

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241025001

# QuEChERS-固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法 测定预制食品中丙烯酰胺的含量

贝荣廷<sup>1\*</sup>, 何焜鹏<sup>1</sup>, 刘嘉欣<sup>2</sup>, 吴平谷<sup>3</sup>, 陈宝欣<sup>1</sup>, 郑泽洋<sup>1</sup>,  
陈颖怡<sup>1</sup>, 林丹<sup>1</sup>, 冯志强<sup>1</sup>, 庄俊钰<sup>1</sup>

(1. 广东省食品工业公共实验室, 广东省食品工业研究所有限公司, 广东食品质量监督检验站, 广州 511442;  
2. 广东省公共卫生研究院, 广州 511430; 3. 浙江省疾病预防控制中心, 杭州 310051)

**摘要: 目的** 建立一种测定预制食品中丙烯酰胺含量的 QuEChERS-固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法 (solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, SPE-HPLC-MS/MS)。

**方法** 采用水提法, 结合 QuEChERS 以及 CARB/SCX/PSA 固相萃取小柱对预制食品中丙烯酰胺进行提取净化, 同时借助 HPLC-MS/MS 进行测定, 内标法定量。**结果** 在 5~500 mg/L 范围内, 线性相关系数大于 0.997, 方法的定量限为 10.0 µg/kg; 在 3 个添加水平(20、40、100 µg/kg)下的回收率在 86.58%~108.84%, 相对标准偏差在 1.60%~5.42%。**结论** 该方法简化了净化步骤, 缩短前处理时间, 节约成本, 提高效率, 且方法灵敏度高、准确度和精密度好, 可应用于预制食品中丙烯酰胺含量的批量测定。

**关键词:** 丙烯酰胺; QuEChERS; 固相萃取; 预制食品; 高效液相色谱-串联质谱法

## Determination of acrylamide in prepared foods by QuEChERS-solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

BEI Rong-Ting<sup>1\*</sup>, HE Kun-Peng<sup>1</sup>, LIU Jia-Xin<sup>2</sup>, WU Ping-Gu<sup>3</sup>, CHEN Bao-Xin<sup>1</sup>,  
ZHENG Ze-Yang<sup>1</sup>, CHEN Ying-Yi<sup>1</sup>, LIN Dan<sup>1</sup>, FENG Zhi-Qiang<sup>1</sup>, ZHUANG Jun-Yu<sup>1</sup>

(1. Guangdong Provincial Public Laboratory of Food Industry, Guangdong Food Industry Institute Co., Ltd., Guangdong Food Quality Supervision and Inspection Station, Guangzhou 511442, China; 2. Guangdong Provincial Institute of Public Health, Guangzhou 511430, China; 3. Zhejiang Provincial Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou 310051, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a QuEChERS-solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-HPLC-MS/MS) method for the determination of acrylamide in prepared food.

**Methods** The acrylamide in prepared foods was extracted by water, and the extract was purified by combination with QuEChERS and CARB/SCX/PSA SPE columns. The analyte was quantified by HPLC-MS/MS with an internal standard. **Results** In the range of 5~500 mg/L, the correlation coefficient of linear regression was greater than 0.997,

基金项目: 广东省重点研发计划项目(2019B020212001)

Fund: Supported by the Guangdong Province Key Research and Development Plan Project (2019B020212001)

\*通信作者: 贝荣廷, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 1670774126@qq.com

\*Corresponding author: BEI Rong-Ting, Assistant Engineer, Guangdong Food Industry Institute Co., Ltd., No.303, Jinxin Avenue, Nancun Town, Panyu District, Guangzhou 511442, China. E-mail: 1670774126@qq.com

and the limit of quantitative the method was 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . The recovery rates were 86.58%–108.84% at 3 added levels (20, 40, 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) with standard deviations between 1.60%–5.42%. **Conclusion** This method can simplify the purification step, shorten the pretreatment time, save the cost and improve the efficiency with high sensitivity, good accuracy and precision, and can be applied to the batch determination of acrylamide content in prepared food.

**KEY WORDS:** acrylamide; QuEChERS; solid phase extraction; prepared food; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

## 0 引言

丙烯酰胺分子式为  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$ , 具有神经毒性<sup>[1-2]</sup>、生殖毒性<sup>[3]</sup>、遗传毒性<sup>[4]</sup>、免疫毒性<sup>[5]</sup>及潜在致癌性<sup>[6]</sup>, 国际癌症研究组织将丙烯酰胺列为 2A 类致癌物<sup>[7]</sup>。2002 年, 瑞典国家食品管理局和斯德哥尔摩大学的研究人员首次揭示高温加工的淀粉类食品中广泛存在丙烯酰胺, 并揭示了美拉德反应(maillard reaction, MR)在高温下驱动丙烯酰胺形成的机制<sup>[8-9]</sup>, 由此丙烯酰胺作为食品加工过程中的污染物受到广泛关注, 许多国际组织和研究机构对丙烯酰胺在食品中的形成机制、毒理学、风险评估等展开了深入研究<sup>[10]</sup>。为避免人体丙烯酰胺的膳食暴露, 美国食品及药物管理局(Food and Drug Administration, FDA)发布了一份关于减少食品中丙烯酰胺的行业指南, 建议食品企业了解食品中的丙烯酰胺水平及可采取的措施, 欧盟委员会于 2017 年通过“运用法律手段强制食品生产者降低丙烯酰胺的生成”的提案<sup>[11]</sup>。

食品生产商生产的预制食品已成为当前居民消费热点, 2023 年我国预制食品市场规模由 2445 亿元增长至 5225 亿元, 复合年均增长率达 20.9%, 并预计 2024 年市场规模将增长至 5705 亿元。2024 年 3 月, 市场监管总局印发了《关于加强预制菜食品安全监管 促进产业高质量发展的通知》, 首次在国家层面明确预制菜范围, 对预制菜原辅料、预加工工艺等进行监管, 表明预制菜行业正逐渐从粗放混乱转向高质量发展。预制菜行业面临食品安全与营养挑战, 公众对预制菜的抵制情绪有所高涨, 市场监管总局强调了预制菜食品安全监管的重要性。对预制食品中的污染物丙烯酰胺进行监管, 有利于保障消费者健康, 同时有助于推动预制食品产业的高质量发展。

目前用于测定食品中丙烯酰胺检测方法主要有液相色谱-质谱法<sup>[12-15]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[16-18]</sup>、高效液相色谱法<sup>[19-20]</sup>和气相色谱法<sup>[21]</sup>, 液相色谱-质谱法是丙烯酰胺的国际公认检测方法<sup>[22]</sup>, 因其提供了更好的灵敏度和数据重现性, 并且不需要事先衍生化<sup>[12-15]</sup>。气相色谱-质谱法通常需对丙烯酰胺进行衍生, 以降低其极性并获得较高分子质量的特征碎片离子<sup>[23]</sup>, 常用衍生剂有占吨醇和溴试剂<sup>[24]</sup>, 占吨醇相比溴试剂更简单便捷易操作, 溴试剂对人体危害大且衍生耗时长。若不衍生, 则需事先去除丙烯酰胺前体, 例如用茚三酮

对丙烯酰胺前体进行淬灭<sup>[13,25]</sup>, 因丙烯酰胺前体在高温分析过程中会转变成丙烯酰胺, 会导致测定值偏高<sup>[13,26]</sup>。

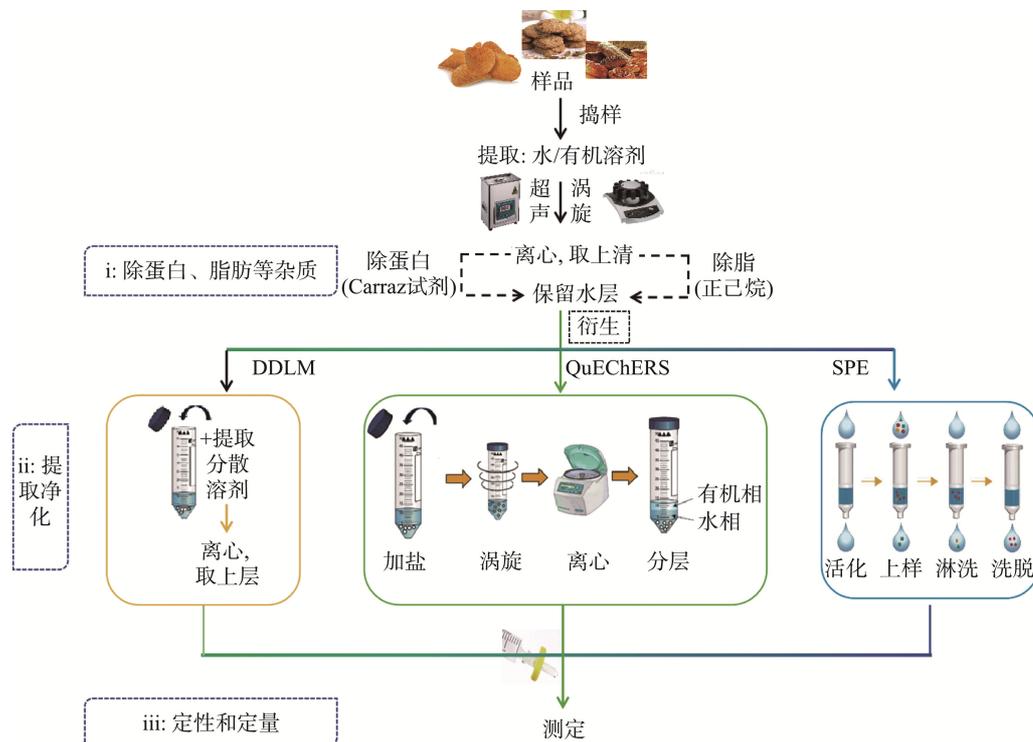
食品基质的复杂性以及丙烯酰胺低分子量, 高水溶性, 低挥发性等特性, 导致丙烯酰胺的测定仍具有一定的挑战性, 合适的前处理方式(提取方法, 净化手段)成为影响丙烯酰胺测定的关键因素。目前丙烯酰胺测定步骤由 3 步组成见图 1。近年来, 研究者大多采用分散液液微萃取, QuEChERS 和 SPE 对目标物进行提取浓缩<sup>[23]</sup>。美国 FDA、奥地利和瑞士发布的国家标准均采用 SPE 作为食品中丙烯酰胺的定性和定量分析的标准化方法, 主要使用 Isolute Multimode、Oasis HLB、Bond Elut-Accucat 和 Chemelut 萃取小柱<sup>[27]</sup>, ISO 18862:2016《咖啡及其咖啡制品—丙烯酰胺的测定》采用  $\text{C}_{18}$  和离子交换柱, 而 GB 5009.204—2016《食品安全国家标准 食品中丙烯酰胺的测定》中的高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)和美国 FDA 法均采用 Oasis HLB 和 Bond Elut-Accucat 柱。QuEChERS 是一种分散型固相微萃取方法, 常用的分散剂和净化填料有  $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  和乙二胺-N-丙基硅烷(primary-secondary amine, PSA), 其中  $\text{MgSO}_4$  为吸水剂并可提高目标物回收,  $\text{NaCl}$  通过改变水相密度使水相与互溶的有机相分层以达到组分萃取和脱水作用, 而 PSA 可消除有机酸、脂肪酸、糖和花青色素等的干扰<sup>[28-29]</sup>。CARB/SCX/PSA 固相萃取柱结合了石墨化碳黑(carbon black, CARB)对色素等非极性物质等的吸附和强阳离子交换填料(strong cation exchange filler, SCX)对胺类等碱性化合物的吸附以及 PSA 对脂肪酸等酸性化合物的吸附能力, 可有效除去复杂基质中杂质干扰。

综上, 本研究以预制食品为研究对象, 结合 QuEChERS 萃取和 CARB/SCX/PSA 固相萃取柱净化, 借助 HPLC-MS/MS, 建立一种方便、快捷、可靠、经济、可持续发展的检测方法, 进一步完善丙烯酰胺测定方法, 助力丙烯酰胺标准体系的建设。

## 1 材料与方 法

### 1.1 样品与试剂

饼干质控样(浙江省疾病预防控制中心); 预制薯条, 预制油条, 预制薯饼, 桂花糕, 手抓饼, 生肉包, 煎饺, 春



注: i. 除脂、蛋白等杂质; ii. 提取净化; iii. 定性和定量。分散液-液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DDLm); 固相微萃取(solid phase microextraction, SPE)。

图1 丙烯酰胺测定流程图

Fig.1 Operating Process of acrylamide determination

卷, 咕噜肉, 香肠, 鸡块, 鱼排购置于网络平台。

丙烯酰胺(1002.8  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 北京曼哈格生物科技有限公司);  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺(1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 上海安谱瑾世标准服务技术有限公司); NaCl(分析纯, 天津化学试剂有限公司); 无水  $\text{MgSO}_4$ (分析纯, 广州化学试剂厂); 乙腈(色谱纯, 上海星可高纯溶剂有限公司); HLB 固相萃取柱(3 mL, 200 mg, 美国 Waters 公司); Bond Elut-Accucat 固相萃取柱(3 mL, 200 mg, 美国安捷伦公司); CARB/SCX/PSA 固相萃取柱(800 mg, 6 mL, 东阳市康源科技有限公司); 0.22  $\mu\text{m}$  尼龙有机滤膜(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

## 1.2 仪器与设备

AL-204 电子天平[精度 0.0001 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; KQ-500DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); heidolph 涡旋振荡器[道尔夫仪器设备(上海)有限公司]; TTL-DCII 型氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司); Milli-Q Advantage A10 超纯水装置(德国达姆施塔特默克集团); Hettich ROTINA 380 R 低温高速离心机(德国 Hettich 科学仪器有限公司); 高效液相色谱-质谱/质谱联用仪配备二元泵、溶剂脱气装置、自动进样器、柱温箱和电喷雾离子源(electron spray ionization, ESI)、Masslynx 工作站(美国 Waters 公司); RRHD Eclipse Plus  $\text{C}_{18}$  色谱柱

(3.0 mm $\times$ 150 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ , 美国安捷伦公司)。

## 1.3 方法

### 1.3.1 样品制备

预制食品样品分别按预制食品包装建议加工方式进行加工。加工后样品冷却至室温后, 经捣碎机捣碎, 密封于样品袋冷冻避光保存。

### 1.3.2 样品提取与净化

准确称取样品 0.5 g(精确至 0.001 g)于 15 mL 离心管中, 加入内标丙烯酰胺- $^{13}\text{C}_3$  使用液(10 mg/L) 10  $\mu\text{L}$ , 涡旋混匀, 加入 5 mL 水, 涡旋提取 10 min 后室温超声提取 10 min, 10000 r/min 离心 2 min, 分出上清液到另一 15 mL 离心管中。上清液加入 5 mL 正己烷, 振荡萃取 2 min, 于 10000 r/min 离心 2 min, 除去上层有机相, 下层水相加入 5 mL 乙腈, 加入 1 g 氯化钠和 4 g 无水  $\text{MgSO}_4$ , 涡旋 2 min, 以 10000 r/min 离心 2 min, 上层乙腈相待净化。

于 CARB/SCX/PSA 小柱(800 mg/6 mL)上加 1 g 无水硫酸钠, 先用 5 mL 乙腈活化平衡, 乙腈层全转移至净化小柱中并用 15 mL 离心管收集样液流出液, 待样液过柱后, 加 5 mL 乙腈淋洗小柱, 合并样液和淋洗液, 在 45  $^\circ\text{C}$  水浴中氮气吹至 0.3 mL, 再用乙腈定容至 1 mL, 涡旋混匀, 过有机微孔滤膜后, 待 HPLC-MS/MS 测定。

### 1.3.3 标准曲线的制备

分别称取适量的丙烯酰胺和  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺标准品, 用乙腈溶解定容于 10 mL 容量瓶, 使丙烯酰胺标准储备液质量浓度为 10  $\mu\text{g/mL}$ ,  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺标准储备液质量浓度为 10  $\mu\text{g/mL}$ 。将 10  $\mu\text{g/mL}$  的丙烯酰胺标准溶液配制为适当质量浓度 5、10、20、50、80、100、300、500  $\text{ng/mL}$  的标准工作液, 标准工作液含内标质量浓度为 100  $\text{ng/mL}$ 。

### 1.3.4 HPLC-MS/MS 分析条件

HPLC 分析条件: 色谱柱为 RRHD Eclipse Plus  $\text{C}_{18}$  (3.0  $\text{mm} \times 150 \text{ mm}$ , 1.8  $\mu\text{m}$ ), 柱温 30  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量为 2.0  $\mu\text{L}$ ; 色谱流动相为甲醇(A)和 0.1% (V:V)甲酸溶液(B), 流速为 0.2  $\text{mL/min}$ , 梯度洗脱程序为 0~4.00 min, 95% B; 4.00~5.00 min, 5% B; 5.00~6.00 min, 5% B, 6.00~6.10 min, 95% B; 6.10~8.00 min, 95% B。

MS/MS 分析条件: 采用  $\text{ESI}^+$  离子源, 多反应监测 (multiple reaction monitoring, MRM) 模式; 离子源温度为 450  $^{\circ}\text{C}$ ; 电离电压 3.0 kV, 源温度 150  $^{\circ}\text{C}$ , 雾化气温度 450  $^{\circ}\text{C}$ , 锥孔气流速 50  $\text{L/h}$ , 雾化气流速 800  $\text{L/h}$ 。分析物在 MRM 模式下的定性离子对、定量离子对、源内碎裂电压及碰撞能量见表 1。

表 1 丙烯酰胺及  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺离子碎片信息表  
Table 1 Ion fragment information of acrylamide and  $^{13}\text{C}_3$ -acrylamide

	特征离子对	源内碎裂电压/V	碰撞能/V
丙烯酰胺	72, 55*	25	9
	72, 27	25	12
$^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺	75, 58*	25	10

注: \*代表定量离子对。

## 1.4 数据处理

本研究前处理条件优化均为 3 次平行样品测定, 方法学验证为 6 次平行测定, 实际样品检测均为双平行测定。Waters 数据方法学考察数据处理采用 Masslynx 工作站, 实验检测原始数据用 Excel 2019 计算, 图形采用 Origin 2019b 绘制。

## 2 结果与分析

### 2.1 溶剂的选择

丙烯酰胺的高水溶性使其在水中具有最佳的溶解性, 而食品丙烯酰胺的测定研究中也大多采用水作为提取溶剂, 本研究同样选用水做提取溶剂。同时, 结合 QuEChERS 萃取法将水相中丙烯酰胺转移至乙腈相以除去高水溶性杂质, 并对乙腈相进行净化。为防止净化后乙腈相氮吹过干, 氮吹前往收集的乙腈相净化液中加入 0.3 mL 水, 并控制氮吹至 0.3 mL 刻度线以下停止氮吹, 再用水定容至 1 mL, 过膜, 待测。但实验中发现氮吹时乙腈的溶剂残留会导致保留时间漂移(图 2A), 加之氮吹过程的不可控性导致乙腈溶剂残留存在差异, 进而导致时间漂移存在较大的不确定性。为解决乙腈溶剂残留带来的时间漂移问题, 本研究将复溶液定为乙腈, 且氮吹过程不加水, 并控制乙腈相氮吹至 1 mL 刻度线以下时停止氮吹, 最后用乙腈定容至 1 mL, 复溶, 待测, 结果如图 2B 所示。对比图 2A 和 B 可知, 同等浓度的丙烯酰胺及其内标  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺在水和乙腈中的响应相似, 目标物在水中的整体峰型较乙腈宽, 且水作复溶液的保留时间漂移明显, 而乙腈复溶液可有效避免保留时间漂移。

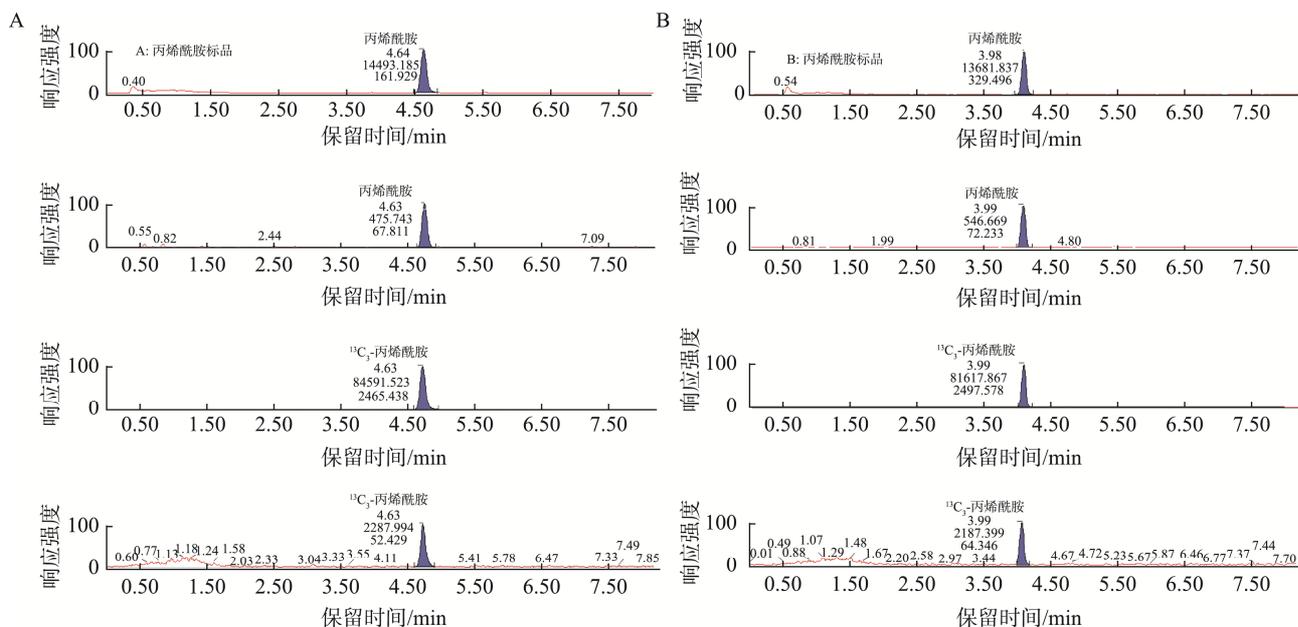


图 2 复溶液水(A)和乙腈(B)对目标物出峰情况的影响

Fig.2 Effects of resolution water (A) and acetonitrile (B) on the peak of target substance

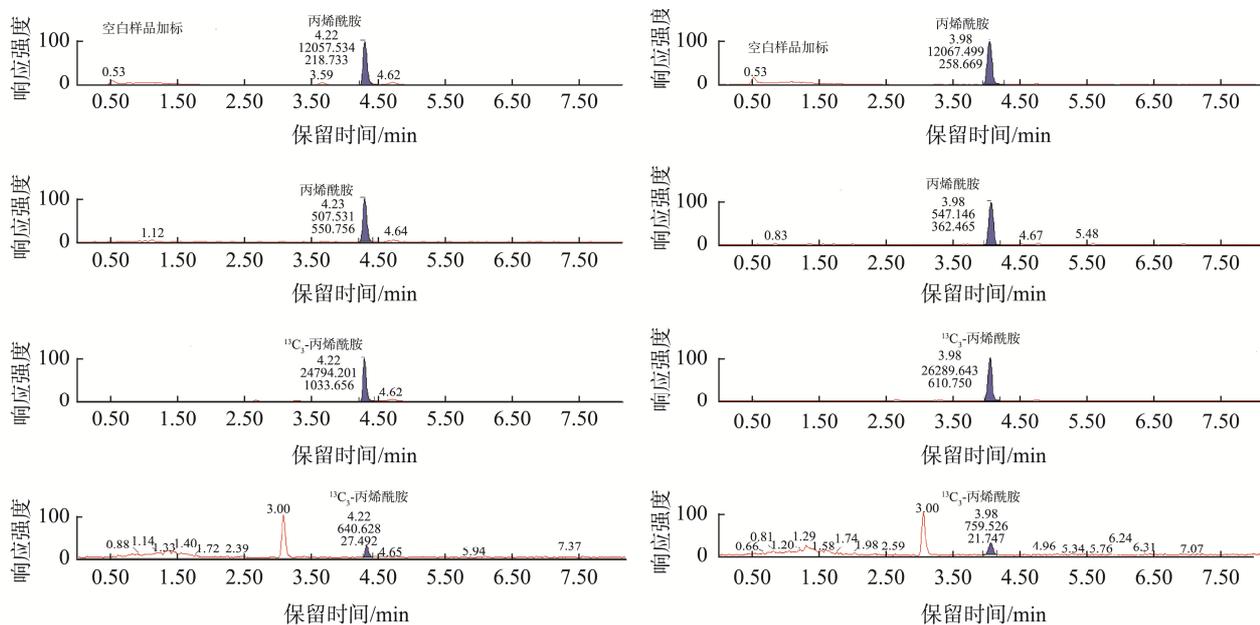


图2(续) 复溶液水(A)和乙腈(B)对目标物出峰情况的影响

Fig.2 Effects of resolution water (A) and acetonitrile (B) on the peak of target substance

## 2.2 固相萃取柱的选择

食品基质复杂性导致目标分析时存在干扰,不同 HPLC-MS/MS 主要区别在于前处理的萃取净化步骤不同,其中固相萃取柱的使用是关键。本研究对比了 CARB/SCX/PSA 固相萃取柱与 Oasis HLB 和 Bond Elut-Accucat 联合使用(FDA 法)对丙烯酰胺和内标  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺的回收,发现 CARB/SCX/PSA 固相萃取柱对丙烯酰胺和  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标的回收与 Oasis HLB 和 Bond Elut-Accucat 联合使用(FDA 法)时相似(如图 3),所以本研究选择 CARB/SCX/PSA 作为净化柱。CARB/SCX/PSA 为混合 SPE 小柱,其中 CARB 能吸附除去色素等非极性杂质,SCX 能够吸附去除胺类等碱性化合物,PSA 则吸附去除一些酸性杂质,使用 CARB/SCX/PSA 可简化净化步骤,提高效率,节约成本。

## 2.3 无水 $\text{MgSO}_4$ 添加量对目标物提取回收率的影响

于 15 mL 离心管中,加入 50  $\mu\text{L}$  丙烯酰胺标准溶液(1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )和 10  $\mu\text{L}$   $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标(10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ),加入 5 mL 水涡旋混匀,加入 5 mL 乙腈,分别对比加入 1 g NaCl、1 g NaCl 和 2 g  $\text{MgSO}_4$ 、1 g NaCl 和 4 g  $\text{MgSO}_4$  对丙烯酰胺及  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺内标萃取回收率的影响,涡旋 5 min,以 10000 r/min 离心 2 min,上层乙腈层转移至另一 15 mL 离心管中,氮吹至 1 mL 刻度线下用乙腈定容至 1 mL,过膜,待测。由表 2 可知,无水  $\text{MgSO}_4$  的添加对外标丙烯酰胺的回收影响较小,其回收率在 100.43%~104.62%,但无水  $\text{MgSO}_4$  的添加对内标  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺的回收影响较大,其中 1 g NaCl、1 g NaCl 和 2 g  $\text{MgSO}_4$  实验组的内标回收只有 23.57%~24.64%,

而 1 g NaCl 和 4 g  $\text{MgSO}_4$  的内标回收可达 49.37%,故本研究选择 1 g NaCl 和 4 g 无水  $\text{MgSO}_4$  的配比进行实验。

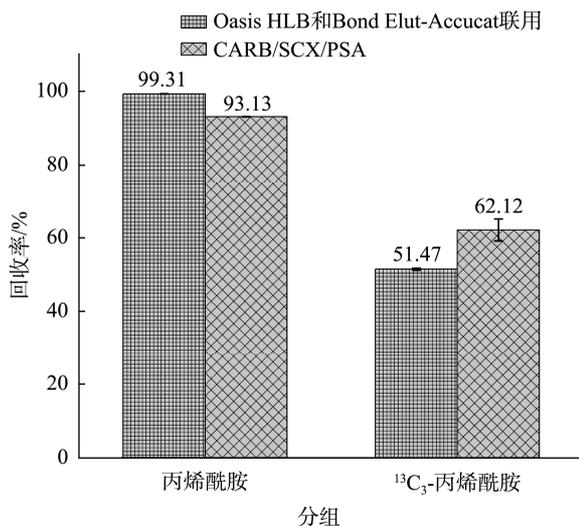


图3 固相萃取柱对目标物回收的影响

Fig.3 Effects of solid phase extraction column on recovery of target compounds

表 2 无水  $\text{MgSO}_4$  添加量对丙烯酰胺和  $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺回收率的影响(%)Table 2 Effects of anhydrous  $\text{MgSO}_4$  sulfate addition on recovery of acrylamide and  $^{13}\text{C}_3$ -acrylamide (%)

实验组	丙烯酰胺		$^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺	
	回收率	RSDs	回收率	RSDs
1 NaCl	103.11	0.84	23.57	2.63
1 g NaCl+2 g $\text{MgSO}_4$	104.62	2.76	24.64	0.11
1 g NaCl+4 g $\text{MgSO}_4$	100.43	0.46	49.37	0.86

## 2.4 标准曲线和定量限

依据样品实际含量, 按 1.3.3 绘制 5~500 ng/mL 系列质量浓度的校准曲线, 按 1.3.4 进行测定, 得丙烯酰胺标准曲线相关系数( $r$ )为 0.997, 表明丙烯酰胺在该范围内的线性关系良好。根据信噪比(ratio signal to noise, RSN)强度确定丙烯酰胺的检出限(RSN=3)为 3.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 定量限(RSN=10)为 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 满足检测的要求。

## 2.5 方法学回收率与精密度考察

按照 1.3.2 以空白薯条为基质, 进行 20、40 和 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  3 个添加水平的加标回收实验, 每个添加水平测定 6 次, 然后计算加标回收率及相对标准偏差, 结果见表 3。3 个添加水平(20、40、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )的回收率在 86.58%~108.84%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.60%~5.42%。

表 3 丙烯酰胺在薯条中的加标回收率(%)  
Table 3 Recoveries of acrylamide in French fries (%)

添加水平/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	回收率	平均回收率	RSDs
10	92.18~99.46	95.82	5.37
40	105.34~112.34	108.84	4.55
100	100.75~103.06	101.90	1.60

## 2.6 方法干扰性实验

为排除实验过程以及仪器背景的干扰, 每批实验均需做空白实验。不称取样品, 加入适量的内标溶液, 按 1.3.2

进行提取净化, 按 1.3.4 进行测定, 在 HPLC-MS/MS 色谱图中丙烯酰胺的出峰位置上并未发现杂峰, 证明实验过程以及仪器背景对实验不存在干扰。

## 2.7 质控样分析

为进一步确定方法的准确度, 本研究进一步利用饼干质控样(参考值 205  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )进行验证。称取饼干质控样 0.5 g 于 15 mL 离心管中, 按 1.3.2 进行提取净化, 按 1.3.4 进行测定, 结果见表 4, 测定值与参考值偏差在 0.18%, 符合偏差要求, 且加标回收率保持在 90% 以上, 符合 GB 27404—2008《实验室质量控制规范 食品理化检测》要求。

## 2.8 样品分析

样品按预包装食品建议烹饪方式进行加工后进行丙烯酰胺含量测定, 其中原样是指未经加工的预包装食品。结果见表 5, 由表 5 可知不同食品中丙烯酰胺含量不同, 且受加工方式的影响, 其中油炸、油煎、空气炸锅对丙烯酰胺的生产影响较大, 尤其是对碳水化合物含量高的食品, 如预制油条、薯条、薯饼, 油炸预制薯饼高达 384.59  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 油炸油条和薯条分别为 99.17、89.76  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 而空气炸锅加工后的油条、薯条、薯饼含量相对较低, 分别为 33.29、78.62 和 79.54  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 传统中式糕点以及肉制品中丙烯酰胺含量较低的, 其中油煎手抓饼、生肉包、煎饺丙烯酰胺含量分别为 19.55、9.86、6.55  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 油炸春卷、炸鸡块、炸鱼排丙烯酰胺含量为 27.44、19.42、19.27  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; 微波加热桂花糕、咕噜肉、香肠、煎饺以及隔水蒸桂花糕、煎饺、香肠均未检出, 微波加热和隔水蒸生肉包有检出且均低于定量限。

表 4 质控样测定结果

Table 4 Test results of control sample

样品	加标量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	测定值/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	平均值/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	RSDs/%	加标回收率/%	加标回收 RSDs/%
饼干-1	/	204.64	205.37	0.51	/	/
饼干-2	/	206.11				
饼干加标 1	200	390.84	379.60	4.12	93.29	1.93
饼干加标 2	200	368.35				

注: /表示未做加标实验, 无相应加标回收数据。

表 5 预制食品中丙烯酰胺的含量

Table 5 Content of acrylamide in prepared foods

食品类别	加工方式	丙烯酰胺含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	RSDs/%	食品类别	加工方式	丙烯酰胺含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$	RSDs/%
预制油条	油炸	99.17	1.28	春卷	油炸	27.44	4.43
	空气炸锅	33.29	3.49		空气炸锅	15.89	4.68
	原样	8.95	2.52		原样	NA	/
预制薯条	油炸	89.76	0.57	咕噜肉	油炸	NA	/
	空气炸锅	78.62	6.08		微波加热	NA	/
	原样	NA	/		原样	NA	/

表 5(续)

食品类别	加工方式	丙烯酰胺含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSDs/%	食品类别	加工方式	丙烯酰胺含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	RSDs/%
预制薯饼	油炸	384.59	6.03	炸鸡块	油炸	19.42	4.57
	空气炸锅	79.54	2.45		空气炸锅	10.45	6.80
	原样	18.55	2.30		原样	NA	/
手抓饼	油煎	19.55	5.22	炸鱼排	油炸	19.27	5.20
	空气炸锅	8.42	4.94		空气炸锅	20.86	1.26
	原样	NA	/		原样	NA	/
桂花糕	油煎	NA	/	香肠/烤肠	油煎	NA	/
	微波加热	NA	/		微波加热	NA	/
	隔水蒸	NA	/		隔水蒸	NA	/
生肉包	原样	NA	/	煎饺	原样	NA	/
	油煎	9.86	3.30		油煎	6.55	4.52
	微波加热	9.83	6.55		微波加热	NA	/
	隔水蒸	8.41	2.45		隔水蒸	NA	/
	原样	NA	/		原样	NA	/

注: NA 表示未检出, /表示未检出样品无 RSD。

### 3 结 论

本研究建立了预制食品中丙烯酰胺方便、快捷、可靠、经济、可持续的 QuEChERS-SPE-HPLC-MS/MS 检测方法。该法以水为提取液, 结合 QuEChERS 萃取和 CARB/SCX/PSA 固相萃取柱净化, 回收率高, 并且有效去除了杂质的干扰, 已实际应用于预制食品中丙烯酰胺含量的测定, 发现预制食品中高碳水基食品经油煎油炸方式加工后, 丙烯酰胺含量明显上升, 且同一食品基质, 油炸加工后丙烯酰胺的含量显著高于其他热加工方式产生的丙烯酰胺, 而空气炸锅能有效降低丙烯酰胺的产生, 而香肠、咕咾肉等肉基为主的预制食品在油炸、油煎、微波加热、隔水蒸等热加工条件下几乎不产生丙烯酰胺。本研究结果进一步证实了食品中的油脂、蛋白质和碳水化合物等成分在高温条件下会促进丙烯酰胺的生成<sup>[30]</sup>, 同时也确证了食品中丙烯酰胺的产生与加工方式密切相关<sup>[31]</sup>。美国公布的 2011—2015 年食品丙烯酰胺水平和饮食暴露数据也表明土豆、咖啡、谷物及其制品等高碳水化合物食物中丙烯酰胺含量较高, 水果、蔬菜、肉类及其制品中其含量较低<sup>[32]</sup>, 且油炸、油煎、焙烤相比其他热加工方式更有利于促进丙烯酰胺的产生。

目前, 我国针对预制食品中丙烯酰胺的膳食摄入研究尚不完善, 且预制食品面临的食品安全与营养挑战引起了公众对预制食品的抵制情绪, 科学的技术支撑以及便民高效的科普能有效解决公众疑虑。通过建立预制食品中丙烯酰胺的 QuEChERS-SPE-HPLC-MS/MS 检测方法, 能为食品生产企业以及监督管理单位提供技术支持, 保障消费者健康, 推动预制食品产业的高质量发展。

### 参考文献

- [1] 吴雨, 罗颖华, 李道通, 等. 食品危害物丙烯酰胺的神经毒性作用机制及膳食干预研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(21): 44–54. WU Y, LUO YH, LI DT, *et al.* Advances in neurotoxicity mechanism and dietary intervention of the food hazard acrylamide [J]. J Food Saf Qual 2023, 14(21): 44–54.
- [2] LIU Z, SONG G, ZOU C, *et al.* Acrylamide induces mitochondrial dysfunction and apoptosis in bv-2 microglial cells [J]. Ecotoxl Environ Saf, 2015, 84: 42–53.
- [3] ALZHRANI HAS. Protective effect of *L*-carnitine against acrylamide-induced DNA damage in somatic and germ cells of mice [J]. Saudi J Biol Sci, 2011, 18(1): 29–36.
- [4] WEI Q, LI J, LI X, *et al.* Reproductive toxicity in acrylamide-treated female mice [J]. Reprod Toxicol, 2014, 46: 121–128.
- [5] FANG J, LIANG CL, JIA XD, *et al.* Immunotoxicity of acrylamide in female balb/c mice [J]. Biomed Environ Sci, 2014, 27(6): 401–409.
- [6] PELUCCHI C, BOSETTI C, GALEONE C, *et al.* Dietary acrylamide and cancer risk: An updated meta-analysis [J]. Food Addit Contam, 2015, 136(12): 2912–2922.
- [7] SD STELLMAN. International agency for research on cancer monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans [M]. Lyon: Nternational Agency for Research on Cancer, 1972.
- [8] MOTTRAM DS, WEDZICHA BL, DODSON AT, *et al.* Acrylamide is formed in the maillard reaction [J]. Nature, 2002, 419(6906): 448–449.
- [9] STADLER RH, BLANK I, VARGA N, *et al.* Acrylamide from maillard reaction products [J]. Nature, 2002, 419(6906): 449–450.
- [10] ZHANG G, HUANG A. The mechanism of acrylamide formation in heated foodstuff [C]. Proceedings of Shanghai International Syposium on the Safety of Cereal, Oil & Food (ISSCOF), 2004.
- [11] Commission regulation (EU) 2017/2158 of 20 november 2017 establishing mitigation measures and benchmark levels for the reduction of the

- presence of acrylamide in food [J]. *J Eur Union*, 2017, 304: 24–44.
- [12] GALUCH MB, MAGON TFS, SILVEIRA R, *et al.* Determination of acrylamide in brewed coffee by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) and ultra-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) [J]. *Food Chem*, 2019, 282: 120–126.
- [13] CAGLIERO C, HO TD, ZHANG C, *et al.* Determination of acrylamide in brewed coffee and coffee powder using polymeric ionic liquid-based sorbent coatings in solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1449: 2–7.
- [14] DE-PAOLA EL, MONTEVECCHI G, MASINO F, *et al.* Determination of acrylamide in dried fruits and edible seeds using QuEChERS extraction and LC separation with MS detection [J]. *Food Chem*, 2017, 217: 191–195.
- [15] PUGAJEVA I, JAUNBERGS J, BARTKEVICS V. Development of a sensitive method for the determination of acrylamide in coffee using high-performance liquid chromatography coupled to a hybrid quadrupole orbitrap mass spectrometer [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2015, 32(2): 170–179.
- [16] GHIASI R, MOHAMMADI A, KAMANKESH M, *et al.* Risk evaluation of acrylamide in powder infant formula based on ingredient and formulation in three critical age groups of children below 2 years old: Efficient microextraction followed by GC-MS analysis based on CCD [J]. *Food Anal Methods*, 2021, 15(1): 46–55.
- [17] HORNET GA, MIHAI AL, NEGOIȚĂ M. Validation of an analytical method for the determination of acrylamide in potato chips and french fries [J]. *Annal Univ Dunarea-Food Technol*, 2021, 45(1): 69–85.
- [18] KANG C, MA H, LI Y, *et al.* Determination of acrylamide in foods by automatic accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Acta Chromatogr*, 2020, 33(1): 64–72.
- [19] SHARMA GK, SEMWAL AD, GOVINDASWAMY A, *et al.* HPLC-UV quantitative analysis of acrylamide in snack foods of India [J]. *Def Life Sci J*, 2018, 4(1): 45–54.
- [20] SHI J, SHAO Z, LI H, *et al.* Co-extraction and co-purification coupled with HPLC-DAD for simultaneous detection of acrylamide and 5-hydroxymethyl-2-furfural in thermally processed foods [J]. *Molecules*, 2019, 24(20): 3734.
- [21] SARAJI M, JAVADIAN S. Single-drop microextraction combined with gas chromatography-electron capture detection for the determination of acrylamide in food samples [J]. *Food Chem*, 2019, 274: 55–60.
- [22] 周宇, 朱圣陶. 11 种油炸及烘烤食品中丙烯酰胺含量检测[J]. *中国食品卫生杂志*, 2008(1): 41–43.
- ZHOU Y, ZHU ST. Determination of acrylamide in 11 kinds of fried and baked foods [J]. *Chin J Food Hyg*, 2008(1): 41–43.
- [23] XU XM, HE HL, ZHU Y, *et al.* Simultaneous determination of 3-monochloropropane-1,2-diol and acrylamide in food by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry with coupled column separation [J]. *Anal Chim Acta*, 2013, 760: 93–99.
- [24] SEBASTIÀ A, PALLARÉS N, BRIDGEMAN L, *et al.* A critical review of acrylamide green extraction and determination in food matrices: Current insights and future perspectives [J]. *Trend Anal Chem*, 2023, 167: 117267.
- [25] ZHANG C, CAGLIERO C, PIERSON SA, *et al.* Rapid and sensitive analysis of polychlorinated biphenyls and acrylamide in food samples using ionic liquid-based in situ dispersive liquid-liquid microextraction coupled to headspace gas chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1481: 1–11.
- [26] OMAR MM, ELBASHIR AA, SCHMITZ OJ. Determination of acrylamide in Sudanese food by high performance liquid chromatography coupled with LTQ orbitrap mass spectrometry [J]. *Food Chem*, 2015, 176: 342–349.
- [27] WENZL T, DE-LACALLE MB, ANKLAM E. Analytical methods for the determination of acrylamide in food products: A review [J]. *Food Addit Contam*, 2003, 20(10): 885–902.
- [28] STEFANOVIĆ S, ĐORĐEVIĆ V, JELUŠIĆ V. Rapid and reliable QuEChERS-based LC-MS/MS method for determination of acrylamide in potato chips and roasted coffee [J]. *IOP Conf Series: Earth Environ Sci*, 2017, 85(1): 12010.
- [29] GALLUZZO FG, CAMMILLERI G, PANTANO L, *et al.* Acrylamide assessment of wheat bread incorporating chia seeds (*Salvia hispanica* L.) by LC-MS/MS [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2021, 38(3): 388–395.
- [30] 林流丹, 黄才欢, 欧仕益. 食品中丙烯酰胺形成机理的研究进展[J]. *现代食品科技*, 2006(1): 168–170, 167.
- LIN LD, HUANG CH, OU SY. The mechanisms of formation of acrylamide [J]. *Mod food Sci Technol*, 2006(1): 168–170, 167.
- [31] ZHANG Y, ZHANG Y. Formation and reduction of acrylamide in Maillard reaction: A review based on the current state of knowledge [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2007, 47(5): 521–542.
- [32] ABT E, ROBIN LP, MCGRATH S, *et al.* Acrylamide levels and dietary exposure from foods in the United States, an update based on 2011–2015 data [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2019, 36(10): 1475–1490.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)

## 作者简介



贝荣廷, 助理工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 1670774126@qq.com