

QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定香肠和火腿肠制品中 13 种 N-亚硝胺化合物

杨 光*, 李 博, 李岳桦

(漯河市质量技术监督检验检测中心, 漯河 462000)

摘 要: **目的** 建立采用快速基质分散净化 QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safety)-气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)快速测定香肠和火腿肠制品中 13 种 N-亚硝胺类化合物的分析方法。**方法** 样品加入内标, 经乙腈提取, QuCEhERS 萃取盐包和基质分散净化包净化, 采用 DB-WAXETR(30 m×0.25 mm, 0.25 μ m)色谱柱分离, 在多反应监测模式(mult-reaction monitoring, MRM)下测定, 内标法定量。**结果** 13 种 N-亚硝胺化合物在 1~100 μ g/L 范围内线性关系良好, 相关系数(r)均大于 0.99, 定量限为 0.03~2.84 μ g/kg; 添加水平为 3~30 μ g/kg, 平均回收率为 59.1%~119.2%, 相对标准偏差为 0.6%~15.1% ($n=6$)。**结论** 该方法简单准确、灵敏度高、重复性好, 适用于批量肉制品样品中 13 种 N-亚硝胺类化合物的快速检测。

关键词: 快速基质分散净化; 香肠和火腿肠制品; 肉制品; N-亚硝胺; 气相色谱-串联质谱法

Determination of 13 kinds of volatile N-nitrosamines in sausage and ham products by gas chromatography tandem mass spectrometry

YANG Guang*, LI Bo, LI Yue-Hua

(Center of Quality and Technical Supervision of Luohe, Henan, Luohe 462000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the rapid determination of 13 kinds of N-nitrosamines in sausage and ham by QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safety) extraction and purification and gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples with internal standard were extracted by acetonitrile, purified by QuEChERS extraction salt pack and matrix dispersion purification pack. Then, the samples were separated by DB-WAXETR (30 m×0.25 mm, 0.25 μ m) chromatographic column, determined under multi-reaction monitoring mode (MRM) and quantified by internal standard method. **Results** The linear relationships of 13 N-nitrosamines were good in the range of 1–100 μ g/L. The correlation coefficient (r) was greater than 0.99, and the limit of quantitative was 0.03–2.84 μ g/kg. The average recovery was 59.1%–119.2% with the addition level of 3–30 μ g/kg, and the relative standard deviation was 0.6%–15.1% ($n=6$). **Conclusion** This method is simple, accurate, sensitive and reproducible, and suitable for rapid detection of N-nitrosamines in meat products.

基金项目: 河南省质量技术监督局科技计划项目(2017zj08)

Fund: Supported by the Science and Technology Program of Henan Bureau of Quality and Technical Supervision (2017zj08)

*通讯作者: 杨光, 工程师, 主要研究方向为食品检测。E-mail: yangglqx@163.com

*Corresponding author: YANG Guang, Engineer, Center of Quality and Technical Supervision of Luohe, Henan, Luohe 462000, China. E-mail: yangglqx@163.com

KEY WORDS: QuEChERS; sausage and ham products; meat products; N-nitrosamines; gas chromatography tandem mass spectrometry

1 引 言

亚硝胺类物质广泛存在于食物、酒精饮料、饮用水、烟草、化妆品中,具有极强的毒性和致癌性,在目前已知的 300 多种亚硝胺类化合物中,已经证实 90%以上可以诱导动物体内不同脏器肿瘤的产生,尤其是挥发性亚硝胺^[1]。1987 年,国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IARC)将 N-亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)和 N-亚硝基二乙胺(N-nitrosomethylethylamine, NDEA)列为有动物实验证明有潜在致癌性的 2A 类,将其他亚硝胺列为是可能致癌物的 2B 类^[2]。因此,亚硝胺化合物的相关研究是当前的一大热点。

对于食品中亚硝胺类物质的限量标准,美国农业部规定肉制品中总挥发性亚硝胺不能超过 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[3];我国 GB 2762-2012《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[4]要求肉制品(肉类罐头除外)中 NDMA 不得超过 3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,水产制品(水产品罐头除外)不得超过 4.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。近年来,随着我国对食源性危害的限量监管工作的开展,亚硝胺类物质的分析与检测技术也在不断的发展和更新^[5]。目前,亚硝胺类化合物的检测方法主要有气相色谱-质谱法、气相色谱-热能分析法、气相色谱-氮磷检测器法、高效液相色谱法和高效液相色谱-串联质谱法。热能分析仪、氮磷检测器价格昂贵且应用范围窄,液相色谱法适合分析非挥发性、相对分子量较高的亚硝胺物质,局限性较大^[6]。快速基质分散净化 QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged, safety)法是近年发展起来的一种快速样品前处理技术,其原理是利用吸附剂填料与基质中的杂质相互作用达到除杂净化的目的,目前多应用于食品中多种农药残留的提取;色谱-质谱联用技术适用于分析基体复杂的混合组分,具有发展完善、应用广泛、分辨率高、灵敏度高优点,是目前公认的最有效的检测技术,国家标准 GB 5009.26-2016 第一法就是采用此技术进行 NDMA 的确认和定量^[7]。本研究以成分复杂的香肠火腿肠为样本,主要探讨 QuEChERS-气相色谱串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定肉制品中 13 种 N-亚硝胺化合物的检测方法,以期对肉制品中多种 N-亚硝胺类物质的研究和分析检测提供参考。

2 材料与方 法

2.1 材料与仪器

香肠、火腿肠均购自超市;12 种亚硝胺混标(共用 11 种):N-亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)、N-亚硝基

甲基乙基胺(N-nitrosomethylethylamine, NMEA)、N-亚硝基二乙胺(N-nitrosodiethylamine, NDEA)、N-亚硝基二丙胺(N-nitrosodi-n-propylamine, NDPA)、N-亚硝基二丁胺(N-nitrosodi-n-butylamine, NDBA)、N-亚硝基哌啶(N-nitrosopiperidine, NPIP)、N-亚硝基吡咯烷(N-nitrosopyrrolidine, NPYR)、N-亚硝基吗啉(N-nitrosomorpholine, NMORPH)、N-亚硝基二苯基胺(N-nitrosodiphenylamine, NDPHA)、N-亚硝基-N-甲基苯(N-nitroso-N-methylaniline, NMPHA)、N-亚硝基-N-乙基苯(N-nitroso-N-ethylaniline, NEPHA)(浓度均为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 北京曼哈格生物技术公司);13 种亚硝胺混标(共用 2 种):N-亚硝基二异丁胺(N-nitrosodiisobutylamine, NDIBA)、N-亚硝基二异丙胺(N-Nitrosodiisopropylamine, NDIPA)(浓度均为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 北京曼哈格生物技术公司);内标: N-亚硝基二甲胺-D6(纯度 99.0%, 北京曼哈格生物技术公司)、N-亚硝基二丙胺-D14(纯度 99.6%, 美国 o2si 公司);陶瓷均质子、QuEChERS 萃取盐包(4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠)、QuEChERS 基质分散净化包(50 mg PSA、150 mg C_{18}EC 、900 mg 硫酸钠, 美国 Agilent 公司);乙腈(色谱纯, 美国 TEDIA 公司);氦气(纯度 > 99.999%, 普莱克斯中国有限公司)。

7890B-7000C 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪(美国 Agilent 公司);冰柜(青岛海尔有限公司);ME204E 电子天平[0~220 g, 瑞士梅特勒-托利多(上海)有限公司];多管涡旋混合仪(杭州佑宁仪器有限公司);3-18K 高速冷冻离心机(德国 Sigma 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 色谱条件

色谱柱: Agilent Poroshell DB-WAXETR(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μm)。柱温升温程序: 起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min; 再以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min; 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$, 保持 8 min。进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 进样模式为不分流进样, 进样量为 1.0 μL ; 载气为氦气, 柱流量 1.2 mL/min。

2.2.2 质谱条件

采用电子轰击离子源(EI 源), 电离能量 70 eV, 溶剂延迟 6 min, 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$, 多反应监测(mult-reaction monitoring, MRM)模式, 13 种 N-亚硝胺的保留时间及质谱分析参数见表 1。

2.2.3 标准溶液的配制

取 2 种 N-亚硝胺化合物混标溶液, 分别用乙腈稀释配制成 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准中间液, 0~4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存, 使用时, 根据需要用乙腈逐级稀释到使用浓度系列, 并加入适量内标(最终上机浓度均为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 现用现配。

表 1 13 种挥发性 N-亚硝胺及内标物的保留时间和质谱分析参数表

Table 1 Retention time and MS parameters for 13 N-nitrosamines and internal standard analysis

化合物	保留时间 /min	参考离子对 (m/z)	碰撞能量 /V	内标
N-亚硝基二甲胺 (NDMA)	7.148	74.0 > 44.1* 74.0 > 42.1	5 18	IS1
N-亚硝基甲基乙基胺 (NMEA)	7.736	88.0 > 42.0* 88.0 > 43	19 5	IS1
N-亚硝基二乙胺 (NDEA)	8.103	102.0 > 85.1* 102.0 > 56.0	2 18	IS1
N-亚硝基二异丙胺 (NDIPA)	8.946	130.0 > 87.8* 130.0 > 41.2	3 25	IS1
N-亚硝基二丙胺 (NDPA)	10.069	130.0 > 113.1* 130.0 > 58.0	2 6	IS2
N-亚硝基二异丁胺 (NDIBA)	10.340	115.0 > 84.0* 84.0 > 68.0	1 33	IS2
N-亚硝基二丁胺 (NDBA)	12.169	116.0 > 99.1* 158.0 > 141.1	2 6	IS2
N-亚硝基-N-甲基苯 (NMPHA)	12.319	106.0 > 77.1* 106.0 > 51.1	17 35	IS2
N-亚硝基-N-乙基苯 (NEPHA)	12.326	121.0 > 106.0* 121.0 > 77.0	11 30	IS2
N-亚硝基吡啶 (NPIP)	12.485	114.0 > 84.1* 114.0 > 97.1	6 6	IS2
N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)	12.810	100.0 > 55.1* 100.0 > 70.0	6 5	IS2
N-亚硝基吗啉 (NMORPH)	13.303	116.0 > 86.1* 116.0 > 56.0	2 15	IS2
N-亚硝基二苯基胺 (NDPHA)	19.778	169.0 > 168.1* 169.0 > 167.1	18 30	IS2
N-亚硝基二甲胺-D6 (NDMA-D6)	7.140	80.0 > 50.1* 80.0 > 46.1	5 18	
N-亚硝基二丙胺-D14 (NDPA-D14)	9.972	144.1 > 126.1* 144.1 > 50.1	2 8	

注: *为定量离子对。

2.2.4 样品前处理

准确称取 10 g(精确至 0.0001 g)均质好的样品,加入内标 NDMA-D6, NDPA-D14 各 100 ng, 10 mL 乙腈提取液, 涡旋混匀, 在-20 ℃冰柜中冷冻 30 min, 加入陶瓷均质子 2 个和 QuEhERS 萃取盐包, 迅速振荡 30 s, 0 ℃条件下 10000 转/min 低温离心 10 min, 取上清液 6 mL 到加入 QuEChERS 基质分散净化包的 15 mL 离心管中, 涡旋 60 s, 0 ℃条件下 10000 转/min 低温离心 10 min, 取上清液过 0.2 μm 针头式过滤膜, GC-MS/MS 待测。

3 结果与分析

3.1 样品前处理方法的选择

考虑到食品基质的复杂性, 本研究选取 3 种不同来源(牛肉、鸡肉和猪肉)的香肠火腿肠类产品为研究对象, 以期获得理想的处理效果。目前常用的萃取方法有水蒸气蒸馏法^[7,8]、液液萃取法^[9-11]、固相萃取法^[12-15]、QuEChERS 法, 本实验用以上方法进行前处理, 通过肉眼观察和简单分析发现水蒸气蒸馏法虽然基质效应小、适应性广, 但提取过程繁琐、样品和试剂用量大, 回收率低(3.0 μg/kg 浓度水平加标样品回收率在 41%~60%之间)且不稳定, 不能进行高通量处理; 液液萃取法只能除去部分干扰物, 净化效果不佳, 存在可能会污染仪器、影响仪器稳定性, 对低含量样品定性定量困难的问题; 固相萃取法高效快速、试剂用量小、操作简单, 但萃取柱成本较高。本研究使用的 QuEChERS 法是目前发展较快的前处理方法, 具有快速简单、高效经济、适用于批处理样品的特点, 目前已广泛应用于食品中多种农药残留的同时提取^[16-18]。

3.2 色谱柱的选择

取 2 种混标中间液配制成浓度为 100~200 ng/mL 的混合标准溶液, 上机测试, 对比弱极性柱 HP-5MS、中等极性柱 DB-1701 和强极性柱 DB-WAXETR(均为 30 m×0.25 mm, 0.25 μm)对 13 种目标化合物的分离效果, 结果表明采用 HP-5MS 柱时, 目标化合物保留效果较差, NDMA、NEMA 保留时间短, 与溶剂峰间隔时间短, 整体峰形拖尾重, 部分峰出现分叉现象; 采用 DB-1701 柱时, NDMA 流出较快, 共流物干扰较大, NMEA 峰形差, NMPHA、NEPHA、NMORPH 峰重叠, NDIBA 峰丢失; 而采用 DB-WAXETR 柱时, 除 NMPHA、NEPHA 外其他目标化合物均得到良好的分离, 且相同质荷比的干扰离子对相应的目标化合物影响较小。分离的总离子流对比图见图 1。因此, 本研究选择 DB-WAXETR 色谱柱。另外, 根据空白基质加标溶液中的基质干扰情况, 兼顾灵敏度, 选择干扰较小、响应好的离子对作为定量离子对, 结果见表 1。

3.3 柱温程序升温的优化

柱温的升温程序直接影响到目标化合物的分离效果和样品中杂质峰对目标峰的干扰情况。本研究选择起始温度为 50 ℃, 分别比较初始保持时间为 1 min、2 min 和 3 min 以及升温速率 5 ℃/min、10 ℃/min 和 15 ℃/min 的分离效果, 结果表明保持时间从 1 min 延长到 3 min 的过程只是使目标峰出峰时间依此向后延长, 没有明显改善目标峰的分离效果, 因此选择初始保持时间为 1 min; 当升温速率为 5 ℃/min 时, 目标物整体出峰时间过长, 影响

实验效率, 当升温速率为 10 °C/min 和 15 °C/min 时, 除 NMPHA、NEPHA 外, 目标峰均能有效分离, 且杂质峰与目标峰的分离效果没有明显区别, 但升温速率过快会影响整体基线不稳向上漂移, 因此选择升温速率为 10 °C/min。3 种不同速率的总离子流对比图见图 3。由于样品成分复杂, 最后梯度升温至 250 °C 后, 仍有很多杂质峰流出, 因此将保持时间设定为 8 min 来减少对下一个测试样品的影响。

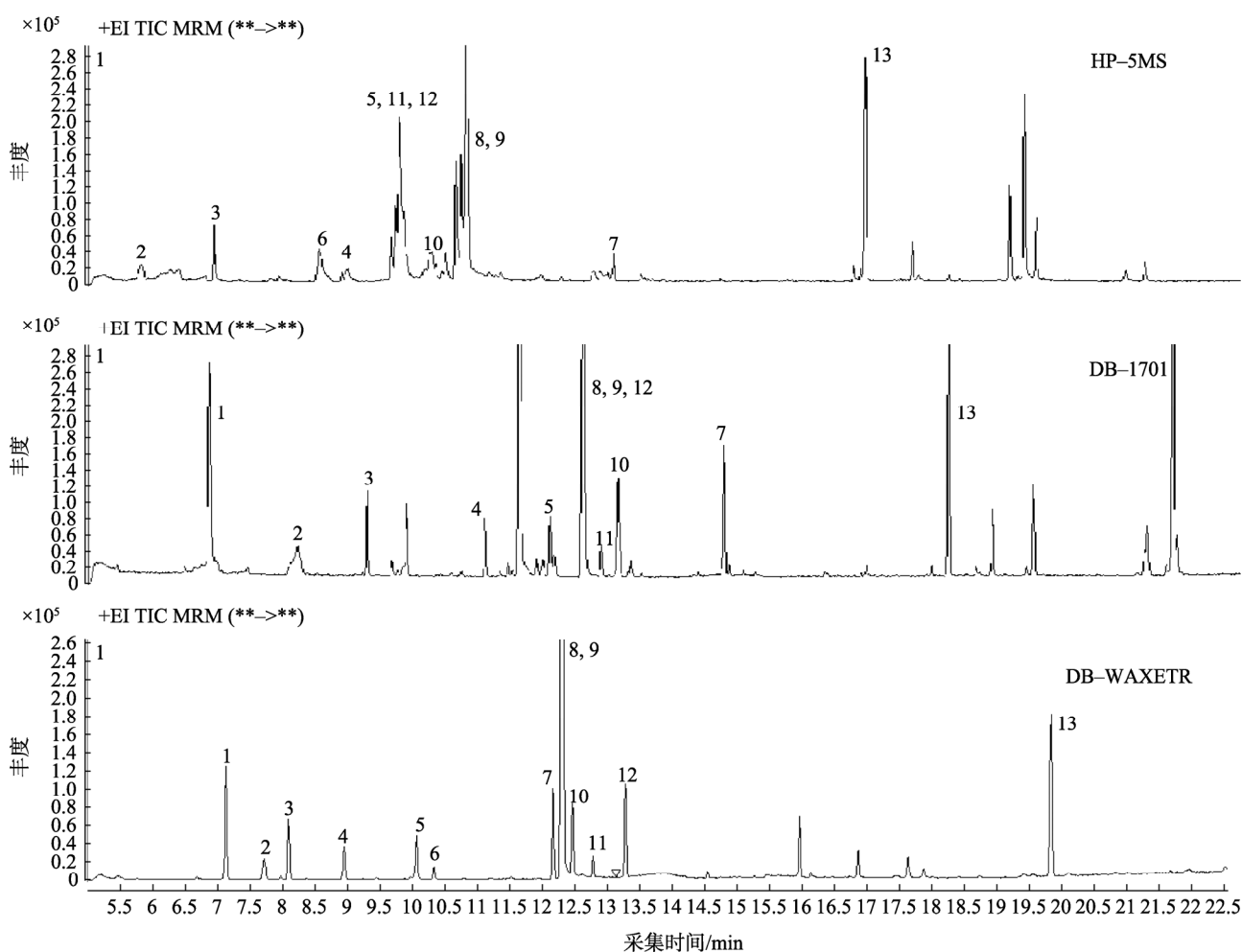
3.4 标准曲线

采用上述色谱和质谱条件, 13 种挥发性 N-亚硝胺能够有效分离, 混合标准品的总离子流图见图 1, 分离度较差的 NDBA、NMPHA、NEPHA、NPIP 提取离子色谱图见

图 2, 以目标物的定量离子峰面积和相应的质量浓度绘制标准曲线, 得到各 N-亚硝胺的线性方程、线性范围、相关系数, 根据 3 倍信噪比和 10 倍信噪比得出各 N-亚硝胺的仪器检出限和定量限, 如表 2 所示。

3.5 回收率和精密度

选取牛肉肠、鸡肉肠、猪肉肠基质阴性样品分别加入低(3.0 µg/kg)、中(10.0 µg/kg)、高(30.0 µg/kg) 3 种浓度水平的混标, 按 2.2 的方法进行前处理和上机测试, 每个样品平行测定 6 次, 回收率和精密度结果见表 3。从表 3 可以看出, 本方法的回收率为 59.1%~119.2%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) 为 0.6%~15.1%, 准确度和精密度均符合实验要求。



注: 1. NAMA、NDMA-D6; 2. NMEA; 3. NDEA; 4. NDIPA; 5. NDPA、NDPA-D14; 6. NDIBA; 7. NDBA; 8. NMPHA; 9. NEPHA; 10. NPIP; 11. NPYR; 12. NMORPH; 13. NDBA。

图 1 不同色谱柱时 13 种 N-亚硝胺标准物总离子流色谱图

Fig.1 Total ion flow chromatography of 13 N-nitrosamines standards under different columns

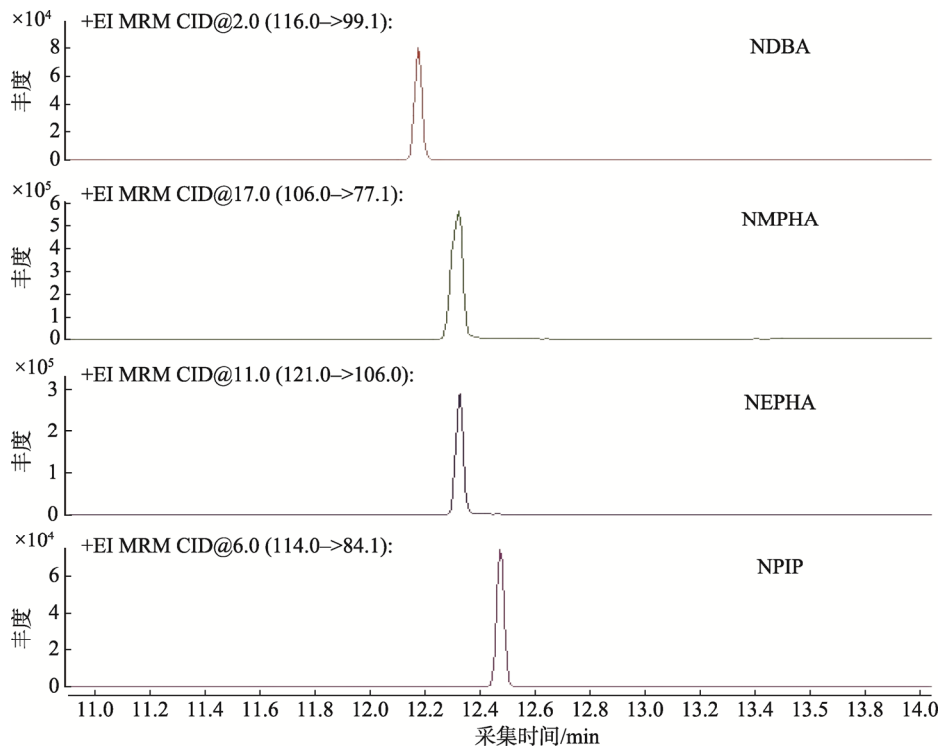


图 2 NDBA、NMPHA、NEPHA、NPIP 提取离子色谱图
Fig.2 Extraction ion chromatograms of NDBA, NMPHA, NEPHA and NPIP

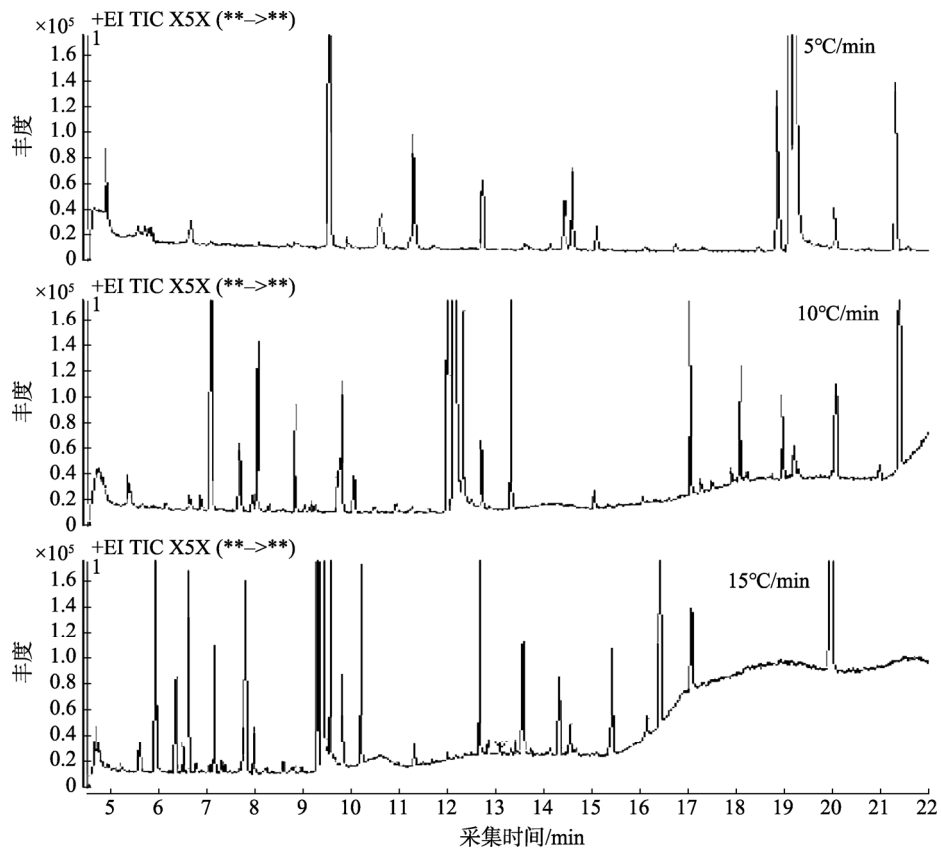


图 3 不同升温速率下 13 种 N-亚硝胺标准物总离子流色谱图
Fig.3 Total ion flow chromatography of 13 N-nitrosamines standards at different heating rates

表 2 13 种 N-亚硝胺化合物的线性方程、相关系数、线性范围、检出限、定量限
Table 2 Linear equation and correlation coefficient, LOD, LOQ of 13 N-nitrosamines

化合物	标准曲线方程	相关系数	线性范围/(μg/L)	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
N-亚硝基二甲胺 (NDMA)	$Y=0.917065X+0.051777$	0.9995	1~100	0.12	0.41
N-亚硝基甲基乙基胺 (NMEA)	$Y=0.513315X+0.015788$	0.9996	1~100	0.24	0.80
N-亚硝基二乙胺 (NDEA)	$Y=0.442106X+0.025250$	0.9996	1~100	0.09	0.26
N-亚硝基二异丙胺 (NDIPA)	$Y=0.461702X+0.016104$	0.9997	1~100	0.04	0.13
N-亚硝基二丙胺 (NDPA)	$Y=1.972679X-0.020542$	0.9994	1~100	0.01	0.03
N-亚硝基二异丁胺 (NDIBA)	$Y=0.513315X+0.015788$	0.9999	1~100	0.50	1.67
N-亚硝基二丁胺 (NDBA)	$Y=0.513315X+0.015788$	0.9999	1~100	0.05	0.18
N-亚硝基-N-甲基苯 (NMPHA)	$Y=46.463553X+0.626979$	0.9997	1~100	0.09	0.29
N-亚硝基-N-乙基苯 (NEPHA)	$Y=0.513315X+0.015788$	0.9996	1~100	0.07	0.24
N-亚硝基哌啶 (NPIP)	$Y=3.560946X+0.009502$	0.9998	1~100	0.12	0.41
N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)	$Y=1.175071X+0.045402$	0.9996	1~100	0.85	2.84
N-亚硝基吗啉 (NMORPH)	$Y=0.513315X+0.015788$	0.9997	1~100	0.12	0.38
N-亚硝基二苯基胺 (NDPHA)	$Y=13.633882X+0.237084$	0.9998	1~100	0.17	0.56

表 3 肉制品中 13 种 N-亚硝胺化合物的加标回收率和相对标准偏差
Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 13 N-nitrosamines in meat products

化合物	浓度水平 (μg/kg)	牛肉肠		鸡肉肠		猪肉肠	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
NDMA	3	105.2	9.6	103.2	1.3	106.0	11.7
	10	106.7	5.3	93.1	2.6	94.3	2.7
	30	99.1	0.7	97.2	3.0	96.3	0.6
NMEA	3	90.6	6.2	96.0	3.7	95.8	12.3
	10	86.2	8.7	104.0	1.8	101.2	3.4
	30	96.8	3.7	108.3	9.5	96.5	1.1
NDEA	3	98.0	5.0	100.8	8.2	85.4	1.9
	10	87.3	2.1	98.1	0.9	92.3	1.4
	30	95.9	4.8	105.9	5.2	94.7	1.3
NDIPA	3	91.0	10.5	79.6	4.5	81.1	3.5
	10	105.2	4.9	78.5	3.7	89.7	2.5
	30	111.3	3.6	91.8	7.8	98.9	5.1

续表 3

化合物	浓度水平 ($\mu\text{g/kg}$)	牛肉肠		鸡肉肠		猪肉肠	
		回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
NDPA	3	80.1	15.1	86.2	10.3	83.8	9.4
	10	89.4	7.6	84.0	5.2	86.7	5.3
	30	91.1	3.6	81.4	9.1	82.9	0.9
NDIBA	3	93.3	6.5	87.8	11.2	98.8	5.7
	10	87.6	5.8	89.3	5.2	90.7	4.3
	30	89.4	3.7	94.4	5.6	96.2	4.2
NDBA	3	94.7	7.3	81.3	6.1	98.0	1.9
	10	83.8	8.9	82.8	2.6	89.0	4.7
	30	88.9	4.5	85.8	6.5	85.5	4.0
NMPHA	3	86.2	13.0	106.2	7.1	81.3	4.9
	10	87.8	5.8	86.4	2.5	86.5	4.2
	30	93.8	4.2	86.3	6.4	89.2	4.1
NEPHA	3	85.4	9.3	91.5	7.0	119.2	5.9
	10	85.8	6.5	89.8	1.5	87.4	4.0
	30	93.5	5.2	86.9	5.2	86.6	0.6
NPIP	3	84.8	14.9	71.0	8.4	101.7	9.3
	10	87.5	8.6	83.1	3.0	85.9	1.7
	30	82.4	4.8	85.9	4.2	81.9	0.6
NPYR	3	77.6	5.9	59.1	13.2	80.3	7.1
	10	84.3	7.1	73.4	8.9	87.1	6.8
	30	83.6	3.2	87.5	6.4	85.6	4.9
NMORPH	3	92.2	4.7	76.2	8.5	93.7	4.2
	10	89.8	4.9	88.6	2.1	85.3	2.8
	30	108.6	0.9	87.3	4.6	89.4	3.4
NDPHA	3	113.2	5.1	108.5	7.9	112.5	4.3
	10	99.4	3.3	97.6	4.1	107.1	3.9
	30	94.7	5.6	99.4	8.2	109.2	5.1

3.6 样品测定分析

采用 2.2 的参数和前处理方法,对 20 批次市售香肠火腿样品中的 13 种 N-亚硝胺类化合物进行测定,其中 2 份样品中检出 NDMA,含量为分别为 2.67、1.01 $\mu\text{g/kg}$,1 份样品中检出 NDPHA,含量为 1.08 $\mu\text{g/kg}$,其余样品均无检出。

4 结论与讨论

本研究建立了 QuEhERS-气相色谱-串联质谱法检测肉制品中 13 种亚硝胺化合物的方法,13 种亚硝胺化合物在 1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数均大于 0.999,

检出限为 0.01~0.85 $\mu\text{g/kg}$,定量限为 0.03~2.84 $\mu\text{g/kg}$,加标样品的平均回收率为 59.1%~119.2%,相对标准偏差为 0.6%~15.1% ($n=6$)。该方法操作简便、污染少且能够满足快速处理、批量检测样品的需要,检出限、回收率、准确度和精密度均能满足残留分析要求,可用于肉制品中 13 种 N-亚硝胺化合物的确认分析和检测。

参考文献

[1] 余卫军,邱月升,王佩,等.气相色谱-三重四极杆质谱测定广东地区市售腊肠中 9 种挥发性亚硝胺[J].肉类研究,2016,30(6): 29-34.
Yu WJ, Qiu YS, Wang P, *et al.* Investigation of nine volatile nitrosamines in sausages marketed in Guangdong province by gas chromatography

- tandem triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS-MS) [J]. Meat Res, 2016, 30(6): 29–34.
- [2] 李晓, 贝尔, 汪隽, 等. 食品和饮用水中的亚硝胺研究进展[J]. 中国给水排水, 2018, 34(22): 13–18.
- Li X, Bei E, Wang J, *et al.* Research progress of N-nitrosamine in food and drinking water [J]. China Water Wastewater, 2018, 34 (22): 13–18.
- [3] 赵庄, 许杨彪, 刘向红, 等. 改进的 QuEChERS 结合气相色谱-三重四极杆质谱法快速测定酸肉中 10 种挥发性 N-亚硝胺类化合物[J]. 色谱, 2017, 35(10): 1086–1093.
- Zhao Z, Xu YB, Liu XH, *et al.* Rapid determination of 10 volatile N-nitrosamines in sour meats by modified QuEChERS and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2017, 35(10): 1086–1093.
- [4] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- GB 2762-2017 National food safety standards-Contaminant limit in food [S].
- [5] 王子微, 陈美如, 黎敏, 等. 食品中亚硝胺分析技术研究综述[J]. 农产品加工, 2018, (17): 63–65.
- Wang ZW, Chen MR, Li M, *et al.* Analysis technologies of nitrosamines in food [J]. Acad Period Farm Prod Proc, 2018, (17): 63–65.
- [6] 朱萌萌, 叶群, 周婷婷, 等. 气相色谱-串联质谱法测定肉制品中 10 种挥发性 N-亚硝胺类化合物[J]. 色谱, 2019, 37(2): 207–215.
- Zhu MM, Ye Q, Zhou TT, *et al.* Determination of 10 volatile N-nitrosamines in meat products by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2019, 37(2): 207–215.
- [7] GB 5009.26-2016 食品安全国家标准 食品中 N-亚硝胺类化合物的测定 [S].
- GB 5009.26-2016 National food safety standard-Determination of N-nitrosamines in food [S].
- [8] 夏晓楠, 王宗义, 赵依凡, 等. 水蒸气蒸馏-活性炭柱固相萃取/GC-MS/MS 法测定火腿中 8 种 N-亚硝胺[J]. 分析实验室, 2015, 34(12): 1475–1479.
- Xia XN, Wang ZY, Zhao YQ, *et al.* Steam distillation combined with active carbon solid phase extraction for the determination of eight volatile N-nitrosamines in ham products by GC-MS/MS [J]. Chin J Anal Lab, 2015, 34(12): 1475–1479.
- [9] Scheeren MB, Sabik H, Gariépy C, *et al.* Determination of N-nitrosamines in processed meats by liquid extraction combined with gas chromatography-methanol chemical ionisation/mass spectrometry [J]. Food Addit Contam A, 2015, 32(9): 1436–1447.
- [10] Kaseem M, Assaf Z, Karabeet F. Determination of seven volatile N-nitrosamines in fast food [J]. Pharmacol Pharm, 2014, 5(2): 195–203.
- [11] 邵明华, 马海建, 张腾, 等. 基于冷冻技术的 QuEChERS 方法结合 GC-MS 测定腊肠中 7 种亚硝胺含量[J]. 江苏农业学报, 2017, 33(4): 938–944.
- Shao MH, Ma HJ, Zhang T, *et al.* Determination of seven nitrosamines in sausages by frozen liquid-liquid ex-traction-QuEChERS method combined with GC-MS [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2017, 33(4): 938–944.
- [12] Boyd JM, Hrudey SE, Li XF, *et al.* Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography mass spectrometry analysis of nitrosamines in treated drinking water and wastewater [J]. Trend Anal Chem, 2011, 30(9): 1410–1421.
- [13] Qian Y, Wu M, Wang W, *et al.* Determination of 14 nitrosamines at nanogram per liter levels in drinking water [J]. Anal Chem, 2015, 87(2): 1330–1336.
- [14] 朱翔, 李伟, 刘玉灿, 等. 超高效液相色谱-三重四极杆质谱联用仪同时检测水中 9 种亚硝胺[J]. 分析测试学报, 2014, 33(8): 866–872.
- Zhu X, Li W, Liu YC, *et al.* Determination of nine N-nitrosamines in water using ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(8): 866–872.
- [15] 何淑娟, 赵丽敏, 李强, 等. 气相色谱-质谱法测定肉制品中的 9 种挥发性 N-亚硝胺类物质[J]. 肉类研究, 2015, 29(1): 27–30.
- He SJ, Zhao LM, Li Q, *et al.* Determination of nine N-nitrosocompounds in meat products by gas chromatograph-mass spectrometry [J]. Meat Res, 2015, 29(1): 27–30.
- [16] 曹建涛, 毕思远, 朱志强, 等. QuEChERS-气相色谱-电子捕获检测器监测浆果类水果常用的 5 种菊酯类农药残留[J]. 化学工程师, 2019, 33(7): 22–25.
- Cao JT, Bi SY, Zhu ZQ, *et al.* QuEChERS-GC/ECD method for detection of 5 pyrethroid pesticides residues in berry fruits [J]. Chem Eng, 2019, 33(7): 22–25.
- [17] 敬小波, 李圣陶, 黎欢. 基于 QuEChERS 方法结合气相色谱-串联质谱法测定水果蔬菜中 22 种农残留[J]. 江西化工, 2019, (3): 63–67.
- Jing XB, Li ST, Li H. Determination of 22 kinds of agricultural residues in fruits and vegetables based on QuEChERS and GC-MS [J]. Jiangxi Chem Ind, 2019, (3): 63–67.
- [18] 杨文迪. 改进 QuEChERS 技术结合 LC-MS/MS 测定果蔬中农药多残留 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2017.
- Yang WD. Detection of multiple pesticide residues in fruits and vegetables using modified QuEChERS method with liquid chromatography tandem mass spectrometry [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2017.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



杨 光, 工程师, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: yangglqx@163.com

李 博, 助理工程师, 主要研究方向为食品检测。
E-mail: zxc9787969@qq.com