

# QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定水产干制品中9种N-亚硝胺类化合物

陈丽香, 陈嘉敏, 陈燕敏, 韩秋珍, 冯志强

(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, 广东省食品质量监督检验站, 广东广州 511442)

**摘要:** 建立了同时检测干制水产品中9种N-亚硝胺类化合物的气相色谱-三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS)方法。采用QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)的前处理方法, 样品经乙腈提取后, 使用增强型脂质去除产品(Bond Elut EMR-Lipid)基质分散净化, 以聚乙二醇石英毛细管柱HP-INNO-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm)分离化合物, GC-MS/MS采用多反应监测模式(MRM)检测, 外标法定量。结果表明, 9种N-亚硝胺类化合物在0.30~50.00 μg/L范围内线性关系良好, 相关系数( $R^2$ )大于0.999, 方法的检出限为0.3 μg/kg, 定量限为1.0 μg/kg。对鱿鱼、虾干、蚝干和干贝4种基质分别添加1.00 μg/kg、4.00 μg/kg和10.00 μg/kg 3个质量浓度进行加标回收试验, 9种N-亚硝胺类化合物的回收率为80.41%~113.73%, 相对标准偏差(RSD)为1.34%~11.80% (n=6)。市售干制水产品N-二甲基亚硝胺、N-二乙基亚硝胺、N-二丁基亚硝胺、N-亚硝基吡咯烷和N-二苯基亚硝胺均有不同程度的检出。该方法前处理过程简单, 节省成本, 灵敏度高, 稳定性好, 定性准确, 可快速同时对水产干制品中9种N-亚硝胺类化合物进行定性和定量分析。

**关键词:** N-亚硝胺类化合物; QuEChERS; 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪; 干制水产品

文章编号: 1673-9078(2021)08-295-301

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.8.0327

## Determination of Nine N-nitrosamines in Dried Aquatic Products by QuEChERS Gas Chromatography-triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry

CHEN Li-xiang, CHEN Jia-min, CHEN Yan-min, HAN Qiu-zhen, FENG Zhi-qiang

(Guangdong Provincial Public Laboratory of Food Industry, Guangdong Food Industry Institute Co. Ltd., Guangdong Food Quality Supervision and Inspection Station, Guangzhou 511442, China)

**Abstract:** A method for the simultaneous determination of nine N-nitrosamines in dried aquatic products by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) was established. After quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe (QuEChERS) pretreatment, the samples were subjected to acetonitrile extraction, followed by the application of Agilent bond elut enhanced matrix removal-lipid (EMR-Lipid). The compounds of interest were separated by a HP-INNOWAX column (30 m×0.25 mm×0.25 μm). They were subsequently analyzed by GC-MS/MS in the multiple reaction monitoring mode (MRM) and quantified by an external standard method. The experimental results show good linearity for the nine N-nitrosamines in the range from 0.30 to 50.00 μg/L, with linear regression coefficients  $R^2$  higher than 0.999. The limits of detection are 0.3 μg/kg, and the limits of quantification are 1.0 μg/kg. The average recovery rates of the nine N-nitrosamines were

引文格式:

陈丽香,陈嘉敏,陈燕敏,等.QuEChERS-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定水产干制品中9种N-亚硝胺类化合物[J].现代食品科技,2021,37(8):295-301,+257

CHEN Li-xiang, CHEN Jia-min, CHEN Yan-min, et al. Determination of nine N-nitrosamines in dried aquatic products by QuEChERS gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(8): 295-301, +257

收稿日期: 2021-03-26

基金项目: 广东省科技计划项目(2017B020207009; 2017A070701039)

作者简介: 陈丽香(1981-), 女, 工程师, 研究方向: 食品安全检测

通讯作者: 冯志强(1967-), 男, 教授级高级工程师, 研究方向: 食品安全检测与质量研究

between 80.41% and 113.73% when 1.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , 4.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , and 10.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$  of N-nitrosamines were added to dried squids, shrimps, oysters, and scallops. Meanwhile, the relative standard deviations (RSDs) were 1.34% to 11.80% ( $n=6$ ). Different levels of N-nitrosodimethylamine, N-nitrosodiethylamine, N-nitrosodibutylamine, N-nitrosopyrrolidine, and N-nitrosodiphenylamine were detected in dried aquatic products available in the market. The proposed method enables simple pre-treatment, and it is inexpensive, highly sensitive, reasonably stable, and quantitatively accurate. It can rapidly determine and quantitatively analyze nine N-nitrosamines in dry aquatic products.

**Key words:** N-nitrosamines; QuEChERS; gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry; dried aquatic products

N-亚硝胺类化合物是一类较强的致癌物,是最重要的化学致癌物之一,长期低剂量接触可以引起癌症<sup>[1,2]</sup>,一次性大量摄入同样有致癌的可能性。2017年世界卫生组织国际癌症研究机构发布的致癌物清单,多种N-亚硝胺类化合物列为一类、二类致癌物<sup>[3,4]</sup>。此类化合物广泛存在于腌制类食品、啤酒、化妆品、香烟、水、药品等物质中<sup>[5]</sup>,特别在腌制类食品中含有较高含量的亚硝胺类物质,对人体健康具有巨大的危害。

水产制品中的亚硝胺类化合物主要源于新鲜水产品加工过程中产生的大量胺类化合物,胺类化合物跟硝酸盐和亚硝酸盐合成亚硝胺<sup>[6,7]</sup>,而硝酸盐和亚硝酸盐广泛存在于食物中。目前相关文献报道N-亚硝胺类化合物的检测方法主要有GC法<sup>[8,9]</sup>、GC-MS法<sup>[10-13]</sup>、GC-MS/MS法<sup>[14-17]</sup>、LC-MS/MS法<sup>[18-20]</sup>等。其中大多数方法是对肉制品中N-亚硝胺类化合物的检测,而使用GC-MS/MS对干制水产品中N-亚硝胺类化合物的检测的文献较少。目前国标GB 2762-2017中规定了食品中N-二甲基亚硝胺的限量指标,其中干制水产品限量为4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,指定按照GB 5009.26规定的方法测定。现行有效国标GB 5009.26-2016规定了两种检测方法,这两种检测方法均只检测N-二甲基亚硝胺一个项目。第一法前处理采用水蒸气蒸馏后经有机溶剂萃取,该方法取样量大,耗用试剂量大,实验过程复杂,实验耗时长,无法进行批量检测,回收率不稳定,且干制水产品基质复杂,干扰较为严重,导致一级质谱定性不准确容易造成N-二甲基亚硝胺假阳性。第二法前处理跟第一法一致,使用热能分析仪进行分析,虽然该仪器对含氮化合物有高选择性,灵敏度高,但应用范围窄且价格昂贵,比较少实验室有配备。因此建立高灵敏度、定性准确的快速检测方法是很有必要的。本文采用QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)前处理,使用GC-MS/MS测定了干制水产品中9种N-亚硝胺类化合物的含量。实验证明,本方法前处理过程简单,耗时少,大大减少提取试剂,灵敏度高,定性准确,回收率稳定,可同时快速对干制水产品中9种N-亚硝胺类化合物进行测定。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

干制水产品为市售。

9种亚硝胺类化合物混标溶液浓度为2.00 mg/mL, smart solutions公司;乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷均为色谱纯, Honeyell公司;陶瓷均质子、 $\text{MgSO}_4$ 、NaCl、C18、PSA、EMR-Lipid dSPE增强型脂质去除净化管和EMR-Lipid Polish反萃管,美国安捷伦公司;实验用水为Milli-Q Advantage A10制备的一级水,美国Milli-pore公司。

### 1.2 仪器与设备

气相色谱-三重四极杆串联质谱联用仪, Agilent GC 8890, QQQ 7000D, 配拉出透镜高灵敏度离子源(EI), 美国安捷伦公司; ROTINA 380R高速冷冻离心机, Hettich公司; MS 3basic旋涡混合器, 德国IKA公司; Haier冰箱。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 标准溶液的配制

将2.00 mg/mL的9种N-亚硝胺类化合物混合标准溶液用乙腈逐级稀释成浓度为1.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的混合标准工作液。

#### 1.3.2 样品前处理

将干制水产品剪成小块,用组织捣碎机捣碎并混合均匀。制备好的试样于-18  $^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻保存。

提取:称取10.00 g样品,置于50 mL离心管中,加入10 mL水,浸泡30 min,加入10 mL乙腈,振荡1 min,在-20  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中冷冻30 min,加入2个陶瓷均质子、4 g无水硫酸镁和1 g氯化钠,迅速振荡1 min, 8500 r/min在0  $^{\circ}\text{C}$ 低温离心5 min,上清液待净化。

净化:取待净化上清液5.00 mL加入到15 mL EMR-Lipid dSPE增强型脂质去除净化管中(使用之前加5.00 mL水活化),振荡1 min, 8500 r/min在0  $^{\circ}\text{C}$ 低温离心5 min,移取6.00 mL上清液转移到15 mL EMR-Lipid Polish反萃取管中,涡旋1 min, 8500 r/min

在 0 °C 低温离心 5 min, 取上层清液经 0.22 μm 尼龙针头式过滤膜过滤, 上机检测。

### 1.3.3 仪器分析参数

#### 1.3.3.1 色谱条件

色谱柱: 聚乙二醇石英毛细管柱 HP-INNOWAX (30 m×0.25 mm×0.25 μm, 美国安捷伦公司), 色谱柱温度: 50 °C 保持 1 min, 然后 10 °C/min 程序升温到 200 °C, 再以 40 °C/min 程序升温到 240 °C, 保持 5 min; 进样口温度: 230 °C; 进样模式: 不分流进样; 进样

量: 1.5 μL; 载气: 氦气, 纯度≥99.999%; 流速: 1.0 mL/min。

#### 1.3.3.2 质谱条件

拉出透镜高灵敏度离子源 (EI); 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 质谱接口温度: 240 °C; 采集模式: MRM 模式; 溶剂延迟: 6 min。上述条件下, 9 种 N-亚硝胺类化合物的保留时间、定量及定性离子对、碰撞电压 (CE) 如表 1 所示。

表 1 9 种 N-亚硝胺化合物的质谱参数

Table 1 Mass spectrometric parameters of 9 N-nitrosamine compounds

化合物	CAS No.	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞电压/eV
N-二甲基亚硝胺(NDMA)	62-75-9	7.167	74.0	44.1*, 42.0	5,18
N-甲基乙基亚硝胺(NMEA)	10595-95-6	7.763	88.0	71.0*, 42.1	3,15
N-二乙基亚硝胺(NDEA)	55-18-5	8.142	102.0	85.0*, 44.1	5,10
N-二丙基亚硝胺(NDPA)	621-64-7	9.888	130.0	113.1*, 43.1	2,8
N-二丁基亚硝胺(NDBA)	924-16-3	12.095	116.0	99.1*	2
			158.0	99.0	6
N-亚硝基哌啶(NPIP)	100-75-4	12.430	114.0	84.1*, 97.0	6,6
N-亚硝基吡咯烷(NPYR)	930-55-2	12.799	100.0	55.1*, 43.1	5,10
N-亚硝基吗啉(NMorPh)	59-89-2	13.420	116.0	86.0*, 56.0	5,10
N-二苯基亚硝胺(NDPhA)	86-30-6	19.620	169.0	168.1*, 167.1	18,30

注: \*表示定量离子。

#### 1.3.4 数据处理

9 种 N-亚硝胺混合标准工作溶液和试样溶液通过气相色谱-三重四极杆串联质谱仪进行测试, 以标准工作溶液中被测物峰面积为纵坐标 (Y), 以标准工作溶液中被测物的浓度为横坐标 (X, μg/L), 绘制标准曲线, 根据标准曲线计算得到试样溶液中 9 种 N-亚硝胺化合物的浓度 (μg/L), 如果试样溶液中 9 种 N-亚硝胺化合物的浓度超出线性范围时应根据测定浓度进行适当稀释后再进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱柱的选择

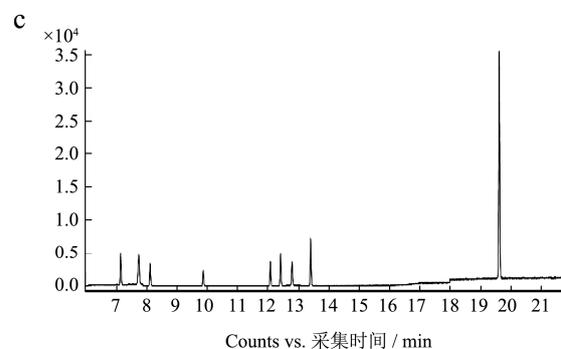
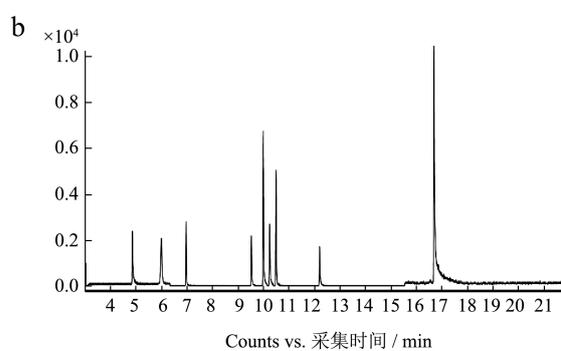
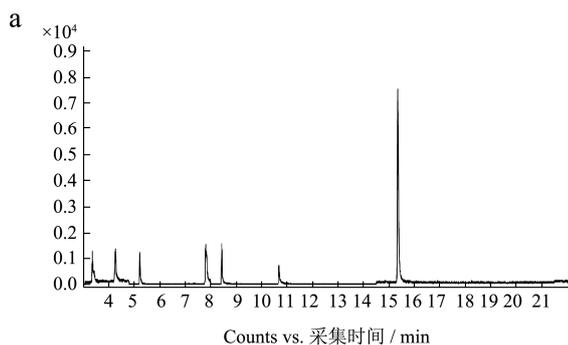


图 1 9 种 N-亚硝胺类化合物标液经不同色谱柱分离后的色谱图

Fig.1 Chromatograms of nine N-nitrosamines separated by different chromatographic columns

注: a: HP-5MS; b: DB-1701; c: HP-INNOWAX.

9 种 N-亚硝胺化合物的极性不同, 考察了 9 种 N-亚硝胺化合物在弱极性、中等极性和强极性毛细管柱上的色谱行为。根据 1.3.3 仪器分析条件, 分析质量浓度为 5.00 μg/L 的 9 种 N-亚硝胺类化合物在上述 3 种极性的色谱柱的分离情况, 总离子流色谱图如图 1 所示。结果表明: 在弱极性石英毛细管柱 HP-5MS (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 上, NDPA、NMorPH 和 NPYR 三个化合物分离度不好, 基本重叠在一起, 且均有后拖尾现象。中极性石英毛细管柱 DB-1701 (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 9 种 N-亚硝胺化合物均完全分离, 但 9 个化合物均有后拖尾现象。强极性石英毛细管柱 HP-INNOWAX (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 9 个化合物的分离度好, 峰型对称, 且灵敏度比另外两种色谱柱高, 故选用 HP-INNOWAX (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 作为分析色谱柱。

### 2.2 质谱条件的优化

先采用 MS1 SCAN 的采集模式对 9 种 N-亚硝胺类化合物进行分析, 根据选择丰度高、干扰小的原则确定母离子, 再采用二级质谱产物离子的采集模式, 设置不同的碰撞电压, 同选择母离子的原则确定子离子, 最后采用 MRM 的采集模式对化合物的各个离子对的碰撞电压进行优化。在“1.3.3”所述条件下, 分析质量浓度为 1.00 μg/L 的 9 种 N-亚硝胺类化合物的混标溶液, 得到色谱图, 见图 2。

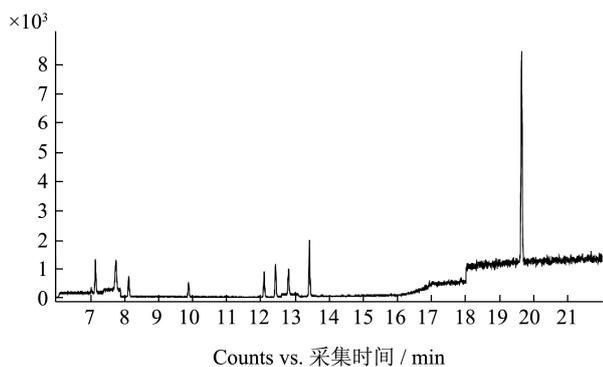


图 2 9 种 N-亚硝胺类化合物混合标准溶液 (1.00 μg/L) 的色谱图

Fig.2 Chromatograms of 9 N-nitrosamine compounds in the mixed standard solution (1.00 μg/L)

### 2.3 提取液的选择

根据 9 种 N-亚硝胺化合物的化学性质不同, 分别选用了乙腈、乙酸乙酯和二氯甲烷进行提取效果比较。在空白样品中加入 4.00 μg/kg 的 9 种 N-亚硝胺化合物混标溶液, 除了加入提取试剂不同, 其它实验步骤按照 1.3.2 操作, 乙腈提取的回收率范围在 85.73%~

118.73%, 乙酸乙酯提取的回收率范围在 51.13%~136.65%, 二氯甲烷提取的回收率范围在 93.03%~129.48%。比较结果见图 3。可以看出, 乙酸乙酯对 NDMA、NMEA、NPYR 和 NMorPh 的提取效果差, 回收率在 60%以下; 乙腈和二氯甲烷的提取效果相差不大, 但二氯甲烷极性较弱容易将干制水产品中的油脂萃取出来, 较难净化去除, 对仪器污染严重且难以维护。而乙腈极性较强不容易将干制水产品中的油脂萃取出来, 故选择乙腈作为提取溶剂。

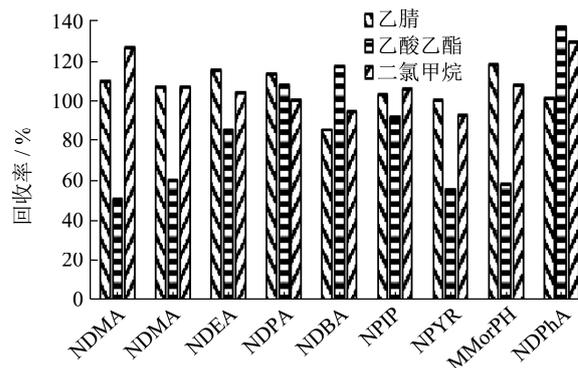


图 3 不同试剂对 9 种 N-亚硝胺类化合物提取效果的影响

Fig.3 Effect of different reagents on the extraction efficiency of 9 N-nitrosamine compounds

### 2.4 净化条件的优化

干制水产品的基质干扰主要是脂肪和蛋白质等, 复杂的基质产生的干扰影响定性和定量结果的准确性, 且容易污染仪器, 给仪器维护造成困扰。PSA 常用于极性化合物的提取, 可有效去除碳水化合物、有机酸、脂类和糖类等干扰物; C18 可吸附非极性杂质, 去除脂类、固醇及胡萝卜素等干扰物; EMR-Lipid 可有效去除脂肪。故本次研究主要选择 3 种商品化净化管进行比较: A: EMR-Lipid dSPE 增强型脂质去除净化管和 EMR-Lipid Polish 反萃管(除水); B: 含 150 mg C18、150 mg PSA 及 900 mg 无水硫酸镁的净化管; C: 含 150 mg C18、50 mg PSA 及 900 mg 无水硫酸钠的净化管。

在空白样品中加入质量浓度为 4.00 μg/kg 的 9 种 N-亚硝胺类化合物标准溶液, 根据 1.3.2 的提取步骤进行同步提取, 提取液分别用 A、B 和 C 三种净化管进行净化处理, A 净化管的回收率范围在 84.36%~108.26%, B 净化管的回收率范围在 96.62%~132.92%, C 净化管的回收率范围在 85.16%~121.82%, 比较结果见图 4。结果表明, B 和 C 两种净化方式对脂肪的净化效果较差, 干扰比较严重, 回收率均有偏高的现象, 而 A 净化方式对脂肪的净化效果理想, 同时回收率比较稳定于 80%~110%之间, 故选用 A 净化管作为净化

方式。

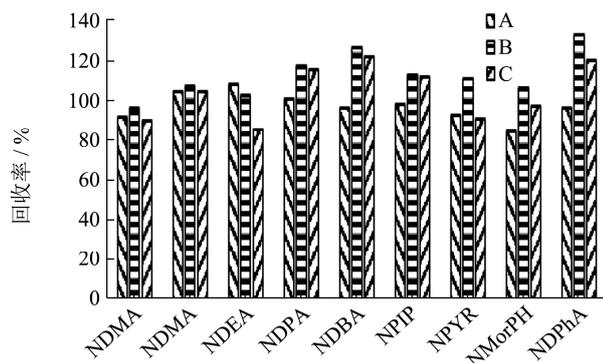


图4 不同净化方式对9种N-亚硝胺类化合物回收率的影响

Fig.4 The influence of different purification methods on the recoveries of 9 N-nitrosamine compounds

表2 9种N-亚硝胺类化合物的回归方程和R<sup>2</sup>

Table 2 Regression equation and R<sup>2</sup> of 9 N-nitrosamine

compounds		
化合物	回归方程	R <sup>2</sup>
NDMA	y=690.05x+159.22	0.9998
NMEA	y=500.28x+108.22	0.9998
NDEA	y=355.48x+67.45	0.9999
NDPA	y=272.87x+21.59	0.9999
NDBA	y=555.44x+116.84	0.9999
NPIP	y=568.57x+171.62	0.9999
NPYR	y=311.98x+158.84	0.9998
NMorPh	y=507.42x+154.78	0.9999
NDPhA	y=4375.99x+703.47	0.9999

表3 9种N-亚硝胺类化合物在干制水产品中的添加回收率和相对标准偏差

Table 3 Spiked recoveries and RSDs of the nine N-nitrosamines in dried aquatic products

化合物	加标水平 (μg/kg)	虾干		干贝		蚝干		鱿鱼干	
		平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%	平均回收率/%	RSD/%
NDMA	1.00	91.22	9.66	84.23	6.40	97.04	10.30	85.25	8.50
	4.00	111.61	5.07	90.83	3.09	91.23	3.07	91.40	6.35
	10.00	105.05	3.60	90.29	1.34	90.44	1.34	91.14	2.52
NMEA	1.00	90.33	6.02	102.21	2.99	102.86	2.97	97.53	6.03
	4.00	108.56	2.40	100.34	2.75	100.74	2.74	105.28	2.75
	10.00	105.08	3.98	97.54	2.53	96.82	2.54	110.34	2.03
NDEA	1.00	107.02	7.17	84.05	7.53	95.13	6.66	90.12	9.39
	4.00	99.41	3.82	102.81	2.88	104.61	2.83	92.67	4.81
	10.00	113.73	3.97	102.48	3.61	102.15	3.62	106.80	3.26
NDPA	1.00	91.66	3.65	92.28	6.33	93.23	3.26	94.34	6.19
	4.00	106.51	3.20	98.54	2.84	99.28	2.82	90.33	4.50
	10.00	107.23	4.02	102.50	2.43	102.60	2.43	103.04	4.69
NDBA	1.00	98.56	6.59	96.75	5.43	97.67	5.39	92.62	5.12
	4.00	90.19	5.70	84.67	7.67	83.65	7.76	101.47	8.26
	10.00	104.51	3.12	87.75	6.64	88.54	6.59	97.70	5.10
NPIP	1.00	89.02	5.62	87.73	3.35	86.85	3.38	83.74	6.15
	4.00	95.58	5.82	90.91	4.36	90.09	4.40	104.23	3.28
	10.00	92.40	1.83	92.01	1.52	91.51	1.53	101.70	2.44
NPYR	1.00	94.51	10.10	83.80	4.77	84.33	3.87	85.77	11.80
	4.00	107.26	5.17	92.84	1.81	90.64	1.81	93.52	2.57
	10.00	105.64	2.48	92.85	3.55	92.82	3.55	101.23	4.40
NMorPh	1.00	98.22	6.67	100.11	4.92	100.86	4.88	93.94	5.39
	4.00	104.18	6.18	101.38	4.27	101.17	4.28	99.45	6.72
	10.00	102.41	3.47	95.80	2.47	96.45	2.46	98.98	6.30
NDPhA	1.00	80.46	5.21	84.54	11.50	83.39	10.80	82.41	9.20
	4.00	103.51	6.51	104.13	6.70	105.41	8.07	96.10	7.78
	10.00	95.15	1.51	98.05	4.88	110.14	6.22	97.34	7.18

表4 实际样品中9种N-亚硝胺类化合物的检测结果

Table 4 Detected results of the nine N-nitrosamines in real samples

化合物	检测结果/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )					
	虾干	干贝	鱿鱼干	柴鱼干	章鱼干	咸鱼干
NDMA	ND-58.71	ND-2.13	ND-1.36	10.6-42.54	ND-17.82	ND-2.32
NMEA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NDEA	ND-0.45	ND	ND	ND-0.87	ND	ND-0.37
NDPA	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NDBA	ND	ND-0.45	ND	ND-0.74	ND	ND
NPIP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NPYR	ND-1.48	ND	ND	ND	ND	ND
NMorPh	ND	ND	ND	ND	ND	ND
NDPhA	ND-5.65	ND-1.97	ND-5.29	ND-2.79	ND-1.62	ND

注: ND 表示未检出。

## 2.5 标准曲线、检出限和定量限

分别准确移取一定量9种N-亚硝胺类化合物标准工作溶液,用乙腈配制成浓度为0.30、1.00、2.00、5.00、10.00、20.00、50.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的标准工作溶液,在选定的仪器条件下进行分析,以定量离子对的峰面积为纵坐标(Y),以浓度为横坐标(X,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ),绘制标准曲线。如表2所示,结果表明,在0.30~50.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的线性范围内,9种N-亚硝胺类化合物的线性关系良好,相关系数均大于0.999。根据大于3倍和10倍定量离子对信噪比确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ),得出9种N-亚硝胺类化合物的检出限均为0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限均为1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。国标GB 5009.26-2016中要求方法检出限为0.3  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,本方法灵敏度高可以满足干制水产品中9种N-亚硝胺类化合物检测要求。

## 2.6 准确度和精密度

在鱿鱼、虾干、蚝干和干贝9种不含N-亚硝胺类化合物空白试样中分别添加1.00、4.00和10.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3个水平做加标回收试验,每个水平做6平行,按照“1.3 实验方法”进行试验,结果见表3。结果表明,9种N-亚硝胺类化合物的回收率在80.41%~113.73%之间,RSD在1.34%~11.80%(n=6)之间,符合GB/T 27404-2008附录F中回收率和精密度的要求。方法具有较高的准确度和精密度,可以满足9种N-亚硝胺类化合物的检测和分析要求。

## 2.7 实际样品检测

按照本文建立的方法对市售的虾干、干贝、章鱼干、柴鱼干、鱿鱼干、咸鱼干各5批共30批试样进行

检测,其中有14批试样检出N-亚硝胺类化合物,检测结果见表4。其中NDMA检出13批,NDPhA检出10批,NPYR检出4批,NDEA检出3批,NDBA检出2批,NDMA和NDPhA的检出率高达43.00%和33.33%,且6批试样的NDMA含量高于食品安全国家标准GB 2762-2017中干制水产品的限量值4.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,不合格率为20%。

## 3 结论

本文采用QuEChERS前处理方法,气相色谱-三重四极杆串联质谱测定干制水产品中9种N-亚硝胺类化合物的含量。该方法回收率范围在80.41%~113.73%之间,相对标准偏差在1.34%~11.80%(n=6)之间,9种N-亚硝胺类化合物的检出限均为0.30  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限均为1.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,符合分析方法的要求,具有操作简单、灵敏度高和稳定性好的特点,与测定N-二甲基亚硝胺含量的GC-MS方法相比,GC-MS/MS测定法灵敏度高、定性更加准确,可同时应用于批量处理,快速定性和定量分析干制水产品中的9种N-亚硝胺类化合物。

## 参考文献

- [1] 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 Yu-qi, YE Xiao-xia, LE Jian, et al. Research progress on toxicity and detection methods of N-nitrosamine genotoxic impurities [J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2020, 40(1): 83-89
- [2] SONG Peng, WU Lei, GUAN Wen-xian. Dietary nitrates, nitrites, and nitrosamines intake and the risk of gastric cancer: a meta-analysis [J]. Nutrients, 2015, 7(12): 9872-9895

- [3] 孙瑛,王萍亚,黄朱梁,等.海水鱼腌制过程细菌群落和 N-亚硝胺变化分析[J].食品科技,2018,43(12):154-160  
SUN Ying, WANG Ping-ya, HUANG Zhu-liang, et al. Analysis of changes of bacterial community and N-nitrosamines during salting of marine fish [J]. Food Science and Technology, 2018, 43(12): 154-160
- [4] Magee P N, Barnes J M. The production of malignant primary hepatic tumours in the rat by feeding dimethyl nitrosamine [J]. Br J Cancer, 1956, 10(1): 114-122
- [5] 张建斌,马俪珍,张甜,等.肉制品中 9 种 N-亚硝胺测定方法的建立[J].中国食品学报,2020,20(5):276-282  
ZHANG Jian-bin, MA Li-zhen, ZHANG Tian, et al. Establishment of methods in nine kinds of volatile N-nitrosamines determination in meat products [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(5): 276-282
- [6] 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 Zheng, CHEN Hong-bo, LIN Gang-jian, et al. Detection of N-dimethylnitrosamine in dried aquatic products by QuEChERS-EMR combined with GC-MS [J]. Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48(22): 181-184
- [7] 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 Xiang-yi, ZHUANG Li-li, FANG En-hua, et al. Determination of nine N-nitrosamines in animal derived foods by QuEChERS-istope dilution combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2021, 39(1): 96-103
- [8] 黄周梅,马辉,李占明,等.食品中 N-亚硝胺检测方法研究进展[J].食品安全质量检测学报,2020,11(19):6892-6900  
HUANG Zhou-mei, MA Hui, LI Zhan-ming, et al. Research progress on detection methods of N-nitrosamines in food [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(19): 6892-6900
- [9] 孔祥一,林鹏,方恩华,等.食品中亚硝胺类化合物分析技术研究进展[J].分析科学学报,2020,36(4):597-605  
KONG Xiang-yi, LIN Peng, FANG En-hua, et al. Research progress in analysis of nitrosamines in food [J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(4): 597-605
- [10] 刘雨萱,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 Yu-xuan, HUNG Xiao-hong, XU Ye, et al. The progress of carcinogenic effects of nitrosamines on meat products and its controlling by lactic acid bacteria [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(16): 283-289
- [11] 廖雪,刘长福,邹春苗,等.基于 QuEChERS-气相色谱-质谱联用技术测定海产制品中亚硝胺的不确定度评估[J].食品安全质量检测学报,2020,11(6):1962-1968  
LIAO Xue, LIU Chang-fu, ZOU Chun-miao, et al. Uncertainty evaluation of N-dimethyl nitrosamine in marine products based on QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2020, 11(6): 1962-1968
- [12] 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 Guang, LI Bo, LI Yue-hua. 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
- [13] 夏日耀,梁棋,杜莲朵,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):213-218,223  
XIA Ri-yao, LIANG Qi, DU Lian-duo, et al. Simultaneous determination of nine N-nitrosamine in pickling dried fish by GC-FID [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(10): 213-218, 223
- [14] 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 Wei-wei, ZHAO Chun-hua, FU Meng, et al. HPLC-MS/MS determination of N-dimethyl nitrosamine in food with separation by steam distillation [J]. Physical and Chemical Test (Chemistry Volume), 2019, 55(9): 1028-1031
- [15] 韦雨欣.结合冷冻技术的 QuEChERS 方法测定水产制品中的 N-二甲基亚硝胺[J].现代食品,2019,16:158-159,163  
WEI Yu-xin. Determination of N-dimethylnitrosamine in aquatic products by QuEChERS method combined with freezing technology [J]. Modern Food, 2019, 16: 158-159, 163
- [16] 简龙海,韩晶,郑荣,等.LC-APCI-MS/MS 法检测食品中 N-二甲基亚硝胺的方法[J].上海预防医学,2019,31(6):427-431  
JIAN Long-hai, HAN Jing, ZHENG Rong, et al. Determination of N-dimethylnitrosamine in food by liquid chromatography-atmospheric chemical ionization-tandem mass spectrometry [J]. Shanghai Journal of Preventive Medicine, 2019, 31(6): 427-431