应用[M]. 长沙: 湖南大学出版社, 1988: 1~4
- [2] 吉林化学工业公司研究院编. 气相色谱使用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980
- [3] 杨昌金, 白亚民, 张亿. 衍生化-气相色谱法测定糖浆制剂中苯甲酸与苯甲酸钠含量[J]. 色谱, 1990, 8(6): 397~398
- [4] 王建华. 衍生气相色谱法测定食品中山梨酸和苯甲酸[J]. 中国卫生检验, 1996, 6(增刊): 216~217
- [5] 胡家元. 酯化衍生气相色谱新法测定苯甲酸与山梨酸[J]. 色谱, 1994, 12(3): 215~216
- [6] De Luca C. Food add Contam[J], 1995, 12(1): 1~7
- [7] GB 13112-91. 食品中环己基氨基磺酸钠的测定方法[S]
- [8] 顾建华, 徐爱萍, 杨丽红. 气相色谱法测定面包中溴酸钾含量[J]. 预防医学文献信息, 1998, 4(2): 110~111
- [9] 邓从蕊. 界面衍生气相色谱法测定葡萄酒中总有机酸[J]. 色谱, 1997, 15(6): 505~507
- [10] 张强. 毛细管气相色谱法分析虾蛄肉中的脂肪酸[J]. 色谱, 1996, 14(5): 385~387
- [11] 郭秀兰, 吴英敏, 葛全庭. 酸枣仁油中脂肪酸的色谱分析[J]. 色谱, 1990, 8(6): 396~397
- [12] 冯宗德. 碳五烯酸、二碳六烯酸的色谱分析[J]. 中国卫生检验, 1996, 6(增刊): 262
- [13] 田文荣, 余仲建. 气相色谱法快速鉴定植物油[J]. 色谱, 1990, 8(6): 393~394
- [14] 廖成华, 向仲朝, 吴晓红. 芝麻油掺伪的气相色谱检测法[J]. 中华预防医学杂志, 1991, 25(5): 313~314
- [15] 潘振球, 陈波, 冯家力. 顶空气相色谱法测定粮食中微量磷化物[J]. 中华预防医学杂志, 1994, 28(2): 100~101
- [16] 符展明, 聂雪珍, 朱永芳. 顶空气相色谱法分析白酒中的氰化物[J]. 中华预防医学杂志, 1993, 27(3): 173~175
- [17] Fischer R, et al. Determination of methylmercury in fish samples using GC/AA and sodium tetraethylborate derivatization[J]. Analytical Chemistry. 1993, 65(6): 763~766
- [18] 黄薇, 肖上甲, 熊剑娟. 顶空气相色谱法测定茶叶浸泡液中的氟含量[J]. 实用预防医学, 1998, 5(3): 186~187
- [19] 范华均, 戴开平, 施文赵. 气相色谱法测定茶叶中的痕量砷[J]. 营养学报, 1994, 16(4): 412~414
- [20] 王旗, 吕姝清, 吴炳辅. 气相色谱法测定硒的试剂选择及合成[J]. 中国卫生检验, 1992, 2(4): 199~202
- [21] 蒋庆安, 王钦源, 顾希陶, 等. 色谱法测定鸡蛋中微量碘的研究[J]. 中国公共卫生学报, 1989, 8(3): 181~183
- [22] 符展明, 冯丹清, 任建华. 顶空气相色谱法测定食盐中微量碘[J]. 中华预防医学杂志, 1994, 28(1): 44~45
- [23] 付松, 向仕学, 方亚群, 等. 顶空气相色谱法测定植物油中碘[J]. 中国卫生检验, 1996, 6(增刊): 208~209
- [24] 符展明, 梁婕, 蔡盛春, 等. 顶空气相色谱法测定啤酒中微量碘[J]. 中国卫生检验, 1995, 5(1): 30~32
- [25] 秋山由美. 使用沉淀法和联苄衍生化 GC/MS 分析法检测农作物中氨基甲酸酯杀虫剂的研究[J]. 食品卫生学杂志 (日), 1995, 36(1): 42~49
- [26] Meetschen U. Gas chromatographic method for the analysis of residues of seven penicillins in food of animal origin[J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1991, 193(4): 337~343

中图分类号: O657.7⁺1; R155.5 文献标识码: E 文章编号: 1004-8456(2000)03-0040-03