

## 实验技术与方法

## 固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法测定新疆特色食品中的丙烯酰胺

徐曼,王银,宋少龙,胡俊,吴德

(克拉玛依市疾病预防控制中心,新疆 克拉玛依 834000)

**摘要:**目的 建立一种固相萃取结合超高效液相色谱-串联质谱法测定新疆特色食品(馕、馓子、烤包子及油香)中丙烯酰胺的分析方法。方法 以水-乙腈为提取溶剂,正己烷为去脂溶剂,对样品进行涡旋振荡提取,离心后取下层溶液通过MCX固相萃取柱净化,净化液经氮吹浓缩、纯水复溶后测定。采用水-甲醇为流动相梯度洗脱,ACQUITY UPLC HSS T3(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm)柱分离,串联质谱同位素内标法定性定量。结果 该方法在1.0~200 ng/mL范围内线性良好( $r^2=0.9995$ );在4种食品中,定量限介于0.19~0.31 μg/kg之间;3个浓度水平的加标回收率为89.5%~99.4%,相对标准偏差( $n=6$ )为1.8%~6.4%。结论 本方法提取溶剂消耗量小,操作简便,净化效果好,结果准确,适合新疆特色食品中丙烯酰胺的测定。

**关键词:**固相萃取;超高效液相色谱-串联质谱法;新疆特色食品;丙烯酰胺

中图分类号:R155

文献标识码:A

文章编号:1004-8456(2024)11-1226-08

DOI:10.13590/j.cjfh.2024.11.004

**Determination of acrylamide in Xinjiang specialty foods by solid phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry**

XU Man, WANG Yin, SONG Shaolong, HU Jun, WU De

(Karamay City Center for Disease Control and Prevention, Xinjiang Karamay 834000, China)

**Abstract: Objective** A method for determination of acrylamide in Xinjiang specialty foods (naan products, rice dumplings, roasted buns and oil incense) by solid phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was established. **Methods** Using water-acetonitrile as the extraction solvent and n-hexane as the degreasing solvent, the sample was extracted by vortex oscillation. After centrifugation, remove the layer solution and purify it through MCX solid phase extraction column. The purified liquid was concentrated by nitrogen blowing and measured after resolution with pure water. Water-methanol was used as the mobile phase for gradient elution, ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) column separation, and tandem mass spectrometry isotope internal standard method for qualitative quantification. **Results** The method has good linearity in the range of 1.0-200 ng/mL ( $r^2=0.9995$ ). Among the four foods, the standard recovery rate of the three concentration levels were 89.5%-99.4%, and the relative standard deviation ( $n=6$ ) were 1.8%-6.4%. **Conclusion** This method has low consumption of solvent extraction, easy operation, good purification effect, accurate results, which is suitable for the determination of acrylamide in Xinjiang specialty foods.

**Key words:** Solid phase extraction; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Xinjiang specialty foods; acrylamide

新疆历史悠久,曾经是“丝绸之路”上一个重要的交通枢纽,连接了东西方文明。新疆的饮食文化也是多元化的,自古以来受到中亚、西亚等地区的影响,形成了独特的风味,孕育出大量新疆特色食

品。其中,新疆的面制品极具民族特色,受到当地人民和广大游客的喜爱。馕是最具代表性的食品之一,当地有“可以三日无肉,不可一日无馕”之说<sup>[1-2]</sup>。馕的制作过程是通过面粉添加酵母和食

收稿日期:2024-06-27

基金项目:新疆维吾尔自治区卫生健康青科项目(WJWY-202307)

作者简介:徐曼 女 实验师 研究方向为食品理化检测 E-mail:1182519600@qq.com

通信作者:吴德 男 主任医师 研究方向为食品安全检测和质量控制 E-mail:1547755155@qq.com

盐,将面团发酵后揉制成饼状,然后通过饅坑熟化。饅坑通过木柴或煤加热,其中心温度最高可达300℃左右<sup>[3]</sup>。烤包子亦是新疆传统食品之一,其制作过程是将未经发酵的面擀成包子皮,包入羊肉、羊油、调味料等,包好后放入饅坑中烤制而成<sup>[4]</sup>。馓子则是以小麦粉和食盐为主要原料进行和面,搓成大小均匀的细条油炸而成<sup>[5]</sup>。油香是由面粉、食盐、酵母粉、植物油为主要原料,红糖、鸡蛋、蜂蜜、肉馅等为辅料,先和面、醒面,然后包制成饼坯,最后在热油中炸制而成。馓子和油香亦是新疆等西北地区的传统食品,其口感酥脆,香味浓郁,亦受当地人民的喜爱。这4种新疆特色食品主要原料中均含有大量淀粉,在高温烤制/炸制过程中,极易发生美拉德反应,生成丙烯酰胺(Acrylamide, AA)<sup>[6]</sup>。

研究表明,丙烯酰胺具有神经毒性、免疫毒性、生殖毒性、遗传毒性和潜在的致癌性<sup>[7-8]</sup>。1994年,丙烯酰胺被国际癌症研究机构列为2A类致癌物质,即“人类可能致癌物”<sup>[9-10]</sup>。近年来亦有研究表明,丙烯酰胺还会影响大脑脂质代谢,从而引发炎症、焦虑或抑郁<sup>[11]</sup>。因此,全世界对丙烯酰胺的研究从未停止。

目前,食品基质中丙烯酰胺的测定方法报道较多<sup>[12-18]</sup>,但是饅、馓子、烤包子、油香等新疆特色食品中丙烯酰胺的测定却鲜有报道。这4种食品基质极为复杂,除饅以外,另外3种食品均是高油食品,样品纯化和丙烯酰胺的高效提取是难点。国家标准GB 5009.204—2014<sup>[19]</sup>采用纯水提取,再经双柱固相萃取或基质分散固相萃取净化。但是实际工作中发现,这4种食品样品经纯水提取后大量水溶性杂质也随之溶出,同时该方法对于高油脂食品净化效果不佳,提取液中仍有大量油脂析出,加大了后续净化的难度。大部分样品上机测定后发现杂峰干扰严重,丙烯酰胺和内标峰保留时间出现偏移,严重影响定性定量测定。同时,该方法两种净化方式极为烦琐且成本较高。因此,现有的方法已无法满足新疆特色食品中丙烯酰胺的快速准确测定。

近年来,单柱固相萃取法测定食品中的丙烯酰胺已有报道,王书舟等<sup>[17]</sup>采用纯水-乙腈提取油条中的丙烯酰胺,正己烷去脂,经盐析作用分离乙腈层,SCX固相萃取柱净化后UPLC-MS/MS测定。李雨露等<sup>[20]</sup>采用纯水提取薯片及饼干中的丙烯酰胺,正己烷脱脂,Cleanert® ACA固相萃取柱净化,UPLC-MS/MS测定。李莹等<sup>[21]</sup>采用纯水溶解婴幼儿配方乳粉,乙腈沉淀蛋白,MCX固相萃取柱净化,UPLC-MS/MS测定丙烯酰胺。这些方法仅需一次固相萃取净化,跟国标方法比大大节约了时间和成本,同时净化效

果令人满意。

本研究拟开发一种单柱固相萃取结合UPLC-MS/MS同位素内标法测定4种新疆特色食品中丙烯酰胺的分析方法,该方法前处理简便、结果准确、适用性强,为新疆特色食品的安全监管提供了可靠的技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品

饅30份、烤包子30份、油香15份、馓子30份(购于本市饅坑店、超市、农贸市场、便利店、糕点铺、餐饮店等)。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

XEVO TQ-S超高效液相色谱串联质谱仪(Waters公司);AM600S研磨仪(蚂蚁源仪器公司);Auto EVA60浓缩仪(睿科仪器公司);ML503千分之一天平(梅特勒仪器公司);Multi-Reax涡旋振荡器(拓赫电机科技有限公司);CF16RXN高度低温离心机(日立仪器公司)。

丙烯酰胺(AA)和<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酰胺(<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA)标准溶液(浓度均为100 mg/L,纯度均≥99.0%,上海安普世标准技术服务有限公司);甲醇、乙腈、正己烷(色谱纯,Fisher公司);Captiva EMR-Lipid固相萃取柱(3 mL/300 mg,Agilent公司);Cleanert® ACA固相萃取柱(6 mL/200 mg,艾杰尔公司);MCX固相萃取柱(6 mL/200 mg,上海安普实验科技有限公司);实验用水(娃哈哈纯净水);甲酸(HPLC级,麦克林公司);萃取盐包(4 g MgSO<sub>4</sub>+0.5 g NaCl,Agilent公司)。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品前处理

样品粉碎并混匀后,称取约1 g(精确至0.001 g)于50 mL离心管中,加入20 μL 10 mg/L的<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA溶液,静置数分钟后加入4 mL水,涡旋分散后超声10 min,再加入16 mL乙腈涡旋提取10 min,最后加入6 mL正己烷涡旋振荡5 min,将上述离心管放入离心半径12 cm、转速10 000 r/min的离心机中离心5 min,弃去正己烷层,其中油香试样需再采用正己烷重复萃取1次,得到提取液。

取5 mL上述提取液通过事先用6 mL乙腈和6 mL水活化后的MCX固相萃取柱(200 mg/6 mL),收集所有过柱液,在40℃水浴下氮吹至近干,用1 mL水涡旋溶解残渣,最后过0.22 μm PES滤膜后待测。

#### 1.2.2 仪器条件

色谱条件:色谱柱:ACQUITY UPLC HSS T3

(100 mm×2.1 mm, 1.8 μm); 流动相 A: 纯水, B: 甲醇; 流速: 0.2 mL/min; 进样量: 5 μL; 柱温: 30 °C; 洗脱程序: 0~4.5 min, 0% B~95% B; 4.5~6 min, 95% B; 6~6.5 min, 95%~0% B, 6.5~8.5 min, 0% B。

质谱条件: 电喷雾源正离子模式(ESI+); 多反应监测模式(MRM); 毛细管电压: 3.0 kV; 脱溶剂气温度: 500 °C, 脱溶剂气流速: 1 000 L/h; 锥孔流速: 50 L/h, 化合物具体质谱参数见表 1。

表 1 目标化合物的 MS/MS 参数

Table 1 MS/MS parameters of target compounds

化合物	保留时间/min	母离子/( <i>m/z</i> )	子离子/( <i>m/z</i> )	锥孔电压/V	驻留时间/s	碰撞能量/eV
AA	2.41	71.9	55*	20	0.11	8
			27	20	0.11	13
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -AA	2.41	75	58*	20	0.11	8

注: \*表示定量离子

### 1.2.3 标准溶液配制

分别准确吸取 AA 和 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA 标准溶液各 50 μL 至两个 5 mL 容量瓶中, 用水配制成浓度均为 1 000 ng/mL 的 AA 和 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA 标准使用液, 此标准使用液可冷藏保存 1 个月。准确移取适量 AA 标准使用液, 加入等量 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA 标准使用液, 用水稀释成 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA 浓度均为 50 ng/mL, AA 浓度分别为 1.0、10、20、50、100、200 ng/mL 的系列标准工作液。

## 2 结果

### 2.1 仪器条件的优化

#### 2.1.1 质谱条件的优化

为了更好地模拟样品检测环境, 质谱条件的优化选择 combine 模式。即液相部分以 50% 的甲醇/水为流动相, 流速为 0.2 mL/min, 质谱端通过蠕动泵分别将 100 ng/mL 的 AA 和 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA 标准溶液注入离子源中。结果表明, AA 和 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA 在正离子模式下具有更强的响应, 因此选择此模式。通过改变毛细管电压、锥孔电压、脱溶剂气温度、脱溶剂气流速、锥孔流速、碰撞能量等参数, 分别寻找 AA 和 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-AA 响应最强的母离子、定量离子及定性离子, 具体参数见表 1。实验发现, 本研究 4 类阳性样品中, AA 定性离子质荷比(*m/z*)为 27 时的响应强度比质荷比(*m/z*)为 44 时强, 这与张琳昀等<sup>[11]</sup>和汪雯静等<sup>[18]</sup>的研究结果一致。

#### 2.1.2 色谱条件的优化

超高效液相色谱串联质谱法常用的流动相体系有甲醇-水和乙腈-水, 分别考察了这两种体系对 AA 分离效果的影响。结果表明, 采用乙腈-水体系时基线噪音较大, 故选择甲醇-水体系进一步探究。在 ESI+ 模式下, 流动相通常会添加一定量的 H<sup>+</sup>, 以增强目标物的离子化效率。但是试验了在水中添加 0.1% 和 0.2% 的甲酸后, AA 响应强度提升并不明显。因此选择不加甲酸。

AA 属于小分子量、强极性化合物, 在普通 C<sub>18</sub> 柱上保留时间很短, 通常在 1 min 左右, 易受基线噪

声干扰, 给定性定量带来困难, 因此选择合适的 C<sub>18</sub> 柱尤为重要。目前市面上改良的 C<sub>18</sub> 柱种类繁多, 结合文献报道, 本实验选择了 3 款常用于 AA 分析的色谱柱 ACQUITY BEH C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、ACQUITY HSS C<sub>18</sub>(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm)、ACQUITY HSS T3(2.1 mm×100 mm, 1.8 μm) 进行考察。结果表明, BEH C<sub>18</sub>(Rt=1.72 min) 和 HSS C<sub>18</sub>(Rt=2.04 min) 的保留能力较 T3 柱(Rt=2.43 min) 弱, 同时, AA 在 BEH C<sub>18</sub> 和 HSS C<sub>18</sub> 柱上峰型略有拖尾, 且峰尾有抬高趋势, 而在 ACQUITY HSS T3 柱上保留效果较好。因此选择 ACQUITY HSS T3 柱进行分离。

### 2.2 前处理条件的优化

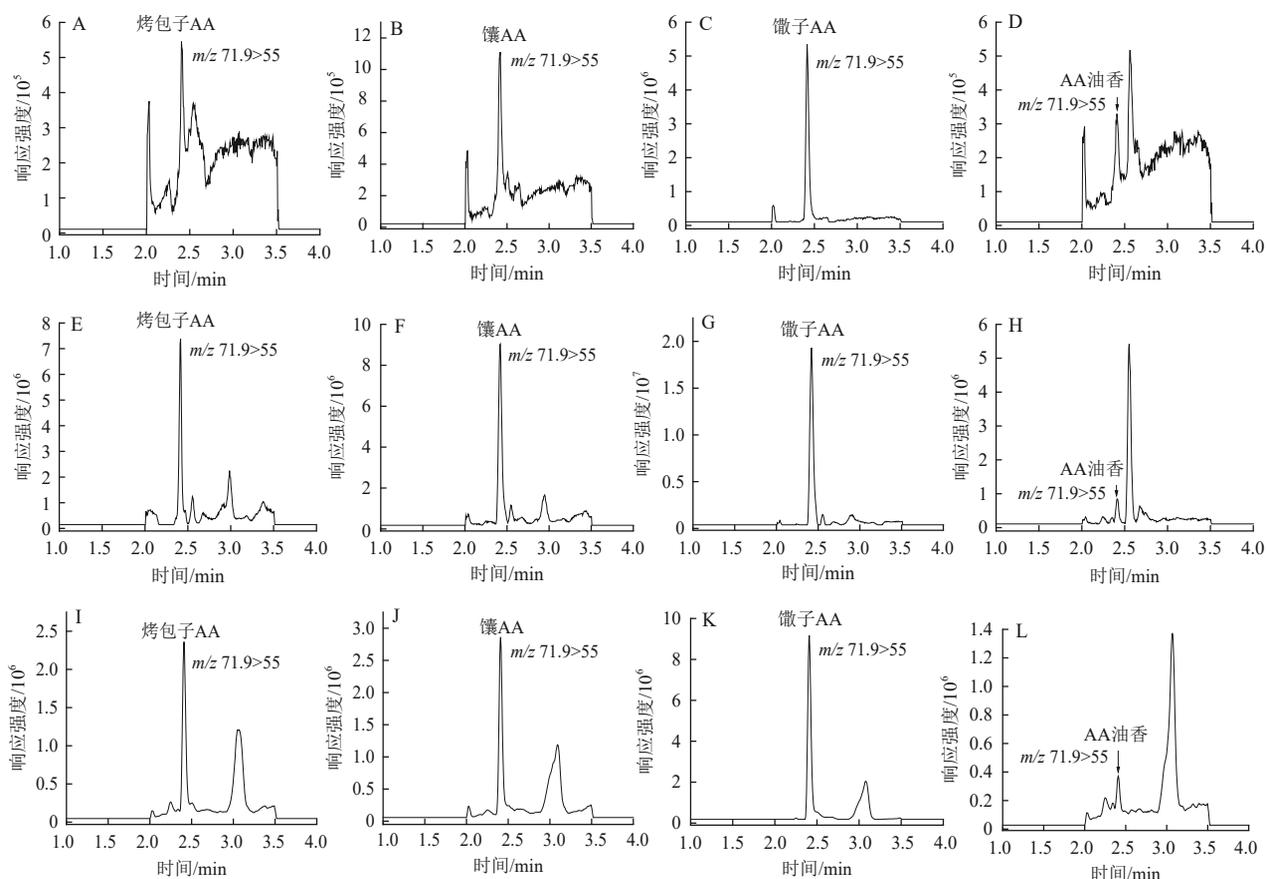
#### 2.2.1 前处理方法的选择

不同的前处理方法对样品的提取和净化效果影响较大, 查阅相关资料和文献<sup>[20-21]</sup>设计了 3 种前处理方法: ①准确称取粉碎后的样品 1 g, 加入 10 mL 水涡旋分散后, 再加入 10 mL 乙腈和萃取盐包(4 g MgSO<sub>4</sub> 和 0.5 g NaCl), 涡旋振荡 5 min 后, 以离心半径 12 cm、转速 10 000 r/min 条件下离心 5 min。移取 4 mL 上清液至另一 15 mL 离心管中, 再加入 1 mL 水混匀, 离心后取 3 mL 上述溶液全部通过 Captiva EMR-Lipid(300 mg/3 mL) 小柱; 取 1 mL 流出液于 40 °C 下氮吹至近干, 用 1 mL 水复溶残渣, 过膜后待测。②准确称取样品 1 g 于 50 mL 离心管中, 加入 10 mL 水涡旋振荡 30 min, 以 10 000 r/min 离心 5 min。将上清液转移至另一 15 mL 离心管中, 加入 5 mL 正己烷, 涡旋振荡 1 min 后离心 5 min, 弃去正己烷层, 再用 5 mL 正己烷重复萃取一次, 最后取 5 mL 水相通过事先用 5 mL 甲醇和 5 mL 水活化后的 Cleanert® ACA 固相萃取柱(200 mg/6 mL), 并用 5 mL 水洗涤。真空抽干小柱, 用 5 mL 甲醇洗脱, 收集全部洗脱液, 于 40 °C 下氮吹至近干, 用 1 mL 水涡旋复溶残渣, 过膜后待测; ③1.2.1 中样品前处理方法, 所有试样正己烷萃取次数均为 1 次。

本试验考察了以上 3 种前处理方法对烤包子、

饅、馓子及油香基质的净化效果,AA 的定量离子对色谱图见图 1。结果表明,方法①中除了馓子的峰型较理想,其他 3 类样品峰型均较差,基线噪声大,且杂峰干扰严重,无法准确定量;样品经方法②处理后,与方法①相比,峰型明显改善,但仍存在较多

杂峰,且离目标峰较近,给定量带来一定影响;经方法③处理后,与方法①和②相比,杂峰明显减少,目标峰与杂峰的保留时间相差较大。对于低含量的油香样品,目标峰的峰高和响应值明显提高,说明方法③可有效降低基质效应。



注:A为方法①烤包子;B为方法①饅;C为方法①馓子;D为方法①油香;E为方法②烤包子;F为方法②饅;G为方法②馓子;H为方法②油香;I为方法③烤包子;J为方法③饅;K为方法③馓子;L为方法③油香

图1 不同前处理方式下定量离子色谱图

Figure 1 Quantitative ion pair chromatograms of AA with different pretreatment methods

此外,还考察了不同前处理方法对丙烯酰胺基质效应的影响。本试验中 4 类样品均是高温加工的淀粉类食品,普遍存在 AA 的污染,因此无法获得 AA 空白基质提取液,故采用  $^{13}\text{C}_3$ -AA 考察基质效应。按照上述 3 种前处理方法分别得到 4 种基质提取液,分别用基质溶液和纯溶剂配制  $^{13}\text{C}_3$ -AA 工作曲线,其质量浓度为 1.0~200 ng/mL。上机测定后,计算得到回归方程。采用公式:基质效应(ME)=( $^{13}\text{C}_3$ -AA 基质曲线斜率/纯溶剂曲线斜率-1)×100%来评价;ME>0,为基质增强现象,ME<0,为基质抑制

现象。其中 0%<|ME|<20% 时,为弱基质效应;20%<|ME|<50% 时,为中等基质效应;|ME|>50%,为强基质效应。结果见表 1。方法①全部表现出中等强度基质抑制效应;方法②中馓子表现出弱基质增强效应,饅、油香和烤包子均表现为中等基质增强效应;方法③均属于弱基质效应,其中饅和油香属于基质抑制,馓子和烤包子属于基质增强。综合评价,方法③的基质影响较小。

鉴于净化效果和基质效应考察,本实验选择方法③作为各样品的前处理方法。

表2 不同前处理方法对 AA 的基质效应

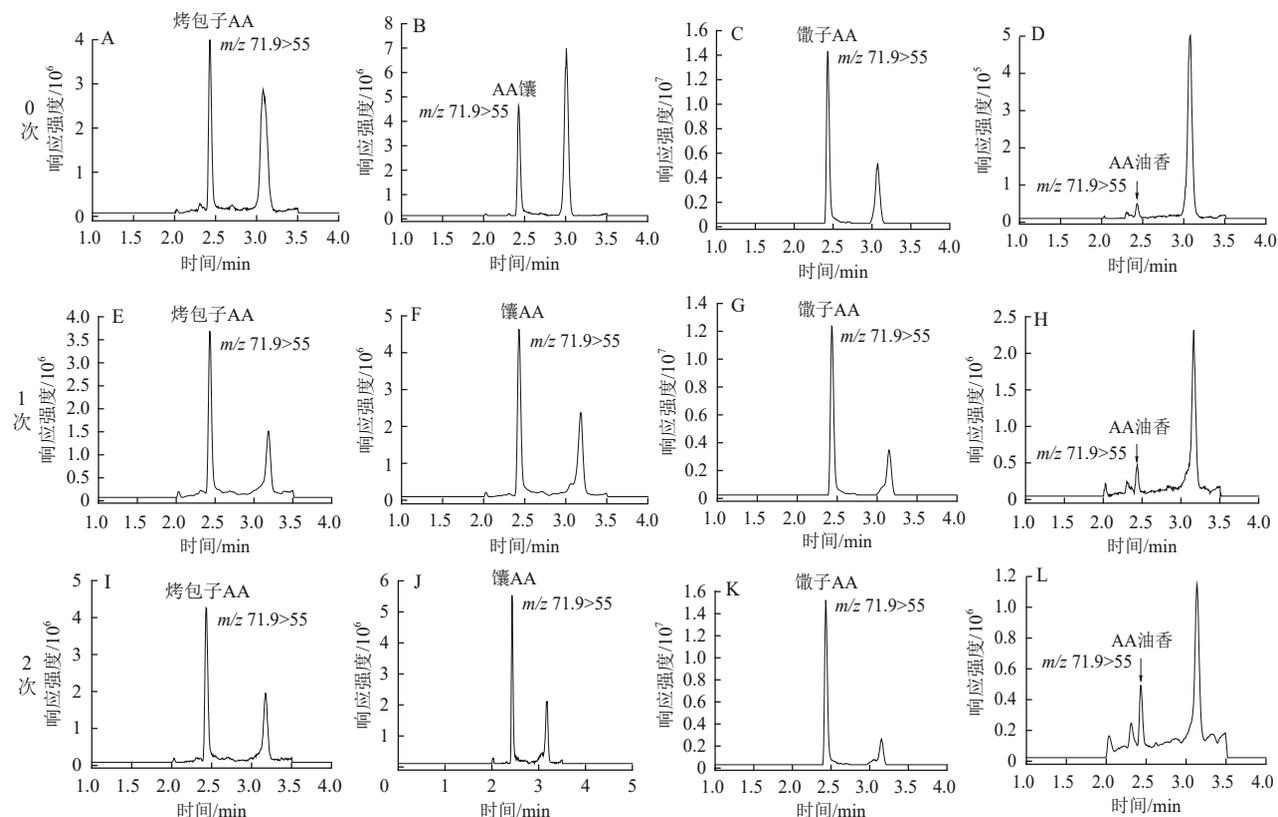
Table 2 Matrix effects of different pretreatment methods on AA

方法	饅			馓子			油香			烤包子		
	ME/%	基质现象	基质效应									
①	34.5	抑制	中	34.0	抑制	中	35.5	抑制	中	32.0	抑制	中
②	31.9	增强	中	17.8	增强	弱	25.8	增强	中	22.7	增强	中
③	7.2	抑制	弱	13.5	增强	弱	15.1	抑制	弱	3.7	增强	弱

2.2.2 正己烷萃取次数的选择

正己烷具有较好的脱脂性能,能快速溶解各种油脂和脂肪。除饅包样品外,本研究的试样均是高油脂类样品,因此有必要对正己烷萃取次数进行考察。固定其他条件不变,选择低含量的样品进行100 μg/kg水平的加标,考察了正己烷萃取0、1及2次对实验结果的影响,各基质离子对色谱图见图2。

结果表明,当不采用正己烷净化时,除馓子外,其他样品均存在较大杂峰(Rt=3.09 min);当正己烷萃取1次后,各基质的杂峰峰高明显降低,同时低含量的油香试样,其目标峰响应强度增加;为进一步提升净化效果,再萃取1次后发现,烤包子、饅包和馓子的净化效果无明显变化,而油香中目标峰峰高明显增大,净化效果亦有明显改善。



注:A为烤包子萃取0次;B为饅包萃取0次;C为馓子萃取0次;D为油香萃取0次;E为烤包子萃取1次;F为饅包萃取1次;G为馓子萃取1次;H为油香萃取1次;I为烤包子萃取2次;J为饅包萃取2次;K为馓子萃取2次;L为油香萃取2次

图2 正己烷萃取次数对不同基质AA的定量离子对色谱图

Figure 2 Quantitative ion pair chromatograms of AA in different matrices based on n-hexane extraction times

各类样品中AA回收率结果见表3,可以看出,正己烷净化萃取次数对饅包、馓子、油香及烤包子中AA的回收率影响不大。

综合考虑,烤包子、饅包、馓子试样采用正己烷萃取1次,油香试样采用正己烷萃取2次。

表3 正己烷萃取次数对AA回收率的影响(n=3)

Table 3 Effect of the number of extractions of n-hexane on the recovery rate of AA (n=3)

正己烷萃取次数	回收率/%			
	饅包	馓子	油香	烤包子
0次	95.9±3.2	98.2±3.0	88.3±0.8	93.1±3.8
1次	96.5±0.9	99.7±2.5	93.1±1.1	96.4±1.1
2次	100.6±3.2	103.8±3.2	99.6±2.2	97.4±1.3

2.2.3 MCX柱容量的影响

固相萃取小柱的柱容量会对净化效果、回收率及处理速率产生影响,因此需要对MCX柱的柱容量进

行考察。本试验固定其他条件不变,以100 μg/kg水平进行加标回收实验,比较了60 mg/3 mL、200 mg/6 mL及500 mg/6 mL这3款MCX小柱对饅包、馓子、油香及烤包子基质的净化效果和AA回收率的影响,见表4。结果表明,200 mg/6 mL的净化效果明显优于60 mg/3 mL,但200 mg/6 mL与500 mg/6 mL的净化效果无明显差异。考虑到500 mg/6 mL的小柱价格较高,故本试验选择200 mg/6 mL的MCX柱。

表4 MCX柱容量对AA回收率的影响(n=3)

Table 4 Effect of MCX column capacity on AA recovery rate (n=3)

MCX柱容量/mg	回收率/%			
	饅包	馓子	油香	烤包子
60	89.2±1.2	86.7±2.1	92.0±1.8	90.6±0.8
200	90.9±1.5	89.9±1.4	90.7±1.1	93.5±1.6
500	91.9±1.1	93.4±1.6	90.3±1.3	89.5±1.4

## 2.3 方法学考察

### 2.3.1 线性关系

将  $^{13}\text{C}_3$ -AA 浓度为 50 ng/m、AA 浓度为 1.0~200 ng/mL 的系列标准工作液按照 1.2.2 中的仪器条件进样测定,以 AA 的质量浓度为横坐标,AA 与  $^{13}\text{C}_3$ -AA 定量离子对峰面积比值为纵坐标,计算得到回归方程为  $y=0.921\ 602x-0.033\ 544\ 6$ ,相关系数( $r^2$ )为 0.999 5。结果表明 AA 在该浓度范围内线性关系良好,满足分析要求。

### 2.3.2 检出限和定量限

鉴于样品中本底值较高,采取样品基质配制  $^{13}\text{C}_3$ -AA 标准溶液来考察方法检出限(Limit of detection, LOD)和定量限(Limit of quantitation, LOQ)。按照信噪比为 3 和 10 时,计算 LOD 和 LOQ,结果见表 5。

表 5 各类样品中 AA 的检出限和定量限

Table 5 Detection limits and quantitative limits of AA in various samples

类别	$^{13}\text{C}_3$ -AA 浓度/ (ng/mL)	信噪比 (S/N)	LOD/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
馓子	0.071	24.9	0.03	0.11
馕	0.071	18.0	0.05	0.16
烤包子	0.071	19.1	0.04	0.15
油香	0.143	27.8	0.06	0.21

### 2.3.3 准确度和精密度

结合实际食品中 AA 的含量,分别在低本底的样品中添加低、中、高 3 个浓度水平的 AA 标准物质,进行加标回收试验,每个浓度水平做 6 个平行样,计算回收率和相对标准偏差(Relative standard

deviation, RSD),精密度和准确度结果见表 6。4 类食品中 AA 的平均回收率范围在 89.5%~99.4% 之间,RSD 范围在 1.8%~6.4% 之间,满足分析要求。

表 6 各类样品中 AA 的回收率和相对标准偏差( $n=6$ )

Table 6 The results of the recovery rate and relative standard deviation of AA in various samples ( $n=6$ )

样品	加标量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
馓子	20	94.8~100.7	97.9	2.6
	50	89.9~97.1	93.6	2.7
	100	95.2~100.9	98.4	2.2
烤包子	10	85.9~93.4	89.5	3.0
	40	92.9~100.3	96.5	2.7
	80	92.2~104.8	95.9	5.1
馓子	50	93.3~101.1	96.7	3.2
	200	89.8~96.3	93.8	3.0
	400	89.0~95.9	92.8	2.8
油香	10	88.2~92.9	91.4	1.9
	20	99.1~101.3	99.4	1.8
	50	87.5~104.4	92.9	6.4

## 2.4 样品测定

按照随机采样原则,从本市采集馓子 30 份,馓子 30 份,烤包子 30 份,油香 15 份,采用本方法对这 105 份样品进行检测,数据统计结果见表 7。4 类食品中均检测出 AA,检出率达到 100%。馓子中 AA 含量的均值和中位数均最高,这可能与其高温油炸制作工艺有关;其次是烤包子和馓子样品,这可能与其在馓坑持续高温烘烤有关。与其他类食品如咖啡、饼干、薯条/片、糕点等相比,这 4 类食品中 AA 含量相对较低,这可能与新疆特色食品的原料组成和制作工艺有关。经多组秩和检验分析,4 类食品中 AA 含量存在显著性差异( $H=67.859, P<0.001$ )。

表 7 不同食品中 AA 含量

Table 7 AA content in different foods

类别	样品数/份	检出率/%	AA 含量/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	均值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	中位数/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	H 值	P 值
馓子	30	100	5.3~166.3	36.8	31.7	67.859	<0.001
馓子	30	100	19.7~353.0	152.5	119.1		
油香	15	100	3.5~32.9	12.0	7.9		
烤包子	30	100	5.6~85.4	42.4	39.0		
合计	105	100	3.5~353.0	67.9	39.8	—	—

注: $P<0.001$ ,表示存在显著差异; $P<0.05$ ,表示存在差异

鉴于 AA 已被认定为 2A 类致癌物,这些食品中 AA 含量依旧需要持续关注,本课题组将在本市采集更多的样品,结合人群摄入量,对本市新疆特色食品中 AA 的污染暴露进行风险评估。

## 3 结论

本研究建立了固相萃取结合 UPLC-MS/MS 同位素内标法测定新疆特色食品馓子、馓子、烤包子及油香中丙烯酰胺的分析方法。样品经过水-乙腈提取,正己烷去脂,MCX 固相萃取柱净化,该方法提取

溶剂消耗量小,操作简便,净化效果好,准确度和精密度均符合要求。采用该方法测定了本市采集的 105 份实际样品,丙烯酰胺检出率为 100%,含量为 3.5~353.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,所有样品的净化效果均令人满意,说明本方法对 4 种新疆特色食品具有普适性。本研究为新疆特色食品中丙烯酰胺的快速准确测定提供了新的解决方案,值得推广使用。

## 参考文献

- [1] 李慧玲, 简焕君. 新疆馓子产业发展分析[J]. 边疆经济与文化, 2023, 20(9): 24-29.

- LI H L, LIN H J. Analysis of Xinjiang naan industry development [J]. *The Border Economy And Culture*, 2023, 20(9): 24-29.
- [ 2 ] 杨蕾,刘军,王孟楠,等.国内外馕制品研究进展[J]. *食品工业*, 2023, 44(6): 209-213.
- YANG L, LIU J, WANG M N, et al. Study review of naan products at domestic and overseas [J]. *The Food Industry*, 2023, 44(6): 209-213.
- [ 3 ] 任祥瑞,毛红艳,赵晓燕,等.不同添加物对馕饼中丙烯酰胺生成量的影响[J]. *食品工业*, 2022, 43(7): 73-77.
- REN X R, MAO H Y, ZHAO X Y, et al. Effects of different additives on acrylamide content in naan cake [J]. *The Food Industry*, 2022, 43(7): 73-77.
- [ 4 ] 王文文,范蕊,卢彬,等.新疆特色食品烤包子的营养成分及评价[J]. *食品工程*, 2023, 30(2): 64-66.
- WANG W W, FAN R, LU B, et al. Nutritional componets and evaluation of samsa from xinjiang local food[J]. *Food Engineering*, 2023, 30(2): 64-66.
- [ 5 ] 陈红,杨许花,李海燕,等.馓子制作工艺与条件优化[J]. *安徽农学通报*, 2021, 27(14): 135-138.
- CHEN H, YANG X H, LI H Y, et al. Tweezers production and process conditionds optimization [J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2021, 27(14): 135-138.
- [ 6 ] 柴晴晴,武文,刘鹏飞,等.食品中丙烯酰胺的形成机理、检测方法与控制措施的研究进展[J]. *食品与机械*, 2021, 37(5): 203-208.
- CHAI Q Q, WU W, LIU P F, et al. Research progress on formation mechanism, determination methods and regulatory measure of acrylamideinfood [J]. *Food & Machinery*, 2021, 37(5): 203-208.
- [ 7 ] 郑苗苗,徐佳璐,曹哲,等.油炸食品中丙烯酰胺的控制研究进展[J]. *中国调味品*, 2022, 47(8): 216-220.
- ZHENG M M, XU J L, CAO Z, et al. Research progress on control of acrylamide in fried food [J]. *Chinese Condiment*, 2022, 47(8): 216-220.
- [ 8 ] 许杰,赵力,王婧,等.食品污染物丙烯酰胺的研究进展[J]. *农产品加工*, 2022, 21(5): 70-75.
- XU J, ZHAO L, WANG Q, et al. Research progress of acrylamide in food contaminants [J]. *Farm Products Processing*, 2022, 21(5): 70-75.
- [ 9 ] 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 Y H, LI D T, et al. Advances in neurotoxicity mechanism and dietary intervention of the food hazard acrylamide [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2023, 14(21): 44-54.
- [ 10 ] 刘冬梅,周若雅,王勇,等.煎炸及烤制食品中危害物的形成与控制研究进展[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(17): 405-412.
- LIU D M, ZHOU R Y, WANG Y, et al. Research progress on formation mechanism and control technology of hazards in fried and roasted foods [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(17): 405-412.
- [ 11 ] 张琳响,吉文亮,沈菲,等.改进的 QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法测定蜂蜜中的丙烯酰胺[J]. *分析测试学报*, 2023, 42(10): 1272-1278.
- ZHANG L Y, JI W L, SHEN F, et al. Determination of acrylamide in honey samples by modified QuECh-ERS/ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(10): 1272-1278.
- [ 12 ] 董文静,戴尽波,聂荣荣,等.基于 QuEChERS-高效液相色谱法测定油炸食品中丙烯酰胺含量[J]. *食品与机械*, 2023, 39(9): 44-49.
- DONG W J, DAI J B, NIE R R, et al. Determination of acrylamide in friedfoods by high performance liquid chromatography based on QuEChERS [J]. *Food & Machinery*, 2023, 39(9): 44-49.
- [ 13 ] 王吉,李彧娜.固相萃取-高效液相色谱法检测油炸薯条中丙烯酰胺[J]. *中国食品卫生杂志*, 2012, 24(5): 445-448.
- WANG J, LI Y N. Determination of acrylamide in French fries using solid phase extraction and high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2012, 24(5): 445-448.
- [ 14 ] 周睿,杨海昕,曹云,等.双固相萃取柱净化-超高效液相色谱法测定热加工食品中的丙烯酰胺[J]. *现代预防医学*, 2022, 49(13): 2447-2450.
- ZHOU R, YANG H X, CAO Y, et al. Determination of acrylamide in hot processed foods by double solid phase extraction columns purification combined with ultra-high performance liquid chromatography [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2022, 49(13): 2447-2450.
- [ 15 ] 方丽,王李平,张方圆,等.气相色谱-质谱联用法测定红糖中的丙烯酰胺[J]. *中国调味品*, 2022, 47(9): 170-175.
- FANG L, WANG L P, ZHANG F Y, et al. Determination of acrylamide in brown sugar by GC-MS [J]. *China Condiment*, 2022, 47(9): 170-175.
- [ 16 ] 王川丕,孙文闪,周敏,等.气相色谱-三重四级杆质谱测定食品中丙烯酰胺[J]. *食品工业*, 2022, 43(1): 330-333.
- WANG C P, SUN W S, ZHOU M, et al. Gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry for the determination of acrylamide in food [J]. *The Food Industry*, 2022, 43(1): 330-333.
- [ 17 ] 王书舟,董江华,姚秀娟,等.油条中丙烯酰胺快速固相萃取-超高效液相色谱串联质谱测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2021, 38(10): 913-917.
- WANG S Z, DONG J H, YAO X J, et al. Determination of acrylamide in deep-fried dough sticks by rapid solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Environment and Health*, 2021, 38(10): 913-917.
- [ 18 ] 汪雯静,郎雯君,徐潇颖,等. QuEChERS结合 LC-MS/MS测定高温加工山药中丙烯酰胺的含量[J]. *现代预防医学*, 2023, 50(10): 1869-1875.
- WANG W J, LANG W J, XU X Y, et al. Determination of acrylamide in high temperature processed yams by QuEChERS coupled with LC-MS/MS [J]. *Modern Preventive Medicine*, 2023, 50(10): 1869-1875.
- [ 19 ] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会.食品安全国家标准 食品中丙烯酰胺的测定: GB/T 5009.204—2014[S].北京:中国标准出版社, 2015: 1-4.

- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standards for determination of acrylamide in food: GB/T 5009.204—2014 [S]. Beijing: China Standard Publishing House, 2015: 1-4.
- [20] 李雨露,唐丽君,喻俊磊.亲水作用高效液相色谱-串联质谱法测定薯片及饼干中丙烯酰胺的含量[J].食品安全质量检测学报,2019,10(13):4417-4423.
- LI Y L, TANG L J, YU J L. Determination of acrylamide in potato chips and biscuits by hydrophilic interaction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(13): 4417-4423.
- [21] 李莹,赵铁营,何强,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定婴幼儿配方乳粉中的丙烯酰胺[J].分析试验室,2023,42(6):796-799.
- LI Y, ZHAO T Y, HE Q, et al. Determination of acrylamide in infant formula milk powder by ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2023, 42(6): 796-799.

(上接第1225页)

- 刘烈刚(华中科技大学公共卫生学院)  
刘爱东(国家食品安全风险评估中心)  
孙长颢(哈尔滨医科大学)  
李 宁(国家食品安全风险评估中心)  
李 黎(中华预防医学会)  
李凤琴(国家食品安全风险评估中心)  
李业鹏(国家食品安全风险评估中心)  
李国梁(陕西科技大学食品与生物工程学院)  
李静娜(武汉市疾病预防控制中心)  
杨 方(福州海关技术中心)  
杨 钧(青海省卫生健康委员会卫生监督所)  
杨大进(国家食品安全风险评估中心)  
杨小蓉(四川省疾病预防控制中心)  
杨杏芬(南方医科大学公共卫生学院)  
肖 荣(首都医科大学公共卫生学院)  
吴永宁(国家食品安全风险评估中心)  
何更生(复旦大学公共卫生学院)  
何来英(国家食品安全风险评估中心)  
何洁仪(广州市疾病预防控制中心)
- 高志贤(军事科学院军事医学研究院)  
郭云昌(国家食品安全风险评估中心)  
郭丽霞(国家食品安全风险评估中心)  
唐振柱(广西壮族自治区疾病预防控制中心)  
黄 薇(深圳市疾病预防控制中心)  
黄锁义(右江民族医学院药学院)  
常凤启(河北省疾病预防控制中心)  
崔生辉(中国食品药品检定研究院)  
章 宇(浙江大学生物工程与食品学院)  
章荣华(浙江省疾病预防控制中心)  
梁进军(湖南省疾病预防控制中心)  
程树军(广州海关技术中心)  
傅武胜(福建省疾病预防控制中心)  
谢剑炜(军事科学院军事医学研究院)  
赖卫华(南昌大学食品学院)  
裴晓方(四川大学华西公共卫生学院)  
廖兴广(河南省疾病预防控制中心)  
熊丽蓓(上海市疾病预防控制中心)  
樊永祥(国家食品安全风险评估中心)