

综述

柱切换高效液相色谱法及其在食品检验中的应用

赵凯 杨大进 王竹天

(中国疾病预防控制中心营养与食品安全所,北京 100021)

摘要:柱切换是指利用多通路切换阀改变进样阀与色谱柱、色谱柱与色谱柱、色谱柱与检测器之间的连接关系的技术。对于样品中多组分待测物的净化和分离分析,柱切换高效液相色谱法是有用的分析方法。样品前处理后进样,待测物可在线进行富集、净化、衍生化等,从而减少有机溶剂的用量、提高回收率、降低检出限和定量限。由此综述柱切换的原理和装置,在食品中农药残留检测、兽药残留检测、食品成分分析和其它成分的应用,以及存在的问题。

关键词:色谱法;高效液相;食品分析;分离提纯;柱切换

Column-Switching High Performance Liquid Chromatography and Its Application to Food Inspection

ZHAO Kai, YANG Da-jin, WANG Zhu-tian

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

Abstract: The technique of column switching could alter the connections between injection valve and column, column and column, column and detector. The column switching high performance liquid chromatography was a powerful technique for the separation and clean-up of multicomponent mixtures. The samples were directly injected after simple pretreatment. Analytes of interest were concentrated, cleaned and derivated on-line, and so on. The method could decrease organic solvent volume, improve recovery and lower detect limit and quantification limit. The column switching high performance liquid chromatography was widely used in drug kinetic research, environmental surveillance, et al. The principle and installation of column switching technique, application to pesticide and veterinary drug residue determinations, nutrients analysis in food were reviewed.

Key word: Chromatography, High Pressure Liquid; Food Analysis; Isolation and Purification; Column switching, HPLC

1 柱切换技术简介

柱切换(column switching)色谱技术又名色谱—色谱联用技术或多维色谱(multi-dimensional chromatography)^[1],是指利用多通路切换阀(六通阀、十通阀^[2]等)切换,改变进样器与色谱柱、色谱柱与色谱柱、色谱柱与检测器之间的连接,通过改变流动相的流向,实现样品的净化、待测物富集和制备、组分的切割等^[3]。因流动相的改变和色谱柱的转换依赖切换阀的连接,故名柱切换技术^[4]。

柱切换技术自20世纪70年代问世,经过30多年的发展,日臻完善和成熟。1973年^[5]高压流路切换阀出现。高压流路切换阀死体积小,色谱峰没有明显展宽。通过单个或多个切换阀可实现2个或2个以上色谱柱间的切换和连接。到20世纪80年代初柱切换色谱技术即多维色谱开始广泛应用。在实际工作中两级色谱联用即二维色谱(two-dimensional chromatography)基本可以满足分离要求。

高效液相色谱法作为一种现代分析技术,已广泛应用于食品分析的各个相关领域。柱切换技术与高效液相色谱的联用技术—柱切换高效液相色谱法(column switching high performance liquid chromatography)经过多年的发展,已广泛应用于药代动力学研究^[6-8]、环境监测^[9-11]和食品检验等领域。柱切换技术应用于高效液相色谱,拓展了高效液相色谱的使用空间,为分离复杂样品提供了广阔的前景。

柱切换高效液相色谱可减少复杂的前处理过程,可实现如下功能:(1)大体积进样^[12]和富集^[13-15],对于待测物含量较低的样品,可以大体积进样,样品通过第一柱时待测物被保留,起到富集的作用,实现对低含量待测物的样品的测定。(2)净化^[16-20],待测物保留在预处理柱上,不被保留的杂质流出,实现样品的净化;保留在预处理柱上的物质再被洗脱剂洗脱进入分析柱进行分离分析,此过程相当于在线固相萃取(on-line solid phase extraction)^[9,21]。(3)组分切割,将前一级液相色谱分离出来的某一段组分切割出来,再转移到第二级液相色谱柱上继续进行分离和分析。

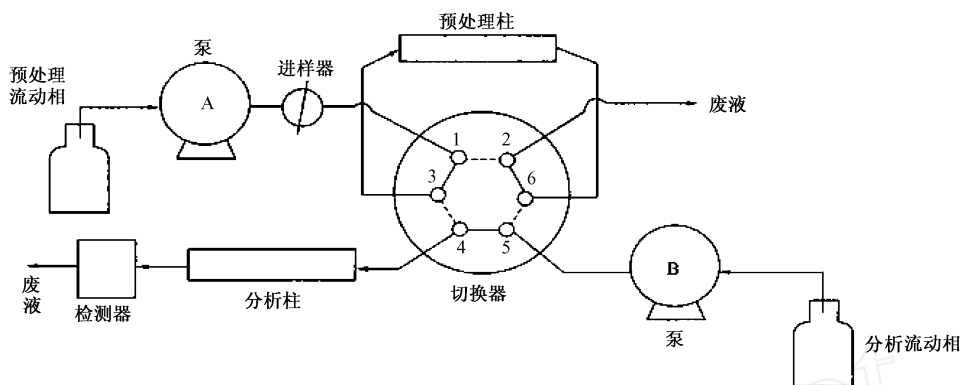
作者简介:赵凯 男 硕士生

通讯作者:王竹天 男 研究员

反向洗脱(back-flushing)、进样环(injection loop)等技术的使用,克服了柱切换技术峰展宽和柱压较高的缺点。反向洗脱技术即第二流动相流过第一柱(预柱)的方向与原来相反^[13],减小了待测组分由第一柱(预柱)到第二柱造成的谱带展宽^[22]。柱切换系统最简单的应用——进样环技术是在不同的色谱柱间加进样环,避免了柱间过高的压力。限进介质^[21]

(restricted access media, RAM)和计算机软件^[23]应用于柱切换系统,使柱切换高效液相色谱法实现自动化。

根据不同的实验目的和试验条件,柱切换高效液相色谱模式可分为:双柱双泵系统、三柱三泵系统和复杂耦合系统^[24]。根据样品基质的复杂程度和不同目的可选用不同的组合^[25]。其中双柱双泵柱切换系统最常用,见图1^[26]。



进样后,图中1与3、2与6、4与5接通,含待测物的组分被保留在预处理柱上,不被保留的组分随预处理流动相进入废液,当待测组分从预处理柱洗脱时,1与2、5与6、3与4接通,分析流动相将保留在第一柱(预处理柱)上的组分洗脱进入分析柱进行分离。

图1 柱切换 HPLC 装置示意图

2 在食品检验中的应用

2.1 农药残留检测 一些挥发性低、极性大和(或)热稳定性差^[27,28]的农药(如氨基甲酸酯类、昆虫生长调节剂和苯基脲类除草剂),适用于高效液相色谱法分析。对于组成成分复杂,残留水平较低的多组分残留分析,柱切换高效液相色谱法是有效的方法^[24]。Hogendoorn E A等^[29]和 Michel M等^[28]应用柱切换技术分别测定面粉和饲料中的草甘膦和苹果中苯氧威。前者以9-芴甲氧羰酰基氯(9-fluorenylmethoxy carbonyl chloride, Fmoc-Cl)为衍生剂,柱前衍生后应用柱切换技术净化和富集,后者用硅胶柱进行净化、提取,减少了复杂的前处理过程,提高了分析效率,大大提高了单位时间可测定的样品数。Monika Michel等^[16]用酸性基质固相分散提取柱在线净化样品后测定小麦中的多菌灵,柱切换技术的应用实现了快速净化,该法步骤简便,有机溶剂用量少。具体操作条件见表1。

2.2 兽药残留(veterinary drug residue)^[30]检测 Eng G Y等^[13]用液液萃取、在线透析和痕量富集分离,荧光光度检测器测定鸡肝中的氟喹诺酮、氟甲喹和恶喹酸。该法中透析、痕量富集和柱切换通过自动透析富集(automated sequential trace enrichment of dialysates, ASTED)系统^[31]完成,该法自动化程度较高,缩短了大量样品进样的分析时间。氟甲喹和恶喹酸的检出限分别为5 ng/g和2.5 ng/g。Cooper A D等^[12]在测定肉类和蛋类中的四环素残留时,用金属螯合亲和色谱柱作第一柱,进样量达1.5 ml。Ho

Clare等^[17]用提取柱净化试样,柱切换后荧光光度检测器测定牛奶中的恩氟沙星、环丙沙星等5种氟喹诺酮类抗生素的含量。通过纯化,降低了杂质干扰。Richard A Niemann等^[32]用柱切换离子交换高效液相色谱法测定膳食补充剂中的麻黄碱、生物碱、脱氧肾上腺素含量,平均回收率为95%~100%。薄海波等^[14]用磷酸氢二钠/柠檬酸缓冲溶液溶解样品后直接进样,经第一柱富集和净化,测定蜂蜜中3种抗生素(土霉素、四环素和金霉素)的含量,各组分回收率均大于85%,最低检出限小于0.02 mg/kg。Pereira A V等^[18]用C₈-牛血清白蛋白(bovine serum albumin) RAM柱作第一柱去除牛奶样品中的蛋白质,经第二柱分离测定牛奶中的磺胺甲噁唑和三甲氧苄二氨嘧啶。该法通过改变磷酸盐缓冲液的pH值和磷酸盐缓冲液与乙腈的比例,达到去除牛奶中的蛋白质,对待测物进行分离的目的。具体操作条件见表1。

2.3 食品成分分析 由于食品中成分多种多样,理化性质差别较大,且在食品中的含量有很大差别,利用柱切换高效液相色谱技术能够对待测物进行富集和净化。Peter Fagan等^[33]用柱切换蒸发光散射检测器测定牛奶中的磷脂,其进样量达200~300 μl。食品中的维生素D的含量很低,用普通的HPLC法测定效果较差。Hiroshi Iwase等^[34]先将试样通过固相萃取柱进行净化后进样,经第一柱富集和净化后柱切换经第二柱检测营养强化剂中的维生素D₂,该方法的检出限为0.1 ng,线性范围较宽(0.1~3 ng/200 μl)。Bee Lan Lee等^[35]用乙腈-甲醇梯度洗

表1 柱切换样品制备和分离条件

待测物	基质	样品制备	第一柱(预柱)	第二柱(分析柱)	流动相	检测器
四环素 ^[12]	肉类、蛋类	提取、离心	Anagel-TSK-Chelate-SPW 10 mm ×6 mm, 10 μm	HLRP-S 150 mm × 4.6 mm, 5 μm	梯度洗脱: 0.1 mol/L KH ₂ PO ₄ -0.1 mol/L 柠檬 酸-0.01 mol/L EDTA- 甲醇-乙腈	UV 350 nm
氟喹诺酮氟甲喹恶 喹酸 ^[13]	鸡肝	提取、透析	ASTED HLRP-S 150 mm ×4.6 mm	色谱柱	乙腈-四氢呋喃-磷酸 钠 pH 5.0 (20 15 65)	FD, Em:318 nm Ex:364 nm
抗生素 ^[14]	蜂蜜	提取、过滤	XDB-C ₁₈ , 12.5 mm × 4.6 mm, 5 μm	XDB-C ₁₈ , 250 mm × 4.6 mm, 5 μm	1 重蒸水 2 0.01 mol/L 草酸-乙腈- 甲醇(7 2 1)	UV:350 nm
多菌灵 ^[16]	小麦	基质固相分 散、提取	Zorbax Rx-C ₈ , 250 mm × 4.6 mm, 5 μm	Alltima C ₁₈ , 250 mm × 4.6 mm, 5 μm	1, 甲醇-水(45 55) 2, 甲醇-水(60 40)	PDA
氟喹诺酮类抗生 素 ^[17]	牛奶	提取、离心	装填柱填料 HLB 吸附 剂30 mm ×2 mm	保护柱20 mm ×4.6 mm 分析柱 Xterra phenyl 150 mm ×4.6 mm, 5 μm	1, 0.1% 甲酸溶液 2, 1% 甲酸-乙腈-水	FD, Em:312 nm Ex:366 nm
SMX 和 TMP ^[18]	牛奶	离心、浓缩	C ₈ -BSA RAM 柱	Octyl-Luna, 100 mm × 4.6 mm, 10 μm	磷酸盐缓冲液-乙腈梯 度洗脱	UV:265 nm
草甘膦、苯氧威 ^[28]	面粉、饲 料、苹果	提取、浓缩	SupelcosilC ₈ , 150 mm × 4.6 mm, 5 μm	Zorbax Rx-C ₈ , 250 mm × 4.6 mm, 5 μm	1, 乙腈-水(60 40) 2, 乙腈-水(75 25)	UV-PDA
草甘膦 ^[29]	谷类	提取、固相萃 取、柱前衍生	Hypersil ODS 30 mm × 4.6 mm, 5 μm	Adsorbosphere NH ₂ 250 mm ×4.6 mm, 5 μm, 30	乙腈-0.05 mol/L 磷酸 pH 5.5(35 65)	FD, Em:263 nm Ex:317 nm
生物碱 ^[32]	营养补充 剂	提取	Partisil SCX 30 mm × 4.6 mm, 10 μm	Zorbax 300-SCX 250 mm ×4.6 mm, 5 μm	梯度洗脱: 0.4 mol/L 磷 酸钠(pH 3.0)-水-乙腈	UV(扫描)
维生素 D ₂ ^[34]	营养补充 剂	固相萃取	硅胶柱10 mm × 4.6 mm, 5 μm	Inersil ODS-2, 15 mm × 4.6 mm, 5 μm	1, 甲醇 2, 乙腈/甲醇(75 25)	UV 265 nm
脂溶性抗氧化 剂 ^[35]	蔬菜和水果	冻干、粉碎、提 取	Zorbax SB-C ₁₈ 柱	Partisphere 5 C ₁₈ 柱	梯度洗脱:乙腈-甲醇	PDA 和 FD Em:296 nm Ex:330 nm
腹泻性贝类毒 素 ^[40]	海产品	提取、衍生	RP-C ₈ , 250 mm × 4.6 mm, 5 μm	RP-C ₁₈ , 100 mm ×4 mm, 5 μm 和 250 mm × 4.6 mm, 5 μm	乙腈/水(65 35) 乙腈/水(90 10)	FD Em:296 nm Ex:330 nm
天门冬氨酸盐 ^[20]	海产品	提取、离心、衍 生	Octyl silica C ₈ 和 Octadecyl silica 柱	手性柱	0.05 mol/L 柠檬酸钠 (5% 甲醇) 7 mmol/L 柠檬酸 (甲醇/水溶液, 40 60)	FD, Em:470 nm Ex:530 nm
有机砷 ^[42]	海产品	提取、离心	PRP-X 200 阳离子交换 柱	PRP-X 100 阴离子交换 柱	0.01 mol/L 磷酸铵 (pH 4.5) 0.001 mmol/L 磷酸铵 (pH 9.3)	HGAAS HGAFS

注:UV:紫外检测器;FD:荧光检测器,其中 Em:激发波长,Ex:发射波长;PDA:光电二极管阵列检测器;HG-AAS:氢化物发生原子吸收光谱仪;
HG-AFS:氢化物发生原子荧光光谱仪。

脱测定蔬菜和水果中的9种类胡萝卜素、辣椒素、叶绿素等的含量,荧光检测器测定维生素E类似物的含量。Kimihito Ishimura等^[15]用-环糊精硫酸盐固定的第一柱(预柱)选择性富集并分离测定蛋清中的肝素结合蛋白。

测定食品中的一些营养成分(氨基酸、脂肪酸等)时,为了提高检测的灵敏度,往往需要对待测物进行衍生化。采用柱切换技术进行在线衍生化,可得到较高的精密度和准确度。Federica Bellagamba等^[36]和 Tuulia Hytlylainen等^[37]用柱切换高效液相色谱法在线衍生化分别测定牛奶和红酒中生物胺的含

量,两者使用的衍生化试剂分别为 FMOC-Cl 和邻苯二醛,其检出限分别为50 pmol/L和0.05 mg/L,相对标准偏差分别为3.0%~8.6%和2.2%~15.9%。Helen Ekborg Ott K等^[38]通过测定啤酒中的亮氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸及其光学异构体以对啤酒分型和鉴定酿造工艺。该法同样以 FMOC-Cl 作衍生剂,采用柱切换技术进行在线衍生。

2.4 生物毒素检测 生物毒素可引起人体的慢性中毒,对人体的肝脏、肾脏、神经等产生毒性损害^[39]。Masahiko Takino等^[40]用柱切换液相色谱/大气压光电质谱联用技术测定苹果汁中的展青霉素

的含量。Hummert C 等^[41]利用衍生检测海产品中的腹泻性贝类毒素。与传统方法相比,该法省去了费时的衍生后硅胶柱净化步骤,从而减少了衍生产物的损失,将回收率从原来的低于 40% 提高到 90% 以上。Masae Sekine 等^[20]用荧光检测器柱切换法测定海产品中的 *d*- 甲基 - *l*- 天门冬氨酸盐和 *N*- 甲基 - *d*- 天门冬氨酸盐的含量。该法先用反相柱除去其它氨基酸杂质,之后使用手性柱将天门冬氨酸盐的两种对映体分离进行测定。

2.5 其它应用 柱切换高效液相色谱法还可用于测定食品中的化学污染物。Van Stijn F 等^[19]用供体 - 受体复合体色谱柱进行净化,测定食用油中的多环芳烃类。与传统方法相比,有机溶剂用量减少,分析时间从原来的 8 ~ 10 h 减少到 80 min。Angeles Suner M 等^[42]将柱切换高效液相色谱法测定海产品中的 8 种有机砷。试样经甲醇溶液提取后进样,三价砷、五价砷、一甲基砷酸、二甲基砷酸和三甲基砷不在第一柱保留而直接进入第二柱进行分离,经在线热氧化后,氢化物发生原子吸收分光光度法测定;在第一柱上有保留的其他有机砷经分离后分别在线热氧化,氢化物发生原子荧光光度法进行测定。其精密度为 1% ~ 12%,样品加标回收率超过 95%。

此外,柱切换高效液相色谱同时还可与其他仪器联用^[43-45],减小了基质对质谱的干扰。如前述 Masahiko Takino 等^[40]将柱切换高效液相色谱与大气压光电离质谱联用。

3 存在缺陷及常用解决方法^[46]

3.1 系统峰对色谱峰的干扰 系统峰是指未曾进样,由于切换过程中有一定体积的一级流动相进入二级柱,二级柱的平衡被破坏而在色谱图上产生的正峰或负峰^[47]。系统峰的存在会在一定程度上对被测试样峰产生干扰。叶利民^[48]等对高效液相色谱柱切换系统中的系统峰进行研究,改变流动相配比,加入改性剂,选择较长波长等可避免系统峰的干扰。

3.2 色谱峰展宽 由于一级流动相死体积的存在以及其规格的不同,可能会出现谱带展宽。采用远高于一级流动相溶剂强度的二级流动相使峰形压缩变尖或者采用反向洗脱方式^[50]可避免峰展宽的发生。如前述 Clare Ho 等^[17]和 Van Stijn F 等^[19]用反向洗脱方式有效减小了色谱峰展宽。

综上所述,柱切换高效液相色谱技术将柱切换技术和高效液相色谱法相结合,减少或避免了复杂的前处理步骤,缩短了分析时间,扩大了分析对象的范围,提高了食品样品检验的自动化程度。但同时

柱切换高效液相色谱技术在食品检验的应用尚不够成熟,在样品分析中还存在系统峰干扰和峰展宽等问题。随着各种色谱柱技术和联用技术的进一步发展,柱切换高效液相色谱技术在食品检验中将会有更加广阔的应用前景。

参考文献

- [1] GIDDINGS J C, CONCEPTS. Comparisons in multidimensional separation[J]. Journal of JHRC&CC, 1987, 83:267.
- [2] 汪维鹏,丁黎. 柱切换 HPLC 技术及其在体内药物分析中的应用[J]. 药学进展, 2003, 27(5): 274-278.
- [3] 汪正范,杨树民,吴侗天,等. 色谱联用技术[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社, 2006:11.
- [4] 顾云. 柱切换 HPLC 技术在生物样品测定中的应用[J]. 天津药学, 2003, 15(3): 80-82.
- [5] HUBBER J F K, VAN LINDON R. Column switching in high-pressure liquid chromatography[J]. Journal of chromatogr, 1973, 83:267.
- [6] XU ZANG, ROSA LUO, NING SONG, et al. A novel on-line solid-phase extraction approach integrated with a monolithic column and tandem mass spectrometry for direct plasma analysis of multiple drugs and metabolites[J]. Rapid Commun. Mass Spectrom, 2005, 19: 3259-3268.
- [7] NORIO YASUF-FURUKORIA, YOSHIMASA INOUE, SUNAO KANEKO, et al. Determination of fluvoxamine and its metabolite fluvoxamine acid by liquid-liquid extraction and column-switching high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2005, 37: 121-125.
- [8] EUNMI BAN, JEONG EUN MAENG, JONG SOO WOO, et al. Sensitive column-switching high-performance liquid chromatography method for determination of propiverine in human plasma [J]. Journal of Chromatography B, 2006, 831: 230-235.
- [9] HOLM A, MOLANDER P, LUNDANES E, et al. Determination of rotenone in river water utilizing packed capillary column switching liquid chromatography with UV and time-of-flight mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 983: 43-50.
- [10] YOSHIYUKI WATABE, TAKUYA KUBO, TEPPEI NISHIKAWA, et al. Fully automated liquid chromatography-mass spectrometry determination of 17 β -estradiol in river water [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1120: 252-259.
- [11] KRISPIN STOOB, HEINZ P SINGER, CHRISTIAN W GOETZ, et al. Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography-tandem mass spectrometry quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1097: 138-147.
- [12] COOPER A D, STUBBINGS G W F, KELLY M, et al. Improved method for the on-line metal chelate affinity chromatography-high-performance liquid chromatographic determination of tetracycline antibiotics in animal products [J]. Journal of Chromatography A, 1998, 812: 321-326.
- [13] ENG G Y, MAXWELL R J, COHEN E, et al. Determination of flumequine and oxolinic acid in fortified chicken tissue on-line dialysis and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 799: 349-354.

- [14] 薄海波,柳春辉,张红丽,等.柱切换直接进样高效液相色谱法测定蜂蜜中3种抗生素的残留量[J].分析化学研究简报,2005,33(4):515-518.
- [15] KIMIHIRO ISHIMURA, KAZUHIRO FUKUNAGA, TETSUMI IRIE, et al. Application of α -cyclodextrin sulfate-immobilized precolumn to selective on-line enrichment and separation of heparin-binding proteins by column-switching high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 769: 209-214.
- [16] MONIKA MICHEL, BOGUSLAW BUSZEWSKI. Isolation and determination of carbendazim residue from wheat grain by matrix solid-phase dispersion and HPLC[J]. J Sep Sci. 2003, 26: 1269-1272.
- [17] CLARE HO, DELLA W M SIN, HUBERT P O TANG, et al. Determination and on-line clean-up of (fluoro) quinolones in bovine milk using column-switching liquid chromatography fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1061: 123-131.
- [18] PEREIRA A V, CASS Q B. High-performance liquid chromatography method for the simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in bovine milk using an on-line clean-up column[J]. Journal of Chromatography B, 2005, 826: 139-146.
- [19] VAN STIJN F, KERKHOFF M A T, VANDEGINSTE B G M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils and fats by on-line donor-acceptor complex chromatography and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 750: 263-273.
- [20] MASAE SEKINE, HIROYUKI FUKUDA, NORIYUKI NIMURA, et al. Automated column-switching high-performance liquid chromatography system for quantifying N-methyl-D- and -L-aspartate [J]. Analytical Biochemistry, 2002, 310: 114-121.
- [21] BRANDSTETEROVÁ E, KUBALEC P, BOVANOVA L. in: Nolle L. (Ed), Food Analysis by HPLC[M], Marcel Dekker, New York, 2nd Edition, 2000: 621.
- [22] REMSTEMER. Systematic approach to column switching [J]. Journal of chromatography, 1988, 456: 3.
- [23] 张曾子,姚平经,邹汉法,等.双柱切换色谱制备系统设计和实现[J].分析化学(FENXI HUAXUE) 仪器装置与实验技术, 2001, 29(11): 1353-1356.
- [24] 汤谷平,陈启琪.柱切换高效液相色谱法在生物样品中的应用[J].分析测试技术与仪器, 1996, 2(2): 44-49.
- [25] 刘照胜,李永民,蒋生祥,等.多维高效液相色谱分离模式组合[J].色谱, 1997, 15(6): 490-493.
- [26] 郭平,李章万. HPLC 柱切换技术及其在药物分析中的应用[J]. 中国药学杂志, 1995, 30(4): 195-198.
- [27] HOGENDOORN E A, GOEWIE C E, VAN ZOONEN P. Application HPLC column switching in pesticide residue analysis[J]. Fresenius J Chem. 1991, 339: 348-356.
- [28] MICHEL M, KRAUSE A, BUSZEWSKI B. Column switching and liquid chromatographic technique for the rapid determination of fnoxcarb insecticide residues in apples [J]. Pblsh Journal of Environmental Studies, 2001, 4: 283-287.
- [29] HOGENDOORN E A, OSSENDRIJVER F M, DIJ KMAN E, et al. Rapid determination of glyphosate in cereal samples by means of pre-column derivatization with 9-fluorenylmethyl chloroformate and coupled-column liquid chromatography with fluorescence detection [J]. Journal of Chromatography A, 1999, 833: 67-73.
- [30] 吴永宁. 现代食品安全科学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 4.
- [31] DANY HEEMS, GENEVIEVE LUCK, CHRISTOPHE FRAUDEAU, et al. Fully automated precolumn derivatization, on-line dialysis and high performance liquid chromatographic analysis of amino acids in food, beverages and feedstuff[J]. Journal of Chromatography A, 1998, 798: 9-17.
- [32] RICHARD A NIEMANN, MARTHA L GAY. Determination of ephedrine and synephrine in dietary supplements by column-switching cation exchange high-performance liquid chromatography with scanning-wavelength ultraviolet and fluorescence detection [J]. Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51: 5630-5638.
- [33] PETER FAGAN, CHAKRA WIJESUNDERA. Liquid chromatographic analysis of milk phospholipids with on-line pre-concentration [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 054: 241-249.
- [34] HIROSHI IWASE. Determination of vitamin D₂ in emulsified nutritional supplements by solid-phase extraction and column-switching high-performance liquid chromatography with UV detection [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 881: 189-196.
- [35] BEE LAN LEE, JIN SU, CHOON NAM ONG. Monomeric C18 chromatography method for the liquid chromatographic determination of lipophilic antioxidant in plants[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1048: 263-267.
- [36] FEDERICA BELLAGAMBA, VITTORIO MARIA MORETTI, TIZIANA MENTASTI ATTILIA ALBERTINI, et al. High-performance liquid chromatographic determination of polyamines in milk as their 9-fluorenylmethoxycarbonyl derivatives using a column-switching technique [J]. Journal of Chromatography A, 1997, 791: 79-84.
- [37] TUULIA HYOTYLAINEN, NIINA SAVOLA, PEKKA LEHTONEN, et al. Determination of biogenic amines in wines in by multidimensional liquid chromatography with online derivatization[J]. Analyst, 2001, 126(12): 2124-2127.
- [38] HELEN EKBORG-OTT K, DANIEL ARMSTRONG W. Evaluation of the concentration and enantiomeric purity of selected free amino acids in fermented malt beverages (Beers) [J]. Chirality, 1996, 8: 49-57.
- [39] 吴坤. 营养与食品卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003: 223.
- [40] MASAHIKO TAKINO, SHIGEKI DAISHIMA, TAKETOSHI NAKAHARA. Liquid chromatography/mass spectrometric determination of patulin in apple juice using atmospheric pressure photoionization[J]. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003, 17: 1965-1972.
- [41] HUMMERT C, SHEN J L, LUCKAS B. Automatic high-performance liquid chromatographic method for the determination of diarrhetic shellfish poison [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 729: 387-392.
- [42] ANGELES SUNER M, VICENTA DEVESA, OCIEL MUNOZ, et al. Application of column switching in high-performance liquid chromatography with on-line thermo-oxidation and detection by HG AAS and HG AFS for the analysis of organoarsenical species in seafood samples[J]. J Anal At Spectrom, 2001, 16: 390-397.
- [43] 裴涓静,赵新锋,胡震,等.采用柱切换色谱/离子阱质谱联用法研究复方丹参滴丸中丹参素及其代谢产物[J].分析化学(FENXI HUAXUE) 研究简报, 2005, 33(4): 505-508.
- [44] OHKAWA T, ISHIDA Y, KANAOKA E, et al. A new generic column switching system for quantitation in cassette dosing using LC/MS/MS

综述

国际食品污染物监测体系理化指标监测介绍及思考

杨杰^{1,2} 樊永祥² 杨大进² 王竹天²

(1. 北京协和医学院公共卫生学院, 北京 100730;

2. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100021)

摘要:介绍了部分国家和国际组织食品污染物监测体系的监测历史、监测点选择、监测食品类别、污染物类别、采样原则、数据共享、数据利用,并将我国和发达国家这方面的工作进行了比较,找出差异和可以借鉴的方面,并提出了建议。

关键词:食品污染;公共卫生管理;环境监测;多机构系统;GEMS/Food;美国;欧盟;中国;食品分析

Introduction and Thoughts on Physical and Chemical Indexes of Food Contaminant Monitoring System

YANG Jie, FAN Yong-xiang, YANG Da-jin, WANG Zhu-tian

(Institute of Public Health, Peking Union Medical University, Beijing 100730, China)

Abstract: The monitoring history, the choice of monitoring sites, food categories, contaminants categories, sampling principle, data sharing and use of data of food contaminant monitoring system in international organization and some countries were introduced and compared between developed countries and China in order to find the similarities and differences and put forward the scientific and sound advice.

Key word: Food Contaminant; Public Health Administration; Environmental Monitoring; Multi-Institutional Systems; GEMS/Food; American; European union; China; Food Analysis

世界卫生组织和国际粮农组织在 2001 年度食品安全战略(草案)中把化学性有害物质的监测作为危险性评估的重要手段,建设食品污染物的监测体系成为食品安全管理的核心环节^[1]。一些国家根据自身的情况和实际需求建立起了相应的食品污染物监测体系。我国的《食品安全法》^[2]也将污染物监测纳入法律管理的范围。本文从多个角度就国际的食品污染物监测体系进行比较分析,寻找出可借鉴和学习的方面,用于发展和完善我国食品污染物监测体系。

1 WHO 的 GEMS/Food 体系

1976 年,世界卫生组织(World Health Organization, WHO)、粮农组织(UN Food and Agriculture Organization, FAO)与联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)共同努力设立了全球环境监测系统/食品项目(global environmental monitoring system, GEMS/Food),旨在掌握各会员食品污染状况,了解食品污染物的摄入量,保护人体健康,促进贸易发展^[3]。参与这个体系的国家 and 组织达到了 70 多个。

- [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2003, 31: 1089-1099.
- [45] GORAN MITULOVIC, CHRISTOPH STINGL, MAREK SMOLUCH, et al. Automated on-line two-dimensional nano liquid chromatography tandem mass spectrometry for rapid analysis of complex protein digests [J]. Proteomics, 2004, 4: 2545-2557.
- [46] 叶利民, 李章万, 钱广生, 等. 高效液相色谱柱切换技术中系统峰的研究[J]. 分析化学(FENXI HUAXUE)研究简报, 1999, 27(1): 66-68.

- [47] 张文珠, 张虹, 蒋生祥, 等. HPLC 柱切换技术在临床药物分析中的应用[J]. 分析测试技术与仪器, 2002, 8(1): 5-9.
- [48] 叶利民, 李章万, 陈聪. 高效液相色谱柱切换系统中系统峰受色谱条件的影响及其干扰的避免[J]. 色谱, 2004, 22(2): 182.
- [49] BOVANNOVA L, BRANDSTETEROVA E. Direct analysis of food samples by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880: 149-168.

[收稿日期: 2008-11-08]

中图分类号: R15; R65 文献标识码: E 文章编号: 1004-8456(2009)02-0156-06

作者简介: 杨杰 女 硕士生
通讯作者: 王竹天 男 研究员