

## 食品中多氯联苯分析前处理技术进展

李敬光 吴永宁

(中国疾控中心营养与食品安全所,北京 100050)

**摘要:**样品前处理是食品中多氯联苯分析的关键步骤,近几年在食品中多氯联苯的提取、净化和分离方面出现了一些新技术。超临界流体萃取、微波辅助提取、加速溶剂萃取等使样品的提取时间缩短并减少了溶剂用量。自动净化装置以及新型高效液相色谱柱等新的净化、分离手段使这一过程大为简化。

**关键词:**食品;多氯联苯化合物;化学;分析

### Progress in pretreatment for determination of polychlorinated biphenyls from food matrices

Li Jingguang, Wu Yongning

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100050, China)

**Abstract:** The pretreatment of food samples is a crucial procedure for determination of polychlorinated biphenyls in them. Several new pretreatment methods have been developed during recent years. Supercritical fluid extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction have reduced the time and solvent needed for sample extraction. The automated clean-up system and novel HPLC column have simplified the procedure of sample clean-up.

**Key Words:** Food; Polychlorinated Biphenyls; Chemistry, Analytical

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCB)是斯得哥尔摩公约中优先控制的12类持久性有机污染物之一,理论上具有209个同系物异构体,它们的化学性质极为稳定,难于被生物体降解,能够通过食物链富集,通常在生物样品和环境样品中同时存在。PCB对免疫系统、生殖系统、神经系统和内分泌系统均会产生不良影响,并且是导致与之接触过的人群出现癌症患者的一个可疑因素。1997年WHO重新评估二噁英类的毒性当量因子时将共平面PCB也包括进去。<sup>[1]</sup>联合国GEMS/Food中规定了PCB28、52、101、118、138、153和180作为PCB污染状况的指示性单体。人类接触PCB,除了职业暴露,食物摄入是最重要的途径,超过人体接触量的90%。动物性食品是主要来源,因此对食品中PCB进行监测对于控制其危害十分重要。

PCB在样品中的含量极低,而且样品中存在多种高浓度的干扰物,因此在进行PCB分析时除了使用高灵敏度和选择性的分析仪器外还需要使用复杂的前处理技术。在进行PCB分析时前处理的时间大约占总分析时间的60%~80%,而且样品前处理在很大程度上决定了分析结果的正确与否。为了克服传统方法耗时长、劳动量大以及需要使用大量有毒有害溶剂的缺点,近些年来出现的一些新技术已在PCB的分析中得到验证和应用。本文综述了近几年应用于PCB分析的提取、净化、分离等方面的新技术。

### 1 提取

PCB为脂溶性物质,在生物体中主要蓄积在脂肪组织,因此从食品样品中提取PCB的方法都是基

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2003CB415001)、国家“十五”科技攻关项目(2001BA804A13、2002BA804A19)和国家高新技术项目(2002AA217031)。

作者简介:李敬光 男 博士生

通讯作者:吴永宁 男 研究员

This work was supported by National Basic Research Program of China (2003CB415001), the Grant from National Science and Technology Program Funds of Ministry Science and Technology (2001BA804A13, 2002BA804A19) and National New High Tech Research Program of China. (2002AA217031)

于提取脂肪的技术。不同类型的食物样品在提取前需要进行不同的处理。肉和鱼类样品需要先混合均匀,然后取有代表性的部分与无水硫酸钠一起研磨成粉末状后进行提取,也可先把样品制成匀浆后与无水硫酸钠混合提取。冷冻干燥技术已经在样品的预处理中广泛应用,但冷冻干燥过程中有可能造成低氯取代 PCB 的丢失。奶样可以用无水硫酸钠干燥或冷冻干燥后提取,也可与草酸钠和乙醇或甲醇混合后用溶剂液液分配法萃取。蔬菜水果等植物性样品含有大量水分,储存或分析前要经脱水处理(40 ~ 50 °C 温和干燥)。一般认为黄油、脂肪、油脂类样品是均匀的,可直接取所需要的量溶解在正己烷或石油醚中即可。传统的 PCB 提取方法包括振荡萃取、索氏(Soxhlet)萃取、超声萃取等。食品样品使用的提取溶剂与样品的种类、性质有关,一般常用甲苯、苯以及己烷(或戊烷)与丙酮或二氯甲烷等组成的混合溶剂系统。传统提取方法耗费时间较长(比如索氏萃取要用 18 ~ 24 h),需要使用大量有机溶剂,容易对操作人员的健康和环境造成危害。一些新技术的应用克服了以上这些缺点。

### 1.1 超临界流体萃取技术(supercritical fluid extraction, SFE)

利用超临界流体在物理、化学方面的特性,根据样品类型、目标物的沸点、分子量选择适当的操作条件可以有选择性地目标化合物提取出来。由于全过程不使用有机溶剂,避免了提取过程中溶剂对人体的损害和对环境的污染。二氧化碳由于合适的临界温度(31 °C)和临界压力(7.4 MPa)是目前最常用的 SFE 提取溶剂,而且二氧化碳是一种不活泼的气体,萃取过程中不发生化学反应,无味、无臭、无毒,安全性非常好且价格便宜,纯度高,这一技术已经在 PCB 的提取中得到应用。如果 SFE 的条件优化的合适,可以将 SFE 的提取物直接注射进 GC-MS 进行分析而不需要进一步净化。已经发表的应用方法涉及了包括鱼油、混合膳食等食品样品。在进行 SFE 之前把适量样品与无水硫酸钠混合,脱去水分。将这些混合物放入萃取池后填入碱性氧化铝、或佛罗里砂土、硅胶等<sup>[2,3]</sup>作为脂肪保留剂,开始提取。提取物被捕集在装入捕集阱中的 C18 硅胶<sup>[2]</sup>或去活熔融石英珠<sup>[3]</sup>上。萃取后用几毫升环己烷、正己烷或正庚烷<sup>[4]</sup>把目标化合物从捕集阱中洗脱出来。SFE 提取速度快,自动化程度高,但设备价格比较贵、对操作人员的技术要求较高限制了该技术的广泛使用。

### 1.2 微波辅助提取(microwave-assisted extraction, MAE)

微波辅助提取技术在有机化合物提取上的应用

是近几年发展起来的。当微波作用于样品和溶剂混合物上时,极性分子便在微波电磁场作用下产生瞬时极化,并以每秒数亿次的速度做极性变换运动,从而产生键的振动、撕裂和粒子之间的相互摩擦、碰撞,促进分子活性部分更好地接触和反应,同时迅速生成大量的热能使溶剂的提取温度升高。MAE 的主要优点在于能量可快速传递到溶剂的整个体积因而迅速加热。溶剂偶极矩越大,溶剂分子在微波场振动越强烈。PCB 的传统方法中因为常用的溶剂如苯、甲苯和直链脂肪烃是非极性的,它们不能吸收微波的能量,不会被加热。因此必须加入乙酸乙酯、<sup>[5]</sup>丙酮或甲醇<sup>[6]</sup>等极性溶剂作为微波传导剂,使溶剂与微波作用。在分析 PCB 时有机氯农药如 BHC 和 DDT 会对分析造成干扰,G Xiong<sup>[6]</sup>等在溶剂中加入氢氧化钾的甲醇或乙醇溶液(1 mol/L)以去除有机氯农药的干扰并可同时皂化脂肪。

### 1.3 加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)

加速溶剂萃取或加压液体萃取(pressurized liquid extraction, PLE)是在较高的温度(50 ~ 200 °C)和压力(1 000 ~ 3 000 psi)下用有机溶剂萃取固体或半固体的自动化方法。提高的温度能极大地减弱由范德华力、氢键、目标物分子和样品基质活性位置的偶极吸引所引起的相互作用力。液体的溶解能力远大于气体的溶解能力,因此增加萃取池中的压力使溶剂温度高于其常压下的沸点。该方法的优点是有机溶剂用量少、快速、基质影响小、回收率高和重现性好。近年来商品化的 ASE 仪器在 PCB 分析领域的应用日趋广泛,对各类样品都具有良好的提取效果。<sup>[12]</sup>自动化的 ASE 设备可在几十分钟内完成一个样品的提取并可以连续提取多个样品。Gomez-Ariza 等<sup>[7]</sup>将 2 g 样品经处理后装入不锈钢萃取池,封盖后加热至 100 °C、加压至 1 600 psi。平衡后用戊烷静态提取 10 min,然后用新溶剂把提取溶剂冲入收集瓶,如此重复一遍后用氮气把所有溶剂压入收集瓶,提取完成。整个过程使用溶剂 20 ml 左右,20 min 完成。使用 ASE 时在提取池中加入合适的脂肪吸附剂可以同时提取和净化,加快了分析速度。<sup>[8,9,13]</sup>Bjorklund 等<sup>[11]</sup>比较了硫酸硅胶,佛罗里砂土,氧化铝(包括碱性、中性、酸性)作为脂肪保留剂的除脂效果。在对鱼肉、猪肉、鱼油和奶粉的实验后,结果显示硫酸硅胶和佛罗里砂土的净化效果更好,样品的脂肪含量与脂肪保留剂的比例(FFR)为 0.025 时提取液中脂肪可被完全去除,提取液加入浓硫酸后不发生反应。

### 1.4 固相微萃取技术(solid-phase microextraction,

固相微萃取技术是用装在注射器针头内的熔融石英光导纤维做载体,表面用有机固定液作涂渍处理,当它浸在样品溶剂中时,被测物通过扩散吸附在它表面,然后转移至气相色谱仪的进样口进样,通过加热脱附,被测物随载气进入色谱柱进行分离和测定。该方法不需要使用有机溶剂,无需进一步的净化处理,时间短,通过改变固定液的类型和液层的厚度,可以对 PCB 进行选择性的萃取,<sup>[14]</sup>提高吸附量。固相微萃取技术在环境样品<sup>[15,16]</sup>中应用较多。近年来在生物样品<sup>[17]</sup>与食品上的应用逐步发展起来。Rohrig 等<sup>[18]</sup>使用固相微萃取技术测定了人乳中 PCB、HCB、HCH 及 DDT 等有机化合物。SPME 纤维(涂渍 85 μm 聚丙烯酰胺 polyacrylate)在样品用磁转子不停的激烈搅拌的密闭顶空瓶的气相中静置平衡 40 min。萃取完成后吸附纤维插入 GC 进样口(280 )10 min使目标物从纤维上热解吸出来进行色谱分析(GC-ECD 或 GC-MS)。

## 2 净化、分离

净化、分离的目的是除去共提取物中的干扰组分,然后将各类有机氯化物收集在不同组分中以进行分析。净化程度取决于被测化合物的数目、基质干扰及分析仪器状态。对于 PCB 分析经常使用弗罗里砂土、硅胶、氧化铝和凝胶渗透(gel permeation chromatography, GPC)等固-液色谱方法。通常 PCB 和有机氯农药测定的净化方法相类似并且常需要使用活性炭分离出含共平面 PCB 的组分。PCB 的净化分离过程包括了一系列的玻璃柱色谱的洗脱及其他化学方法,与传统的提取方法一样是一个耗时长、溶剂用量大的过程。一个样品的处理时间往往需要几天时间。

### 2.1 脂类化合物的净化

食品样品中往往脂肪含量比较高,传统方法提取后脂类化合物是主要共萃取物。这些脂肪物质对 GC 的进样口和柱头都会产生影响同时还会污染检测器,提高背景噪音,从而影响分析结果。经常使用的脱脂方法包括酸洗或碱洗、混合硅胶柱(柱子中依次装入硅胶、硫酸酸化硅胶或氢氧化钾碱化硅胶、硅胶以及无水硫酸钠,有时还需要加入能够去硫的硝酸银硅胶)净化和凝胶渗透色谱(GPC)净化。GPC 对于定量分离小分子物质如二噁英、PCB、多环芳烃(分子量一般小于 500)和油脂(通常分子量大于 600)具有很好的效果。大分子物质首先流出,随后是小分子物质,这种方法特别适用于净化脂肪含量较高的食品样品。提取和净化同时进行可以大大提

高速度,是近几年新技术重点解决的问题。SFE、ASE、MAE 等加入脂肪保留剂后,均可进行选择性的提取。

### 2.2 氯化化合物的分离

食品中除了大量脂肪对 PCB 的测定构成干扰外,其他的氯化化合物由于浓度较高也会对测定产生影响。氧化铝柱可把提取液中氯代苯、联三苯、多氯代二苯醚以及多氯联苯分开。Loos 等<sup>[19]</sup>研究了用氧化铝柱分离邻位取代(ortho) PCB、非邻位取代(non-ortho) PCB 和二噁英的方法。随着近年来对 PCB 分析的要求越来越高,一些新技术、新材料被应用到 PCB 的分离上,提高了选择性,加快了分析速度。

2.2.1 活性炭选择性分离 食品中二噁英的检测广泛采用了活性炭净化技术,而在共平面 PCB 的净化过程中也已经采用活性炭。在活性炭柱上显著保留的是那些平面、多环的芳香化合物,如:二噁英、non-ortho-PCBs、多氯代萘和多氯二苯醚等。这种保留特性是由于芳香系统的共平面性,电负性取代基团(氯原子,溴原子及硝基)能够增加这种保留能力。<sup>[20]</sup>吸附在活性炭上的这些平面芳香化合物需要用甲苯或苯反向洗脱。另外活性炭颗粒的形状对回收率有较大影响,均匀的球状活性炭效果较好,而使用不规则的无定型活性炭的回收率很低。活性炭和其它色谱柱组合使用对复杂的生物样品十分适用。用细活性炭粉作为填充材料的主要缺点是反压过高,因此经常将活性炭粉分散在其它材料上以克服。在 EPA 1613 方法<sup>[21]</sup>中把活性炭 Caropak C (Supacol 1 - 0258)与 Celite 545 (Supacol 2 - 0199)按 9:41 的比例混合使用。Krokos 等<sup>[22]</sup>在研究活性炭柱对食品中邻位取代 PCB、非邻位取代 PCB、二噁英的分离方法中将 PX - 21 (Amoco Reserch Corporation)与玻璃毛混合,在考虑了分离效果、洗脱溶剂体积和洗脱时间后,采用了 1:12(活性炭/玻璃毛)的比例。

2.2.2 样品自动前处理设备 采用传统的玻璃填充柱进行样品净化的过程时间长、溶剂使用量大,手工操作对分析精密度会造成影响。20 世纪 80 年代末期由 Smith 等提出的基于活性炭分离方法的自动化样品净化系统开始商品化,经过改进发展成为目前由美国 FMS 公司推出的 Power Prep 系统。Power Prep 系统仍然采用色谱净化的原理,由酸化硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭柱 (AX - 21) 串联组成净化系统。样品提取液加到系统后计算机按预先设定程序控制多个电磁阀和泵对柱系统进行连续洗脱,二噁英和 PCB 被收集在不同的组分中,<sup>[24,25,31]</sup>经浓缩后直接进样分析,各种色谱柱均为一次性使用的商

品化柱,克服了手工装填玻璃柱可能发生的污染和稳定性差的问题。但成本较高,在一定程度上将制约其广泛应用。一套系统最多可以同时净化5个样品。该系统将原来几天的净化过程缩短为约1.5 h,过程中分析人员不需做任何操作,减少了溶剂的使用量,分析结果准确可靠。Eljarrat等<sup>[25]</sup>评价了Power Prep系统在肉、蛋、奶及贝类食品样品上的应用效果。结果表明该方法测定结果稳定可靠,对食品样品是一种很好的净化手段,可以代替传统的手工装填玻璃柱的方法。J F Focant<sup>[26,32]</sup>等人把Power Prep系统与PLE连接起来,使样品的提取、净化、分离一步完成,5个样品可以在2 h内完成前处理。

2.2.3 新型色谱柱的应用 随着新型固定相材料的出现,高效液相色谱(HPLC)成为近年来出现的新颖样品净化、分离手段。使用HPLC作为净化设备,自动化程度高,溶剂用量少,速度快,经常替代氧化铝柱用来对二噁英、PCB及其它相似化合物进行分离。目前常用的液相柱主要有3种:PGC(Porous Graphitic Carbon,多孔球型石墨炭柱)、PYE(2-(1-苈基)-乙基二甲基硅烷化硅胶)和DNAP(二硝基苯胺基-丙基硅胶)。

PGC是一种较新型的碳材料,孔径均匀,活性位点性质均一,少量单一溶剂就可以实现对样品的净化。PGC柱对样品提取液中的有机共提物的容纳能力有限,因此样品提取液特别是脂肪类物质含量高的食品样品需要预处理尽可能地除去脂肪类物质及其他共提物。Creaser和Al-Haddad<sup>[27]</sup>用Shandon的Hypercarb柱(PGC柱的商品名,7 $\mu$ m,50 $\times$ 4.7mm ID)以己烷为流动相分离有机氯农药、低氯代PCB、非邻位取代PCB和二噁英。Hong等<sup>[33]</sup>用Hypercarb柱以正己烷为流动相对人奶中的单邻位取代PCB和非邻位取代PCB进行了分离。K R Echol<sup>[28]</sup>等研究了Hypercarb柱对PCB的容量。

PYE被称为“电子供体-受体固定相”,已有商品化的HPLC柱(5-PYE, Cosmosil, 5 $\mu$ m, 150 $\times$ 4.6 mm ID)供应。PYE柱的选择性介于硅胶柱和PGC柱之间,其对于PGC柱的优点有:效率更高、拖尾小、无不可逆吸附、批间重复性好。Asplund等<sup>[34]</sup>报道了以正己烷为流动相使用PYE柱对鱼等动物性样品中邻位单取代PCB和共平面PCB分离的方法。单邻位取代洗脱于第1流分中,然后共平面PCB采用反向洗脱的方式收集在第2个流分。Martinez-Cored等<sup>[29]</sup>使用PYE柱对二噁英和PCB进行分离。

DNAP柱应用在分析食品中二噁英和PCB领域的报道目前并不多。Grimvall等<sup>[30]</sup>报道了以己烷为流动相用DNAP硅胶柱分离非邻位取代PCB的方

法,并对人血浆中的非邻位、邻位单和双取代PCB进行分离。洗脱方式为正向洗脱,10.8~12.6 min内完成目标化合物的收集。与PGC柱和PYE柱不同,3个非邻位取代PCB(PCB77、PCB126、PCB169)在DNAP柱上形成一个单峰,因此在组分收集时可以使用较少的溶剂和时间。同时不需要反向冲洗,避免了在DNAP柱上保留能力更强的物质进入组分中干扰测定。

### 3 结语

随着公众和政府对于食品安全的日益关心和重视,PCB这样的持久性有机污染物在食品中的污染状况被广泛关注,相关的限量标准越来越严格。相应的检测方法除了准确可靠外,还要求快速、高通量。样品前处理过程是整个分析过程的瓶颈,如何加快前处理过程的速度,提高分析效率是目前该领域研究的热点之一,SFE、MAE、ASE等新技术在PCB分析前处理上的应用将更加广泛。

### 参考文献:

- [1] 吴永宁,主编.现代食品安全科学[M].北京:化学工业出版社,2003,204—231.
- [2] Mattias Jaremo, Erland Bjorklund, Nils Nilsson, et al. Utilization of fat retainers in supercritical fluid extraction for the selective extraction of polychlorinated biphenyls from a model fat sample[J]. J Chromatogr A, 2000, 877:167—180.
- [3] Y C Ling, H C Teng. Supercritical fluid extraction and clean-up of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in mussels[J]. J Chromatogr A, 1997, 790:153—160.
- [4] J D Berset, R Holzer. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sewage sludges using supercritical fluid extraction and mass spectrometric detection[J]. J Chromatogr A, 1999, 852:545—558.
- [5] Walter Vetter, Marrion Weichbrodt, Kerstin Hummert, et al. Combined microwave-assisted extraction and GEL permeation chromatography for the determination of chlorinated hydrocarbons in seal blubber and cod liver[J]. Chemosphere, 1998, 372:439—449.
- [6] Guohua Xiong, Xiaoqing He, Zhanxia Zhang. Microwave-assisted extraction or saponification combined with microwave-assisted decomposition applied in pretreatment of soil or mussel sample for the determination of polychlorinated biphenyls[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 413:49—56.
- [7] J L Gomez-Ariza, M Bujalance, I Graldez, et al. Determination of polychlorinated biphenyls in biota sample using simultaneous pressurized liquid extraction and purification[J]. J Chromatogr A, 2002, 946:209—219.
- [8] Anne Muller, Erland Bjorklund, Christoph von Hblst. Orr

- line clean-up of pressurized liquid extracts for the determination of polychlorinated biphenyls in feeding stuffs and food matrices using gas chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2001, 925:197—205.
- [9] Sune Sporning, Karin Wiberg, Erland Bjorklund, et al. Combined extraction/clean-up strategies for fast determination of PCDD/F and WHO-PCBs in food and feed sample using accelerated solvent extraction[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60:1—4.
- [10] Selective extraction of PCBs from fish tissue using accelerated solvent extraction[EB/OL]. DIONEX application note, 322. <http://www.dionex.com.cn>.
- [11] Erland Bjorklund, Anne Muller, Christoph von Holst. Comparison of fat retainers in accelerated solvent extraction for the selective extraction of PCBs from fat-containing samples[J]. *Anal Chem*, 2001, 73:4050—4053.
- [12] Mark Misita, Mary Schrock, Karen Tracy, et al. Simultaneous extraction of PCDD/PCDF and PCBs using accelerated solvent extraction for sediment, tissue and sludge matrices[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60:37—40.
- [13] Sune Sporning, Erland Bjorklund. Selective accelerated solvent extraction of PCBs from food and feed samples[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60:53—56.
- [14] Masaaki Maeoka, Masahiro Miyazaki, Toshiro Kaneko, et al. Novel sample preparation method for dioxin analysis extraction/desorption clean-up procedure with SPME carbon fiber[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60:57—60.
- [15] Yu Yang, David J. Miller, et al. Solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls[J]. *J Chromatogr A*, 1998, 800:257—266.
- [16] E Cortazar, O Zuloaga, J Sanz, et al. Multisimplex optimization of the solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbon, polychlorinated biphenyls and phthalates from water samples[J]. *J Chromatogr A*, 2002, 978:165—175.
- [17] Ka-Fai Poon, Paul K S Lam, Michael Lam, et al. Determination of polychlorinated biphenyls in human blood serum by SPME[J]. *Chemosphere*, 1999, 39:905—912.
- [18] Lars Rohrig, Hans-Ulrich Meisch. Application of solid phase micro extraction for the rapid analysis of chlorinated organics in breast milk[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2000, 366:106—111.
- [19] R Loos, S Vollmuth, R Niessner. Group separation of ortho-PCBs, coplanar non-ortho-PCBs and PCDDs/PCDFs using an alumina column as an one-step clean-up procedure[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1997, 357:1081—1087.
- [20] A K Djien Liem. Basic aspects of methods for the determination of dioxins and PCBs in foodstuffs and human tissues[J]. *Trends in analytical chemistry*, 1999, 18:429—439.
- [21] United States Environmental Protection Agency. Method 1613: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS[Z]. 1994.
- [22] F Krokos, C S Creaser, C Wright, et al. Congener-specific method for the determination of ortho and nonortho polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofuran in food by carbon-column fractionation and gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1997, 357:732—742.
- [23] C Sueper, E Kehoe, B Gaylord, et al. The determination of liquid chromatographic elution patterns in the separation of PCB isomers prior to analysis[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60:41—44.
- [24] Hidenori Matsukami, Atsuhiko Hayashi, Takumi Takasuga, et al. Separation and recovery(%) of dioxin-like polychlorinated biphenyls, dioxins and furans through power-prep by fluid management systems[J]. *Organohalogen Compounds*, 2003, 60:72—75.
- [25] E Eljarrat, J Saulo, A Monjonell, et al. Evaluation of an automated clean-up system for the isotope-dilution high-resolution mass spectrometric analysis of PCB, PCDD and PCDF in food[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 2001, 371:983—988.
- [26] Jean-Francois Focant, Hamid Shir Khan, Edwin De Pauw. On-line automated PLE and multi-column clean-up system for PCDD/F and PCB analysis in food samples[J]. *Organohalogen compounds*, 2002, 55:33—36.
- [27] C S Creaser, A Al-Haddad. Fraction of polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxin, and polychlorinated dibenzofurans on porous graphitic carbon[J]. *Anal Chem*. 1989, 61:1300—1302.
- [28] Kathy R Echols, Robert W Gale. Loading capacity and chromatographic behavior of a porous graphitic carbon column for polychlorinated biphenyls[J]. *J Chromatogr A*, 1998, 811:135—144.
- [29] M Martinez-Cored, E Pujadas. Fraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and planar polychlorinated biphenyls by high performance liquid chromatography on a pyrenyl-silica column[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1999, 364:576—583.
- [30] Eva Grimvall, Conny Ostman. Fractionation of non-ortho-substituted toxic polychlorinated biphenyls on two nitro-containing liquid chromatographic stationary phases[J]. *J Chromatogr A*, 1994, 685:338—343.
- [31] Seema Datta, Barry Mower. Application of an automated cleanup system for the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and coplanar polychlorinated biphenyls in fish from various watersheds in maine, USA[J]. *Organohalogen compounds*, 2003, 60:371—374.
- [32] J F Focant, Catherine Pirard. Universal integrated extraction and clean-up system for the measurement of trace levels of halogenated pollutants in biological fluids and solids[J].

Organohalogen compounds, 2003, 60:420—423.

- [33] Chia-Swee Hong, Brian Bush. Isolation and determination of mono-ortho and non-ortho substituted PCBs (coplanar PCBs) in human milk by HPLC porous graphitic carbon and GC/ECD[J]. Chemosphere, 1992, 24:465—473.
- [34] L Aspönd, A-K Grafström, P Haglund, et al. Analysis of

non-ortho polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish dioxin survey samples[J]. Chemosphere, 1990, 20:1481—1488.

[收稿日期:2004-09-10]

中图分类号:R15;O652.4 文献标识码:E 文章编号:1004-8456(2004)06-0540-06

## 赭曲霉毒素 A 分析方法进展

李凤琴

(中国疾控中心营养与食品安全所,北京 100021)

**摘要:**赭曲霉毒素 A (Ochratoxin A, OTA) 是曲霉属和青霉属的某些菌种产生的一种具有致癌、致畸、免疫抑制和肝肾毒性的有毒代谢产物,世界上许多国家已制定了食品中 OTA 的相关法规和标准,而准确、可靠、灵敏的分析 OTA 方法是法规标准实施的重要依据。有机溶剂与酸(或碳酸氢钠)的混合溶液是提取食品中 OTA 的常用溶剂系统;含有 OTA 提取液的净化手段包括液液分配、固相柱萃取和免疫亲和层析等;反相液相色谱配荧光检测器、酶联免疫吸附法和液相色谱/质谱联用是分析 OTA 的常用方法,本文就 OTA 的检测方法进行综述。

**关键词:**食品;曲霉;赭;研究技术

### Methods for ochratoxin A analysis

Li Fengqin

(National Institute for Nutrition and Food Safety, Chinese CDC, Beijing 100021, China)

**Abstract:** The mycotoxin ochratoxin A (OTA) is produced by some strains of fungi *Aspergillus alutaceus* and *Penicillium verrucosum* and has carcinogenic, nephrotoxic, teratogenic and immunosuppressive properties. The levels of OTA in foodstuffs are regulated in several countries, so reliable and sensitive methods are necessary for its determination. Procedures for extraction of OTA from foods generally use an organic solvent in the presence of acid or an extraction solvent containing aqueous sodium bicarbonate. Cleanup procedures include partition into aqueous sodium bicarbonate, solid phase extraction (SPE) columns and immunoaffinity chromatography. Widely used determinative procedures include reversed phase liquid chromatography (LC) with detection by fluorescence, enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) and HPLC/tandem mass spectrometry. Methods for OTA analysis are reviewed.

**Key Words:** Food; *Aspergillus ochraceus*; Investigative Techniques

赭曲霉毒素(ochratoxin)是曲霉属和青霉属的某些菌种产生的一组结构类似,主要危及人和动物肾脏的有毒代谢产物,包括赭曲霉毒素 A (ochratoxin A, OTA)、赭曲霉毒素 B (ochratoxin B, OTB)、赭曲霉毒素 C (ochratoxin C, OTC)、赭曲霉毒素 D (ochratoxin D, OTD)、OTA 的甲酯以及 OTB 的甲酯和乙酯等化

合物,均是异香豆素联结 L-苯丙氨酸的衍生物,其中毒性最大、与人类健康关系最密切、在农作物中污染水平最高、分布最广的是 OTA。OTA 主要由纯绿青霉(*Penicillium verrucosum*)、赭曲霉(*Aspergillus ochraceus*)和碳黑曲霉(*A. carbonarius*)产生,以污染

基金项目:国家“十五”科技攻关项目(2001BA804A20)

作者简介:李凤琴 女 副研究员

This work was supported by the Grant from National Science and Technology Program Funds of Ministry of Science and Technology, China. (2001BA804A20)