

QuEChERS 技术结合气相色谱-串联质谱法同时测定水产品中 10 种亚硝胺

蒋玲波¹, 高卓瑶^{2*}, 唐雷鸣¹, 陆羚子¹, 倪鲁波¹, 戴意飞¹, 刘婷¹, 吴侯¹

(1. 舟山市食品药品检验检测研究院, 舟山 316000;

2. 浙江海洋大学食品与药学学院, 舟山 316000)

摘要: **目的** 建立 QuEChERS 技术结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)同时测定水产品中 10 种亚硝胺含量的分析方法。**方法** 样品经过乙腈-水溶液(1:1, V:V)提取后, 利用 QuEChERS 分散吸附剂净化基质, 随后采用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 外标法定量。**结果** 10 种亚硝胺的定量限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 并在 1.0~100.0 ng/mL 范围内线性关系良好, 相关系数 $r \geq 0.9988$ 。在样品基质中分别添加 2、5、20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平的混合标准溶液进行加标回收实验, 10 种亚硝胺的加标回收率为 87.5%~102.8%, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 1.9%~4.4% ($n=6$)。**结论** 该方法具有前处理过程快速简便、灵敏度高、稳定性好的优点, 并能够满足同时对水产品中 10 种亚硝胺进行分析检测及准确定量。

关键词: QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法; 水产品; 亚硝胺

Simultaneous determination of 10 kinds of nitrosamines in aquatic products by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry

JIANG Ling-Bo¹, GAO Zhuo-Yao^{2*}, TANG Lei-Ming¹, LU Ling-Zi¹, NI Lu-Bo¹,
DAI Yi-Fei¹, LIU Ting¹, WU Yu¹

(1. Zhoushan Institute of Food and Drug Inspection and Testing, Zhoushan 316000, China; 2. College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the simultaneous determination of 10 kinds of nitrosamines in aquatic products by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Methods** The samples were subject to mixture of acetonitrile-water (1:1, V:V) for extraction, the matrix was purified by QuEChERS dispersion adsorbent. They were subsequently analyzed in the multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified by external standard method. **Results** The limits of quantification of 10 kinds of nitrosamines were 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the linear relationships were good in the range of 1.0–100.0 ng/mL with the correlation coefficient (r) ≥ 0.9988 . Adding 2, 5 and 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ at 3 levels mixed standard solutions to the sample matrix respectively were used for standard addition

基金项目: 浙江省市场监督管理局科研计划项目(20190351)

Fund: Supported by the Scientific Research Project of Zhejiang Provincial Market Supervision Administration (20190351)

*通信作者: 高卓瑶, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与贮藏安全。E-mail: 1433402191@qq.com

*Corresponding author: GAO Zhuo-Yao, Postgraduate, Zhejiang Ocean University, 49 Honglu Avenue, High-tech Industrial Park, Dinghai District, Zhoushan City, Zhejiang Province, Zhoushan 316000, China. E-mail: 1433402191@qq.com

recovery experiment. The standard addition recoveries of 10 kinds of nitrosamines were 87.5%–102.8%, and the relative standard deviations (RSDs) were 1.9%–4.4% ($n=6$). **Conclusion** This method has the advantages of quick and easy pre-processing, processhighly sensitive, reasonably stable, and it can simultaneously, rapidly determine and quantitatively analyze 10 kinds of nitrosamines in aquatic products.

KEY WORDS: QuEChERS; gas chromatography-tandem mass spectrometry; aquatic products; nitrosamines

0 引言

亚硝胺类化合物是世界公认的三大致癌物之一,具有很强的致畸性与致癌性^[1]。据研究表明,在已知的 300 多种亚硝胺类化合物中,有约 90%可以诱导哺乳动物的组织和器官发生癌变,且在食管、肝脏和肾脏中尤为明显^[2-3]。亚硝胺类化合物广泛存在于各种食品中,例如肉及肉制品^[4-7]、水产品及其制品^[8-11]、咸菜^[12]、水^[13-14]、酒类^[15-17]、牛奶^[18]等,甚至烟草中也含有亚硝胺类化合物^[19]。亚硝胺类化合物的毒性会随着链烃的延长而减弱^[20],因此,N-亚硝基二甲胺(N-nitrosodimethylamine, NDMA)和 N-亚硝基二乙胺(N-nitrosodiethylamine, NDEA)在众多亚硝胺类化合物中毒性较强。早在 1978 年,NDMA 和 NDEA 就被国际癌症研究机构(International Agency for Research on Cancer, IRAC)列入 2A 级致癌物清单中,其他的亚硝胺类化合物则被列为 2B 级致癌物。

食品中亚硝胺类化合物的来源分为外源性摄入和内源性合成。外源性摄入指施用食品添加剂、化学肥料、杀虫剂的食物,在腌制、烘烤、熏制等加工过程中,亚硝酸盐与蛋白质中的胺类物质反应生成亚硝胺类化合物。内源性合成指含有硝酸盐或亚硝酸盐的食物被人体摄入后,在酸性条件下,与胺类物质发生亚硝化反应后生成亚硝胺类化合物。通常情况下,鱼类、虾类等新鲜水产品中的胺类物质含量较低,但由于水产品中蛋白质含量丰富,在加工处理或腐败分解时会产生较多的胺类物质,与硝酸盐和亚硝酸盐发生亚硝化反应后便可生成亚硝胺类化合物,其含量最高可达到 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。然而,在我国现行标准 GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中已对水产动物及其制品(水产品罐头除外)的二甲基亚硝胺含量作了严格要求,限量为 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

检测食品中亚硝胺类化合物的方法主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[21]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[22-23]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[24]等。其中气相色谱-质谱法是检测亚硝胺类化合物最常用的检测方法^[25]。由于亚硝胺类化合物含量较低,且样品基质中干扰物较多,因此,前处理方法的提取率及净化效果对亚硝胺化合物的分析测定也尤为重要。QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)的原理与固相萃取类似,采用萃取剂与净化剂相结合的方式吸附样品中的杂质,从而

达到保留目标物、净化样品的目的^[26]。相较于传统的水蒸气蒸馏法、真空蒸馏法和固相萃取法,QuEChERS 操作简单,回收率较为稳定,可批量处理,具有快速、简便、有效、安全等优点。目前相关文献中,QuEChERS 绝大多数被用于肉及肉制品的前处理,在水产品及其制品中的应用研究相对较少^[27-28]。除此之外,现有的方法只能对 NDMA、NDEA 少数几种亚硝胺化合物进行分析检测,缺乏可以同时检测 10 种亚硝胺类化合物的分析方法。

本研究利用 QuEChERS 技术结合气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)同时对水产品中的 10 种亚硝胺类化合物进行测定。通过优化提取溶剂、盐析、脱水剂及质谱参数等,尽可能降低其他基质对目标物质的干扰,进一步提高实验结果的准确性,以期对水产品中亚硝胺类化合物的监测提供高效、简单、可靠的方法依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

本研究所用虾皮、鱿鱼丝、烤鱼片、鱿鱼干、香酥鱼、鱼糜样品均从浙江省各农贸市场、超市随机购买。

NDMA、NDEA、二丙基亚硝胺(N-nitrosodipropylamine, NDPA)、N-二丁基亚硝胺(N-dibutyl nitrosamine, NDPA)、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, NMOR)、N-亚硝基二环己基胺(N-nitrosodicyclohexylamine)、N-亚硝基二苯基胺(N-nitrosodiphenylamine)、N-亚硝基二苄基胺(N-nitrosodibenzylamine)(纯度 99%,北京振翔公司);安捷伦除脂分散净化包(5982-1010 QuEChERS dSPE EMR-Lipid Bond Elut EMR-Lipid dispersive SPE, 50/PK, 美国安捷伦科技有限公司);乙腈(色谱纯)、氯化钠、无水硫酸镁(分析纯)(中国医药集团有限公司);实验用水(经 Milli-Q 净化的超纯水,美国 Milli-pore 公司)。

1.2 仪器与设备

7890B-7000D 气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪(美国安捷伦科技有限公司);Multi Reax 多孔位旋涡振荡器(德国 Heidolph 公司);AVANTIJ-E 高速冷冻离心机(美国贝克曼库尔特公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

将 10 种亚硝胺 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准品溶液, 使用乙腈溶液稀释, 配成质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作液。将储备液放置在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境条件下, 可稳定保存 3 个月左右。

1.3.2 样品的前处理

准确称取 10 g(精确至 0.001 g)样品于 50 mL 的离心管中, 加入 10 mL 水、10 mL 乙腈, 并以 2500 r/min 涡旋振荡 15 min, 超声 15 min。再加入 4 g 硫酸镁、4 g 氯化钠迅速振荡防止结块, 以 2500 r/min 涡旋振荡 15 min, 超声 15 min, 5000 r/min 离心 5 min。取上清液于安捷伦净化柱中, 再加入 3 mL 无水硫酸钠, 以 2500 r/min 涡旋振荡 10 min, 静置 10 min, 取上清液过 0.22 μm 有机膜, 上机检测。

1.3.3 仪器条件

(1) 色谱条件

色谱柱: DB-WAX (30 m \times 250 μm , 0.25 μm); 升温程序: 起始温度为 60 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 5 min, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 120 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 5 min, 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 140 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 3 min, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 160 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 5 min, 最后以 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 240 $^{\circ}\text{C}$, 并保持 10 min; 载气为氦气, 其流速 1.5 mL/min, 进样量 1.5 μL ; 进样模式为不分流进样。

(2) 质谱条件

电子轰击(electron impact, EI)离子源; 电子能量为 71 eV; 采集模式为多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式; 离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 数据处理

所有实验数据均采用 Qrigin 8.0、Excel 软件进行作图及分析。

2 结果与分析

2.1 提取试剂的选择

提取试剂会对亚硝胺类化合物含量的测定产生较大的影响, 因此有必要对提取试剂进行对比筛选。将具有 N-二甲基亚硝胺的阳性样品分别选用正己烷、乙腈、乙腈-水溶液(1:1, V:V)、乙腈-水溶液(2:1, V:V)、乙腈-水溶液(1:2, V:V)对样品进行提取, 实验结果表明, 3 种体积比的乙腈-水溶液对目标物质的回收率均高于正己烷和乙腈, 且乙腈-水溶液(1:1, V:V)提取效果最好(具体见图 1), 因此选择乙腈-水溶液(1:1, V:V)作为提取试剂。

2.2 QuEChERS 的优化

样品通过乙腈水溶液超声提取后, 亚硝胺类化合物进入到乙腈水层中, 经 QuEChERS 填料盐析净化, 使得乙腈层和水层能够分离开来, 以便使用气相色谱-串联质谱仪进行检测。此外, 水产品基质较为复杂, 不仅会对定性

和定量结果的准确性产生影响, 还会污染仪器, 进而加大维护设备所需成本。氯化钠可以减少提取液中水溶性杂质, 从而起到降低提取液中干扰基质含量的效果。无水硫酸镁可以起到快速除去水分的作用。本研究选取填料 1 (1 g 氯化钠+1 g 无水硫酸镁)、填料 2 (1 g 氯化钠+4 g 无水硫酸镁)、填料 3 (4 g 氯化钠+4 g 无水硫酸镁)、填料 4 (6 g 氯化钠+4 g 无水硫酸镁), 4 种不同添加量的氯化钠和无水硫酸镁, 进行 4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标回收实验, 通过对比各组样品离心后的分层情况以及加标回收率结果, 从而判断其盐析和脱水效果。由图 2 可知, 填料 3 (4 g 氯化钠+4 g 无水硫酸镁)的净化效果最佳, 回收率最高。因此, 本研究选用填料 3 (4 g 氯化钠+4 g 无水硫酸镁)作为 QuEChERS 填料。

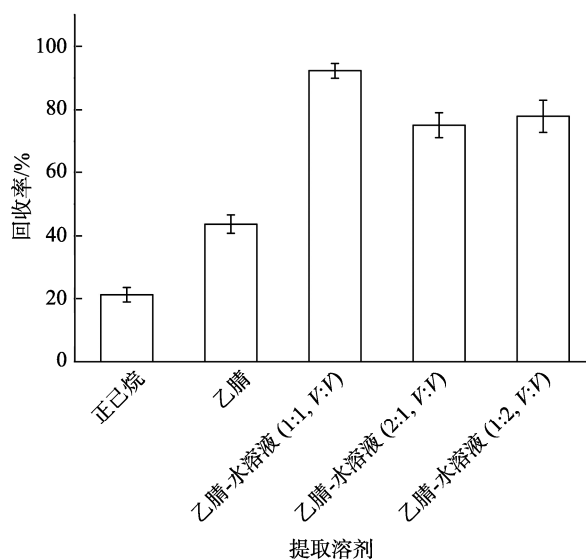


图 1 提取溶剂对 10 种亚硝胺类化合物回收率的影响 (n=3)
Fig.1 Effects of extraction solvents on the recoveries of 10 kinds of nitrosamines (n=3)

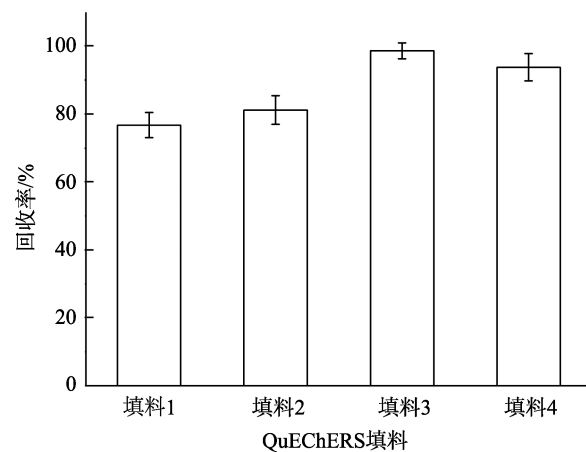


图 2 QuEChERS 填料对 10 种亚硝胺类化合物回收率的影响 (n=3)
Fig.2 Effects of QuEChERS stuffing on the recoveries of 10 kinds of nitrosamines (n=3)

2.3 GC-MS/MS 条件优化

通过优化 GC 条件, 用 DB-WAX 色谱柱将 10 种亚硝胺类化合物较好地分离开来, 且响应高、无杂峰干扰。按 1.3.3 节选定的色谱条件, 对 10 种亚硝胺类化合物标准工作液进行全扫描分析, 得到的总离子流图如图 3 所示。在多反应监测模式下, 进行碰撞能量优化, 各化合物的质谱参数如表 1 所示。

2.4 线性关系

准确吸取 10 种亚硝胺类储备液适量, 用乙腈分别稀释至质量浓度为 1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0 和 100.0 ng/mL 的标准工作液, 用 GC-MS/MS 进行分析检测。以目标物在 MRM 模式下的峰面积 Y 为纵坐标对相应的目标物质量浓度 (X , ng/mL) 为横坐标使用外标法绘制标准曲线, 结果见

表 2。从表 2 可知, 在 1.0~100.0 ng/mL 的线性范围内, 目标物质量浓度的线性关系良好, 相关系数 $r \geq 0.9988$, 能满足定量分析的要求。

2.5 回收率和定量限

根据 10 倍信噪比 (S/N) 分别确定定量限 (limits of quantification, LOQs)。按 1.2.2 所述方法, 对样品进行前处理, 在阴性样品基质中分别添加 2、5 和 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3 个水平的混合标准溶液, 每个水平重复测定 6 次, 采用 GC-MS/MS 进行分析检测, 所得 10 种目标物的回收率结果见表 3。目标物的定量限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 且在 3 个不同加标水平下 10 种目标物的回收率在 87.5%~102.8% 范围内, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs) 为 1.9%~4.4% ($n=6$), 符合国内外水产品中 10 种亚硝胺检测的要求。

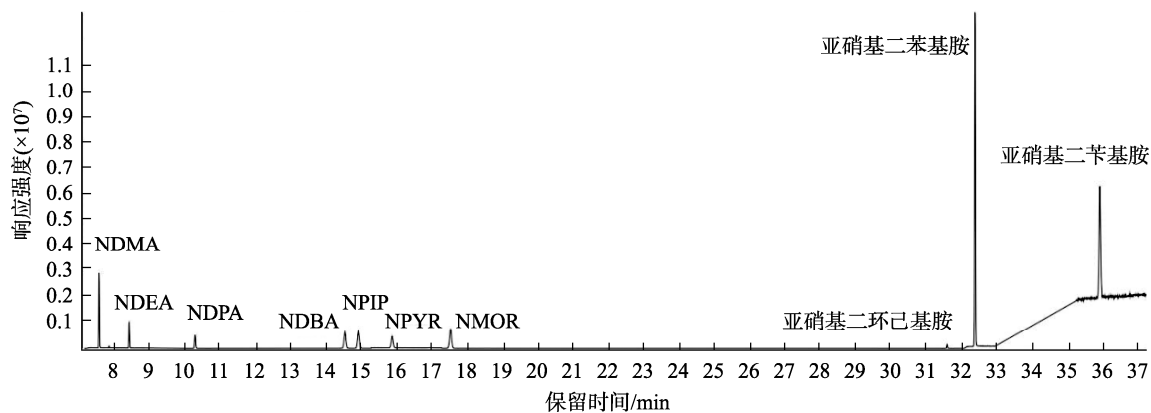


图 3 10 种亚硝胺类化合物标准工作液总离子流图(10 ng/mL)

Fig.3 Total ion chromatogram of 10 kinds of nitrosamines standard working solution (10 ng/mL)

表 1 10 种亚硝胺类化合物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of 10 kinds of nitrosamines

目标物	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	平均驻留时间 /min	碰撞能量 /eV
NDMA	74, 44	74, 42	7.65	5
NDEA	102, 85	102, 44	8.54	20
NDPA	130, 113	130, 88	10.49	10
NDBA	158, 99	158, 99	14.84	18
NPIP	114, 97	114, 84	15.35	5
NPYR	100, 55	100, 43	16.35	5
				5
				10

表 1(续)

目标物	定量离子对 (m/z)	定性离子对 (m/z)	平均驻留时间 /min	碰撞能量 /eV
NMOR	116, 86	116, 56	18.05	5
亚硝基二 环己基胺	210, 193	193, 83	31.73	5
亚硝基二 苯基胺	168, 168	168, 167	32.60	15
亚硝基二 苯基胺	91, 91	91, 65	36.28	5
				10

2.6 实际样品检测

采用本方法对来自浙江农贸市场、超市等场所的虾皮、鱿鱼丝、烤鱼片、鱿鱼干、香酥鱼、鱼糜各 40 批次共 240 批次中的 10 种亚硝胺类化合物进行分析检测, 检出限均为

0.3 μg/kg, 定量限均为 1.0 μg/kg, 检测结果见表 4。虾皮、鱿鱼丝、烤鱼片、鱿鱼干、香酥鱼和鱼糜中均有 NDMA 检出, 且在烘烤类水产品中检出率较高, 鱼糜制品中相对较低。此外, 鱿鱼丝、鱿鱼干、香酥鱼中亚硝基二苯基胺存在检出。

表 2 10 种亚硝胺类化合物的线性范围、线性回归方程、相关系数
Table 2 Linearity ranges, linear equations and correlation coefficients of 10 kinds of nitrosamines

目标物	回归方程	相关系数(r)
NDMA	Y=147152.25X-181904.22	0.9997
NDEA	Y=50112.47X-76381.20	0.9994
NDPA	Y=56883.20X-104010.67	0.9990
NDBA	Y=105933.19X-198000.12	0.9989
NPIP	Y=101608.84X-188696.42	0.9990
NPYR	Y=53468.37X-92304.33	0.9989
NMOR	Y=126412.55X-228683.83	0.9990
亚硝基二环己基胺	Y=8625.62X-15672.78	0.9988
亚硝基二苯基胺	Y=726273.70X-781640.18	0.9996
亚硝基二苄基胺	Y=638959.45X-471483.53	0.9993

表 3 水产品中 10 种亚硝胺类化合物的加标回收率和相对标准偏差
Table 3 Standard addition recoveries and relative standard deviations (RSDs) of 10 kinds of nitrosamines in aquatic products

目标物	加标浓度/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%(n=6)
NDMA	2	89.5~97.5	2.9
	5	95.6~101.6	2.2
	20	95.0~100.8	2.4
NDEA	2	87.5~98.0	4.0
	5	96.4~102.0	2.2
	20	94.8~102.8	3.2

表 3(续)

目标物	加标浓度/(μg/kg)	回收率/%	RSDs/%(n=6)
NDPA	2	90.0~99.5	3.6
	5	96.4~101.2	2.0
	20	94.4~100.7	2.5
NDBA	2	89.5~97.0	2.8
	5	95.6~101.6	2.4
	20	95.0~100.7	2.4
NPIP	2	87.5~97.5	4.0
	5	96.4~101.2	1.9
	20	95.2~102.3	3.2
NPYR	2	90.5~102.5	4.4
	5	96.4~101.2	2.1
	20	94.9~100.8	2.1
NMOR	2	89.0~97.5	3.8
	5	95.8~102.0	2.3
	20	93.4~101.2	2.9
亚硝基二环己基胺	2	90.5~101.5	3.9
	5	95.8~101.8	2.4
	20	94.4~101.2	3.1
亚硝基二苯基胺	2	92.0~102.0	3.5
	5	95.4~101.2	2.4
	20	93.9~101.2	3.0
亚硝基二苄基胺	2	89.5~98.5	3.7
	5	95.4~101.8	2.3
	20	93.4~101.8	3.2

表 4 实际样品中 10 种亚硝胺类化合物的检测结果(μg/kg)
Table 4 Determination results of 10 kinds of nitrosamines in actual samples (μg/kg)

目标物	虾皮	鱿鱼丝	烤鱼片	鱿鱼干	香酥鱼	鱼糜
NDMA	1.81±3.08	2.84±5.25	2.40±4.05	5.40±7.75	0.77±1.60	0.06±0.27
NDEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NDPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NDBA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NPIP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NPYR	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NMOR	ND	ND	ND	ND	ND	ND
亚硝基二环己基胺	ND	ND	ND	ND	ND	ND
亚硝基二苯基胺	ND	0.07±0.29	ND	0.16±0.51	0.10±0.36	ND
亚硝基二苄基胺	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注: ND 表示未检出, 均小于定量限。

2.7 与现行国标法进行对比

取阳性样品,分别采用 QuEChERS 法与 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》法进行分析检测,由表 5 可知,2 种方法的检测结果差别不大,但 QuEChERS 法的回收率高于国家标准法,且前处理步骤简便、可大批量同时进行检测。

表 5 QuEChERS 法与国标法检测结果对比

Table 5 Comparison of determination results between QuEChERS method and national food safety standard method

样品名称	QuEChERS 法		国家标准法	
	检测结果 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%	检测结果 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 /%
虾皮	4.51	98.2	3.78	83.4
鱿鱼丝	6.14	94.8	6.25	88.2
烤鱼片	8.37	103.5	7.41	76.9
鱿鱼干	11.49	95.7	10.67	81.5
香酥鱼	2.43	101.2	2.13	79.8
鱼糜	1.32	93.4	1.17	87.1

3 结 论

本研究建立了 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 同时测定水产品中的 10 种亚硝胺类化合物含量的分析方法。与 GB 5009.26—2016 相比,本方法采用涡旋提取和 QuEChERS 法进行前处理,省去了蒸馏、氮吹等步骤,用净化柱直接净化,高效、简便,且能同时准确定性和定量分析水产品中 10 种亚硝胺类化合物,可以为水产品中多种亚硝胺类化合物的检测提供技术支撑。

参考文献

- 葛雨琦,叶晓霞,乐健,等. N-亚硝胺类基因毒性杂质毒性与检测方法研究进展[J]. 药物分析杂志, 2020, 40(1): 83-89.
GE YQ, YE XX, LE J, *et al.* Research progress on toxicity and detection methods of N-nitrosamine genotoxic impurities [J]. Chin J Pharm Anal, 2020, 40(1): 83-89.
- 刘雨莹,黄晓红,徐晔,等. 肉制品中 N-亚硝胺的危害、形成机制及乳酸菌对其控制效果的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(16): 283-289.
LIU YX, HUANG XH, XU Y, *et al.* The harm, formation mechanism of N-nitrosamines in meat products and the research progress of lactic acid bacteria on its control effect [J]. Food Ferment Ind, 2020, 46(16): 283-289.
- LU SM, WU D, LI GL, *et al.* Facile and sensitive determination of N-nitrosamines in food samples by high-performance liquid chromatography via combining fluorescent labeling with dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Food Chem, 2017, 234: 408-415.
- HUANG MC, CHEN HC, FU SC, *et al.* Determination of volatile

N-nitrosamines in meat products by microwave-assisted extraction coupled with dispersive micro solid-phase extraction and gas chromatography-chemical ionisation mass spectrometry [J]. Food Chem, 2013, 138: 227-233.

- SUN CX, WANG R, WANG TY, *et al.* Primary evaluation of nine volatile N-nitrosamines in raw red meat from Tianjin, China, by HS-SPME-GC-MS [J]. Food Chem, 2020, 310: 125945.
- ANNA S, LUCIANA B. GC/CI-MS/MS method for the identification and quantification of volatile N-nitrosamines in meat products [J]. Food Chem, 2013, 141: 3925-3930.
- 夏晓楠,王宗义,丁轲,等. 肉制品中 N-亚硝胺检测与控制的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(9): 3602-3606.
XIA XN, WANG ZY, DING K, *et al.* Research progress on the detection and control of N-nitrosamines in meat products [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(9): 3602-3606.
- 马兴,肖亚兵,陈颖,等. 快速水蒸气蒸馏-气相色谱热分析仪器测定肉制品和水产制品中 13 种 N-亚硝胺[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(20): 198-203.
MA X, XIAO YB, CHEN Y, *et al.* Determination of 13 kinds of N-nitrosamines in meat products and aquatic products by rapid steam distillation-gas chromatography thermal energy analyzer [J]. Food Res Dev, 2020, 41(20): 198-203.
- QIU YS, CHEN JH, YU WJ, *et al.* Contamination of Chinese salted fish with volatile N-nitrosamines as determined by QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2017, 232: 763-769.
- 陆正,陈红波,林刚健,等. QuEChERS 结合 GC-MS 检测干制水产品中 N-二甲基亚硝胺含量[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(22): 181-184.
LU Z, CHEN HB, LIN GJ, *et al.* QuEChERS combined with GC-MS to detect the content of N-dimethylnitrosamine in dried aquatic products [J]. J Anhui Agric Sci, 2020, 48(22): 181-184.
- 侯彤瑶,王宗义,潘晓玉,等. 碱处理结合盐辅助分散液液微萃取 GC-MS/MS 检测即食鱼制品中 7 种 N-亚硝胺[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(3): 176-182.
HOU TY, WANG ZY, PAN XY, *et al.* Determination of 7 N-nitrosamines in ready-to-eat fish products by alkali treatment combined with salt-assisted dispersion liquid-liquid microextraction GC-MS/MS [J]. J Food Sci Technol, 2021, 39(3): 176-182.
- ZHANG Q, JIN L, ZHANG F, *et al.* Analysis of 7 volatile N-nitrosamines in Chinese Sichuan salted vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled to modified QuEChERS extraction [J]. Food Contr, 2019, 98: 342-347.
- LI ZG, WANG JJ, CHEN X, *et al.* A novel molecularly imprinted polymer-solid phase extraction method coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of nitrosamines in water and beverage samples [J]. Food Chem, 2019, 292: 267-274.
- 张立群,金铨,唐涵,等. 气相色谱-串联质谱法同时检测生活饮用水中 8 种 N-亚硝胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(24): 2955-2958.
ZHANG LQ, JING Q, TANG H, *et al.* Simultaneous determination of 8 N-nitrosamines in drinking water by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Health Lab Technol, 2020, 30(24): 2955-2958.
- LONA-RAMIREZ FJ, GONZALEZ-ALATORRE G, RICO-RAMIREZ V,

- et al.* Gas chromatography/mass spectrometry for the determination of nitrosamines in red wine [J]. *Food Chem*, 2016, 196: 1131–1136.
- [16] 朱铭洪. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定啤酒中 8 种亚硝胺类化合物 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(5): 1789–1793.
- ZHU MH. Determination of 8 nitrosamine compounds in beer by purge and trap-gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2016, 7(5): 1789–1793.
- [17] 刘珊, 吴天侯, 侯彤瑶, 等. 盐辅助分散液微萃取结合气相色谱-串联质谱法快速检测啤酒中 N-二甲基亚硝胺 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(16): 5713–5718.
- LIU S, WU TY, HOU TY, *et al.* Salt-assisted dispersion liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry for rapid detection of N-dimethylnitrosamine in beer [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(16): 5713–5718.
- [18] 李登昆, 张云, 赵士权, 等. 固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定牛奶中 9 种 N-亚硝胺的含量 [J]. *理化检验-化学分册*, 2021, 57(6): 487–492.
- LI DK, ZHANG Y, ZHAO SQ, *et al.* Determination of N-nitrosamines in milk by solid phase extraction-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Phys Test Chem Anal Part B*, 2021, 57(6): 487–492.
- [19] 孙雨琦, 赵园园, 周迪, 等. 国内外不同产区 and 类型雪茄烟烟草特有亚硝胺及生物碱含量分析 [J]. *中国烟草学报*, 2020, 26(5): 30–38.
- SUN YQ, ZHAO YY, ZHOU D, *et al.* Analysis on the contents of specific nitrosamines and alkaloids of cigar tobacco in different producing areas and types of cigars at home and abroad [J]. *Acta Tabacaria Sin*, 2020, 26(5): 30–38.
- [20] 陈葆新. 食品中 N-亚硝基化合物的形成与分析 [J]. *食品工业科技*, 1981, (2): 37–43.
- CHEN BX. Formation and analysis of N-nitroso compounds in food [J]. *Sci Technol Food Ind*, 1981, (2): 37–43.
- [21] 夏日耀, 梁棋, 杜蓬朵, 等. GC-FID 法同时测定腌制鱼干中 9 种 N-亚硝胺类化合物 [J]. *食品工业科技*, 2020, 41(10): 213–218.
- XIA RY, LIANG Q, DU LD, *et al.* Simultaneous determination of 9 N-nitrosamine compounds in pickled dried fish by GC-FID [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2020, 41(10): 213–218.
- [22] 翟孟婷, 王宗义, 郑宇, 等. 氢氧化钡处理-二氯甲烷萃取 GC-MS/MS 检测几种水产品 and 加工肉制品中的 7 种 N-亚硝胺 [J]. *食品工业科技*, 2019, 40(15): 215–219.
- ZHAI MT, WANG ZY, ZHENG Y, *et al.* Barium hydroxide treatment-dichloromethane extraction GC-MS/MS detection of 7 kinds of N-nitrosamines in several aquatic products and processed meat products [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2019, 40(15): 215–219.
- [23] DONG H, LI HX, LIANG M, *et al.* Rapid determination of nine N-nitrosamines in dry-cured mackerel (*Scomberomorus niphonius*) using salting out homogeneous phase extraction with acetonitrile followed by GC-MS/MS [J]. *LWT Food Sci Technol*, 2020, 130: 1–8.
- [24] 朱翔, 李伟, 刘玉灿, 等. 超高效液相色谱-三重四级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.* Ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer for simultaneous detection of 9 nitrosamines in water [J]. *J Anal Test*, 2014, 33(8): 866–872.
- [25] 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(9): 63–65.
- WANG ZW, CHEN MR, LI M, *et al.* Summary of the research on the analysis technology of nitrosamines in food [J]. *Farm Prod Process*, 2018, 17(9): 63–65.
- [26] 孔祥一, 庄丽丽, 方恩华, 等. QuEChERS-同位素稀释-气相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 9 种 N-亚硝胺类化合物 [J]. *色谱*, 2021, 39(1): 342–347.
- KONG XY, ZHUANG LL, FANG ENH, *et al.* QuEChERS-isotope dilution-gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of 9 N-nitrosamine compounds in food of animal origin [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(1): 342–347.
- [27] 杨光, 李博, 李岳桦. 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 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(24): 8436–8443.
- YANG G, LI B, LI YH. QuEChERS-gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of 13 N-nitrosamine compounds in sausage and ham sausage products [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(24): 8436–8443.
- [28] ZENG X, BAI W, XIAN Y, *et al.* Application of QuEChERS-based purification coupled with isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of N-nitrosamines in soy sauce [J]. *Anal Methods UK*, 2016, 8(26): 5248–5254.

(责任编辑: 于梦娇 郑 丽)

作者简介



蒋玲波, 高级工程师, 主要研究方向为食品质量技术。

E-mail: 532104132@qq.com



高卓瑶, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与贮藏安全。

E-mail: 1433402191@qq.com