

实验技术与方法

QuEChERS结合GC-MS/MS测定酱腌菜中11种N-亚硝胺类化合物

管悦, 泮燕媚

(仙居县食品药品检验检测中心, 浙江台州 317300)

摘要:目的 建立 QuEChERS 结合气相色谱-质谱联用法同时测定酱腌菜中 11 种亚硝胺类化合物含量的高效分析方法。方法 样品使用乙腈提取, 经 4 g 无水硫酸镁和 1 g 氯化钠脱水, 150 mg PSA、150 mg GCB 和 900 mg 无水硫酸镁净化, 采用 HP-Innowax 色谱柱分离, 多反应监测模式下定量分析, 并通过计算基质与溶剂标准曲线间斜率的比值来评估基质效应。结果 11 种 N-亚硝胺类化合物在 0.5~50 $\mu\text{g/L}$ 线性范围内, 线性决定系数均 >0.999 , NDBA、NMPHA、NEPHA、NDPHA 呈较强的基质效应, 应采用空白基质配标法, 低、中、高三个水平(1、3、10 $\mu\text{g/kg}$)加标试验的平均回收率为 94.8%~105.1%, RSD($n=6$)为 1.6%~5.8%。结论 该方法前处理操作简单、重复性好、结果准确, 适用于酱腌菜中 11 种 N-亚硝胺类化合物的定量分析。

关键词: QuEChERS; GC-MS/MS; 酱腌菜; N-亚硝胺

中图分类号: R155

文献标识码: A

文章编号: 1004-8456(2022)06-1226-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2022.06.015

Determination of 11 N-nitrosamines in Chinese pickles and salted vegetables by QuEChERS combined with GC-MS/MS

GUAN Yue, PAN Yanmei

(Xianju County Food and Drug Inspection and Testing Center, Zhejiang Taizhou 317300, China)

Abstract: Objective To establish an efficient analytical method for simultaneous determination of 11 N-nitrosamines in Chinese pickles and salted vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** The sample was extracted with acetonitrile, dehydrated by 4 g anhydrous magnesium sulfate and 1 g sodium chloride, purified with 150 mg PSA, 150 mg GCB and 900 mg anhydrous magnesium sulfate, separated by HP-Innowax chromatographic column, and quantitatively analyzed in the multi-reaction monitoring mode. The matrix effect was evaluated by calculating the ratio of the slope between the matrix and the solvent standard curve. **Results** In the range of 0.5-50 $\mu\text{g/L}$, the linear coefficient of 11 N-nitrosamines were all above 0.999. NDBA, NMPHA, NEPHA and NDPHA showed stronger matrix effects, and the standard solution should be prepared by the blank matrix solution. The average recovery rate of low, medium and high levels (1, 3, 10 $\mu\text{g/kg}$) in the sample spiking with reference standard was 94.8%-105.1%, of which the RSD ($n=6$) was 1.6%-5.8%. **Conclusion** With simple pretreatment operation, good reproducibility and accurate results, this method is suitable for the quantitative analysis of 11 N-nitrosamines in Chinese pickles and salted vegetables.

Key words: QuEChERS; GC-MS/MS; Chinese pickles and salted vegetables; N-nitrosamines

N-亚硝胺类化合物是一类带有亚硝基官能团的致癌性化合物,其广泛存在于肉类、水产品、酱腌菜、啤酒、饮用水等食品中^[1-2]。N-亚硝胺化合物可分为挥发性与非挥发型两类,挥发性 N-亚硝胺化合物致癌性强于非挥发性^[3],且毒性随烃链的延长而下降。食品中常见的 N-亚硝胺化合物包括 N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基甲基乙基胺、N-亚硝基二乙

基胺、N-亚硝基二丙基胺等。1987年,N-亚硝胺被国际癌症研究机构列为致癌性食品污染物。其中,N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基二乙基胺被列为 2A 类致癌物^[4]。

酱腌菜是以蔬菜为原料,经盐渍、酱渍、醋渍等工艺加工而成的蔬菜制品,是我国传统的一种调味副食品。同时,酱腌菜也被认为是一类常被 N-亚硝胺化合物污染的食品^[5]。在蔬菜腌渍过程中,会产生大量亚硝酸盐,亚硝酸与蛋白质分解产生的仲胺或叔胺发生反应,则会形成亚硝胺,而在酸性条件下,亚硝胺可由亚硝酸盐(NO_2^-)原位形成^[6]。因此,

收稿日期:2021-05-12

作者简介:管悦 女 主管药师 研究方向为食品药品检测

E-mail:13023216213@126.com

N-亚硝胺可能在酱腌菜中形成并造成潜在的食品安全风险。

目前,国内食品中N-亚硝胺化合物的检测分析主要依据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》^[7]。国标中给出了两种常见的检测方法,一种为气相色谱-热能分析法,由于热能分析仪只能用于特定物质的检测,应用范围窄强且价格昂贵,局限性较大^[8];一种为气相色谱-质谱法,但样品前处理需要进行蒸馏提取、萃取净化、旋蒸浓缩等步骤,操作复杂、耗时耗力等不足,不易于批量检测。侯靖等^[9]和陆正等^[10]采用气相-质谱串联法分别对肉制品、水产品中的N-亚硝胺类化合物进行快速检测,酱腌菜中N-亚硝胺类化合物快速检测方法的研究还鲜有报道;杨曼等^[11]采用氢氧化钡处理-活性炭柱固相萃取结合GC-MS检测腌制蔬菜中的N-亚硝胺化合物,但该方法中的固相萃取过程操作复杂、耗时长;ZHANG等^[12]虽建立了腌制蔬菜中7种N-亚硝胺化合物的快速检测方法,但该研究重点在于腌制蔬菜中的N-亚硝胺化合物检测结果质量分析、生产工艺与N-亚硝胺形成的关系探讨,并未对检测方法进行优化,前处理过程较为复杂,使用PSA和C18作为净化试剂,对深色素的酱腌菜可能净化效果不佳。QuEChERS(Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)方法是利用基质分散萃取原理,使用萃取盐和吸附净化剂吸附去除样品提取液中的水和杂质的一种样品前处理方法,具有操作简单快速、溶剂用量小、成本低、准确度高优点^[13]。本文旨在将QuEChERS方法与GC-MS/MS结合起来,并优化其前处理、色谱质谱条件,建立一种操作快速简便、可准确测定酱腌菜中11种N-亚硝胺类化合物含量的分析方法,以期对酱腌菜中N-亚硝胺类化合物的风险评估提供参考。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪(Agilent7890B+7000C),美国Agilent公司;涡旋混匀仪(VORTEX 3),德国IKA公司;高速冷冻离心机(Multifuge XIR),赛默飞世尔科技(中国)有限公司;电子天平(ML203T),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;医用低温保存箱(DW-25L95),青岛海尔股份有限公司;超声波清洗器(KH300-DE),昆山和创超声仪器有限公司。

榨菜丝、雪菜等酱腌菜,均购自超市;乙腈、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷,均为色谱级,美国

TEDIA公司;无水硫酸镁、氯化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;石墨化炭黑(GCB)、乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)、十八烷基键合硅胶(C₁₈)、陶瓷均质子,上海安谱实验科技有限公司;N-亚硝胺混标:含N-亚硝基二甲基胺(N-Nitrosodimethylamine, NDMA)、N-亚硝基甲基乙基胺(N-Nitrosomethylethylamine, NMEA)、N-亚硝基二乙基胺(N-Nitrosodiethylamine, NDEA)、N-亚硝基二丙基胺(N-Nitrosodipropylamine, NDPA)、N-亚硝基二丁基胺(N-Nitrosodibutylamine, 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-甲基苯胺(N-Methyl-N-nitrosoaniline, NMPPhA)和N-亚硝基-N-乙基苯胺(N-Nitroso-N-ethylaniline, NEPhA),浓度均为100 mg/L,美国o2si公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理

称取10 g均质完毕的样品,置于50 mL离心管中,加入10 mL乙腈涡旋振荡1 min,加入4 g无水硫酸镁、1 g氯化钠及1粒陶瓷均质子,涡旋振荡1 min,7 000 r/min离心5 min,取6 mL上清液,置于盛有150 mg PSA、150 mg GCB和900 mg无水硫酸镁的15 mL离心管中,涡旋振荡1 min;6 000 r/min离心5 min,取上清液,过0.22 μm微孔滤膜,装入进样小瓶中上机检测。

1.2.2 标准溶液的配制

精确吸取100 mg/L的N-亚硝胺混标适量,用酱腌菜空白基质提取液逐级稀释成浓度为0.5、1、5、10、50 ng/mL的系列标准工作溶液。

1.2.3 色谱条件

HP-Innowax毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序:起始温度50 °C,以20 °C/min升温至150 °C,再以5 °C/min升温至200 °C,再以20 °C/min升温至250 °C,保持4.5 min;载气:He(纯度≥99.999%);流速:1 mL/min;进样口温度:230 °C;进样量:1 μL;不分流进样模式。

1.2.4 质谱条件

电子轰击离子源(EI源);电离电压:70 eV;离子源温度:230 °C;四级杆温度:150 °C;传输线温度:230 °C;采集模式:多反应监测模式(MRM模式)。11种N-亚硝胺类化合物保留时间及质谱参数见表1。

表1 11种N-亚硝胺类化合物保留时间及质谱参数表
Table 1 Retention time and Mass Spectrum parameter for 11 N-nitrosamines

序号	化合物	保留时间/ min	离子对/(m/z)	碰撞能量/ V
1	N-亚硝基二甲胺 (NDMA)	5.354	74.0>44.1*	5
			74.0>42.1	18
2	N-亚硝基甲基乙胺 (NMEA)	5.679	88.0>71.0*	2
			88.0>42.0	19
3	N-亚硝基二乙胺 (NDEA)	5.901	102.0>85.1*	2
			102.0>56.0	18
4	N-亚硝基二丙胺 (NDPA)	7.005	130.0>113.1*	2
			130.2>43.0	9
5	N-亚硝基二丁胺 (NDBA)	8.849	116.0>99.1*	6
			158.0>141.1	2
6	N-亚硝基-N-甲基苯胺 (NMPhA)	8.952	106.0>77.1*	17
			106.0>51.1	35
7	N-亚硝基-N-乙基苯胺 (NEPhA)	8.960	121.0>106.0*	11
			121.0>77.0	30
8	N-亚硝基吡啶 (NPIP)	9.322	114.0>84.1*	6
			114.0>41.0	13
9	N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)	9.677	100.0>55.1*	6
			100.0>70.0	5
10	N-亚硝基吗啉 (NmorPh)	10.314	116.0>86.1*	2
			116.0>56.0	15
11	N-亚硝基二苯胺 (NDPhA)	19.406	169.0>168.1*	18
			169.0>167.1	30

注:*为定量离子对

2 结果

2.1 方法的优化

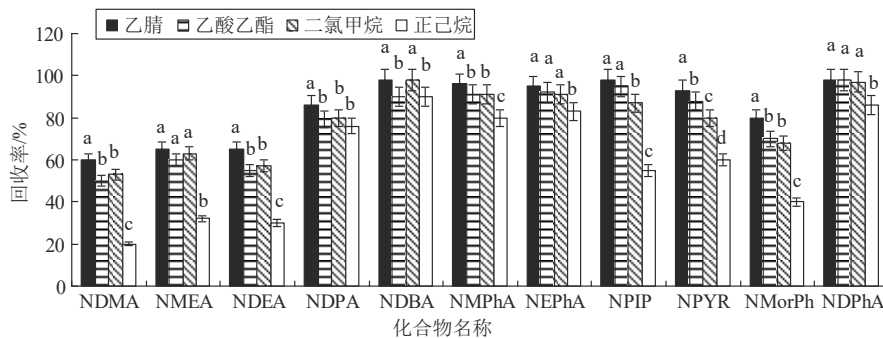
2.1.1 提取溶剂的选择

提取溶剂不同,对N-亚硝胺类化合物的检测结果有明显影响。本试验选取常用的4种提取溶剂,即乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷、正己烷,分别对空白加标样品进行提取,并做加标回收试验,加标量为25 μg/kg。空白样品中目标化合物均为未检出,下同。加标样品经提取、净化、离心后,取2 mL氮吹

至近干,以乙酸乙酯定容至1 mL,净化过程仅使用PSA 200 mg+900 mg无水硫酸镁作为净化剂,其余前处理操作同1.2.1。试验结果(图1)表明:乙腈对N-亚硝胺类化合物的提取效果最佳;乙酸乙酯与二氯甲烷对部分目标化合物提取效果与乙腈相比有显著差异,且更易提取色素、油脂等杂质,对谱图造成干扰;正己烷对目标化合物的提取效果差,难以满足定量分析要求,故选择乙腈作为提取溶剂。

2.1.2 净化吸附剂的选择

酱腌菜食品中通常含有辣椒油、色素、有机酸、糖等基质成分,干扰分析结果。本试验选择了3种常用的净化填料,即PSA、C₁₈、GCB,分别以3种不同净化填料+900 mg无水硫酸镁作为净化剂,对空白加标样品进行加标回收试验。加标量低,样品基质对目标物干扰更明显,故选择加标量为3 μg/kg。样品净化后取2 mL氮吹至近干,以乙酸乙酯定容至1 mL,其他前处理步骤同1.2.1。试验结果如图2~3(仅以变化较为明显的NDMA、NMEA、NDEA、NMorPh为代表)所示,PSA的使用量在150 mg时,用量相对较少且去除有机酸、油脂等杂质干扰的效果比较理想,净化后的提取液呈澄清状态,且回收率达到最佳,随着使用量的再增加,回收率基本保持不变;C₁₈的使用量改变对回收率无明显影响;GCB的使用量在150 mg时,除色素干扰效果理想,净化后的提取液基本透明,且回收率提升明显,随GCB使用量的继续增加,GCB对目标化合物的吸附能力也相应增加,导致回收率出现下降。因此,本试验采用150 mg PSA+150 mg GCB+900 mg无水硫酸镁作为净化吸附剂,净化前与净化后的总离子流色谱图如图4~5,净化后,杂质峰明显减少,净化吸附剂效果理想。



注:相同化合物的不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$)

图1 不同提取溶剂对回收率的影响

Figure 1 The influence of different extraction solvents on recovery rate

2.1.3 氮吹的影响

N-亚硝胺化合物的相对分子质量较小、性质不稳定,氮吹的水浴温度及时间直接影响到目标化合

物的回收率。本试验采用加标回收试验的方式对水浴30℃氮吹、水浴35℃氮吹、水浴40℃氮吹、水浴45℃氮吹、不氮吹这5种方式进行考察,加标量均

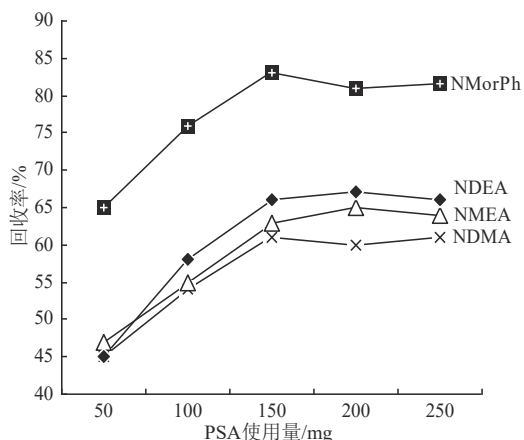


图2 PSA对回收率的影响

Figure 2 The influence of PSA on recovery rate

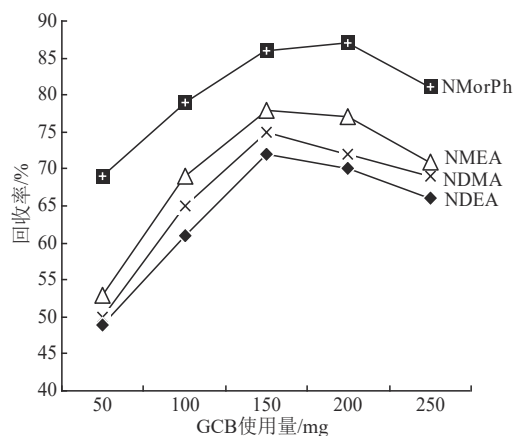
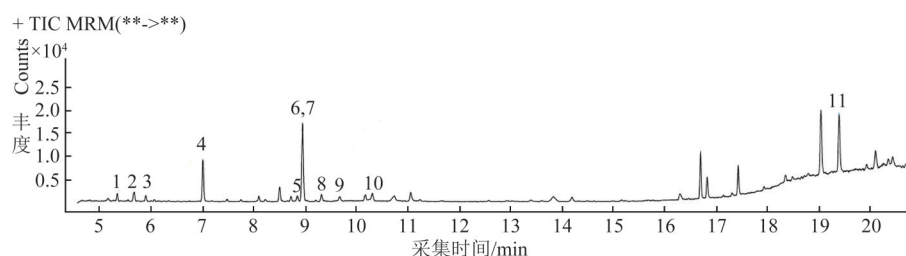


图3 GCB对回收率的影响

Figure 3 The influence of GCB on recovery rate

为 25 μg/kg。样品前处理步骤同 1.2.1, 净化离心后, 取上清液 2 mL 进行氮吹。试验结果如图 6(仅以变化较为明显的 NDMA、NMEA、NDEA、NMorPh 为代表) 所示, 采用水浴 30 °C 氮吹, 氮吹时间过长 (45 ~ 55 min), 长时间的吹扫, 导致待测目标化合物

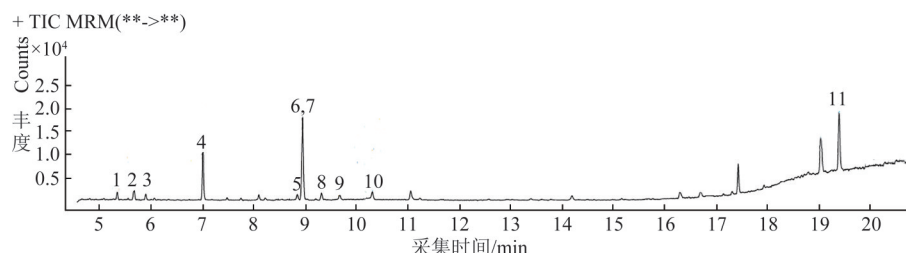
挥发, 回收率下降; 采用水浴 35 °C、40 °C、45 °C, 氮吹浓缩的时间缩短, 但水浴温度的升高, 增加了目标化合物的挥发, 回收率下降; 不氮吹直接取上清液过滤膜上机的回收率显著高于进行氮吹的样品回收率。因此, 本试验最终采用不氮吹的方式。



注: 1.NDMA; 2.NMEA; 3.NDEA; 4.NDPA; 5.NDBA; 6.NMPHA; 7.NEPHA; 8.NPIP; 9.NPYR; 10.NMorPh; 11.NDPhA

图4 净化前 11 种 N-亚硝胺化合物总离子流色谱图

Figure 4 Total ion chromatogram before purification of 11 N-nitrosamines



注: 1.NDMA; 2.NMEA; 3.NDEA; 4.NDPA; 5.NDBA; 6.NMPHA; 7.NEPHA; 8.NPIP; 9.NPYR; 10.NMorPh; 11.NDPhA

图5 净化后 11 种 N-亚硝胺化合物总离子流色谱图

Figure 5 Total ion chromatogram after purification of 11 N-nitrosamines

2.1.4 色谱、质谱条件的选择

参考孔祥一等^[14]和杨光等^[15]的研究结果, 并进一步优化, 选择丰度高, 样品基质干扰少的离子对作为定量离子对, 丰度次之的作为定性离子对。用空白基质配置 N-亚硝胺化合物标准混合溶液, 空白基质中目标化合物均为未检出, 下同。按照 1.2.3 与 1.2.4 的条件, 对该标液进行上机分析, 进样量 1 μL, 浓度为 50 ng/mL, 标准品总离子流图如图 7, 其中, NMPHA 与 NEPHA 在保留时间上难以分离, 其提取定量离子色谱图如图 8。由图可知, 11 种目标

化合物出峰完整且基本对称, 无明显拖尾现象, 目标化合物保留时间处无样品基质干扰, 所用色谱、质谱条件适宜。

2.2 方法评价

2.2.1 基质效应

基质效应即样品中除目标物以外的组分, 对目标物分析检测过程中的干扰。基质效应影响分析结果的准确性。本试验通过计算空白基质溶液配置的标准曲线斜率与溶剂配置的标准曲线斜率的比值来评价基质效应^[16], 当比值在 0.8~1.2 范围内

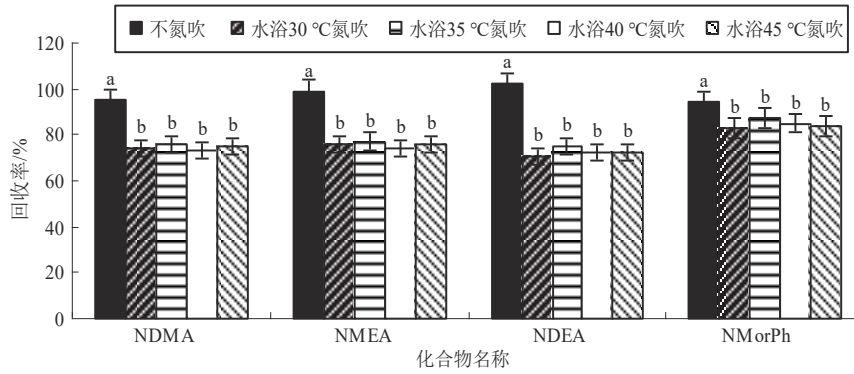
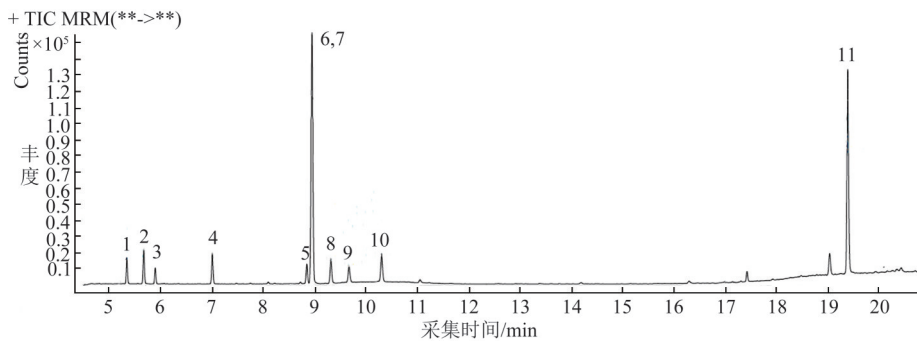


图6 氮吹对回收率的影响

Figure 6 The influence of nitrogen purging on recovery rate



注: 1.NDMA; 2.NMEA; 3.NDEA; 4.NDPA; 5.NDBA; 6.NMPhA; 7.NEPHA; 8.NPIP; 9.NPYR; 10.NMorPh; 11.NDPhA

图7 11种N-亚硝胺类化合物标准样品溶液总离子流色谱图

Figure 7 Total ion chromatogram of 11 N-nitrosamines standard sample solution

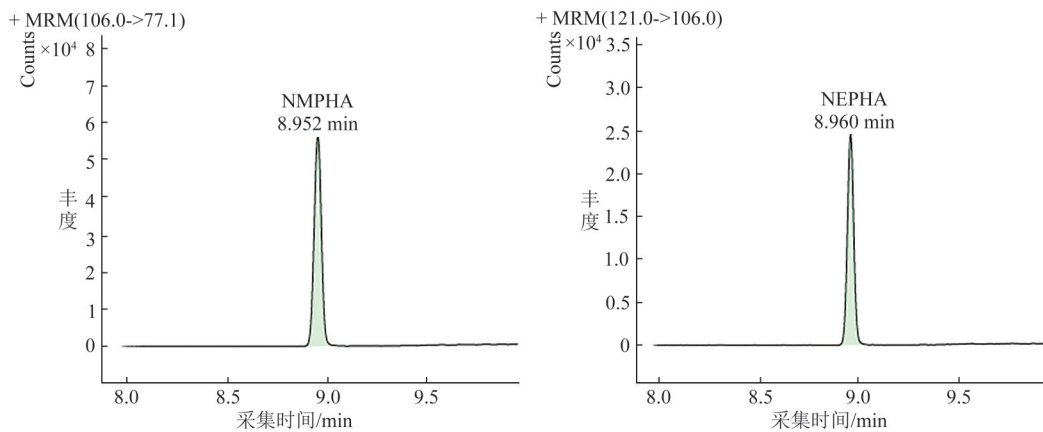


图8 NMPHA、NEPHA提取离子色谱图

Figure 8 Extracted ion chromatogram of NMPHA and NEPHA

时,说明基质效应较弱^[17];不在该范围内,则说明机制效应较强,应当使用空白样品基质溶液配制标准溶液,以消除基质效应对定量分析的影响。试验结果显示,在酱腌菜基质中,NDBA、NMPhA、NEPhA、NDPhA的基质效应比值分别为1.22、1.41、1.40、1.29,呈较强的基质增强效应,其余N-亚硝胺类化合物基质效应较弱。为确保11种目标化合物同时定量分析的准确性,本试验选择采用空白基质配标法。

2.2.2 线性关系、检出限及定量限

本试验使用空白样品基质溶液配置成1.2.2中的系列浓度标准工作溶液,空白基质按1.2.1步骤进行前处理,11种N-亚硝胺类化合物的线性范围均为0.5~50 ng/mL。分别以定量离子丰度信噪比为3:1和10:1时的目标化合物质量浓度为检出限和定量限。具体线性方程、决定系数、检出限、定量限见表2。试验结果表明:11种目标化合物在0.5~50 ng/mL线性范围内时,线性决定系数均大于0.999,线性关系符合定量分析要求。

表2 11种N-亚硝胺类化合物的线性方程、决定系数、检出限、定量限

Table 2 Linear equation coefficient of determination, limit of detection and limit of quantification for 11 N-nitrosamines

序号	化合物	线性方程	决定系数R ²	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
1	NDMA	y=336.42x-24.937	0.999 9	0.30	0.95
2	NMEA	y=303.55x-38.273	0.999 8	0.12	0.35
3	NDEA	y=220.10x-7.370 9	0.999 8	0.03	0.08
4	NDPA	y=177.99x-28.733	0.999 8	0.06	0.17
5	NDBA	y=277.65x-15.205	0.999 8	0.06	0.20
6	NMPhA	y=2 239.2x-27.217	0.999 9	0.17	0.50
7	NEPhA	y=856.90x-44.530	0.999 6	0.30	1.00
8	NPIP	y=272.75x+5.813 7	0.999 8	0.17	0.55
9	NPYR	y=180.82x+14.277	0.999 6	0.30	1.00
10	NMorPh	y=417.46x-44.194	0.999 9	0.25	0.80
11	NDPhA	y=2 789.3x-222.98	0.999 3	0.02	0.06

2.2.3 回收率及相对标准偏差

取空白样品 10 g, 分别加入低(1 μg/kg)、中(3 μg/kg)、高(10 μg/kg)3个不同浓度水平的标准溶液进行加标回收试验, 每个浓度设置6个平行, 样品前处理按 1.2.1 步骤操作, 试验结果见表3。

由表3可知, 该方法的平均回收率为94.8%~105.1%, 相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)为1.6%~5.8%, 方法准确度、精密度高, 可满足酱腌菜中N-亚硝胺类化合物定量分析的要求。

表3 11种N-亚硝胺类化合物的回收率及RSD

Table 3 Recovery rate and RSD for 11 N-nitrosamines

序号	化合物	日内回收率/%(日内RSD/%), n=6			日间回收率/%(日间RSD/%), n=18		
		低(1 μg/kg)	中(3 μg/kg)	高(10 μg/kg)	低(1 μg/kg)	中(3 μg/kg)	高(10 μg/kg)
1	NDMA	103.0(1.6)	102.3(3.7)	102.0(2.7)	101.9(3.9)	99.4(4.2)	99.0(4.6)
2	NMEA	102.4(4.1)	98.5(2.8)	94.8(2.0)	101.1(5.2)	98.1(3.6)	97.2(3.9)
3	NDEA	101.2(2.2)	101.4(3.0)	103.9(2.3)	99.8(4.4)	98.5(4.3)	99.9(4.8)
4	NDPA	103.2(2.5)	101.1(2.4)	100.6(2.1)	103.1(4.1)	99.0(3.8)	100.1(3.9)
5	NDBA	101.7(5.4)	101.8(3.7)	105.1(2.0)	100.2(5.6)	100.2(4.3)	100.5(4.5)
6	NMPhA	100.7(2.2)	100.0(2.3)	101.8(3.3)	101.4(3.2)	100.1(3.2)	101.6(4.3)
7	NEPhA	100.2(2.5)	97.8(1.8)	100.2(5.0)	103.2(3.4)	99.4(3.6)	100.7(4.4)
8	NPIP	97.7(5.8)	101.3(3.3)	103.9(2.9)	100.2(5.2)	100.9(3.8)	100.1(4.2)
9	NPYR	99.8(3.2)	102.5(2.8)	102.5(3.1)	99.3(4.5)	99.1(4.2)	101.6(3.9)
10	NMorPh	99.9(4.3)	99.4(4.2)	100.8(2.1)	100.2(4.9)	98.4(3.6)	99.9(3.5)
11	NDPhA	102.6(3.7)	99.8(1.6)	102.6(3.0)	102.2(3.6)	99.9(2.0)	101.4(3.3)

2.2.4 实际样品定量分析与讨论

按照本文 1.2 所述前处理方法和色谱质谱条件, 对 20 批次市售酱腌菜中的 11 种 N-亚硝胺类化合物进行检测, 以保留时间、定量定性离子相对丰度比定性, 以色谱峰面积定量。其中, NDBA 检出率为 35%, 含量为 0.22~2.67 μg/kg, NMPhA 检出率为 30%, 含量为 1.21~2.62 μg/kg; NDPhA 检出率为 50%, 含量为 0.08~1.51 μg/kg, 其余项目在 20 批次样品中均未检出。参考国标 GB 2762—2017 中 NDMA 的限量值, 目前市售酱腌菜中 N-亚硝胺含量处于较低水平。这可能与近年来酱腌菜生产、包装工艺的不断改进有关。徐赛男等^[5]的研究表明, 酱腌菜在刚腌制成熟时, NDMA 和 NDEA 均为未检出, 随室温放置越久, NDMA 等的含量在微生物的作用下逐渐增高, 而目前市售的酱腌菜基本采取是密封袋装或玻璃罐装且经过灭菌处理, 密封效果好, 隔绝了外源性微生物的污染, 有效控制了 NDMA 和 NDEA 的产生。ZHANG 等^[12]的研究则表明, 干盐腌制的蔬菜制品中, NPYR 的含量较高, 而

目前市售的酱腌菜制品, 基本采用盐水腌渍, 干盐腌制的蔬菜制品比较少见, 这可能是 NPYR 此次未检出的原因。目前, 酱腌菜中的 N-亚硝胺化合物研究较少, 且大多检测项目较为局限, 像此次检出率较高的 NDPhA 与 NMPhA, 在徐赛男等^[5]和 ZHANG 等^[12]的研究中, 均未对这 2 个项目进行检测, 其是否由包装工艺带入, 在大批量样品中的含量水平如何, 这需要进一步的研究。

3 结论

本研究将 QuEChERS 前处理法与 GC-MS/MS 结合起来, 并通过前处理方法优化及验证性实验, 建立了测定酱腌菜中 11 种 N-亚硝胺类化合物的方法。与气相-热能分析法相较, 采用了普适性更广的气质联用仪, 摆脱了仪器的局限性; 与传统气质联用法相较, 省去了蒸馏、萃取、旋蒸等繁琐的前处理步骤, 缩短了实验时间。本方法前处理简单高效, 可作为酱腌菜中 N-亚硝胺类化合物的定量分析方法。

参考文献

- [1] CREWS C. Processing Contaminants: N-Nitrosamines [J]. Encyclopedia of Food Safety, 2014, 2: 409-415.
- [2] NAWROCKI J, ANDRZEJEWSKI P. Nitrosamines and water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1-2): 1-18.
- [3] HERRMANN S S, DUEDAHL-OLESEN L, CHRISTENSEN T, et al. Dietary exposure to volatile and non-volatile N-nitrosamines from processed meat products in Denmark [J]. Food and Chemical Toxicology, 2015, 80: 137-143.
- [4] 张伟伟, 赵春华, 付萌, 等. 水蒸气蒸馏分离-高效液相色谱-串联质谱法测定食品中N-二甲基亚硝胺的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(9): 1028-1031.
Zhang W W, Zhao C H, Fu M, et al. HPLC-MS/MS determination of N-dimethyl nitrosamine in food with separation by steam distillation [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(9): 1028-1031.
- [5] 徐赛男, 吴祖芳, 陈杰. 气相色谱-质谱联用法测定传统腌菜中的N-亚硝胺[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(11): 1162-1167.
XU S N, WU Z F, CHEN J. Determination of N-Nitrosamine compounds in traditional pickled vegetables by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2015, 34(11): 1162-1167.
- [6] 吴正奇, 凌秀菊. 酱腌菜生产过程中亚硝酸盐和亚硝胺的产生与预防[J]. 中国调味品, 1996(8): 8-12.
WU Z Q, LING X J. Production and prevention of nitrite and nitrosamine in pickles [J]. Chinese Condiment, 1996, 21(8): 8-12.
- [7] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中N-亚硝胺类化合物的测定: GB 5009.26—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National health and family planning commission of the PRC, National food and medical products administration, National Food Safety Standard-Determination of N-nitrosamines in food: GB 5009.26—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [8] 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 M M, YE Q, ZHOU T T, et al. Determination of 10 volatile N-nitrosamines in meat products by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(2): 207-215.
- [9] 侯靖, 卢跃鹏, 陈丹, 等. 气质联用法快速测定肉制品中N-二甲基亚硝胺[J]. 食品工业, 2020, 41(12): 298-300.
HOU J, LU Y P, CHEN D, et al. Rapid determination of N-nitrosodimethylamine in meat products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. The Food Industry, 2020, 41(12): 298-300.
- [10] 陆正, 陈红波, 林刚健, 等. QuEChERS-EMR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 H B, LIN G J, et al. Detection of N-dimethylnitrosamine in dried aquatic products by QuEChERS-EMR combined with GC-MS [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48(22): 181-184.
- [11] 杨曼, 王宗义, 何洪巨, 等. 氢氧化钡处理-活性炭柱固相萃取/GC-MS/MS检测腌制蔬菜中7种挥发性N-亚硝胺[J]. 中国食品学报, 2018, 18(12): 240-246.
YANG M, WANG Z Y, HE H J, et al. Determination of seven volatile N-nitrosamines in pickled vegetables by gas chromatography-tandem mass spectrometry with Barium hydroxide treatment and active carbon solid phase extraction [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(12): 240-246.
- [12] ZHANG Q X, 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 Control, 2019, 98: 342-347.
- [13] QIU Y S, CHEN J H, YU W J, et al. Contamination of Chinese salted fish with volatile N-nitrosamines as determined by QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 763-769.
- [14] 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): 96-103.
KONG X Y, ZHUANG L L, FANG E H, et al. Determination of nine N-nitrosamines in animal derived foods by QuEChERS-isotope dilution combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(1): 96-103.
- [15] 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-亚硝胺类化合物[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(24): 8436-8443.
YANG G, LI B, LI Y H. Determination of 13 kinds of volatile N-nitrosamines in sausage and ham products by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(24): 8436-8443.
- [16] 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 Y B, LIU X H, et al. Rapid determination of 10 volatile N-nitrosamines in sour meats by modified QuEChERS and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2017, 35(10): 1086-1093.
- [17] European Commission Directorate General for Health and Food Safety. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed: SANTE/11813/2017[S]. Europe: the institutions of the EU, 2017: 1-42.