

食品及饮料分析

简化样品制备、提高分析速度和灵敏度的
解决方案

SUPELCO

Solutions within.

Fluka
Analytical



食品化学

食品生物学

物理特征

食品安全

掺假物

饮料

SIGMA-ALDRICH

面向全球提供全面的分析服务

两大服务品牌：Supelco和Fluka

我们面向全球提供全面的分析服务，这一说法名副其实，因为我们的客户遍布全球每一个国家和地区，涵盖各产业界、政府部门和学术界。他们从事制造、质量控制和研究等工作，他们提供的样品来自我们呼吸的空气、我们饮用的水、我们脚下的土地、我们制造的化学制品以及所有的生物或生物遗骸。



Sigma-Aldrich-提供全方位分析服务，涵盖生物流体中药物分析、化学品色谱纯化、食品及饮料分析、环境污染物鉴定以及更多其他内容。

食品和饮料产品分析的目的在于测定其营养价值和品质，以及确保其安全性。由于样品量巨大，且所需的分析数据具有很高的时效性，因此**提高分析速度**旨在最大限度地缩短样品制备、净化和各分析步骤所需要的时间。通常强制性法规会要求进行成分含量和/或有害物质的检测，这就需要**提高分析灵敏度**，以遵守强制法规要求。我们已开发出并将继续开发各种针对众多食品和饮料应用的专用产品，以便食品分析人员能够**简化样品制备、提高分析速度和灵敏度**。

在本手册中，我们精心选择了一些行之有效分析工具和消耗品，可用于食品及饮料的成分和成品分析，满足从事相关样品制备和分析的科学工作者的需求。我们的部分优秀产品如下：

- 用于分析农药和代谢物残留的QuEChERS填料和碳基质SPE小柱
- 用于分析脂肪酸/脂肪酸甲酯的特殊用途GC色谱柱和标准品
- 用于分析多种营养保健品和兽药残留的Ascentis® Express HPLC色谱柱
- 用于卡尔费休滴定HYDRANAL®水分测定试剂
- 用于病原体检测的大量系列产品



从原材料和成分到成品和包装品，分析检测贯穿于全球食品供应链的生产环节。检测的主要目的有两个：测定营养价值和品质、确保安全性。通过 Supelco® Analytical 和 Fluka® Analytical 两大分析品牌，Sigma-Aldrich 高度活跃于食品和饮料分析用产品的开发领域。

目录

食品化学

碳水化合物（糖类） 和膳食纤维	4
脂肪（脂肪酸和甘油三酯）、固醇 和食用油	6
蛋白质（氨基酸、肽、蛋白质 和氮含量）	8
营养成分（不包括碳水化合物、脂肪 和蛋白质）	10
非营养成分和添加剂	12
水/水分	14

食品生物学

微生物生长	16
转基因生物（GMO）	18

物理特征

19

食品安全

农药和代谢物残留	20
兽药残留	22
毒素（不包括农药/药物残留）	24
加工/包装污染物	26

掺假物

28

饮料

30

参考文献

书籍

1. Fennema's Food Chemistry, Fourth Edition, edited by Srinivasan Damodaran, Kirk L. Parkin, and Owen R. Fennema, CRC Press, 2008.
2. Food Analysis, Fourth Edition, edited by S. Suzanne Nielsen, Springer, 2010.
3. Food Flavorings, Second Edition, edited by P.R. Ashurst, Blackie Academic & Professional, 1995.
4. Handbook of Alcoholic Beverages; Technical, Analytical and Nutritional Aspects, edited by Alan J. Burglass, Wiley, 2011.
5. Techniques for Analyzing Food Aroma, edited by Ray Marsili, Marcel Dekker, Inc., 1997.

政府机构网站

6. 欧洲饲料添加剂生产商协会 (FEFANA) 网站 (www.fefana.org).
7. 欧洲食品安全局 (EFSA) 网站 (www.efsa.europa.eu).
8. 联合国粮食及农业组织 (FAO) 网站 (www.fao.org).
9. 美国农业部 (USDA) 网站 (www.usda.gov).
10. 美国食品药品监督管理局 (FDA) 网站 (www.fda.gov/food).

非政府组织网站

11. 美国谷物化学家协会 (AACC) 网站 (www.aaccnet.org).
12. 美国油脂化学家协会 (AOCS) 网站 (www.aocs.org).
13. 美国微生物学会 (ASM) 网站 (www.asm.org).
14. 美国官方分析化学家协会 (AOAC) 网站 (www.aoc.org).
15. 杂货制造商协会 (GMA) 网站 (www.gmaonline.org).
16. 油脂资料库 (Lipid Library) 网站 (lipidlibrary.aocs.org).

商标

apHera, Ascentis, Astec, CHIRALDEX, CHIROBIOTIC, CHROMASOLV, ChromoSelect, CP, DEX, Discovery, ENVI, ENVI-Carb, ENVI-Disk, Equity, Fluka, HybridSPE, HYDRANAL, Nukol, Omegawax, SAC, Sigma-Aldrich, SLB, SP, SPB, Supel, Supelclean, Supelco, SUPELCOGEL, SUPELCOSIL, SUPELCOWAX, SupelMIP, Sylon, TraceCERT, TraceSELECT, Vitroid – Sigma-Aldrich Co. LLC; FocusLiner – SGE Analytical Science Pty. Ltd.; HybriScan – ScanBec GmbH; PESTANAL – Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH; QUANTOFIX – MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG

碳水化合物（糖类）和膳食纤维

测定食品和饮料产品中的碳水化合物和膳食纤维含量是衡量营养质量的一项指标。

- 通常通过测定糖和易消化糖类的含量来确定碳水化合物含量，一般用HPLC法测定
- 膳食纤维则是衡量难消化成分的指标，包括难消化糖类和木质素

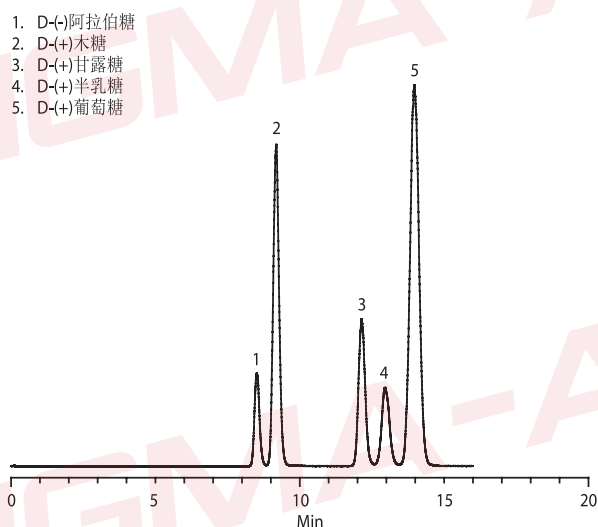
以下是与该领域相关的示例。

单糖

单糖的色谱分析比较具有挑战性，原因在于这些化合物极性高、不带电且缺乏发色团。首选的HPLC分离模式是亲水作用色谱 (HILIC)。这种方法的优势在于可保留那些在其他方法中难以分离的高极性化合物。键合了氨基基团的聚合物柱具有更高的稳定性和MS兼容性。我们的 apHera™ NH₂ 柱中，多胺与共聚物发生共价键合，使其在pH2-12范围内稳定并具有良好的机械和化学强度及高柱效。图1中为数种单糖在 apHera NH₂ 上的分离情况。其他可能的应用还包括衍生化糖、复杂碳水化合物、极性有机酸和碱。

图1：未衍生化单糖的HPLC分析

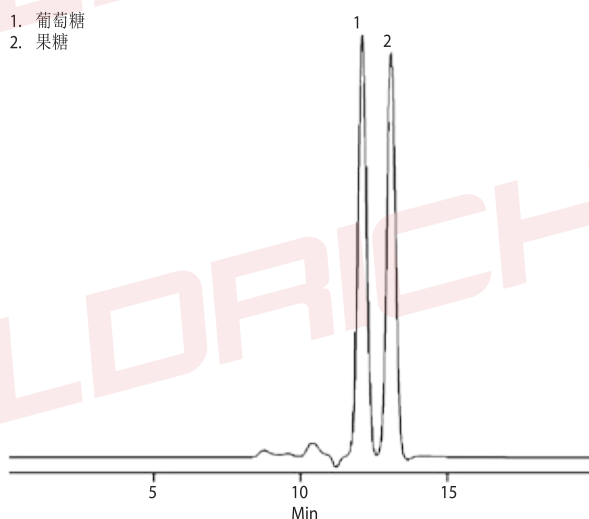
色谱柱：apHera NH₂, 15 cm x 4.6 mm I.D., 5 μm颗粒(56401AST)
 流动相：20:80 水：乙腈
 流速：1.0 mL/min
 柱温：25 °C
 检测器：ELSD, 45 °C, 3.5 psi 氮气
 进样量：10 μL
 样品：每种分析物的浓度为500 μg/mL，溶解于30:70水：乙腈中



离子排阻 HPLC 是测定单糖的另一种方法。我们的 SUPELCOGEL™ 树脂基质离子交换 HPLC 柱含磺化聚苯乙烯/二乙烯基苯球形颗粒，每种球形颗粒均包含特定的反离子。每种反离子 (Ca、H、Pb、K 或 Ag) 均为糖或有机酸的分析带来独特的选择性。如样品是一种饮料，则只需要有限的样品制备操作。例如，葡萄鸡尾酒在分析前，只需要用 0.45 μm 针式过滤器过滤即可。氢型色谱柱获得的色谱图见图2。

图2：葡萄鸡尾酒中糖的HPLC分析

色谱柱：SUPELCOGEL C-610H, 30 cm x 7.8 mm I.D.,
 9 μm颗粒(59320-U)
 流动相：0.1% 磷酸
 流速：0.5 mL/min
 管柱温度：30 °C
 检测器：RI
 进样量：经过0.45 μm针式过滤器过滤的10 μL葡萄鸡尾酒



糖类

由于多种糖类化合物均具有相似的化学和物理特性，因此与很多其他类型的化合物相比，对糖类化合物进行分析难度更大。通常采用的分析模式是HPLC，分析依据是构造、形态和键合模式方面的差异。但任何一种HPLC柱或方法都无法分离所有的糖类化合物。为此，我们提供了一系列可供选择的针对多种糖类化合物分析的SUPELCOGEL离子排阻色谱柱。图3中为水果酸奶中的糖类化合物的HPLC分析情况。SUPELCOGEL C-611柱包含两种二价阳离子，而非一种。该款色谱柱提供了与其他SUPELCOGEL柱不同的选择性。

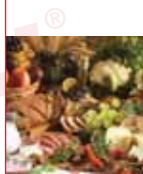
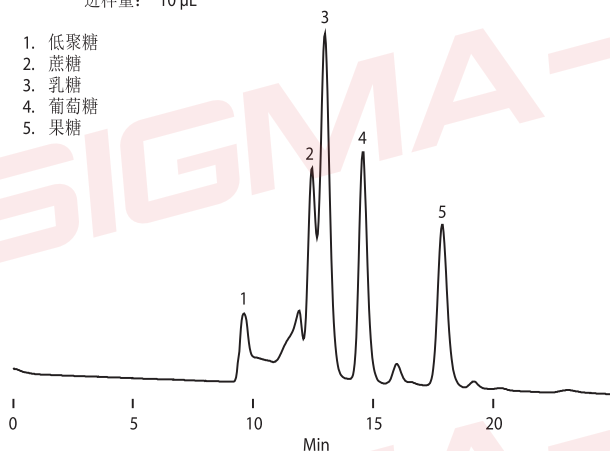


图3: 水果酸奶中糖类化合物的HPLC分析

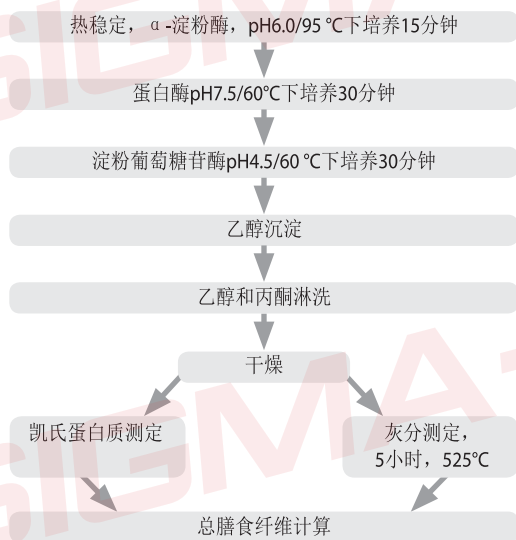
样品/基质: 将10 g酸奶与100 mL去离子水相混合, 用0.20 μm 过滤器过滤
色谱柱: SUPELCOGEL C-611, 30 cm x 7.8 mm I.D., 9 μm 颗粒 (59310-U)
流动相: 10%氢氧化钠
流速: 0.5 mL/min
管柱温度: 60 $^{\circ}\text{C}$
检测器: RI
进样量: 10 μL



膳食纤维

食品中的膳食纤维总量可结合酶法和重量法测定。使用我们提供的便捷试剂盒进行上述应用的程序 (基于AOAC法2009.01) 见图4。干燥、无脂肪的食品样品用热稳定淀粉酶凝胶化。然后混合物用蛋白酶和淀粉葡萄糖苷酶消化, 以除去蛋白质和淀粉。加入乙醇, 沉淀可溶性膳食纤维。过滤残留物, 并用乙醇和丙酮淋洗。干燥后, 残留物称重。取一半样品进行蛋白质分析, 另一半则烧成灰烬。残留物重量减去蛋白质和灰烬的重量, 即为总膳食纤维。

图4: 总膳食纤维含量测定试剂盒流程图



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
apHera HPLC柱 (5 μm 颗粒)	
apHera C18, 15 cm x 4.6 mm	56102AST
apHera C8, 15 cm x 4.6 mm	56202AST
apHera C4, 15 cm x 4.6 mm	56302AST
apHera NH ₂ , 15 cm x 4.6 mm	56401AST
SUPELCOGEL HPLC柱 (9 μm 颗粒)	
SUPELCOGEL Ca, 30 cm x 7.8 mm I.D.	59305-U
SUPELCOGEL C-610H, 30 cm x 7.8 mm I.D.	59320-U
SUPELCOGEL H, 30 cm x 7.8 mm I.D.	59304-U
SUPELCOGEL Pb, 30 cm x 7.8 mm I.D.	59343
SUPELCOGEL K, 30 cm x 7.8 mm I.D.	59342
SUPELCOGEL Ag2, 30 cm x 7.8 mm I.D.	59315
SUPELCOGEL C-611, 30 cm x 7.8 mm I.D.	59310-U
分析用标准品	
单糖试剂盒 47267	
独立包装, 每种500 mg	
D-(-)阿拉伯糖	D-(+)-甘露糖, 异构体混合物
果糖	D-(-)-核糖
D-(+)-半乳糖	D-(+)-木糖
D-(+)-葡萄糖, 异构体混合物	
二糖试剂盒 47268-U	
按标示量独立包装	
异麦芽糖, 异构体混合物, 100 mg	麦芽糖, 500 mg
α -乳糖, 500 mg	蔗糖, 500 mg
低聚糖试剂盒 48265	
独立包装, 每种100 mg	
麦芽七糖, Dp7	麦芽三糖, Dp3
麦芽六糖, Dp6	D-(+)-松三糖, Dp3
麦芽五糖, Dp5	D-(+)-棉籽糖, Dp3
麦芽四糖, Dp4	异麦芽三糖, Dp3
水苏糖, Dp4	
分析用试剂和溶剂	
氢氧化钠, purum p.a., $\geq 97.0\%$	71692
磷酸, puriss. p.a., ACS试剂, $\geq 85.0\%$	79620
乙腈, LC-MS CHROMASOLV [®] , $\geq 99.9\%$	34967
总膳食纤维试剂盒	
检测试剂盒, 可完成100次含量测定	TDF100A-1KT
检测控制试剂盒, 可完成10次含量测定	TDFC10-1KT

脂肪（脂肪酸和甘油三酯），固醇和食用油

脂肪在食品营养和食品化学研究领域扮演着重要的角色。化合物类别、样品类型和有用的分析技术包括：

- 短链挥发性脂肪酸，通常用GC法在游离酸形式下分析
- 长链(C8-C24+)脂肪酸，通常在GC分析前先转化成脂肪酸甲酯(FAME)
- 甘油三酯，GC法分析
- 固醇，GC法分析
- 食用油鉴别
- IR、比重和NMR程序

以下是与该领域相关的示例。

反式脂肪

一种用于测定反式脂肪含量的程序，其中包含提取、衍生化、分离和GC分析。使用一种结合了酸消化和碱水解的方法从样品中释放出脂肪和油。脂肪酸通过甲基化被转化成脂肪酸甲酯(FAME)，从而最大限度地降低了活性羧基所带来的影响，同时又保留了分析物间主要的相互作用（即色散力和极化作用）。对上述FAME进行银离子小柱组份分离，可获得以下馏分：馏分1，饱和脂肪和C18反式单烯；馏分2，顺式单烯；馏分3，二烯。在一种特定的有助于分离油酸(C18:1)段顺反单烯的柱子上对每种馏分进行GC分析。市售曲奇样品制备所获得的色谱图见图5。用保留时间标示各峰，并直接与标准品对照。

甘油三酯

人体消化吸收的大部分脂肪均为甘油三酯，因为它是植物油和动物脂肪的主要成分。大多数天然脂肪含有多种不同的甘油三酯。

可使用GC法对这些大分子化合物进行分析，为在合理的时间内实现洗脱，需要采用相对较高的最终柱温。MET-Biodiesel柱的设计目的是用于测定生物柴油中的游离甘油和总甘油。其最高温度为 380 °C（等温）和 430 °C（程序升温），且能够分离甘油单酯、二酯和三酯，因此该款色谱柱非常适用于食品产品中的甘油三酯分析。图6为黄油样品提取物的色谱。T之后的数字代表甘油三酯脂肪酸链上的总碳数。如T54可能含三分子硬脂酸(C18:0)，也可能含两分子硬脂酸(C18:0)和一分子油酸(C18:1)。

图5：曲奇中反式脂肪的GC分析

样品/基质：1 g市售曲奇经研磨、酸消化和碱水解后，按AOCS官方方法Ce 1k-09的描述进行甲基化。
SPE小柱：Discovery银离子SPE小柱，750 mg/6 mL (54225-U)
活化：4 mL丙酮；确保小柱中的溶剂在重力作用下完全滴尽；弃去洗脱液；4 mL己烷；确保小柱中的溶剂在重力作用下完全滴尽；弃去洗脱液
上样：1 mL提取物；弃去小柱中滴出的洗脱液
洗脱：（馏分1）6 mL己烷:丙酮(96:4)；在轻微真空下将馏分收集到新准备的容器中；（馏分2）4 mL己烷:丙酮(90:10)；在轻微真空下将馏分收集到新准备的容器中；（馏分3）4 mL 100% 丙酮；在轻微真空下将馏分收集到新准备的容器中 洗脱液后处理：每个馏分室温下用氮气吹干；加1 mL己烷重新配置成溶液。
色谱柱：SLB-IL111, 100 m x 0.25 mm I.D., 0.20 μm (29647-U)
柱温：168 °C
进样口温度：250 °C
检测器：FID, 250 °C
载气：氢气，1 mL/min
进样量：1 μL，分流比10:1
衬管：内径4 mm，分流、单锥型、带玻璃棉 FocusLiner™设计

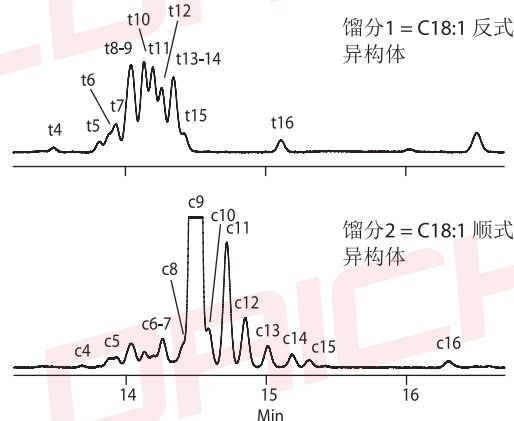
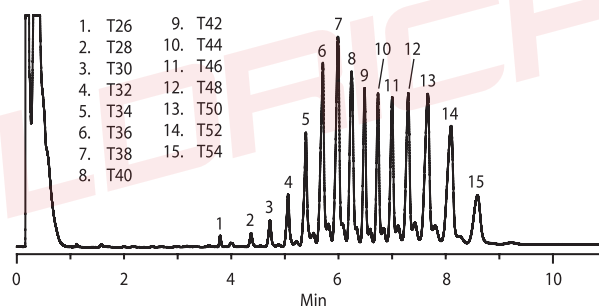
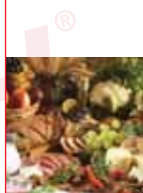


图6：黄油中甘油三酯的GC分析

色谱图由M. Povolto博士和G. Contarini博士（CRA-FLC, Lodi, 意大利）提供

色谱柱：MET-Biodiesel, 14 m x 0.53 mm I.D., 0.16 μm
带一体化2 m x 0.53 mm I.D.保护柱(28668-U)
柱温：150 °C, 30 °C/min升至350 °C (15 min)
检测器：FID, 400 °C
载气：氢气，15 cm/sec
进样量：1 μL，冷柱头
样品：黄油提取物





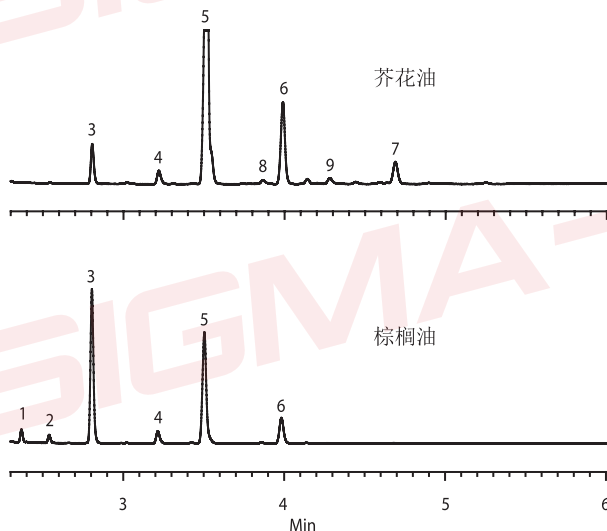
食用油

食用油行业的收入增长数以百亿（美元）计。因此，该行业很有可能成为非法牟取暴利的目标（向高价油中掺入廉价劣质油，以次充好）。可采用GC指纹技术监控产品的掺杂情况，这种技术也可用于鉴别未知样品中油的来源。通过衍生化将脂肪酸转化成FAME后，开始GC分析。两张色谱图示例见图7。通过比较样品及对照的油标准品中的FAME比例，这一快速指纹技术可识别油的类型和纯度。

图7：芥花油和棕榈油的GC分析

色谱柱：SLB-IL111, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.20 μ m (28927-U)
柱温：180 $^{\circ}$ C
进样口温度：250 $^{\circ}$ C
检测器：FID, 260 $^{\circ}$ C
载气：氮气, 25 cm/sec
进样量：1 μ L, 分流比50:1
衬管：内径4 mm, 分流、直通设计
样品：经过鉴定的对照油，分析前用BF₃-甲烷进行甲基化

1. 月桂酸甲酯(C12:0)
2. 肉豆蔻酸甲酯(C14:0)
3. 棕榈酸甲酯(C16:0)
4. 硬脂酸甲酯(C18:0)
5. 油酸甲酯(C18:1n9c)
6. 亚油酸甲酯(C18:2n6c)
7. 亚麻酸甲酯(C18:3n3)
8. 花生酸甲酯(C20:0)
9. 顺式-11-二十碳烯酸甲酯(C20:1)



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
SPE小柱	
Discovery®银离子, 750 mg/6 mL, 30 ea	54225-U
GC色谱柱	
Omegawax™30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	24136
SP™2560, 100 m x 0.25 mm I.D., 0.20 μ m	24056
SLB-IL111, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.20 μ m	28927-U
SLB-IL111, 100 m x 0.25 mm I.D., 0.20 μ m	29647-U
MET-Biodiesel	28668-U
14 m x 0.53 mm I.D., 0.16 μ m 带 2 m x 0.53 mm I.D.保护柱	
分析用标准品	
Supelco 37-Component FAME Mix	CRM47885
37种分析物 (C4-C24), 10 mg/mL (总重), 溶于二氯甲烷中 请访问 sigma-aldrich.com/fame 查阅分析物及其浓度的列表	
芥花油, 经鉴定的对照油, 1g	46961
棕榈油, 经鉴定的对照油, 1g	46962
分析用试剂和溶剂	
BF ₃ -甲醇, 10% (w/w), 20 x 1 mL	33356
BCl ₃ -甲醇, 12% (w/w), 20 x 2 mL	33089-U
甲醇化盐酸, 3N, 20 x 1 mL	33355
氯化钠, purum p.a., \geq 99.5%	71381
氢氧化钠, purum p.a., \geq 97.0%	71692
丙酮, 用于农药残留分析	34480
正己烷, 用于农药残留分析	34484
甲醇, 用于农药残留分析	34485

蛋白质（氨基酸、肽、蛋白质和氮含量）

蛋白质是食品中的主要能量来源。此外，它们还含有人体必需但无法合成的氨基酸（如赖氨酸、甲硫氨酸和缬氨酸）。蛋白质还是构成食品结构的主要组分，蛋白质决定了肉和鱼的质感。由于上述原因，向食品中额外添加蛋白质是一种可实现理想的外观、质感和稳定性的技术。相关领域包括：

- 单个氨基酸的测定
- 肽组成
- 蛋白质鉴别和定量，采用HPLC或分子光谱技术（IR和UV）
- 氮含量（凯氏法）测量蛋白质含量

以下是与该领域相关的示例。

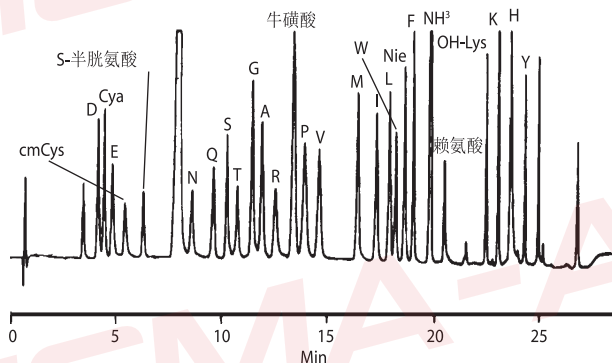
氨基酸

为了测定一种蛋白质的氨基酸组成，首先要进行样品水解，以释放出构成蛋白质的氨基酸。通常采用HPLC法进行分析。有时，可通过氨基酸衍生化来帮助分离及降低检测限。对于这一应用领域，磺酰氯是一种有效的衍生化试剂。图8为磺酰化氨基酸的HPLC分离情况。

图8：磺酰化氨基酸的HPLC分析

色谱柱：SUPELCOSIL™LC-DABS, 15 cm x 4.6 mm I.D., 3 μm颗粒(59137)
 流动相：A = 25 mM磷酸二氢钾 (pH 6.8), B = 乙腈:2-丙醇 (75:25)
 梯度：0 min: 20% B; 1 min: 20% B; 4 min: 23% B; 9 min: 23% B; 10 min: 27% B; 14 min: 27% B; 19 min: 35% B; 25 min: 60% B; 26 min: 70% B; 29 min: 70% B; 29.1 min: 20% B; 35.1 min: 20% B
 流速：2 mL/min
 检测器：UV, 436 nm
 进样量：5 μL
 样品：磺酰化氨基酸

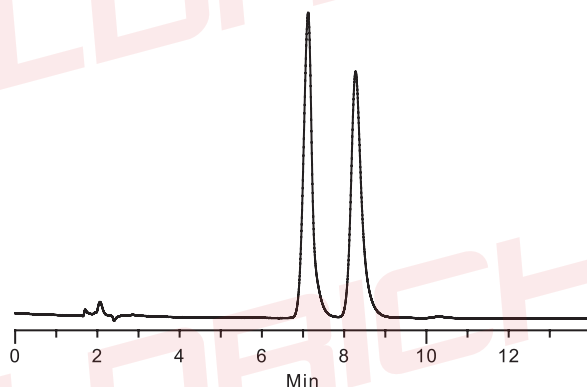
波峰ID见标注



有些氨基酸在自然界中以对映体的形式存在，为达到适宜的分选，需要采用特殊的HPLC柱。已证实 Astec® CHIROBIOTIC® TAG 具有卓越的选择性，可在简单的流动相中有效分离数种未经衍生化处理的氨基酸（如丝氨酸和异亮氨酸）。图9中显示采用非常简单的LC-MS兼容流动相可非常好地实现丝氨酸对映体分离。

图9：氨基酸对映体的HPLC分析

色谱柱：Astec CHIROBIOTIC TAG, 25 cm x 4.6 mm I.D., 5 μm颗粒(14024AST)
 流动相：水:乙腈 (30:70)
 流速：1 mL/min
 柱温：室温
 检测器：UV, 210 nm
 进样量：5 mL
 样品：丝氨酸, 5 mg/mL, 溶于水:甲醇 (50:50) 中



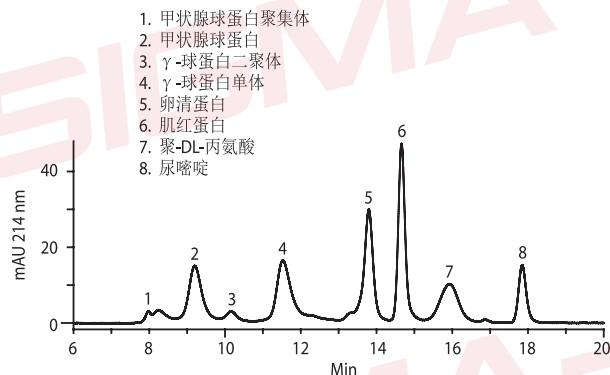
采用GFC的蛋白质分析

凝胶过滤色谱法(GFC)也称为体积排阻色谱法，是一种基于尺寸和/或形状的常用大分子分离技术。比固定相的孔径更大的分析物被挡在孔外，因而更早地被洗脱。比固定相孔径更小的分析物在孔洞中得到良好保留，因而洗脱时间更长。形状对保留也有影响，球形分子的保留强于长形或线性分子。图10中为使用Discovery BIO GFC（一个基于均匀的球形高纯度硅胶且具有亲水表面的产品系列）进行的蛋白质混合物分离的情况。



图10: 蛋白质混合物的HPLC分析

色谱柱: Discovery BIO GFC 300, 30 cm x 7.8 mm I.D., 3 μ m颗粒 (567337-U)
 流动相: 150 mM 磷酸二氢钾, pH 7.0 (用氢氧化钾调节)
 流速: 0.7 mL/min
 压力: 1100 psi
 柱温: 室温
 检测器: UV, 214 nm
 进样量: 1 μ L
 样品: 每种分析物, 1 g/L (尿嘧啶, 0.1 g/L), 溶于流动相中



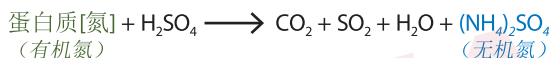
氮含量

凯氏法常用于根据食品和饮料样品的总氮含量报告其蛋白质含量。如样品含亚硝酸盐或硝酸盐, 则必须用阿恩氏合金在弱酸中对样品进行还原, 从而在开始分析前获得中性溶液。随后进行凯氏消化, 通过在浓硫酸中加热样品, 将其中的含氮有机化合物转化为硫酸铵。图11中为凯氏反应的简化版。有数种适合的催化剂可加速这一分解反应:

- 出于环境和毒理学方面的考虑, 通常使用无汞无硒的催化剂
- 由于铜含量很低, Missouri催化剂是一种环境友好型替代品, 尽管反应的速度会显著减慢
- 含硒催化剂(Wieninger)用于极难消化的样品, 如芳香杂环化合物、矿物油和脂肪

随后加入浓氢氧化钠溶液释放出游离氨, 游离氨通过蒸汽蒸馏蒸发。用返滴定法测定游离氨的含量, 进而得出有机样品中的氮含量。

图11: 凯氏反应



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号	
HPLC柱		
SUPELCOSIL LC-DABS, 15 cm x 4.6 mm, 3 μm颗粒	59137	
Astec CHIROBIOTIC TAG, 25 cm x 4.6 mm I.D., 5 μm颗粒	14024AST	
Discovery BIO GFC 300, 30 cm x 7.8 mm I.D., 3 μm颗粒	567337-U	
分析用标准品		
氨基酸标准品, 18种分析物, 5 mL	AAS18-5ML	
每种分析物的浓度为2.5 μmoles/mL (L-胱氨酸, 1.25 μmoles/mL) 溶于0.1 N HCl		
L-丙氨酸	甘氨酸	L-苯丙氨酸
氯化铵	L-组氨酸	L-脯氨酸
精氨酸	L-异亮氨酸	L-丝氨酸
L-天冬氨酸	L-亮氨酸	L-苏氨酸
L-胱氨酸	L-赖氨酸	L-酪氨酸
L-谷氨酸	L-甲硫氨酸	L-缬氨酸
分析用试剂和溶剂		
丹磺酰氯, 500 mg	502219	
乙腈, LC-MS CHROMASOLV, ≥99.9%	34967	
凯氏催化剂		
无汞无硒, 2.5 g片剂	31835-250EA	
Missouri, 2.5 g片剂, 无Hg、Se、Sb、Ti、Pt	31831-250EA	
Wieninger, 2.5 g片剂, 含硒	31108-250EA	
凯氏试剂		
阿恩氏合金, 含60% Cu和40% Mg, 50 g	11066	
分解混合物, 含H ₂ SO ₄ 和Se, 1 L	31821	
硫酸, 用于氮的测定, >97.5%	84727	
氢氧化钠溶液, 用于氮的测定, >32%	30531	

营养成分（不包括碳水化合物、脂肪和蛋白质）

除了诸如碳水化合物、脂肪和蛋白质的主要食品营养成分，食品分析人员对数种次要营养成分也颇感兴趣。相关领域包括：

- 保健食品（抗氧化剂、多酚、儿茶素、黄酮、天然化合物、皂素/人参皂甙和植物雌激素）
- 维生素、辅因子和酶
- 核苷酸和核苷
- 有机酸
- 矿物质（钙、铁、钠、钾等）
- 卡路里

以下是与该领域相关的示例。

多酚抗氧化剂

对于植物性多酚化合物潜在的健康积极影响的研究是食品化学中的一个活跃的研究领域。HPLC和LC-MS在植物提取物的鉴定中扮演着重要角色，而高效的Ascentis Express HPLC柱所提供的选择性和分离能力对这两种分析方法均有帮助。图12中关于Ascentis Express C18上分析蓝莓花青素的例子是这类色谱柱对多酚分析的适用性的一个例证。此处展示的是成熟的野生浆果中26种花青素衍生物的高效鉴别。

Ascentis和Ascentis Express HPLC柱、我们的样品制备产品和分析用标准品已被用于其他营养成分的分析；包括香草醛、儿茶素、白藜芦醇、催眠睡茄、人参皂甙、紫杉醇、甾类糖苷、地高辛、水飞蓟宾、植物营养素、辣味大麻、类黄酮、儿茶酚、间苯二酚、麻黄碱、贯叶连翘、他莫昔芬等等。

维生素和有机酸

HPLC被广泛运用于低分子量、水溶性、热稳定化合物的分析，其中大部分是食品添加剂。针对上述用途的理想HPLC柱必须具备四种特性：有满足不同选择性要求的多种键合相选择、高柱效（带来高信噪比）、与不同流动相系统和检测系统的兼容性、耐用稳定（适用于复杂的实际样品）。Ascentis Express柱符合上述要求。图13所显示的是使用Ascentis Express HILIC在一次分析运行中分析一种流行的能量饮料中四种不同类型的添加剂：维生素、有机酸、糖和咖啡因。

图12：野生蓝莓中抗氧化剂的LC-MS分析

样品/基质： 1.0 g 蓝莓
提取： 向蓝莓中加入1.0 mL 1%甲酸溶液（溶剂：50:50 甲醇:水）压碎，冷藏2小时，离心，收集上清液置于HPLC自动采样玻璃瓶中
色谱柱： Ascentis Express C18, 10 cm x 2.1 mm I.D., 2.7 μ m (53823-U)及保护柱(53501-U)
流动相： (A) 0.1% 三氟乙酸水；(B) 0.1%三氟乙酸（溶剂：75:25 乙腈:水）
梯度： 2% B保持2分钟；40分钟内增加至100% B
流速： 0.2 mL/min
压力： 1590 psi
柱温： 35°C
检测器： UV, 250 nm
进样量： 1 μ L

波峰ID	保留时间	m/z
绿原酸	9.650	163.0403
飞燕草素-3-半乳糖苷	10.327	465.1058
飞燕草素-3-葡萄糖苷	10.613	465.1058
矢车菊素-3-半乳糖苷	11.051	449.1106
飞燕草素-3-阿拉伯糖苷	11.048	435.0935
矢车菊素-3-葡萄糖苷	11.378	449.1106
牵牛花色素-3-半乳糖苷	11.424	479.1192
牵牛花色素-3-葡萄糖苷	11.707	479.1192
矢车菊素-3-阿拉伯糖苷	11.795	419.0979
牵牛花色素-3-阿拉伯糖苷	12.117	449.1086
芍药色素-3-半乳糖苷	12.143	463.1244
锦葵色素-3-半乳糖苷	12.414	493.1354
芍药色素-3-葡萄糖苷	12.477	463.1244
飞燕草素-3-乙酰半乳糖苷	12.596	507.1143
锦葵色素-3-葡萄糖苷	12.675	493.1354
芍药色素-3-阿拉伯糖苷	12.881	433.114
锦葵色素-3-阿拉伯糖苷	13.114	463.1244
矢车菊素-3-乙酰半乳糖苷	13.314	491.1213
飞燕草素-3-乙酰葡萄糖苷	13.233	507.1143
牵牛花色素-3-乙酰半乳糖苷	13.622	521.1323
矢车菊素-3-乙酰葡萄糖苷	14.048	491.1213
牵牛花色素-3-乙酰葡萄糖苷	14.248	521.1323
芍药色素-3-乙酰半乳糖苷	14.348	505.137
锦葵色素-3-乙酰半乳糖苷	14.548	535.1481
芍药色素-3-乙酰葡萄糖苷	15.082	505.137
锦葵色素-3-乙酰葡萄糖苷	15.182	535.1481

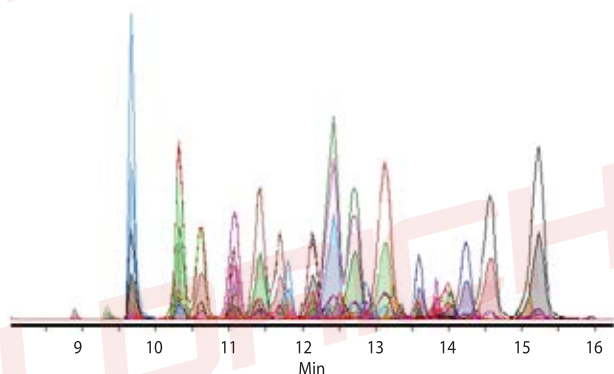
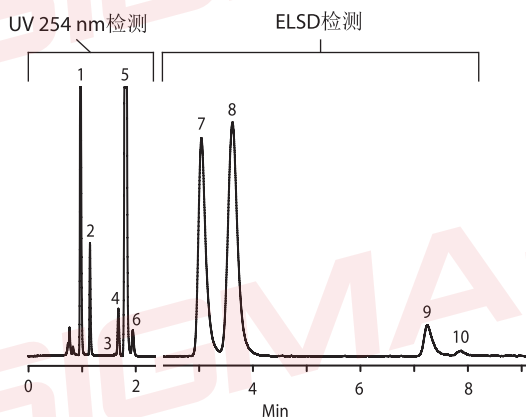


图13: 能量饮料中维生素、有机酸、糖和咖啡因的HPLC分析

色谱柱: Ascentis Express HILIC, 10 cm x 3.0 mm I.D., 2.7 μ m (53970-U)
 流动相: (A) 100 mM乙酸铵, pH 5.0; (B) 水;
 (C) 乙腈; (9:1:90, A:B:C)
 流速: 0.6 mL/min
 压力: 815 psi
 柱温: 35 $^{\circ}$ C
 检测器: UV, 254 nm或ELSD, 55 $^{\circ}$ C, 3.5 bar氮气
 进样量: 2 μ L市售能量饮料, 用乙腈按1:9稀释

- | | |
|------------------|----------------|
| 1. 咖啡因 | 6. 核黄素 (维生素B2) |
| 2. 烟酰胺 (维生素B3) | 7. 果糖 |
| 3. 盐酸吡哆辛 (维生素B6) | 8. 葡萄糖 |
| 4. 苯甲酸 | 9. 蔗糖 |
| 5. 山梨酸 | 10. 牛磺酸 |



非色谱技术分析维生素

Fluka提供针对此用途的试剂。例如, QUANTOFIX®测试条为即用型维生素C (抗坏血酸) 快速 (<2分钟) 半定量试剂盒。此款试剂盒经过预先校准, 含所有必要的设备和试剂。试剂盒准确且精密, 内附已使用认证标准溶液进行调整和核对的色卡。所有溶液可直接溯源至基准NIST标准品。

矿物质

少量矿物质对于满足营养需求是非常重要的, 但某些矿物质在过量时可能有毒。因此, 应对食品和饮料中的矿物质含量进行测定和控制。离子色谱法(IC)、原子吸收光谱(AAS)和电感耦合等离子体(ICP)是测定食品中矿物质含量时最为常用的分析技术。

TraceCERT® 认证参考物质 (CRM) 是在经过认可的实验室中开发和生产的, 符合 ISO 17025 和 ISO 指南 34 的相关要求。所有CRM均可溯源至至少两种独立标准 (即NIST、BAM或SI单位 kg), 且具备完整全面的文件资料。TraceCERT CRM 及随附文件资料的图片见图14。

TraceSELECT®酸、碱和盐是针对样品制备和ppm及ppb级分析设计的。

图14: TraceCERT CRM及相关文件资料



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
Ascentis Express HPLC柱 (2.7 μ m颗粒)	
C18, 10 cm x 2.1 mm I.D.	53823-U
C18, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53829-U
RP-Amide, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53931-U
Phenyl-Hexyl, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53353-U
F5, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53591-U
HILIC, 10 cm x 3.0 mm I.D.	53970-U
HILIC, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53981-U
维生素分析标准品	
核黄素 (维生素B2), 1000 mg	47861
烟酰胺, 烟酰胺的酰胺衍生物 (维生素B3), 1000 mg	47865-U
盐酸吡哆醇 (维生素B6), 1000 mg	47862
L-抗坏血酸 (维生素C), 1000 mg	47863
分析用溶剂	
乙腈, LC-MS CHROMASOLV, \geq 99.9%	34967
测试条	
QUANTOFIX抗坏血酸 (维生素C) 测试条, 每包100根	37203-1EA
IC用TraceCERT CRM	
钙, 1000 mg/L (溶剂: 硝酸), 100 mL	39865-100ML
钾, 1000 mg/L (溶剂: 硝酸), 100 mL	53337-100ML
钠, 1000 mg/L (溶剂: 硝酸), 100 mL	43492-100ML
IC淋洗液	
碳酸氢钠, 0.1 M, 溶于水中, 1 L	36486-1L
碳酸钠, 0.1 M, 溶于水中, 1 L	56169-1L
用于AAS和ICP的TraceCERT CRM	
钙, 1000 mg/L 溶于硝酸, 100 mL	19051-100ML
铁, 1000 mg/L 溶于硝酸, 100 mL	43149-100ML
钾, 1000 mg/L 溶于硝酸, 100 mL	06335-100ML
钠, 1000 mg/L 溶于硝酸, 100 mL	00462-100ML
无机酸	
硝酸, TraceSELECTUltra, ~65%, 1 L	02650-1L
硝酸, TraceSELECT, ~69.5%, 1 L	84385-500ML

非营养成分和添加剂

有些没有营养价值的物质也被添加到食品及饮料产品中。加入这些成分和添加剂的目的是改善食品的气味、味道、保质期和/或外观。相关领域包括：

- 香精和香料（原材料、芳香、挥发性成分、精油、对映体、酸败程度（用碘值或溴值表示））
- 人造甜味剂
- 防腐剂（不包括抗氧化剂），如山梨酸盐、苯甲酸盐、对羟基苯甲酸酯和硝酸盐
- 色素

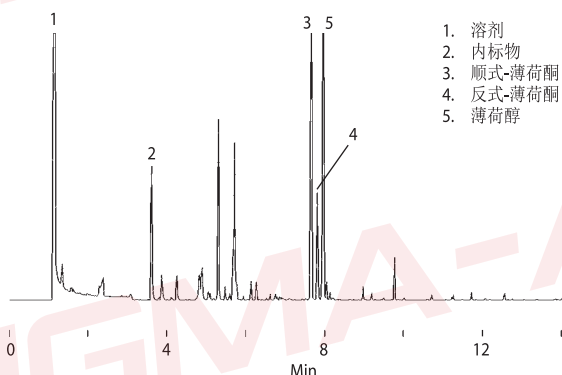
以下是与该领域相关的示例。

香精和香料分析

结合顶空SPME和毛细管GC柱的分析技术是一种确定香精和香料组分的质量及组成的理想手段。图15中，固相微萃取（SPME）和顶空萃取被应用于测定巧克力曲奇糖果中的薄荷香精。薄荷醇是薄荷油的主要成分，这种物质可通过SPME纤维上的 100 μm 聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层实现高效吸附。尽管薄荷醇的沸点高，它在 45 $^{\circ}\text{C}$ 就可在短时间内被轻松萃取，从而最大限度地降低了巧克力中其他成分可能带来的干扰。使用顶空SPME对薄荷醇进行定量，可方便地测定出薄荷风味巧克力中薄荷油的百分含量。

图15：巧克力曲奇条中的薄荷油

样品/基质：4 g薄荷曲奇条
SPME萃取头：100 μm 聚二甲基硅氧烷熔融石英(57300-U)
萃取：顶空，45 $^{\circ}\text{C}$ 1分钟
解吸附过程：在250 $^{\circ}\text{C}$ 下进行5分钟
色谱柱：Equity-5, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm (28089-U)
柱温：60 $^{\circ}\text{C}$ (1 min), 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至230 $^{\circ}\text{C}$
进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$
检测器：FID, 250 $^{\circ}\text{C}$
载气：氮气，35 cm/sec
进样量：不分流（分流器关闭3分钟）
内衬：内径0.75 mm，固相微萃取/直型

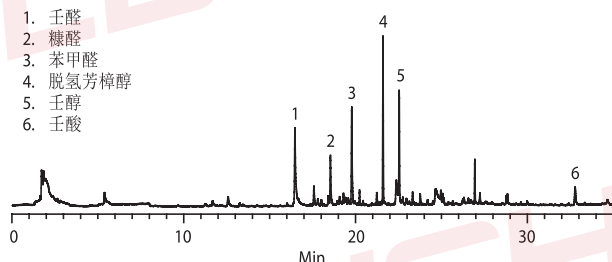


SPME还可用于天然食品（如蜂蜜）的挥发性成分化学指纹鉴定，用以确定食品的产地。色谱图示例见图16。上述产地鉴别得以实现的原因在于花源对挥发性成分的组成和各挥发性成分间的比例均有影响。

图16：蜂蜜中挥发性成分的GC分析

色谱图由Federica Bianchi和Marilena Musci（意大利帕尔玛大学）提供

样品/基质：5 g蜂蜜 + 5 mL双蒸水置于20 mL小瓶中，磁力搅拌下于50 $^{\circ}\text{C}$ 平衡15分钟
SPME萃取头：2 cm 50/30 μm 二乙烯基苯/carboxen涂布于聚二甲基硅氧烷(57348-U)上
萃取：顶空，磁力搅拌下50 $^{\circ}\text{C}$ 40分钟
解吸附过程：在250 $^{\circ}\text{C}$ 下进行2分钟
色谱柱：SUPELCOWAX[®] 10, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μm (24079)
柱温：35 $^{\circ}\text{C}$ (8 min), 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至60 $^{\circ}\text{C}$, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至160 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至200 $^{\circ}\text{C}$ (1 min)
检测器：MSD（接口，230 $^{\circ}\text{C}$ ），m/z 35-300
载气：氮气，1 mL/min
衬管：内径0.75 mm，直接固相微萃取/直型



手性香精和香料化合物

虽然这里未举例，手性色谱法已成为香精和香料对映体化合物定性定量的常用方法。Supelco通过其Astec和DEX产品系列提供多款优秀的手性GC柱。

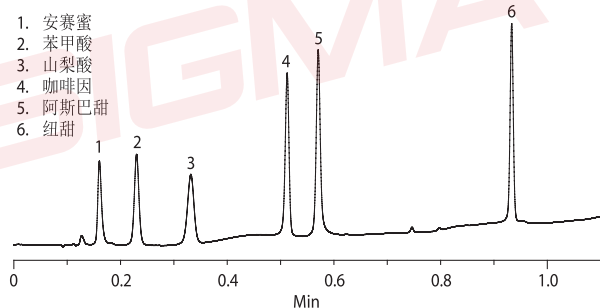
人造甜味剂和防腐剂

可产生糖的味道而所含能量比糖更低的合成化合物经常被添加到食品和饮料中。其中的逻辑是保持理想的味道，同时降低所含的卡路里值。为了达到理想的甜度，不同人造甜味剂的特定组合经常被用于模仿天然糖类化合物的甜度。添加其他能够抑制微生物生长的化合物的目的则是延长保质期。由于人造甜味剂和防腐剂均被视作添加剂，它们通常是受到监管的。因此，必须对其进行鉴别和浓度检测。图17中为食用苏打样品中3种人造甜味剂（安赛蜜、阿斯巴甜和纽甜）、2种防腐剂（苯甲酸和山梨酸）和咖啡因的HPLC分离情况。



图17: 食用苏打的HPLC分析

色谱柱: Ascentis Express RP-Amide, 3 cm x 4.6 mm I.D.,
2.7 μ m颗粒(53921-U)
流动相: (A) 100 mM乙酸铵, pH 5.6, 用
乙酸滴定; (B) 水; (C) 乙腈
梯度: 20% A恒定; 1分钟内5%至60% C;
在60% C下保持0.1分钟
流速: 3 mL/min
柱温: 40 $^{\circ}$ C
检测器: UV 214 nm
进样量: 1 μ L
样品: 食用苏打100-500 μ g/mL, 溶于缓冲液中

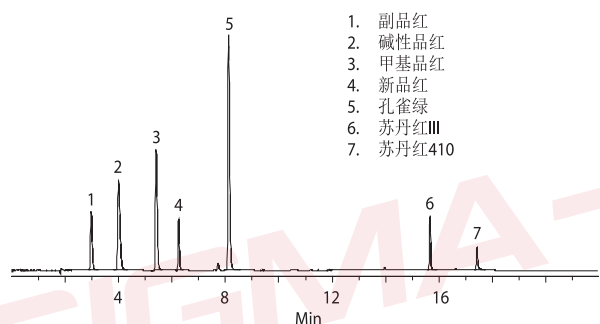


食用色素

一种灵敏度高的HPLC方法可用于色素的质量控制检测和副产物识别。对于上述应用领域, Supelco 的 Ascentis Express HPLC 柱可提供出众的灵敏度和分离度。图18为所有7种色素分析物的分离度、灵敏度和峰对称性均经过优化后的UV色谱图。有机相混合物甲醇:乙腈(10:90)最终梯度比例98%下所获得的总体峰形最好且各化合物峰的拖尾程度最低。

图18: 食用色素的HPLC分析

色谱柱: Ascentis Express C8, 10 cm x 4.6 mm I.D.,
2.7 μ m颗粒(53837-U)
流动相: (A) 含0.1%甲酸的水溶液;
(B) 乙腈:甲醇(90:10)
梯度: 25% B 0-1.5分钟; 15分钟时达到98% B; 第15-22分钟内98% B;
25分钟时达到25% B
流速: 0.8 mL/min
柱温: 55 $^{\circ}$ C
检测器: UV DAD, 200-950 nm
进样量: 3 μ L
样品: 7种色素溶于甲醇:乙腈混合液中



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
SPME纤维组件	
2 cm 50/30 μ m 二乙烯基苯/carboxen	57348-U
涂布于聚二甲硅氧烷上, 3ea	
GC色谱柱	
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	28471-U
Equity-5, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	28089-U
SUPELCO WAX 10, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	24079
Astec CHIRALDEX G-TA, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.12 μ m	73033AST
β -DEX™ 120, 30 m x 0.25 mm, 0.25 μ m	24304
Ascentis Express HPLC柱 (2.7 μm颗粒)	
C18, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53829-U
C8, 10 cm x 4.6 mm I.D.	53837-U
RP-Amide, 3 cm x 4.6 mm I.D.	53921-U
RP-Amide, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53931-U
Phenyl-Hexyl, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53353-U
F5, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53591-U
HILIC, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53981-U
分析用标准品	
分散蓝35	17992
分散橙1	29173
分散红1	11074
分散黄3	11344
对位红	40446
苏丹红I	51383
苏丹红II	07937
苏丹红III	68562
苏丹红IV	67386
苏丹红G	91282
分析用试剂和溶剂	
乙酸铵, HPLC用, $\geq 99.0\%$	17836
乙腈, LC-MS CHROMASOLV, $\geq 99.9\%$	34967

水/水分

卡尔费休(KF)滴定是选择性地直接测定食品中水分的最为重要和可靠的方法。使用我们的HYDRANAL试剂,可在范围广泛的多种食品样品的KF水分测定中实现高效率、稳定的终点和准确的结果。先驱化学家 Eugen Scholz 和 Helga Hoffmann用咪唑替代常用于KF法的吡啶(有毒),自此开创了HYDRANAL系列产品。目前, HYDRANAL是世界范围内KF滴定用无吡啶试剂领域的领导者, HYDRANAL是该行业在质量、生产能力、速度、安全性和可靠性方面的标杆。

该产品系列的优点包括:

- 对所有类型的食品材料有效
- 快速、准确且精密的测定能力
- 可测定水分总量,包括化学结合水,而对其他挥发性物质没有响应(相对于干燥法的一个优势)
- 包括众多提高样品溶解度和滴定速度的辅助试剂

多年来,我们已经构建起一个庞大的知识库。我们在德国和美国的 HYDRANAL 服务实验室向客户提供 HYDRANAL 试剂和 KF 技术方面的支持。这种技术帮助包括解决诸如样品溶解度、副反应、针对特定需求选择适宜的KF试剂及挑战性样品等难题。支持性文献的提供形式包括多种小册子、一份手册和CD上的多媒体指导。

以下是与该领域相关的示例。

巧克力的水分



巧克力和牛奶巧克力样品的脂肪含量高,在测定水分前需要先进行样品前处理。临滴定前,应将巧克力样品粉碎或磨碎。磨碎后样品不应再暴露于室温,否则其中的水分将随室内环境发生变化。在KF工作介

质中,为了溶解脂肪并充分分散巧克力样品,建议向工作介质中加入氯仿。或者滴定可在 50 °C 下进行。建议的样品量为 1 g 左右。样品加入后及开始滴定前,应确保 2-3 分钟的搅拌时间。使用表1中所描述的试剂,滴定过程大约需要3分钟。

奶酪的水分



奶酪不溶于甲醇,因此无法在传统KF溶剂中释放其水分。必须向工作介质中加入作为增溶剂的甲酰胺。还建议在较高的温度下进行滴定。应充分磨碎样品或将其切成小块。

搅拌5-10分钟后,这类样品将和工作介质一同形成混浊的溶液。使用表2中所描述的试剂,滴定应持续约2-3分钟(样品量0.2 g /填料斗)。对于这类样品不建议使用库仑法KF滴定。

冰淇淋的水分



分析前,样品应完全融化并经过仔细的均质化。为了改善脂肪的溶解,滴定应在含氯仿的HYDRANAL-LipoSolver CM 中进行。使用表3中所描述的试剂,滴定时间约为2-3分钟(样品量0.05 g /不带针头的针筒)。

对于这类样品不建议使用库仑法KF滴定。

口香糖的水分



在KF试剂的醇介质中,水果味口香糖溶解得非常缓慢。建议样品用小刀或剪刀切成小片,取0.3g。要求向工作介质中加入甲酰胺以促进样品溶解。如在 50 °C 下进行滴定,溶解时间约为3分钟,使用表4中所描

述的试剂,滴定还需要3-4分钟。



表1: 巧克力和牛奶巧克力分析用试剂

技术	滴定剂	工作介质
单组分		
方案1	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-快速甲醇: HYDRANAL-氯仿(1:1)
方案2	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-无水甲醇: HYDRANAL-氯仿(1:1)
方案3	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-LipoSolver CM
双组分		
方案1	HYDRANAL-Titrant 5	HYDRANAL-溶剂: HYDRANAL-氯仿(1:1)
方案2	HYDRANAL-Titrant 5	HYDRANAL-溶剂CM

表2: 奶酪分析用试剂

技术	滴定剂	工作介质
单组分		
方案1	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-无水甲醇: HYDRANAL-无水甲酰胺(1:1)
方案2	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-快速甲醇: HYDRANAL-无水甲酰胺(1:1)
双组分		
方案	HYDRANAL-Titrant 5	HYDRANAL-溶剂: HYDRANAL-无水甲酰胺(1:1)

表3: 冰淇淋分析用试剂

技术	滴定剂	工作介质
单组分		
方案1	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-LipoSolver CM
方案2	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-无水甲醇: HYDRANAL-氯仿(1:1)
方案3	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-快速甲醇: HYDRANAL-氯仿(1:1)
双组分		
方案1	HYDRANAL-Titrant 5	HYDRANAL-溶剂CM
方案2	HYDRANAL-Titrant 5	HYDRANAL-溶剂: HYDRANAL-氯仿(2:1)

表4: 带糖壳的水果味口香糖分析用试剂

技术	滴定剂	工作介质
单组分		
方案1	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-无水甲醇: HYDRANAL-无水甲酰胺(2:1)
方案2	HYDRANAL-Composite 5	HYDRANAL-快速甲醇: HYDRANAL-无水甲酰胺(2:1)
双组分		
方案	HYDRANAL-Titrant 5	HYDRANAL-溶剂: HYDRANAL-无水甲酰胺(1:1)

特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
HYDRANAL-Composite 5, 1 L	34805
HYDRANAL-LipoSolver CM, 1 L	37855
HYDRANAL-无水甲醇, 1 L	34741
HYDRANAL-快速甲醇, 1 L	37817
HYDRANAL-无水甲酰胺, 1 L	34724
HYDRANAL-氯仿, 1 L	37863
HYDRANAL-滴定剂 5, 1 L	34801
HYDRANAL-溶剂, 1 L	34800
HYDRANAL-溶剂 CM, 1 L	34812

微生物生长

被微生物（细菌和酵母）、病毒及原生动物污染的食品在人体内可能导致严重的疾病。食源性疾病分为两类。第一类，由食品产品中存在的微生物毒素导致的食物中毒，如金黄色葡萄球菌、产气荚膜梭菌（均会产生引起肠道疾病（如腹泻）的肠毒素），以及肉毒梭菌（肉毒杆菌中毒是食物中毒中最为严重的类型）。

第二类，食用受污染食品后微生物在体内生长，如沙门氏菌属（沙门氏菌病）和空肠弯曲杆菌（高烧、腹部绞痛）。影响人类的很多病原体都是通过被粪便污染的水传播的，其中最重要的病原体为伤寒沙门氏菌（伤寒）和霍乱弧菌（霍乱）。

用于检查食品和饮料的微生物检测程序已完成标准化并处于监管之下，但几乎每个国家都制定了自己的相关法规。Sigma-Aldrich提供的大部分培养基、添加剂、染料和指示剂均符合瑞士法规或其他诸如IOS的标准。产品系列包括：

- 培养基和基础原料
- 基于菌落颜色区分微生物的显色培养基
- 用于病原体检测、鉴别和确认的试剂盒（基于生物化学、免疫学和分析生物学方法）
- 用于检测微生物鉴定效能的Vitroid认证参考菌株

以下是与该领域相关的示例。

显色培养基

对于简单而快速的细菌检测，使用带显色底物的培养基，如Salmon-GAL、X-Gal和X-glucuronide。某些细菌产生的特定的酶能分解这些基材，从而使特定的细菌菌落呈现出不同的颜色。这使得微生物学家能清楚地看到目标微生物的存在。图19中为随细菌生长而出现的清晰可见的颜色变化。大部分显色培养基的预期用途是检测病原细菌，包括我们的针对产气荚膜梭菌的培养基（该培养基也是这一类培养基中最早问世的一种）。



图19：显色培养基上的菌落生长

基于经典生物化学方法的试剂盒

使用方便的检测片和检测条（见图20）可用于微生物的鉴别和确认。基于快速筛查法（如用显色底物、指示剂或形成络合物的反应对酶进行检测）与传统检测技术相比更为快速、更为简单。对某些抑制物质的敏感性还可被用于鉴别微生物。无菌指示带被用来监视灭菌情况，这对于控制灭菌过程而言具有非常重要的意义。



图20：用于快速经典生物化学检测的检测片和检测条

基于创新型免疫法的试剂盒

便于使用的Staphylo Monotec Test Kit Plus的基础是一种能够区分金黄色葡萄球菌和其他葡萄球菌的快速凝集试验。使用这种试剂盒，可在一个步骤内完成金黄色葡萄球菌的三个特性（凝固酶、蛋白A和5型多糖荚膜血清），且结果高度可靠。这进而提高了青霉素耐受型金黄色葡萄球菌检测的灵敏度和专属性。图21为使用中的Staphylo Monotec Test Kit Plus。



图21：凝集反应阳性

基于创新型分子生物法的试剂盒

HybriScan®快速检测试剂盒的基础是一种rRNA夹心杂交系统，这种系统比聚合酶链反应（PCR）法更为廉价、耐用性更好。这种试剂盒还更为准确（只检出活细胞）、更为快速（与培养鉴定相比可节省多大10天的时间），还可在标准实验室设备上操作。使用HybridScan的鉴定流程见图22。这类试剂盒可用于食品和饮料的腐败程度和病原微生物的定性和定量检测。它们是一种在所有制造步骤（直至成品质量检查）中对原材料和浓缩物进行全面而可靠的常规控制的理想手段。

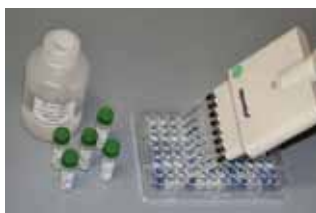


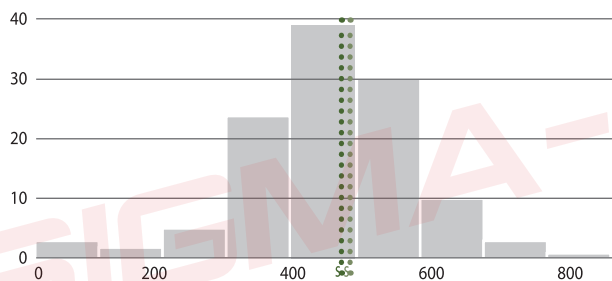
图22: HybriScan鉴定在光度法检测前出现颜色反应

上述试剂盒中的一种，HybriScan D Beer kit，可在2个小时内通过一次单一鉴定检测出所有使啤酒腐败的污染物。2小时后（如必要，先进行24小时前增菌），啤酒厂就可获得第一个可靠的结果。HybriScan鉴定良好的耐用性使检测啤酒厂酵母中的细菌污染成为可能，进而使这一宝贵资源获得有效的使用。所有的细菌（不仅限于使啤酒腐败的污染物），均可用这种创新型快速检测系统进行检测和定量。

Vitroid™鉴定参考微生物检测片

凭借我们的Vitroid系列，Sigma-Aldrich成为首个生产出获得双重认可的认证参考试验菌株。它们经过 ISO 17025 认证，按ISO指南34的要求生产且满足UKAS指南的要求。上述产品中，小型检测片上的cfu水平精确定量且经过认证。图23为cfu分布数据示例。

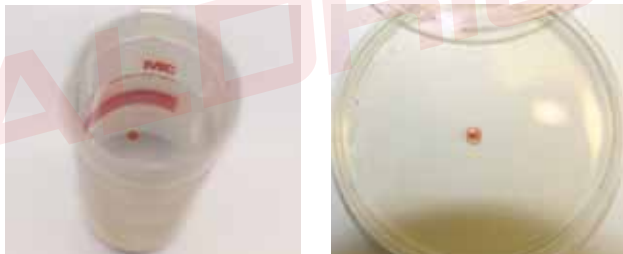
图23: Vitroid cfu 分布（480 CFU/100 mL，不确定度7.56，认证不确定度22.5）



使用来自国际公认的细胞培养库（ATCC和NCTC）的菌株，Vitroid的稳定化技术则提供了高微生物活力。溶解检测片只需要100 μL的液体。另外，可在培养平板的表面直接放置试验片。图24为放置在容器内和平板上的Vitroid检测片示例。溶解后，可直接使用标准品而无须进行恢复或预培养。

Vitroid检测纸可方便地应用于任何微生物实验室程序，可提供定量的微生物，只需略微调整或不需要进行任何调整。这为微生物学家提供了一个经济的测试方法效能和局限性的途径。

图24: 溶液中（左）和平板上（右）的Vitroid检测片（再水化前）



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
培养基和基础原料	
胰蛋白酶大豆琼脂(TSA)	22091
胰蛋白酶大豆肉汤(TSB)	22092
脑心浸液琼脂(BHI Agar)	70138
脑心浸液肉汤(BHI Broth)	53286
蛋白胨水，磷酸盐缓冲(BPW)	77187
马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)	70139
琼脂	05040
猪皮明胶	48722
酵母提取物	70161
脱脂奶粉	70166
胰蛋白胨	95039
干酪素水解物	22090
肉膏	70164
麦芽膏	70167
显色培养基	
CP ChromoSelect琼脂，用于产气荚膜杆菌	12398
HiCrome ECC琼脂，用于大肠埃希菌和大肠菌	73009
HiCrome Coliform琼脂，用于大肠埃希菌和大肠菌	81938
试剂盒	
触酶试验	88597
ONPG检测片	49940
氧化酶检测条	40560
Staphylo Monotec Test Kit Plus	50448
HybriScan D 啤酒	62533
HybriScan D 饮料	68301
HybriScan D 细菌总数	02349
HybriScan D 酵母菌	61397
Vitroid认证参考菌株片	
产气荚膜杆菌，NCTC菌株10240，500 cfu	RQC20106
大肠埃希菌，ATCC菌株11775，200 cfu	RQC01705
嗜肺军团菌，ATCC菌株12821，50,000 cfu	RQC02008
单核细胞增生李斯特氏菌，ATCC菌株19115，30 cfu	RQC01901
黄金海岸沙门氏菌，NCTC菌株13175，30 cfu	RQC02301
金黄色葡萄球菌（亚种）。金黄色葡萄球菌，ATCC菌株6538，50 cfu	RQC13002

转基因生物(GMO)

为了获得理想的特性（如获得对抗虫害、除草剂和天气的能力、延长保质期及提高特定的营养指标），人们对一些作物类型进行了基因工程改造。考虑到食品的安全性，用GMO植物为原料生产的饲料的使用在一些国家或地区受到严格的限制。Sigma-Aldrich提供一系列针对各种应用范围最广泛的GMO的认证参考物质(CRM)。这些产品由IRMM (Institute of Reference Materials and Measurements)制备，该机构隶属于欧盟委员会共同研究中心。部分相关产品见图25。

目前已有的 GMO CRM 包括棉花、玉米、马铃薯、油菜籽、大豆和甜菜。GMO CRM 用重量法生产，即将含 GMO 的原料和不含GMO的原料按不同比例混合以达到目标含量水平。以下是与该食品和饮料领域相关的一个例子。

图25: GMO CRM



图片由Thomas Linsinger（欧盟JRC）提供

大豆GMO CRM

大豆植株外观见图26，天然植株和GMO植株有可能具有相同的外观。因此，必须采用诸如聚合酶链(PCR)和凝胶电泳等分析技术。由于天然植株的图谱不同于GMO植株，因此可确定植株的来源（天然或GMO）。另外，如配备有不同含量水平的CRM，则还能够确定样品中天然原料和GMO原料间的比例。例如，大豆 305423 CRM就有4种含量水平（其中一个空白）。因此定量和定性时，可用的数据点有4个（<0.08%、0.5%、1%和10%）。还需要注意的是，指定植物类型中可能存在不止一种GMO（如，大豆305423和大豆356043就是不同的大豆GMO）。

图26: 大豆芽



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
棉花GHB119	
含0%棉花GHB119, 1 g	ERMBF428A-1G
含1%棉花GHB119, 1 g	ERMBF428B-1G
含10%棉花GHB119, 1 g	ERMBF428C-1G
玉米98140	
含0%玉米98140, 1 g	ERMBF427A-1G
含0.5%玉米98140, 1 g	ERMBF427B-1G
含2%玉米98140, 1 g	ERMBF427C-1G
含10%玉米98140, 1 g	ERMBF427D-1G
马铃薯EH92-527-1	
含0%马铃薯EH92-527-1, 1 g	ERMBF421A-1G
含100%马铃薯EH92-527-1, 0.5 g	ERMBF421B-0.5G
大豆305423	
含<0.08%大豆305423, 1 g	ERMBF426A-1G
含0.5%大豆305423, 1 g	ERMBF426B-1G
含1%大豆305423, 1 g	ERMBF426C-1G
含10%大豆305423, 1 g	ERMBF426D-1G
大豆356043	
含<0.05%大豆356043, 1 g	ERMBF425A-1G
含0.1%大豆356043, 1 g	ERMBF425B-1G
含1%大豆356043, 1 g	ERMBF425C-1G
含10%大豆356043, 1 g	ERMBF425D-1G
甜菜H7-1	
含0%甜菜H7-1, 1 g	ERMBF419A-1G
含100%甜菜H7-1, 1 g	ERMBF419B-1G



物理特征

经常通过测量某些特定的物理特性来鉴别一种物质或确定其纯度。为确保这些测量的准确性，测量设备应使用准确的特性已知的分析标准品进行定期校准。Sigma-Aldrich为食品分析中的不同重要应用领域提供一系列物理标准品。

- 这些产品覆盖了范围广泛的各种物理特性，如熔点、密度、电导率、粘度、浊度、粒径、颜色、导热性、机械特性、晶体形态学特性、光学特性和同位素测定。
- 作为产品的认证参考物质(CRM)数量不断增加，这些 CRM 由公认的经过认可的生产商（如Paragon、Whitehouse Scientific、H&D Fitzgerald 和 IRMMA）提供。

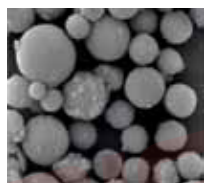
以下是与该领域相关的示例。

粘度标准品



有证粘度标准品方面，我们范围广泛的产品组合是由 Paragon Scientific (UK) 在通过 ISO 17025 认证的实验室里严格按照 ASTM D2162（主粘度标准油基本标准规程）的相关要求生产的。所有标准品可溯源至NIST，还随附一份质量证书，其中注明其在不同温度下的粘度数值和密度、不确定度和失效日期。提供各不同温度下的运动粘度和动态粘度。

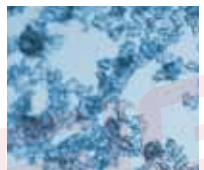
粒径标准品



委托认证参考局(BCR)制备可溯源至 NIST（美国国家标准技术研究院）和 NPL（英国国家物理实验室）的标准品，并由一个由20个粒径领域顶尖实验室组成的大型国际团队负责测定。

对于玻璃颗粒的认证，采用数种明确的一级方法，如显微技术、过筛、沉降和库尔特颗粒计数器。标准品按适宜的数量分装在10个小瓶中。所谓适宜的数量，是指无论使用哪种分析方法，都不需要再进行进一步分样。这些产品由获得认可的来自Whitehouse Scientific的专业人员进行生产和出具质量证书。

熔点标准品



熔点被用于鉴别化合物及推测其纯度。我们提供一系列熔点标准品，帮助使用者确保熔点仪具备可靠的性能。这些标准品重复测量允许报告的不确定度数值为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 或 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。在热力学模式下进行测量，可溯源至一级标准物质。

特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
熔点标准品	
79-81 $^{\circ}\text{C}$ (苯), 1 g	01422-1G
121-123 $^{\circ}\text{C}$ (苯甲酸), 5 g	76170-5G
密度标准品	
1623 Kg/m^3 , 10 mL	15889-10ML-F
692 Kg/m^3 , 10 mL	44964-10ML-F
电导率标准品	
14.7 mS/m , 250 mL	60138-250ML
141 mS/m , 250 mL	60136-250ML
粘度标准品	
N2, 运动2.216 mm^2/s (cSt), 动态1.770 mPa (cP), 500 mL	93835-500ML
N10, 运动17.01 mm^2/s (cSt), 动态14.43 mPa (cP), 500 mL	63484-500ML
浊度标准品	
1和10 NTU (2 pcs)	70036-1EA-R
100和1000 NTU (2 pcs)	70037-1EA-R
粒径标准品	
1-10 μm , 10 x 0.1 g ea	42459-10X0.1G
10-100 μm , 10 x 0.25 g ea	80847-10X0.25G
颜色标准品	
溶液BY, 欧洲药典, 每套: 7 x 2 mL安瓿瓶	86293-1SET-F
溶液GY, 欧洲药典, 每套: 7 x 2 mL安瓿瓶	82995-1SET-F
色卡, 固体用	91711-1EA
热导标准品	
玻璃陶瓷, 21 mm x 13.9 mm O.D.杆状, 1 ea	BCR724B-1EA
玻璃陶瓷, 22 mm x 25.9 mm O.D.杆状, 1 ea	BCR724C-1EA
机械特性标准品	
石灰岩粉末, 用于剪力测试, 3.2 Kg	BCR116-3.2KG
形态学标准品	
石英, 14-90 μm , 用于索特直径, 10 g	BCR069-10G
石英, 50-220 μm , 用于体积直径, 50 g	BCR130-50G
微晶纤维素, 用于吸水性, 20 g	BCR302-20G
光学标准品	
番茄浆彩砖, 10 cm x 10 cm, 1 ea	BCR400-1EA
同位素测定标准品	
$^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ 溶剂: 0.6M HNO_3 , 用于同位素丰度比, 1套	ERMAE701-1SET
^{37}Cl 溶于水, 用于同位素含量, 4 mL	ERMAE642-4ML

农药和代谢物残留

食品和饮料产品中农药含量的分析是非常重要的，这不仅是为了确保人食用时农药含量的低水平，也是为了避免国际贸易中可能出现的问题。目前，已识别出与食用作物相关的1000多种农药和代谢残留化合物，其中有现在正处于使用状态的，也有过去曾使用过的。

以下是与该领域相关的示例。

采用QuEChERS方法提取/净化橙子中的农药

这种快速-方便-廉价-高效-耐用-安全(QuEChERS)的方法简化了提取植物源性食品中的农药所需要的样品制备步骤。采用一种提取溶剂(如乙腈)和事先称定的提取/缓冲盐进行提取。离心步骤后，用SPE填料和另行加入的盐进行净化。图27中为在提取前加标橙子样品的GC-MS色谱图。图28中为加标橙子提取物的LC-MS/MS MRM转换色谱图。用SupelTM QuE Z-Sep/C18填料进行净化，这是一种创新型材料，在除脂肪方面优于传统的PSA/C18材料。

图27：加标橙子样品的GC分析

样品/基质： 15 g经过破碎且加入29种农药和1种内标的橙子
萃取： 加15 mL 1%乙酸乙腈溶液；加入一根Supel QuE乙酸盐管(55234-U)内容物；用手振摇1分钟；3300 rpm离心2分钟；取2 mL；加入2根Supel QuE PSA管(55287-U)内容物；3300 rpm离心2分钟；取1 mL上清液；蒸发至0.1 mL；加1.0 mL甲苯重新配制成溶液
色谱柱： SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m (28471-U)
柱温： 100 °C (1 min), 10 °C/min升至300 °C (5 min)
进样口温度： 250 °C
检测器： MSD, 300 °C；选择性离子监测(SIM)，使用7个监测组
载气： 氮气，1 mL/min恒流
进样量： 1 μ L，脉冲 (20 psi 至 0.20 min) m不分流(1.0 min)
衬管： 衬管4 mm，不分流，单锥设计

- | | | |
|------------------|-----------------|--------------|
| 1. 甲胺磷 | 12. 苯氧磺胺 | 23. 抑霉唑 |
| 2. 敌敌畏 | 13. 毒死蜱 | 24. 4,4'-滴滴伊 |
| 3. 乙酰甲胺磷 | 14. 4,4'-二氯二苯甲酮 | 25. 地特灵 |
| 4. 残杀威 | 15. 噻菌环胺 | 26. 硫酸硫丹 |
| 5. 灭线磷(I.S.) | 16. 戊菌唑 | 27. 三氯杀螨醇 |
| 6. 六氯苯 | 17. 对甲抑菌磷 | 28. 顺式-氯菊酯 |
| 7. γ -BHC | 18. 环氧七氯 | 29. 反式-氯菊酯 |
| 8. 二嗪农 | 19. 克菌丹 | 30. 蝇毒磷 |
| 9. 百菌清 | 20. 噻菌灵 | |
| 10. 甲基毒死蜱 | 21. 灭菌丹 | |
| 11. 甲萘威 | 22. 顺式-氯丹 | |

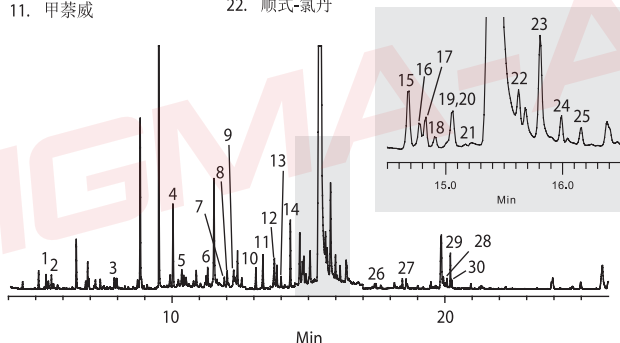
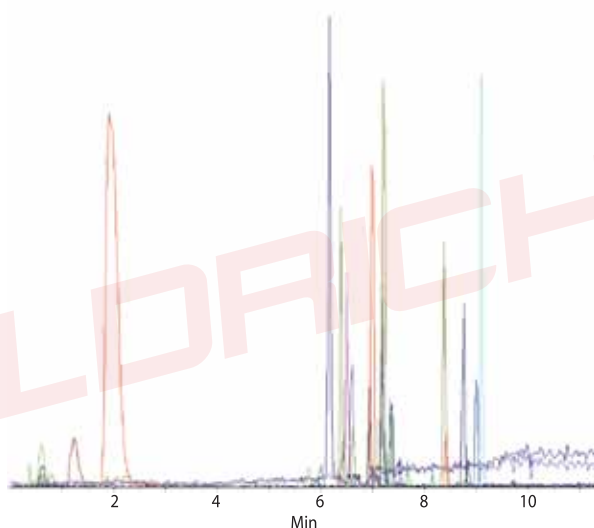


图28：加标橙子提取物的LC-MS/MS MRM转换色谱图

样品/基质： 10 g制成浆的橙子(带皮均质化)；加入50 ppb (加入定制农药混合物16.75 μ L，每种分析物的浓度为30 μ g/mL)
萃取： 加入10 mL乙腈；振摇1分钟；加入一根Supel QuE柠檬酸萃取管(55227-U)的内容物；立即振摇1分钟；3200 rpm离心5分钟；移取0.7 mL乙腈层至一根Supel QuE Z-Sep/C18 净化管(55284-U)；振摇1分钟；5000 rpm离心5分钟；移取0.2 mL上清液至一根空的1.5 mL离心管；加0.2 mL水；5000 rpm离心2分钟
色谱柱： Ascentis Express C18, 5 cm x 2.1 mm I.D., 2.7 μ m颗粒(53822-U)
流动相： (A) 10 mM 乙酸铵水溶液；(B) 10 mM 乙酸铵乙腈溶液
梯度： 在30% B保持1分钟；在2分钟内从30% B到80% B；在80% B保持4分钟；在100% B保持3分钟；在30% B保持3分钟
流速： 0.3 mL/min
压力： 2730 psi
管柱温度： 30 °C
检测器： MS/MS, ESI+

- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1. 灭多虫(0.60 min) | 20. 啉硫磷(7.23 min) |
| 2. 敌百虫(1.22 min) | 21. 敌瘟磷(7.28 min) |
| 3. 多菌灵(1.94 min) | 22. 乙嘧硫磷(7.33 min) |
| 4. 涕灭威(2.70 min) | 23. 倍硫磷(7.34 min) |
| 5. 甲基对硫磷(5.87 min) | 24. 杀螟硫磷(7.36 min) |
| 6. 甲基苯噻隆(6.16 min) | 25. 二嗪农(7.37 min) |
| 7. 二溴磷(6.37 min) | 26. 立枯磷(7.52 min) |
| 8. 杀扑磷(6.38 min) | 27. 甲拌磷(7.53 min) |
| 9. 烯草酮(6.42 min) | 28. 甲基毒死蜱(7.67 min) |
| 10. 亚胺硫磷(6.50 min) | 29. 苯硫磷(7.68 min) |
| 11. 莠灭净(6.58 min) | 30. 特丁磷(8.14 min) |
| 12. 稀禾定(6.61 min) | 31. 乙硫磷(8.36 min) |
| 13. 敌菌灵(6.78 min) | 32. 氯芬新(8.40 min) |
| 14. 环酰菌胺(6.94 min) | 33. 螺甲螨酯(8.74 min) |
| 15. 灭蚜磷(7.00 min) | 34. 辛噻酮(8.74 min) |
| 16. 氮磺乐灵(7.06 min) | 35. 吡啶醚菌酯(8.75 min) |
| 17. 除虫脲(7.18 min) | 36. 三硫磷(8.83 min) |
| 18. 苯氧威(7.19 min) | 37. 氟虫脲(9.02 min) |
| 19. 异稻瘟净(7.21 min) | 38. 啉噻酮(9.10 min) |





采用双层SPE小柱萃取/净化菠菜中的农药

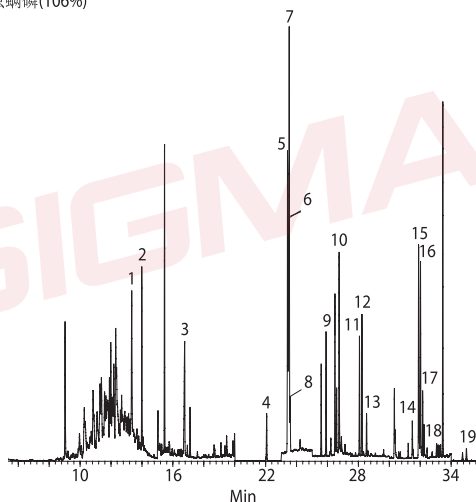
在分析前，也可以使用传统SPE进行样品净化。菠菜样品中加入不同类型的农药，包括有机磷、有机氯、氨基甲酸盐、二甲酰亚胺、咪唑、硫磷复合肥、双酚、拟除虫菊酯和有机溴。萃取、净化和分析后获得的色谱图见图29，随附回收率数据。多层设计的SPE小柱可使所有的净化操作得以在一个步骤内完成。

图29：加标菠菜样品的GC分析

样品/基质：10 g新鲜菠菜，加入0.2ppm的农药；仔细均质化；用乙腈：氯化钠提取；40 °C下氮气吹干至残留物体积~1 mL
SPE小柱：Supelclean™ ENVI-Carb™ II/PSA, 500 mg/300 mg/6 mL (55119-U)
活化：5 mL乙腈：甲苯(3:1)
上样：1 mL
洗脱：20 mL乙腈：甲苯(3:1)
洗脱液后处理：蒸发；用1 mL己烷：丙酮(1:1)重新配制溶液
色谱柱：Equity-1, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm (28046-U)
柱温：40 °C (2 min), 8 °C/min升至300 °C, (1 min)
进样口温度：250 °C, 辅助加热区温度：325 °C
检测器：MSD, 选择性离子模式
载气：氮气, 0.7 mL/min
进样量：1 µL, 不分流（分流器在第1分钟处于开启状态）
衬管：内径4 mm, 不分流，单细径锥设计

波峰ID和回收率

- | | |
|---------------|------------------|
| 1. 甲胺磷(80%) | 12. 杀螨硫醚(87%) |
| 2. 敌敌畏(70%) | 13. 硫酸硫丹(124%) |
| 3. 乙酰甲胺磷(60%) | 14. 氟丙菊酯(118%) |
| 4. 五氯硝基苯(92%) | 15. 联苯三唑醇(108%) |
| 5. 甲基对硫磷(97%) | 16. 顺式-氯菊酯(82%) |
| 6. 甲萘威(128%) | 17. 反式-氯菊酯(82%) |
| 7. 甲基毒死蜱(99%) | 18. 氯氟菊酯异构体(74%) |
| 8. 乙烯菌核利(83%) | 19. 溴氰菊酯(134%) |
| 9. 腐霉利(84%) | |
| 10. 抑霉唑(104%) | |
| 11. 虫螨磷(106%) | |



采用双层SPE小柱萃取/净化不同蔬菜和水果中的农药

采用选择性氮-磷检测器(NPD)而非MS, 有时能更好地检测有机磷(OP)农药。向数种类型的产品中加入10 ng/g的63种OP农药混合物。萃取方法包括将每份样品与10 mL乙腈及干燥盐混合物(4 g硫酸镁和1 g氯化钠)混合。在GC-NPD分析前使用Supelclean ENVI-Carb-II/PSA双层SPE小柱进行萃取和净化。数种代表性农药的回收率数据见图5。

表5：数种OP农药的%回收率(%RSD)

农药	卷心菜	洋葱	蘑菇	苹果
甲胺磷	76% (10%)	70% (45%)	70% (5%)	58% (3%)
敌敌畏	隐藏的	57% (8%)	89% (7%)	76% (6%)
灭线磷	63% (9%)	66% (11%)	77% (9%)	75% (7%)
甲基对硫磷	65% (2%)	66% (11%)	81% (7%)	77% (6%)
丙溴磷	71% (3%)	77% (11%)	92% (7%)	82% (6%)
库马磷	78% (8%)	69% (8%)	94% (12%)	88% (6%)

特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
Supel QuE QuEChERS产品	
乙酸提取管, 12 mL, 50 ea	55234-U
柠檬酸盐提取管, 12 mL, 50 ea	55227-U
Z-Sep+净化管, 12 mL, 50 ea	55296-U
Z-Sep/C18净化管, 2 mL, 100 ea	55284-U
PSA净化管, 12 mL, 50 ea	55228-U
PSA/C18净化管, 12 mL, 50 ea	55229-U
PSA/C18/ENVI-Carb净化管, 12 mL, 50 ea	55286-U
PSA/ENVI-Carb净化管1, 12 mL, 50 ea	55230-U
空管, 50 mL, 50 ea	55248-U
SPE小柱	
Supelclean ENVI-Carb-II/PSA, 500 mg/300 mg/6 mL, 30 ea	55119-U
Supelclean ENVI-Carb/NH ₂ , 500 mg/500 mg/6 mL, 30 ea	54035-U
Supelclean ENVI-Carb, 500 mg/6 mL, 30 ea	57094
Supelclean PSA, 500 mg/6 mL, 30 ea	52579-U
GC色谱柱	
Equity-1, 30m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm	28046-U
SLB-5ms, 30m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm	28471-U
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.50 µm	28473-U
Ascentis Express HPLC柱 (2.7 µm颗粒)	
C18, 5 cm x 2.1 mm	53822-U
C18, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53829-U
RP-Amide, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53931-U
Phenyl-Hexyl, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53353-U
F5, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53591-U
分析用试剂和溶剂	
乙酸铵, HPLC用, ≥99.0%	17836
乙腈, LC-MS CHROMASOLV, ≥99.9%	34967

兽药残留

饲养食用动物和鱼的过程中可能难免会使用数类药物。药物可能残留在最终食品或饮料产品中，即使经过加工后，仍有可能残留。由于某些上述药物过量后可能对人的健康产生不良影响（包括致癌和诱发过敏），监控其含量水平具有重要的意义。这些化合物类型包括：

- 抗生素（氨基糖甙、氯霉素、氟喹诺酮、孔雀石绿染料等），用于抑制微生物生长
- 饲料添加剂（激素和固醇），用于增加产量

以下是与该领域相关的示例。

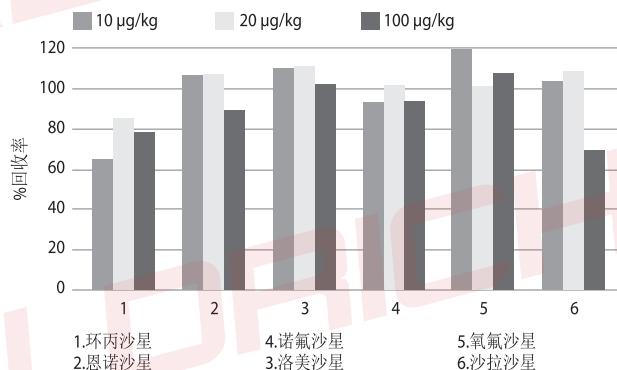
牛肾中氟喹诺酮的萃取/净化和HPLC分析

复杂样品中对药物进行分析的一个难点在于样品制备过程在收集目标药物的同时易带入很多非目标化合物。采用LC-MS分析技术时，这些干扰物的存在可能引起离子抑制效应。有必要采取适宜的净化步骤在保留目标分析物的同时去除提取物中的干扰物。一个方法是使用混合SPE材料，如Discovery DSC-MCAX。混合疏水性阳离子交换材料中的两个配体分别为C8（提供反相作用）和苯磺酸（提供强阳离子交换作用）。这种独特的配体组合可以使用更强的淋洗步骤，这样的淋洗不会造成目标分析物的损失，同时又能去除干扰物。

牛肾样品中加入不同含量水平的6种氟喹诺酮，进行萃取、净化和分析。三个加标水平下的回收率结果见图30。6种化合物中有5种的回收率是可接受的。观察到的离子抑制效应导致环丙沙星的回收率较低。

图30：3个加标水平下牛肾氟喹诺酮的回收率

样品/基质：2 g加入6种氟喹诺酮的牛肾样品
加30 mL 50 mM磷酸氢钠(pH 7.4)均质化
5000 rpm离心10分钟；过滤；用磷酸调节至pH 3
SPE小柱：Discovery DSC-MCAX, 50 mg/1 mL (52781-U)
活化：1 mL甲醇；1 mL pH 3磷酸盐缓冲液
上样：1 mL肾提取物
淋洗：1 mL 50 mM pH 3磷酸盐缓冲液；1 mL甲醇；管子真空干燥2分钟
洗脱：1 mL 5% NH₃（溶剂：甲醇）
洗脱液后处理：35 °C氮气吹干；加150 µL 50% 乙腈-0.1% 甲酸溶液重新配制成溶液
色谱柱：Ascentis C18, 5 cm x 2.1 mm I.D., 3 µm颗粒(581300-U)
流动相：(A) 0.1% 甲酸水溶液 (B) 乙腈
梯度：0 min: 5% B; 7 min: 15% B; 7.2 min: 80% B; 8.2 min: 5% B; 11.2 min: 5% B
流速：0.5 mL/min
柱温：25 °C
检测器：MS/MS, ESI (+)
进样量：3 µL



牛奶中氯霉素的萃取/净化和HPLC分析

另一个方法是通过使用分子印迹聚合物(MIP)材料在不损失目标分析物的前提下去除干扰物。MIP是以高度交联聚合物为基础的分子识别材料。它们的主要特点是可通过改造获得对结构相似化合物的高度选择性。其优点在于能够提高对特异性目标化合物结构的亲和性，同时降低对其他结构的亲和性。

基于灵敏度要求 (0.3 µg/kg)，氯霉素确证方法中采用的分析技术为LC-MS，该技术带来了额外的分析物鉴别确证优势。图31中为采用氯霉素特异性MIP材料或非特异性通用聚合物材料进行净化后，加入兽药的牛奶提取物的色谱图比较。图32中为覆盖氯霉素出峰范围 (3.65-4.00分钟) 的质谱图(m/z 100-650)。对于上述应用，色谱图和质谱图均证实，与通用聚合物材料相比，MIP材料去除干扰物的能力更强。



图31：得自两种净化方法的色谱图比较

条件（氯霉素特异性MIP材料）

样品：灭菌牛奶（购买自当地超市）

5000 rpm离心15分钟；收集下层水层；

加入氯霉素

SPE小柱：SupelMIP® SPE-氯霉素，25 mg/10 mL LRC (53210-U)

活化：1 mL甲醇，1 mL去离子水

上样：1 mL经过前处理的牛奶样品

淋洗：2 x 1 mL MS级水；1 mL 5% 乙腈（溶剂：0.5%乙酸）；

2 x 1 mL MS级水；1 mL 20% 乙腈（溶剂：

1% 氨水）；轻微真空下干燥15分钟；

3 x 1 mL 二氯甲烷；轻微真空下干燥1分钟

洗脱：2 x 1 mL 甲醇；乙酸：MS级水 (89:1:10, v/v/v)；

合并洗脱液

洗脱液后处理：50 °C氮气吹干；

用150 µL 100 mM 乙酸铵：水：乙腈

(10:60:30)重新配制溶液

色谱柱：Ascentis C18，10 cm x 2.1 mm I.D.，3 µm颗粒(581301-U)

流动相：100 mM 乙酸铵：水：乙腈(10:60:30)

流速：0.2 mL/min

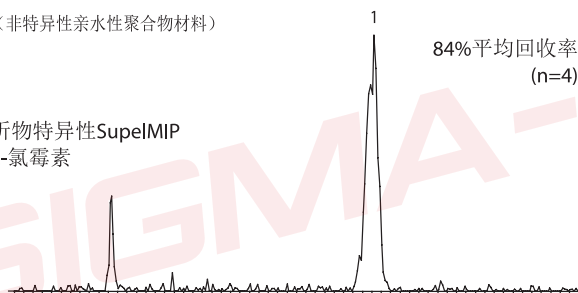
柱温：35 °C

检测器：MS，ESI (-)，m/z 320-323

进样量：5 µL

1. 氯霉素

条件（非特异性亲水性聚合物材料）

分析物特异性SupelMIP
SPE-氯霉素

样品：向5 mL牛奶内加入40 ng氯霉素；加入15 mL

10%三氯乙酸水溶液沉淀蛋白质；涡旋振荡；

65 °C加热1小时；冷却至室温；

3000 rpm离心1分钟；用玻璃棉过滤上清液（用10 mL去离子水

淋洗）；用0.1 M 乙酸铵调节pH至5

SPE小柱：传统亲水性聚合物SPE，500 mg/12 mL

活化：3 mL甲醇；4 mL去离子水；4 mL 10 mM盐酸

上样：经过前处理的牛奶提取物全部加入

淋洗：4 mL MS级水；2 mL 5%甲醇；2 mL 50%甲醇

洗脱：2 mL 甲醇

洗脱液后处理：50 °C氮气吹干；用0.4 mL去离子水重新配制溶液；

用0.6 mL 乙腈：二氯甲烷(4:1, v/v)液液萃取；7000 rpm

离心5分钟；上层有机层转移至另一根新准备的管子中；

再重复下层水层液液萃取程序2次 合并所有三份有机层；

60 °C氮气吹干；用0.2 mL 100 mM 乙酸铵：水：乙腈

(10:60:30)重新配制溶液；用0.2 µm尼龙过滤膜过滤

所有其他条件同上。

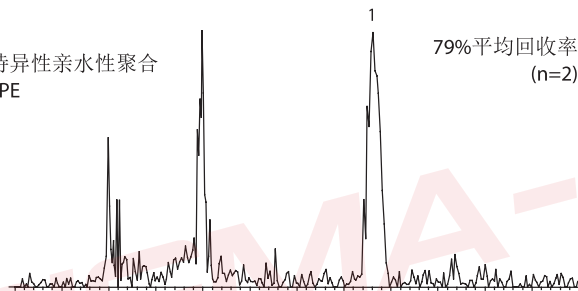
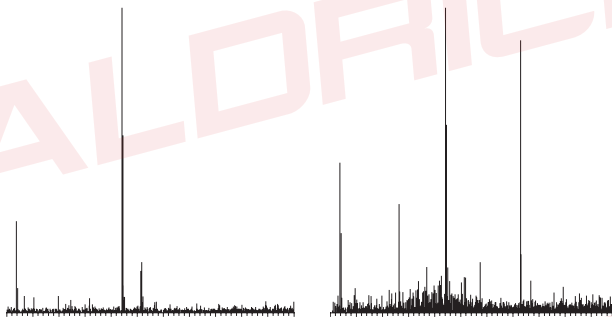
非特异性亲水性聚合
物SPE

图32：得自两种净化方法的质谱图比较

分析物特异性SupelMIP
SPE-氯霉素

非特异性亲水性聚合物SPE



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
Supel QuE QuEChERS产品	
乙酸提取管，12 mL，50 ea	55234-U
柠檬酸盐提取管，12 mL，50 ea	55227-U
Z-Sep+净化管，12 mL，50 ea	55296-U
Z-Sep/C18净化管，2 mL，100 ea	55284-U
PSA净化管，12 mL，50 ea	55228-U
PSA/C18净化管，12 mL，50 ea	55229-U
PSA/C18/ENVI-Carb净化管，12 mL，50 ea	55286-U
PSA/ENVI-Carb净化管1，12 mL，50 ea	55230-U
空管，50 mL，50 ea	55248-U
SPE小柱	
Discovery DSC-MCAX，50 mg/1 mL，108 ea	52781-U
Discovery DSC-MCAX，100 mg/3 mL，54 ea	52783-U
Discovery DSC-MCAX，300 mg/6 mL，30 ea	52786-U
Supelclean ENVI-Carb Plus，400 mg/1 mL可逆小柱，30ea	54812-U
Supelclean ENVI-Carb-II/PSA，500 mg/300 mg/6 mL，30 ea	55119-U
Supelclean ENVI-Carb/NH ₂ ，500 mg/500 mg/6 mL，30 ea	54035-U
Supelclean ENVI-Carb，500 mg/6 mL，30 ea	57094
Supelclean PSA，500 mg/6 mL，30 ea	52579-U
SupelMIP SPE-氯霉素，25 mg/10 mL LRC，50 ea	53210-U
Ascentis Express HPLC柱（2.7 µm颗粒）	
C18，15 cm x 4.6 mm I.D.	53829-U
RP-Amide，15 cm x 4.6 mm I.D.	53931-U
Phenyl-Hexyl，15 cm x 4.6 mm I.D.	53353-U
F5，15 cm x 4.6 mm I.D.	53591-U
Ascentis HPLC 柱（3 µm颗粒）	
C18，5 cm x 2.1 mm I.D.	581300-U
C18，10 cm x 2.1 mm I.D.	581301-U
分析用试剂和溶剂	
乙酸铵，HPLC用，≥99.0%	17836
乙腈，LC-MS CHROMASOLV，≥99.9%	34967

毒素（不包括农药/兽药残留）

很多政府机构要求对食品和饮料产品中对消费者健康有害的毒素进行监测。如果作物在受污染的空气或水中生长，则毒素可能转移至作物体内。另一个作物污染源是自然界中与作物共生的微生物（某些真菌、细菌或生长过程中释放毒素的海藻）。如动物接触受污染的饲料，则还可能在肉/奶/家禽产品中发现毒素。上述毒素中的很多种甚至在食品加工/包装后仍保持活性，并残留在最终产品中。相关领域包括：

- 真菌毒素/黄曲霉毒素（存在于面包、奶酪、谷物、含油种子和本坚果中，由霉菌和真菌产生）
- 致敏原（特别是在奶、蛋、花生、鱼、贝类、大豆和小麦中的致敏原）
- 二恶英/呋喃/PCB（作物上；肉/奶/家禽中，来自受污染的饲料）
- 高氯酸盐（作物中，来自受污染的地下水；肉/奶中，来自受污染的饲料）
- 藻类毒素（贝类中，来自海藻）
- 呋喃香豆素等植物化学物质（作物中）
- 重金属，如汞、铅、钙、砷、铜和镍（主要在鱼类中，来自受污染的水）

以下是与该领域相关的示例。

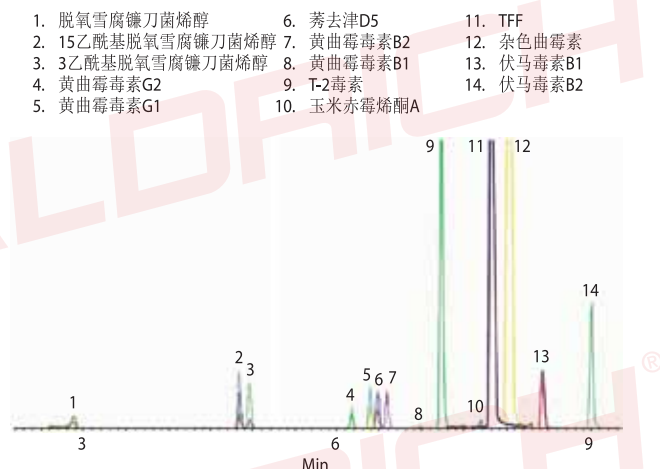
真菌毒素

霉菌毒素是一类组成多样的物质，包括数百种由不同真菌产生的次级代谢产物。其中有数种对人类而言是有毒的。食品的真菌毒素污染正变得越来越常见，作物生长、收获、运输、加工或储存阶段均可能发生污染。用于在污染发生后降低真菌毒素浓度的技术昂贵且可靠性差，有时还是可逆的。因此，从食品链中去除受污染的产品是避免人类接触毒素的主要途径。极低量这类化合物的灵敏且准确的检出，对由政府投入精力识别受污染的产品而言，至关重要。14种来自谷物样品的真菌毒素的LC-MS分析见图33。

图33：谷物中真菌毒素的LC-MS分析

色谱图由Enio Belotti (All Water & Life Lab s.r.l., Entratico (BG), 意大利) 提供

样品：向5g谷物中加入14种真菌毒素；用20 mL乙腈：1% 甲酸水溶液(75:25)提取；振荡1分钟；离心；用0.45 μ m针式过滤器过滤
 色谱柱：Ascentis Express F5, 10 cm x 2.1 mm I.D., 2.7 μ m颗粒(53829-U)
 流动相：(A) 1mM乙酸铵，0.5%乙酸水溶液；(B) 1mM乙酸铵，0.5%乙酸（溶剂：甲醇）
 梯度：0 min: 5% B; 0.5 min: 10% B; 12 min: 95% B; 15 min: 95% B
 流速：400 μ L/min
 柱温：40 $^{\circ}$ C
 检测器：MS/MS, ESI(+)和ESI(-)
 进样量：2 μ L

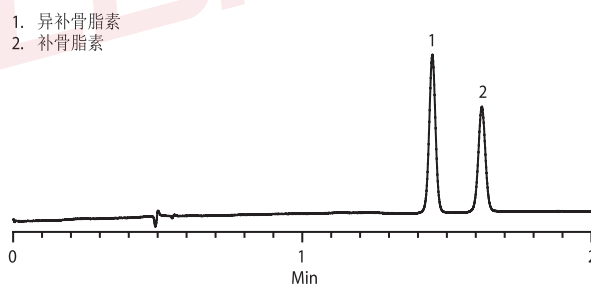


呋喃香豆素

为了对哺乳动物和昆虫的啃食进行化学防卫，某些植物会产生呋喃香豆素（一类具有与香豆素结合的呋喃环的植物化学物质）。在人体中，呋喃香豆素可干扰多种药物的代谢。异补骨脂素和补骨脂素是两种最为常见的呋喃香豆素，两者具有相似的结构。这两种物质的HPLC分析见图34。

图34：异补骨脂素和补骨脂素的HPLC分析

色谱柱：Ascentis Express F5, 10 cm x 4.6 mm I.D., 2.7 μ m颗粒(53590-U)
 流动相：水：甲醇(40:60)
 流速：2.0 mL/min
 压力：360 bar
 柱温：40 $^{\circ}$ C
 检测器：UV, 254 nm
 进样量：2 μ L
 样品：每种分析物25 μ g/mL，溶剂：90:10水：甲醇





重金属

工业废水可能将重金属污染引入水系统。重金属可进而转移至用受污染的水灌溉或喂养的植物或动物体中。显然，受影响最大是鱼和其他水生生物。由于重金属无法被分解，它们将在食物链中逐渐积聚。原子吸收光谱(AAS)和电感耦合等离子体(ICP)是检测食品中是否存在重金属及测定其含量水平最为常用的分析技术。Fluka提供多种认证参考物质(CRM)和用于校准和操作AAS和ICP仪器的高质量的酸、碱和盐。

TraceCERT认证参考物质(CRM)是在经过认证的实验室中开发和生产的，符合 ISO 17025 和 ISO 指南 34 的相关要求。所有 CRM 均可溯源至至少两种独立标准（即NIST、BAM或SI单位 kg），且具备完整全面的文件资料。TraceCERT CRM 及随附文件资料的图片见图35。

TraceSELECT酸、碱和盐是针对ppm及ppb级的样品制备和分析设计的。

图35：TraceCERT CRM和相关文件资料



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
Ascentis Express HPLC柱（2.7 μm颗粒）	
C18, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53829-U
RP-Amide, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53931-U
Phenyl-Hexyl, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53353-U
F5, 10 cm x 2.1 mm I.D.	53829-U
F5, 10 cm x 4.6 mm I.D.	53590-U
F5, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53591-U
真菌毒素校准标准品	
黄曲霉毒素混合物, 4种分析物（不同浓度）	46303
溶剂: 甲醇, 5 mL	
黄曲霉毒素B ₁ , 1 μg/mL 黄曲霉毒素G ₁ , 1 μg/mL	
黄曲霉毒素B ₂ , 0.3 μg/mL 黄曲霉毒素G ₂ , 0.3 μg/mL	
黄曲霉毒素B ₂ - ¹³ C ₁₇ , 0.5 μg/mL, 溶剂: 乙腈, 1 mL	32771-1ML
3-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 100 μg/mL, 溶剂: 乙腈, 2 mL	34132-2ML
15-乙酰基脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 100 μg/mL, 溶剂: 乙腈, 2 mL	34133-2ML
脱氧雪腐镰刀菌烯醇, 100 μg/mL, 溶剂: 乙腈, 2 mL	34124-2ML
脱氧雪腐镰刀菌烯醇- ¹³ C ₁₅ , 25 μg/mL, 溶剂: 乙腈, 1 mL	34128-1ML
伏马毒素B1, 50 μg/mL, 溶剂: 乙腈: 水, 2 mL	34139-2ML
伏马毒素B2, 50 μg/mL, 溶剂: 乙腈, 2 mL	34142-2ML
赭曲毒素A, 50 μg/mL, 溶剂: 苯: 乙酸(99:1), 1 mL	46912
棒曲毒素, 100 μg/mL, 溶剂: 氯仿, 1 mL	46914-U
分析用试剂和溶剂	
乙酸铵, HPLC用, ≥99.0%	17836
乙腈, LC-MS CHROMASOLV, ≥99.9%	34967
甲醇, LC-MS CHROMASOLV, ≥99.9%	34966
用于AAS和ICP的TraceCERT CRM	
砷, 1000 mg/L, 溶剂: 硝酸, 100 mL	01969-100ML
钙, 1000 mg/L, 溶剂: 硝酸, 100 mL	36379-100ML
铜, 1000 mg/L, 溶剂: 硝酸, 100 mL	68921-100ML
铅, 1000 mg/L, 溶剂: 硝酸, 100 mL	41318-100ML
汞, 1000 mg/L, 溶剂: 硝酸, 100 mL	28941-100ML
镍, 1000 mg/L, 溶剂: 硝酸, 100 mL	28944-100ML
无机酸	
硝酸, TraceSELECTUltra, ~65%, 1 L	02650-1L
硝酸, TraceSELECT, ~69.5%, 1 L	84385-500ML

加工/包装污染物

食品加工过程中发生的化学反应可能产生不希望出现的污染物。其他污染物可能由包装容器转移到食品和饮料产品中。因此，食品分析人员对最终产品进行常规监测，以确保这些污染物的含量水平低于法规限度。相关领域包括：

- 邻苯二甲酸酯和己二酸（来自塑料食品容器）
- 双酚A、BADGE、BFDGE和NOGE（来自带环氧树脂涂层的金属罐；来自硬塑料饮料瓶）
- 全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸盐(PFOS)（来自微波炉爆米花袋、快餐包装、糖纸和匹萨饼盒内衬）
- 氨基脲（来自果酱、蜂蜜、调味汁、番茄酱、婴儿食品、果汁、蛋黄酱、芥末、泡菜等的玻璃容器上的快旋金属盖上的软塑料密封）
- 苯（来自苯甲酸钠或苯甲酸钾防腐剂在有抗坏血酸存在时遇热及光照时发生的脱羧反应）
- 亚硝胺（肉：过度烹调后亚硝酸钠防腐剂分解产物；鱼：亚硝酸钠防腐剂与来自鱼饲料的二甲胺的反应产物）
- 呋喃（瓶装及罐装食品热处理过程中氨基酸、糖、维生素C和PUFA的分解产物）
- 多环芳烃（来自吸烟/加热肉；由于其亲脂性，存在于脂肪/油中）
- 丙烯酰胺（来自过度煎炸的食物）
- 三氯丙醇（存在于精制植物油和用精制植物油制作的产品）
- 消毒产品残留和溶剂（来自设备清洁过程）
- 辐照副产物（形成于辐照杀菌过程）

以下是与该领域相关的示例。

邻苯二甲酸酯

用塑料容器包装的食品和饮料产品可能含痕量的邻苯二甲酸酯，这类物质被用于塑料的生产。根据样品情况，可能有必要在GC-MS分析前去除提取物中的脂肪和油类组分。比较快速的方法是使用对邻苯二甲酸酯选择性更好而对脂肪和油选择性较差的提取技术。高温顶空固相微萃取(SPME)可用于从油性食品样品中提取邻苯二甲酸酯。使用与样品相匹配的校准用标准品和内标物可减少某些类型的油性基质中可能存在的基质干扰。拉面中鸡肉味调味油中的邻苯二甲酸酯的色谱图见图36。

使用内标物校正响应因子，计算出了加标及未加标样品的邻苯二甲酸酯含量（以 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ 表示）。还计算出了%回收率、平均%回收率及%RSD值。结果总结见表6。未加标样品中检出数种邻苯二甲酸酯，极有可能来自塑料包装材料。

丙烯酰胺

在高温煎炸、烤或烘制碳水化合物含量高且蛋白质含量低的食品时，会出现一种不希望出现的情况，即形成丙烯酰胺。目前认为该物质的形成原因是天冬酰胺和含羰基的化合物间所发生的反应。相关机理包括形成Schiff碱，接着脱羧及脱去氨或取代亚胺，最终形成丙烯酰胺。在上述反应中，温度扮演着重要的角色。

由Grob等人开发的程序(Mitt.Lebensm Hyg.2002; 93; 638-652)提供了一种食品中丙烯酰胺的萃取和GC分析的方法。图37对该方法进行了总结。Sigma-Aldrich提供即用型试剂盒，使丙烯酰胺的测定更为便捷。这种丙烯酰胺试剂盒包含用Grob方法完成12次丙烯酰胺测定所需要的所有标准品和溶剂。每种溶剂的浓度和规格都是根据方法要求特别设计的。3组分丙烯酰胺混合物的GC分析见图38。

图36：加标鸡肉味调味油中的邻苯二甲酸酯

样品：在一个15 mL小瓶中加入分析物和内标：混合；蒸发去己烷；加拉面鸡肉味调味包中的油1 g重新配制成溶液；涡旋振荡2分钟；加热至顶空温度90 °C
SPME萃取头：100 μm PDMS (57300-U)
萃取：顶空，90 °C（顶空温度）保持30分钟
解吸过程：在260 °C下进行4分钟
色谱柱：SLB-5ms, 20 m x 0.18 mm I.D., 0.18 μm (28564-U)
柱温：60 °C (1 min), 10 °C/min升至330 °C (10 min)
检测器：MSD, 接口温度330 °C, SIM
载气：氮气, 0.6 mL/min恒流
衬管：内径0.75 mm, 固相微萃取/直型(2637501)

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| 1. 邻苯二甲酸二甲酯(DMP) | 9. 邻苯二甲酸二己酯(DHP) |
| 2. 邻苯二甲酸二乙酯(DEP) | 10. 邻苯二甲酸丁基苯基酯(BBP) |
| 3. 邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP) | 11. 邻苯二甲酸二(2-正丁氧基)乙酯(DBEP) |
| 4. 邻苯二甲酸二丁酯(DBP) | 12. 邻苯二甲酸二环己酯(DCHP) |
| 5. 邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(DMEP) | 13. 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(DEHP) |
| 6. 邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊)酯(BMPP) | 14. 邻苯二甲酸二苯酯 |
| 7. 邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(DEEP) | 15. 邻苯二甲酸二辛酯(DNOP) |
| 8. 邻苯二甲酸二戊酯(DPP) | 16. 邻苯二甲酸二壬酯(DNP) |

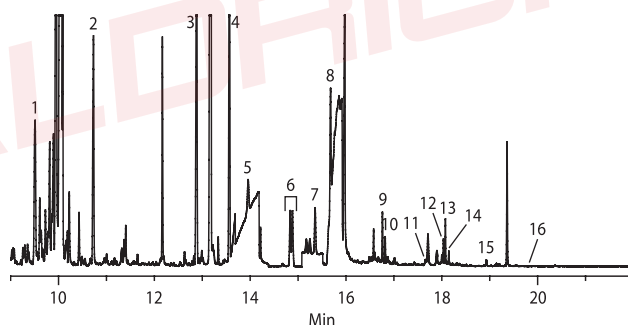


表6: 回收率及重现性: 鸡肉味调味油 (浓度为500 µg/Kg的加标样品)

分析物	未加标 样品 含量水平 (µg/kg)	3个加标 样品 平均 回收率	%RSD
邻苯二甲酸二甲酯	0	102%	1
邻苯二甲酸二乙酯	0	96%	1
邻苯二甲酸二异丁酯	253	98%	2
邻苯二甲酸二丁酯	328	95%	4
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯	0	62%	5
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基) 酯异构体1	0	74%	2
邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基) 酯异构体2	0	72%	1
邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯	0	64%	4
邻苯二甲酸二正戊酯	0	105%	3
邻苯二甲酸二己酯	0	94%	2
邻苯二甲酸丁基苄基酯	63	71%	4
邻苯二甲酸二(2-正丁氧基)乙酯	0	128%	6
邻苯二甲酸二环己酯	0	91%	5
邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯	986	79%	26
邻苯二甲酸二苯酯	0	103%	10
邻苯二甲酸二辛酯	0	91%	12
邻苯二甲酸二壬酯	0	101%	20

图37: Grob法总结

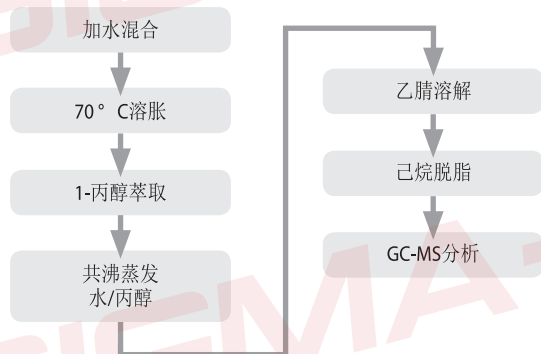
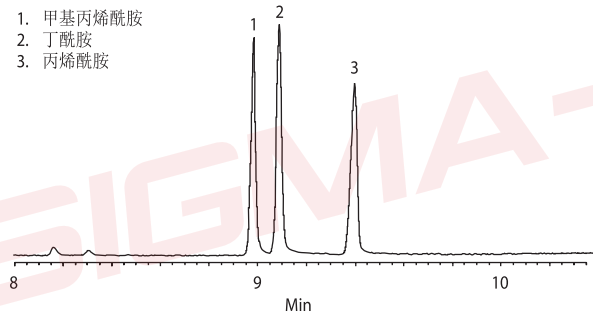


图38: 丙烯酰胺的GC-MS分析

色谱柱: SUPELCOWAX 10, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm (24079)
柱温: 70 °C (1 min), 15 °C/min升至220 °C (2 min)
载气: 氮气, 20 cm/sec
检测器: MS
进样量: 1 µL, 柱上



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
SPME萃取头	
100 µm PDMS, 用于手动进样, 24 ga, 3 ea	57300-U
100 µm PDMS, 用于自动进样, 24 ga, 3 ea	57301
100 µm PDMS, 用于自动进样, 23 ga, 3 ea	57341-U
100 µm PDMS, 用于手动进样, 23 ga, 3 ea	57342-U
GC色谱柱	
SLB-5ms, 20 m x 0.18 mm I.D., 0.18 µm	28564-U
SLB-5ms, 20 m x 0.18 mm I.D., 0.36 µm	28576-U
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm	28471-U
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.50 µm	28473-U
SUPELCOWAX 10, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm	24079
SUPELCOWAX 10, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.50 µm	24284
邻苯二甲酸酯标准品	
邻苯二甲酸丁基苄基酯, 250 mg	36927
邻苯二甲酸二丁酯, PESTANAL®, 1 g	36736
邻苯二甲酸二环己酯, PESTANAL, 250 mg	36908
邻苯二甲酸二乙酯, PESTANAL, 5 mL	53008
邻苯二甲酸二甲酯, PESTANAL, 1 g	36738
邻苯二甲酸二辛酯, PESTANAL, 250 mg	31301
邻苯二甲酸二戊酯, 1000 mg	442867
邻苯二甲酸二苯酯, PESTANAL, 1 g	36617
邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯, PESTANAL, 1 g	36735
邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯, PESTANAL, 250 mg	36934
氘代邻苯二甲酸酯类似物	
邻苯二甲酸二丁酯-3,4,5,6-d ₄ , 10 mg & 25 mg	34169
邻苯二甲酸二环己酯-3,4,5,6-d ₄ , 25 mg	34186
邻苯二甲酸二乙酯-3,4,5,6-d ₄ , 25 mg	34185
邻苯二甲酸二己酯-3,4,5,6-d ₄ , 25 mg	34167
邻苯二甲酸二异丁酯-3,4,5,6-d ₄ , 25 mg	34204
邻苯二甲酸二苯酯-3,4,5,6-d ₄ , 10 mg & 25 mg	34194
试剂盒	
丙烯酰胺试剂盒 (供12次测定使用, 基于Grob法)	72615
丙烯酰胺, 500 ppm于乙腈中, 5 mL	
丙烯酰胺-D3, 500 ppm于乙腈中, 5 mL	
甲基丙烯酰胺, 500 ppm于乙腈中, 5 mL	
丁酰胺, 25 ppm于乙腈中, 5 mL	
1-丙醇, puriss., p.a., >99.5%, 250 mL	
正己烷, puriss., >99.0%, 100 mL	
乙腈, 用于残留分析, >99.9%, 50 mL	
油, 适用于丙烯酰胺测定, 50 mL	

掺假物

在食物链的任何阶段都可能发生不希望出现的食品和饮料污染。这包括作物/动物的生长，以及各个加工、包装和储存环节。不幸的是，污染物也可能是出于经济利益或故意加害的目的被有意加入的。相关领域包括：

- 三聚氰胺：一种提高蛋白质含量数值的掺假物
- 蜂蜜：掺入劣质产品以次充好
- 精油：掺入劣质产品以次充好
- 调味品：掺入染料以获得理想的颜色

以下是与该领域相关的示例。

三聚氰胺掺假物



2008年，在一些宠物食品、婴儿配方奶粉和乳制品中发现了三聚氰胺及其相关化合物，这些物质对人类和哺乳类宠物有害。研究发现，三聚氰胺是被有意加入原材料（如小麦麸质和小米蛋白）中的，目的是提高氮含量；而氮含量通常又是衡量蛋白质含量的唯一指标。由于掺假后的原材料，其蛋白检测值高于实际含量，从而可以更高的价格出售。

加入三聚氰胺的狗粮样品的GC分析见图39。图中包括完整的萃取条件及通过加入分析物的样品的检测值扣去未加入分析物的样品的检测值计算出的百分比回收率。图40为牛奶中三聚氰胺的LC-MS/MS，牛奶是一种复杂的样品，样品制备时需要非常慎重以确保获得有效的结果。萃取时使用的强阳离子交换小柱在加入分析物的样品中获得了85%的回收率。

图39：狗粮中三聚氰胺及相关化合物的GC分析

样品：向0.5 g狗粮中加入10 µg/g的4种分析物；
加20 mL二乙胺：水：乙腈(10:40:50)充分混合；超声30 min；
离心10 min；过滤；蒸干；加Sylon™BFT和吡啶；
加1000 ng/mL内标；70 °C放置45 min以形成
三甲基硅烷基(TMS)衍生物
色谱柱：SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm (28471-U)
柱温：115 °C (3 min), 10 °C/min升至325 °C (6 min)
进样口温度：250 °C
检测器：MS (接口温度325 °C, SIM)
载气：氮气, 1 mL/min
进样量：1 µL, 不分流
衬管：内径4 mm, 不分流, 单锥径设计

1. 三聚氰胺(97%)
2. 三聚氰胺一酰胺(105%)
3. 2,6-二氨基-4-氯嘧啶(I.S.)
4. 三聚氰胺二酰胺(77%)
5. 三聚氰胺(73%)

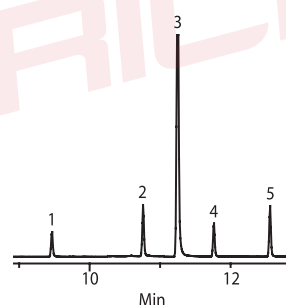
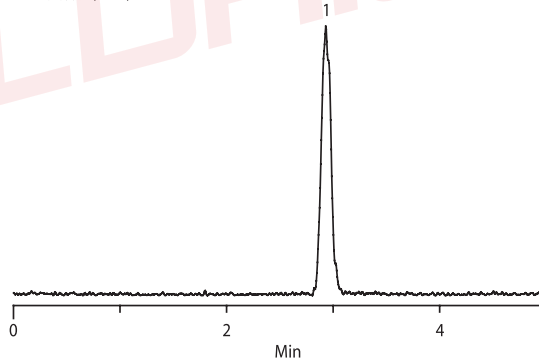


图40：牛奶中三聚氰胺的LC-MS/MS分析

样品：向5 mL牛奶中加入100 ng/mL三聚氰胺；加入5 mL
磷酸盐缓冲液(100 mM, pH 2.5)和1 mL乙腈；
在水浴中超声5分钟；3500 rpm离心
10分钟；收集上清液的中间部分
SPE小柱：Discovery DSC-SCX, 500 mg/6 mL (52688-U)
活化：3 mL甲醇；3 mL 100 mM磷酸盐缓冲液(pH 2.5)
上样：2.2 mL样品萃取物
淋洗：3 mL磷酸盐缓冲液(100 mM, pH 3)；3 mL甲醇
洗脱：4 mL 5%氨的甲醇溶液
洗脱液后处理：50 °C水浴中5 psi氮气流吹干
加1 mL 10 mM甲胺铵溶液；90:10 乙腈：水重新配制成溶液
色谱柱：Ascentis Express HILIC, 10 cm x 2.1 mm I.D.,
2.7 µm颗粒(53939-U)
流动相：(A) 10 mM甲胺铵 溶剂：90:10 乙腈：水；
(B) 10 mM甲胺铵 溶剂：70:30 乙腈：水
梯度：0 min: 0 %B; 5 min: 100 %B; 10 min: 0 %B; 15 min: 0 %B
流速：0 min: 200 µL/min; 5 min: 400 µL/min; 10 min: 400 µL/min;
15 min: 200 µL/min
柱温：30 °C
检测器：MS/MS, MRM m/z 127/85和127/68
进样量：2 µL

1. 三聚氰胺(85%)



精油产品稀释

在食品和饮料的生产过程中，柑桔精油被用来增加风味和香气。这类复杂的原材料是200多种组分构成的混合物。重要的是，不同柑桔精油所含组分的种类是相似的：主要的区别在于各种组分之间的比例。正是上述不同的比例构成了不同精油的嗅觉特性，从而使某些精油比其他精油更为昂贵。例如，1999年在意大利，1 kg 冬柠檬精油的价格是12.9-16.5欧元，而1 kg 甜橙精油的价格则在0.7欧元左右。

图41：纯精油和掺假精油的比较

色谱图由Luigi Mondello教授（Messina大学，意大利Messina）提供

色谱柱：SLB-5ms, 10 m x 0.10 mm ID, 0.10 μ m (28465-U)

柱温：40 $^{\circ}$ C, 30 $^{\circ}$ C/min升至85 $^{\circ}$ C, 80 $^{\circ}$ C/min升至320 $^{\circ}$ C

进样口温度：320 $^{\circ}$ C

检测器：FID, 320 $^{\circ}$ C

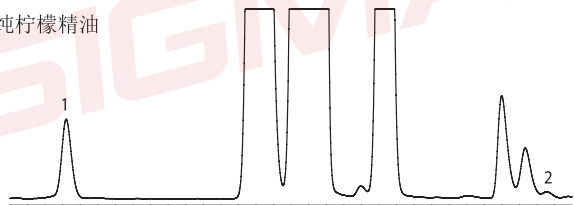
载气：氢气, 70 cm/sec

进样量：0.4 μ L, 分流比300:1

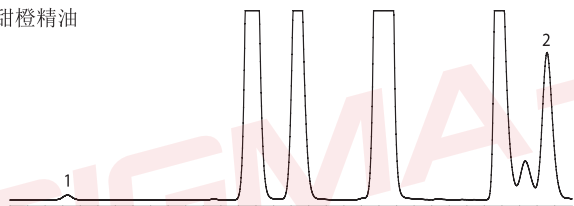
样品：溶于己烷

1. 樟烯
2. δ -3-萜烯

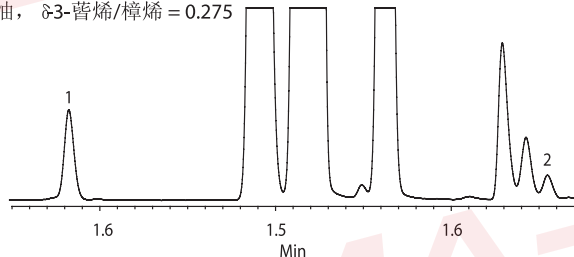
纯柠檬精油



甜橙精油



用5%甜橙精油稀释的柠檬精油， δ -3-萜烯/樟烯 = 0.275



可使用GC分析通过测定 δ -3-萜烯和樟烯的比例，来确认昂贵的柠檬精油中是否掺入了廉价的甜橙精油。之所以能这样做的原因是：

- 甜橙精油中含0.1%的 δ -3-萜烯而几乎不含樟烯。
- 柠檬精油中则只含痕量的 δ -3-萜烯和~0.06%的樟烯。

对于被认为是纯柠檬精油的样品而言， δ -3-萜烯/樟烯的比例不应该超过0.140。图41中为纯柠檬精油、纯甜橙精油和掺入5%甜橙精油的柠檬精油的GC分析。对于最后一种精油，检测到的 δ -3-萜烯/樟烯比例为0.275，这一结果显示精油被稀释了。

特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
SPE小柱	
Discovery DSC-SCX, 500 mg/6 mL, 30 ea	52688-U
Discovery DSC-SCX, 1 g/6 mL, 30 ea	52689-U
GC色谱柱	
SLB-5ms, 20 m x 0.18 mm I.D., 0.18 μ m	28564-U
SLB-5ms, 20 m x 0.18 mm I.D., 0.36 μ m	28576-U
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 μ m	28471-U
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.50 μ m	28473-U
Ascentis Express HPLC柱 (2.7 μ m颗粒)	
C18, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53829-U
RP-Amide, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53931-U
Phenyl-Hexyl, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53353-U
F5, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53591-U
HILIC, 10 cm x 2.1 mm I.D.	53939-U
分析用标准品	
三聚氰胺, >99.0%, 250 mg	52549-250MG
三聚氰酸二酰胺, PESTANAL, 250 mg	45613-250MG
三聚氰酸, >98.0%, 250 mg	16614-250MG
2,6-二氨基-4-氯嘧啶, 98%, 5 g	C33204-5G
分析用试剂和溶剂	
BSTFA+TMCS, 99:1 (Sylon BFT), 20 x 1 mL 安瓿瓶	33148
甲酸铵, HPLC用, \geq 99.0%	17843
乙腈, LC-MS CHROMASOLV, \geq 99.9%	34967
甲醇, LC-MS CHROMASOLV, \geq 99.9%	34966

饮料

固体或半固体的食品在进行提取前通常需要某些物理处理。另外，这些提取物在分析前可能还需要一定程度的净化处理。因为饮料呈液体状态，故样品制备一般更为简单；通常涉及直接进样、顶空、固相微萃取(SPME)、固相萃取(SPE)或液液萃取(LLE)。相关领域包括：

- 整体组成
- 酒精或咖啡因的含量
- 保健食品、抗氧化剂、皂素/人参皂武
- 维生素、甜味剂
- 芳香成分、含硫化物、异味
- 杂质

以下是与该领域相关的示例。

红葡萄酒中的白藜芦醇

白藜芦醇是一种由葡萄及其他植物产生的用以提高真菌感染抵抗力的植物防御素。目前认为人使用白藜芦醇可能能够降低患某些癌症、心脏病和其他与衰老有关的疾病的风险。红葡萄酒是用压碎的葡萄(含汁)发酵生产的，已发现其中的白藜芦醇含量高于白葡萄酒，后者则是只用葡萄汁发酵制成的。由于白藜芦醇中含三个羟基，GC分析前有必要先进行衍生化。

针对该应用领域的一种高度灵敏、简单且能够定量的分析程序使用的是纤维上衍生化的SPME。通过将SPME纤维浸入样品完成萃取。接着将其暴露于甲硅烷化试剂的蒸气中，从而在SPME纤维上直接实现衍生化。最后，进行GC分析。

图42中为未加入分析物的加利福尼亚merlot的GC分析。未加入分析物及加入分析物的样品中的反-白藜芦醇的分析结果分别为22.6 µg/L和134.7 µg/L(未列出色谱图)。该方法的回收率为110%。

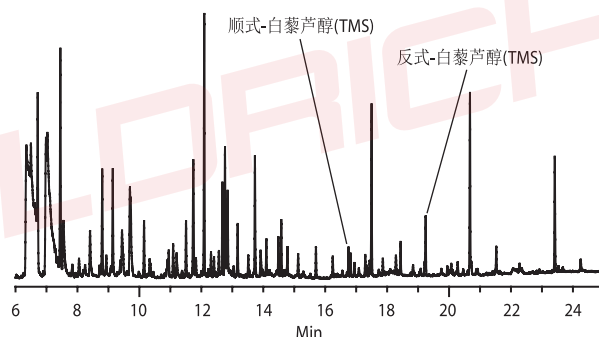
瓶装水中的双酚A

双酚A(BPA)是一种在制造聚碳酸酯塑料及环氧树脂涂料时都会用到的化学物质。这类材料与数类食品和饮料容器有关：

- 聚碳酸酯塑料被用于制作可重复使用的刚性容器；常见是用作水瓶、奶瓶、塑料杯、酸瓶和储存容器。
- 环氧树脂漆被用于金属罐的内部涂层；从而避免食品和饮料直接与金属接触。

图42：红葡萄酒中白藜芦醇的GC分析

样品/基质：取3 mL红葡萄酒(加利福尼亚merlot)，用12%乙醇：水以3:1的比例稀释
 SPME萃取头：85 µm聚丙烯酸酯
 萃取：将萃取头在提取物中室温浸泡15分钟，同时保持400 rpm搅拌；将萃取头浸泡在一个含5 µL Sylon-BFT的4 mL小瓶中衍生化20分钟
 解析过程：280 °C，2 min
 色谱柱：SLB-5ms，30 m x 0.25 mm I.D.，0.25 µm (28471-U)
 柱温：100 °C (1 min)，10 °C/min升至325 °C (3 min)
 检测器：MS(接口温度325 °C)，m/z 40-450
 载气：氮气，1 mL/min
 衬管：内径0.75 mm，直接固相微萃取/直接式



少量BPA可能转移至这类容器中盛放的食物和饮料之中，尤其在容器受热时(如奶瓶加热、在食品或饮料尚热时加入金属罐)，更易发生转移。

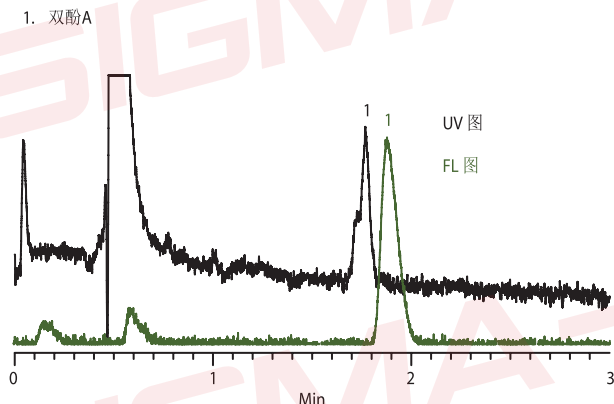
使用SPE萃取饮用水中BPA的操作相对简单。但必须采用正确的小柱材质(如带PTFE筛板的玻璃小柱)。这一材质减少了引入可能会从其他材质(例如含聚乙烯筛板的聚丙烯小柱)中溶出化合物的可能性。使用SPE技术可萃取并浓缩BPA，使该方法的灵敏度高于简单萃取头萃取法或直接注射法。SPE程序描述见图43，该程序可实现5倍浓缩。

BPA分析优选HPLC法。原因是BPA的GC分析需要先进行衍生化。图38中为加入分析物的水样的HPLC分析，其中串联使用两种检测器，即紫外检测器(UV)和荧光检测器(FL)。利用FL检测器可获得更佳的信噪比。还可观察到FL色谱图中的保留时间稍长一点，且峰形更宽。这是由于样品经过UV检测室以及连接两种检测器的管路，额外增加了系统体积而引起的。若去除UV组件并缩短连接管柱与FL检测器的管路，将消除这些现象。对比未加标样品的检测结果，计算得到的回收率为88%。



图43: 加入分析物的水中的BPA HPLC分析

样品: 加入0.2 µg/mL双酚A的饮用水
 SPE小柱: Supelclean ENVI™18, 500 mg, 6 mL玻璃小柱, PTFE筛板 (54331-U)
 活化: 1 mL 1%甲酸于乙腈中; 1 mL去离子水
 上样: 5 mL加标水样
 洗脱: 2 mL 1%甲酸 (溶剂: 乙腈)
 洗脱液后处理: 取1 mL蒸干; 加乙腈重新配制0.5 mL溶液
 色谱柱: Ascentis Express C18, 10 cm x 2.1 mm I.D., 2.7 µm (53823-U)
 流动相: 水: 乙腈(60:40)
 流速: 0.4 mL/min
 压力: 3268 psi (225 bar)
 柱温: 35 °C
 检测器: UV (230 nm); FL (Ex 225 nm, Em 310 nm)
 进样量: 1 µL



白葡萄酒中的霉味

木塞污染指葡萄酒中由于2,4,6-三氯苯甲醚(TCA)的存在而引起的霉味。目前认为TCA来自葡萄酒中真菌对氯苯酚进行的甲基化。TCA的活性相对较低, 而其前体则含活性羟基, 分析前最好先进行衍生化。一种用于监测是否存在TCA及其可疑前体的快速程序, 步骤依次样品内衍生化, SPME和GC分析。总结:

- 使用醋酐在样品中进行氯苯酚衍生化
- 使用SPME从顶空中萃取出酰化衍生物
- TCA不发生衍生化, 其与氯苯酚同时被萃取

加入分析物的样品所得的色谱图见图44。对比加入及未加入分析物的样品的检测结果计算百分回收率。表7内包括完整的数据。

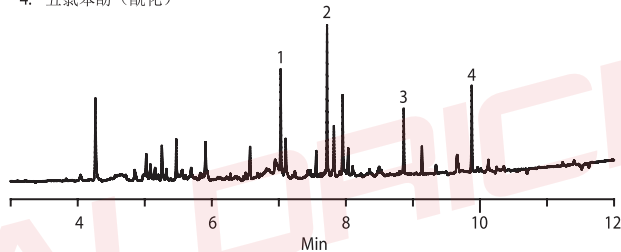
表7: 来自红葡萄酒的结果 (加标样品, 100 ng/L)

分析物	未加标 (ng/L)	加标 (ng/L)	回收率 (%)
2,4,6-三氯苯甲醚	未检出	60.7	61
2,4,6-三氯苯酚I	22.7	96.3	74
2,3,4,6-四氯苯酚	未检出	55.7	56
五氯苯酚	3.3	33.5	30

图44: 加入分析物的红葡萄酒中TCA及其前体的GC分析

样品/基质: 向1.5 mL红葡萄酒中加入100 ng/L的各种分析物 + 600 µL 5%碳酸钾(K₂CO₃) + 240 mg 氯化钠(NaCl) + 60 µL醋酐
 SPME萃取头: 涂布100 µm PDMS的金属萃取头 (57928-U)
 萃取: 顶空, 50 °C搅拌30分钟
 解析过程: 250 °C, 3 min
 色谱柱: SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm (28471-U)
 柱温: 50 °C (1 min), 25 °C/min升至280 °C
 检测器: ECD, 290 °C
 载气: 氮气, 1.5 mL/min
 衬管: 内径0.75 mm, 直接固相微萃取, 直接式(2637501)

1. 2,4,6-三氯苯甲醚
2. 2,4,6-三氯苯酚 (酰化)
3. 2,3,4,6-四氯苯酚 (酰化)
4. 五氯苯酚 (酰化)



特色产品

以下是上述示例中提及的产品及与该食品及饮料分析领域相关的其他产品的列表。

描述	目录编号
SPME萃取头	
85 µm聚丙烯酸酯, 用于手动进样, 24 ga, 3 ea	57304
85 µm聚丙烯酸酯, 用于自动进样, 24 ga, 3 ea	57305
85 µm聚丙烯酸酯, 用于自动进样, 23 ga, 3 ea	57294-U
100 µm PDMS金属萃取头, 用于自动进样, 23 ga, 1 ea	57928-U
SPE小柱	
Supelclean ENVI-18, 500 mg, 6 mL玻璃管, PTFE筛板, 30 ea	54331-U
GC色谱柱	
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm	28471-U
SLB-5ms, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.50 µm	28473-U
Ascentis Express HPLC柱 (2.7 µm颗粒)	
C18, 10 cm x 2.1 mm I.D.	53823-U
RP-Amide, 15 cm x 4.6 mm I.D.	53931-U
分析用标准品	
白藜芦醇, 100 mg	R5010
双酚A, >99%, 50 g	239658-50G
2,4,6-三氯苯甲醚, 100 µg/mL, 溶剂: 甲醇, 1 mL	47526-U
2,4,6-三氯苯酚, 5000 µg/mL, 溶剂: 甲醇, 1 mL	40019
2,3,4,6-四氯苯酚, 5000 µg/mL, 溶剂: 甲醇, 1 mL	48264
五氯苯酚, 5000 µg/mL, 溶剂: 甲醇, 1 mL	40062
分析用试剂和溶剂	
BSTFA + TMCS, 99:1 (Sylon BFT), 20 x 1 mL	33148
醋酐, 10 x 2 mL	33085
甲酸, 流动相添加剂, LC-MS用, ~98%, 50 mL	56302-50ML-F
碳酸钾(K ₂ CO ₃), ACS试剂, ≥99.0%	209619
氯化钠(NaCl), BioXtra, ≥99.5%	57653
乙腈, LC-MS CHROMASOLV, ≥99.9%	34967
乙醇, 200 proof	459828

西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司

sigma-aldrich.com

订购/客服热线: 800-819-3336(固话) 400-620-3333(手机)

订购/客服Email: orderCN@sial.com

上海

电话: 021-61415566

传真: 021-61415567

北京

电话: 010-65688088

传真: 010-85801346

广州

电话: 020-38840730

传真: 020-38840679

The Sigma-Aldrich Group

OJK
T412044
编号: SAAN011

SIGMA-ALDRICH®