

综述

食品中N-二甲基亚硝胺检测方法研究进展

沈祥震,明双喜,泮秋立,刘伟,杨颖,吴裕健,解恒杰,张然

(山东省食品药品检验研究院,国家市场监督管理总局重点实验室肉及肉制品监管技术,山东 济南 250101)

摘要: N-二甲基亚硝胺是亚硝胺类化合物中毒性最强的一种,在食品加工或储存过程中均可产生,但其检测方法多样且操作繁琐、准确率低。QuEChERS法前处理结合气相/液相色谱-质谱分析技术以操作简单、提取净化效果好、灵敏度高、回收率稳定以及能有效地提高检测速率和通量等优势,在食品中N-二甲基亚硝胺的测定中得到了广泛的应用。本文通过对食品中N-二甲基亚硝胺的前处理方法、检测设备、检测参数进行比较,分析不同检测方法的优缺点。

关键词: 食品; N-二甲基亚硝胺; 检测方法; 前处理

中图分类号: R155 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8456(2023)02-0311-07

DOI: 10.13590/j.cjfh.2023.02.026

Research progress on detection methods of N-dimethylnitrosamine in foodsSHEN Xiangzhen, MING Shuangxi, PAN Qiuli, LIU Wei, YANG Ying, WU Yujian,
XIE Hengjie, ZHANG Ran(Shandong Institute for Food and Drug, State Key Laboratory of Market Regulation, Regulation
Technology of Meat and Meat Products, Shandong Ji'nan 250101, China)

Abstract: N-dimethylnitrosamine is one of the most toxic nitrosamine compounds and can be produced in the process of food processing or storage. The detection methods are various with tedious operation and low accuracy. QuEChERS pretreatment combined with GC/LC-MS has been widely used in the determination of N-dimethylnitrosamine in food due to its advantages of simple operation, good extraction and purification, high sensitivity, stable recovery and effective improvement of detection rate and throughput. The pretreatment methods, detection equipment and detection parameters of N-dimethylnitrosamine in food were compared to analyze the advantages and disadvantages of different methods.

Key words: Foods; N-dimethylnitrosamine; detection methods; pretreatment

GB 2762—2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》^[1]规定了肉制品和水产动物制品中N-二甲基亚硝胺的限量分别为3.0和4.0 μg/kg。由于食品中基质复杂、含油量高、目标物限量低,国标方法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》^[2]的取样量大,前处理耗时长,有毒试剂用量大,不能很好地满足目前食品安全检测的需要。因此,近年来对N-二甲基亚硝胺的分析方法研究、改进已经成为了一个热门方向。食品样品中N-二甲基亚硝胺的传统检测方法往往存在抗干扰能力差、适用范围狭窄、样品前处理过程

复杂等缺点,常规实验室难以普及。

目前,食品中N-二甲基亚硝胺检测的前处理方式主要有蒸馏法、液液萃取法、固相萃取法、QuEChERS法等,作为提取和浓缩的重要方法,部分方法存在有毒有害溶剂消耗量大、提取时间长等缺点,不易满足对食品中N-二甲基亚硝胺的分析要求;食品中N-二甲基亚硝胺检测仪器检测方法主要是利用气相/液相色谱分离技术将目标组分与杂质分离后经检测器定量,部分方法存在基质干扰大、检出限无法满足要求的情况^[3-5]。因此,建立一种简便、稳定的检测方法对食品样品中N-二甲基亚硝胺的定性定量分析发挥重要指导作用。本文主要对近年来肉制品和水产动物制品中N-二甲基亚硝胺不同前处理方法及仪器检测方法进行了简要总结。

收稿日期:2021-12-29

作者简介:沈祥震 男 高级工程师 研究方向为食品安全检测

E-mail:331459358@qq.com

通信作者:张然 男 高级工程师 研究方向为食品安全检测

E-mail:2745811070@qq.com

1 样品前处理方法

食品中N-亚硝胺化合物的测定中净化作用主

要在于消除干扰仪器测定的主要样品基质成分,如油脂、蛋白质、色素、维生素等^[6],食品中 N-亚硝胺化

合物的测定中常见的几种前处理方法及其对检测方法的影响见表 1。

表 1 前处理方法对食品中 N-二甲基亚硝胺检测的影响

Table 1 Influence of pretreatment methods on detection of N-dimethylnitrosamine in food

| 方法名称 | 取样量/g | 有机溶剂 使用量/mL | 回收率/% | 前处理试剂、耗材 所需费用/(元/批) | 优点 | 缺点 |
|-------------|-------|----------------|------------|------------------------|--|--|
| 水蒸气蒸馏法 | 200 | 550 | 61.2~76.5 | 90 | 设备廉价易得,单套蒸馏装置费用可控制在千元以下;适用于水产品、肉制品等固态食品中 N-亚硝胺类化合物的提取;成本较低 | 取样量较大;二氯甲烷等有机试剂使用量较大,对环境污染及人员健康危害较为严重;方法繁琐、前处理时间需 2~3 h,蒸馏气密性差、无法实现高通量检测 |
| 液液萃取法 | 25 | 3 | 81.2~87.0 | 10 | 方法操作简便、试剂消耗少;无需任何前处理设备,成本较低 | 对样品状态要求为液态;容易乳化;上机溶剂二氯甲烷对检测器寿命影响较大 |
| 固相萃取法 | 10 | 18.5 | 78.7~124.0 | 160 | 取样量小,前处理时间可控制在 40~60 min 之内,借助自动化固相萃取平台可以实现高通量处理 | 单批次固相萃取柱价格约 70~80 元,自动化固相萃取平台则需数万元,成本较高 |
| QuEChERS 法 | 10 | 10 | 87.9~107.0 | 100 | 操作步骤简单,称样量少,试剂使用量少,成本较低,前处理时间可控制在 20~30 min 之内,可以实现高通量处理,工作效率高 | 部分油脂含量较高的样品净化效果不彻底,会造成后续仪器检测中进样衬管、流路系统等污染严重 |
| 冷冻熔炼液-液萃取技术 | 90 | 20 | 83.2~85.1 | 40 | 操作简单,仅需萃取一次即可满足要求,有机溶剂用量小,稳定性强 | 耗时较长,前处理时间需 16~18 h;仅适用于液态样品,普适性差;无法实现高通量处理 |

1.1 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法是目前国标法^[2]检测食品中 N-二甲基亚硝胺提取所采用的方法,也是食品中 N-二甲基亚硝胺提取较为经典的前处理方法。该方法在蒸馏管中称取 200 g 试样,并加入 100 mL 水和 50 g 氯化钠,在接收瓶中加入 100 mL 二氯甲烷及少量冰块并将平底烧瓶置于冰浴中用以接收冷凝液,收集 400 mL 冷凝液后加入 20 g 氯化钠和 3 mL 硫酸,振荡萃取后,转移出二氯甲烷后再用 150 mL 二氯甲烷萃取 3 次,合并二氯甲烷并除水后浓缩至近干。蒸馏和提取过程需使用大量二氯甲烷,前处理时间约 1 h。马兴等^[7]利用自制的快速水蒸气蒸馏装置对肉制品和水产制品中 13 种 N-亚硝胺化合物的蒸馏条件进行了优化,定量限为 0.17~0.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。水蒸气蒸馏法所用蒸馏、提取设备廉价易得、可适性强,但同时存在所用提取试剂二氯甲烷对环境污染及人员健康危害较为严重、方法繁琐、蒸馏时间长、蒸馏气密性难以控制、无法实现高通量检测等缺点。

1.2 液液萃取法

液液萃取法是根据被测物在两种液体中的溶解度不同,将被测物从一种液体相转移到另一种萃取溶剂液体相的过程,通过溶剂萃取以实现净化、浓缩等目的^[8]。田冲等^[9]利用液液萃取法提取啤酒中 7 种亚硝胺类化合物,结果回收率为 81.2%~87.0%;Kim 等^[10]考察了一种从电子烟替代液中提取和纯化烟草特异性亚硝胺液液萃取方法,通过对比各种萃取溶剂的提取效果后,将二氯甲烷作为萃

取剂用于亚硝胺的萃取过程,以实现更高的回收率。液液萃取法所选用试剂较为常见、普适性强,但也存在对样品状态要求为液态、容易乳化、溶剂对人员健康不友好等缺点。

1.3 固相萃取法

固相萃取技术是利用固体吸附剂将被测物选择性吸附到固体吸附剂上,经淋洗净化后使用洗脱剂将被测物洗脱的过程。固相萃取技术具有富集效果好、回收率高、操作简单等优点,是目前食品中微量污染物分析应用较广泛的样品前处理技术^[11]。

近年来,随着商品化的固相萃取小柱与自动化前处理平台方面结合的应用越来越普遍,自动化前处理效率得到了进一步的提高。食品分析中常用商品化固相萃取小柱的填料主要有 C_{18} 、PSA、HLB 等类型,因此,试验过程中应根据被测物及样品的性质选择与之相适合的填料类型,以获得较高的回收率和较好的净化效果。李登昆等^[12]用乙腈提取后选用 Captiva EMR-Lipid 固相萃取小柱净化提取液,低温微流氮吹浓缩净化液,采用气相色谱-串联质谱仪内标法定量检测牛奶中 9 种 N-亚硝胺的含量。9 种被测物的检出限为 0.003~0.043 $\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为 78.7%~124%;张建斌等^[13]比较了 C_{18} 、中性氧化铝和活性炭 3 种固相萃取柱对肉制品中 9 种 N-亚硝胺超声波提取的净化效果,通过回收率试验得出活性炭固相萃取小柱的回收率最高,达 66.76%~93.20%。得益于固相萃取柱的高选择性,选取固相萃取小柱净化提取 N-二甲基亚硝胺,不仅大大减少了取样量,而且样品前处理时间也得到了

大幅度的缩短,借助自动化前处理平台,更能进一步解放人力、实现高通量处理。

1.4 QuEChERS法

QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe)方法^[14]原理类似于固相萃取法,与固相萃取法区别在于,固体吸附剂直接加入到提取液里面,且固体分散剂不是吸附被测而是吸附提取液中的杂质干扰物,多用于蔬菜和水果中农药残留的检测^[15]。由于其操作步骤的简单性和灵活性,逐渐被应用于分析各种基质中的各种有机物。对于动物源性基质样品,常用的固体吸附剂主要有 PSA、弗罗里硅土、C₁₈等。戴裕杰等^[16]采用乙腈超声提取、冷冻和 PSA 净化后水浴氮吹浓缩定容经气相色谱-质谱检测方法优化测定中式腊肉中 8 种挥发性 N-亚硝胺,考察了 5 种不同极性的溶剂(乙腈、甲醇、正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯)、6 种不同除杂效果的吸附剂(PSA、C₁₈、甲壳素、壳聚糖、MWCNTs 和纳米 Fe₃O₄)、冷冻时间、吸附剂用量、定容体积等因素对腊肉中 8 种挥发性 N-亚硝胺提取效果的影响,结果表明采用冷冻和 PSA 两步净化降低基质效应,达到了良好的净化效果;通过水浴氮吹浓缩提高方法灵敏度(定量限 0.15~0.47 μg/kg);利用乙腈和超声波辅助提取提高方法准确度(回收率 71.3%~94.1%)得到了比较满意的结果。

张凤艳等^[17]用乙腈振荡提取后采用 EMR 粉末进行净化,冷冻离心后直接取上清 5 μL 低温大体积进样,气相色谱-三重四极杆串联质谱(Gas chromatography triple quadrupole tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)测定水产品中 N-二甲基亚硝胺的含量,其采用的特殊聚合物基质 EMR 专门吸附脂质中 C₅ 及以上的碳链,对脂质具有非常强的选择吸附性,在除掉基质干扰物的同时也不会对被分析物造成影响,故其回收率已提高至 87.9%~107.0%。QuEChERS 方法具有前处理步骤简单、提取净化效果好、成本低廉、可实现样品高通量处理等特点,能有效提高检测效率和通量,特别是新型吸附材料的应用使 QuEChERS 法在食品中 N-二甲基亚硝胺分析有着较好的应用前景。

1.5 其他方法

随着科技的进步,一些前处理新技术不断涌现,给食品中 N-亚硝胺类化合物的检测带来了新的发展。彭俏容等^[18]利用冷冻熔炼液-液萃取技术测定啤酒中的 N-二甲基亚硝胺,该技术利用目标化合物和脂肪、蛋白质等物质在熔点上的差别,低温下这些干扰物会在水相中凝结成冰,水相从液态变为固态的过程中体积增加,促使密闭反应容器内压力

增大,目标化合物从水相富集到有机相中,从而可以得到比较干净的样品提取液。刘珊等^[19]在检测啤酒中 N-二甲基亚硝胺过程中,利用盐辅助分散使萃取液与样品溶液形成乳浊液,然后进行液液微萃取,通过扩大两相之间的界面面积快速富集萃取,结果表明样品添加回收率为 97.7%~104.8%,相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)为 4.07%~8.46%,检出限为 0.03 μg/L,定量限为 0.10 μg/L,达到了快速、准确测定啤酒中 N-二甲基亚硝胺的目的。

2 检测方法

2.1 气相色谱法

气相色谱法检测食品中的 N-亚硝胺主要为被测物经气相色谱柱与干扰物质完全分离后经不同的检测器来定性、定量的过程。常用的检测器为气相色谱氮磷检测器(Gas chromatography-nitrogen phosphorus detector, GC-NPD)和气相色谱氢火焰离子化检测器(Gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID)。NPD 为特异性检测器,对含有 N 元素基团的化合物响应灵敏, FID 为通用性质量检测器,其检出限较高。田冲等^[9]利用液液萃取法前处理,结合气相色谱氮磷检测器检测啤酒中 7 种亚硝胺类化合物,检出限在 0.5~1.1 μg/L。彭俏容等^[18]利用 GC-FID 测定啤酒中的 N-二甲基亚硝胺,虽然采用不分流大体积进样的方式进样分析,但方法检出限依然难以达到国标方法水平,用气相色谱氢火焰离子化检测器的方法定量限为 1.26 mg/kg。

2.2 气相色谱-热能分析仪法

气相色谱-热能分析仪法(Gas chromatography thermal energy analyzer, GC-TEA)作为亚硝胺检测国标方法之一,具有灵敏度高、稳定性好、特异性强等优点。其工作原理是自气相色谱柱分离后的 N-二甲基亚硝胺在热解室中经特异性催化裂解产生一氧化氮(NO)基团,后者与臭氧反应生成激发态 NO-,当激发态 NO-返回基态时发射出近红外光(600~2 800 nm),并被光电倍增管检测(600~800 nm)。由于特异性催化裂解,加上 CTR 过滤器除去杂质,使热能分析仪只能检测 NO-基团,而成为 N-亚硝胺类化合物的特异性检测器^[20,6]。马兴等^[7]利用气相色谱-热能分析仪测定 13 种 N-亚硝胺时,线性相关系数可达 0.995 以上,13 种亚硝胺方法检出限为 0.05~0.18 μg/kg,定量限为 0.17~0.59 μg/kg,添加回收率为 80.1%~112.9%,RSD 为 1.88%~7.16%。咸瑞卿等^[21]在利用 GC-TEA 测定药品中的 N-二甲基亚硝胺时,与气相色谱-质谱法检测药品中 N-二甲

基亚硝胺对比发现,GC-TEA在特异性、背景及基质干扰等方面均优于气相色谱-质谱法。虽然该仪器对含氮化合物具有高选择性、高度灵敏度,但应用范围窄且仪器价格昂贵,后期使用、维护成本较高,实验室配备率较低,普及性不强。

2.3 气相色谱-单极质谱法

由于质谱检测器提供的选择性离子监测模式提高了确定分子量及分子结构的能力,对检测、量化目标物含量及根据目标物的特征离子对目标物进行识别的功能得到了广泛应用。因此气相色谱-质谱法成为食品中常用的检测方法,也是食品中亚硝胺检测国标方法之一^[2,22]。陶进雄等^[23]利用气相色谱-质谱法测定橡胶产品中两种N-亚硝胺,结果显示质量浓度在0.5~10 mg/L范围内线性关系良好,线性相关系数分别为0.999 2和0.999 7,加标回收率为100%~115%,RSD小于10%。李婷等^[24]针对EI源响应较低的情况,采用大体积采样以及5 000倍浓缩后,采用气相色谱-质谱法测定水中痕量9种N-亚硝胺,结果表明9种N-亚硝胺标准曲线的相关系数良好,采用标准偏差(SD法,加标10 ng/L)和信噪比(S/N)法测得的方法检出限分别为0.8~4.3和0.2~5.0 ng/L,10 ng/L水平加标9种N-亚硝胺的回收率分别为75%~103%,方法可行。赵华等^[25]采用GC-MS测定了腌制水产品中6种N-亚硝胺化合物,结果显示,在10~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内,线性相关系数可达0.999 8以上,重现性良好,RSD小于8%,回收率在79%~105%,检出限在0.03~0.05 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.4 气相色谱-串联质谱法

随着质谱技术的发展和检测能力的提升,GC-MS/MS越来越普及,GC-MS/MS也因检测灵敏度高、准确性好等优点逐步成为N-二甲基亚硝胺检测的主流方法。侯靖等^[26]建立了一种基于同位素稀释-气相色谱-串联质谱测定肉制品中N-二甲基亚硝胺的方法,N-二甲基亚硝胺在1.0、3.0和10 $\mu\text{g/kg}$ 水平时加标回收率为97.5%~120.9%,RSD为0.76%~5.90%,准确度与精密度良好;朱萌萌等^[27]建立了一种GC-MS/MS法检测肉制品中10种挥发性N-亚硝胺类化合物残留量的方法,10种挥发性N-亚硝胺类化合物在1.00~1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好,相关系数均在0.99以上,方法的检出限(Limit of detection, LOD, S/N=3)和定量限(Limit of quantitate, LOQ, S/N=10)分别为0.01~0.02和0.04~0.07 $\mu\text{g/kg}$,能极大地满足国标限量检测要求。陈丽香等^[28]建立了一种同时检测干制水产品中9种N-亚硝胺类化合物的GC-MS/MS方法,采用外标法定量,9种N-亚硝胺类化合物在0.30~50.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性

关系良好,线性相关系数 $R^2 > 0.999$,方法的检出限为0.3 $\mu\text{g/kg}$,定量限为1.0 $\mu\text{g/kg}$,样品加标回收率在80.41%~113.73%。目前针对GC-MS/MS法测定食品中挥发性亚硝胺的研究较多,检测方法也日趋完善,能够满足现行标准下对食品中N-亚硝胺残留量检测的要求。

2.5 液相色谱-串联质谱法

由于气相色谱的原理限制,基于气相色谱法基础上的检测方法须将目标物提取液溶剂转化为易挥发的有机溶剂,而液相色谱则无需考虑此类限制,从而简化前处理步骤、优化处理方法。罗茜等^[29]采用无需任何前处理直接进样的方式,检测生活饮用水中8种N-亚硝胺类化合物,氘代同位素标记内标法定量,N-二甲基亚硝胺的检出限及定量限分别为0.1和1.0 ng/L。张力群等^[30]将水样过椰壳活性炭小柱富集,二氯甲烷洗脱后,采用液相色谱-串联质谱法测定饮用水中8种N-亚硝胺类化合物含量,结果表明在5~200 ng/L范围内方法线性关系良好,相关系数均 > 0.999 ,检出限为0.20~0.50 ng/L,定量限为0.67~1.67 ng/L,回收率为67.62%~137.34%。液相色谱-串联质谱法检测食品中N-亚硝胺类化合物具有前处理过程简单、基质干扰小、检出限低等优点,因此具有巨大的发展前景。

2.6 超临界流体色谱法

超临界流体萃取(Supercritical fluid extraction, SFE)是以超临界流体为流动相,利用其高渗透和高溶解力来提取分离化合物的过程,超临界流体的高扩散率、低黏度及高溶剂化能力等独特的物理特性使其兼具气体所不具备的溶解能力和液体不具备的扩散能力,因此,超临界流体能有效地从目标基质中提取目标化合物^[31-32]。SCHMIDTSDORFF和SCHMIDT^[33]通过超临界流体色谱法对药物中9种亚硝胺类化合物进行分析检测,选用二氧化碳和0.1%三氟乙酸甲醇溶液作为洗脱液进行梯度洗脱,并串联两根 C_{18} 色谱柱进行分离。方法的灵敏度、分析速度、被测物的种类等方面均优于LC-MS/MS和GC-MS/MS方法。

除了上述检测方法外,N-亚硝胺的检测还有分光光度法、荧光法、薄层色谱法、电化学法等,由于这些方法在检出限、灵敏度、准确度等方面存在一定的局限性,而逐渐被适用性更强的仪器色谱分析法所代替,不同检测仪器和方法对食品中N-二甲基亚硝胺检测的影响见表2。但值得一提的是,电化学法以其成本低、操作简单、检测迅速、灵敏度高、不受样品颜色和浊度的影响等优势在N-二甲基亚硝胺快速检测领域受到越来越多的关注,在监测空

气、水体等基质内 N-二甲基亚硝胺的含量方面取得了一定的成绩,也为食品加工过程中实时监测 N-二甲基亚硝胺的含量提供了思路,但由于食品中基质

复杂,含有抗坏血酸等还原性物质,容易产生强烈的背景电流信号,增加背景干扰^[34-35],方法实用性有待进一步研究。

表2 检测仪器和方法对食品中 N-二甲基亚硝胺检测的影响

Table 2 Influence of instruments and methods on detection of N-dimethylnitrosamine in food

| 方法名称 | 检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$) | 回收率/% | 仪器价值/(万元/套) | 优点 | 缺点 |
|-------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------|---------------------------------------|---|
| 气相色谱法 | NPD:0.5~1.1 FID:1260 | NPD:81.2~87.0 FID:83.24~85.14 | 30~40 | 仪器购置成本较低,NPD检测器只对含N、P元素的化合物响应,干扰较小 | 检出限较高,无法满足国标限量要求 |
| 气相色谱-热能分析仪法 | 0.17~0.59 | 80.1~112.9 | 60~80 | 对含氮类化合物具有高选择性;灵敏度高,基质效应干扰较小 | 仅能检测含氮类化合物,应用范围窄且价格昂贵,维护成本较高;实验室配备率较低,普及性不强 |
| 气相色谱-单极质谱法 | 0.03~0.05 | 75~115 | 90~110 | 灵敏度高、回收率好 | 浓缩倍数较大,部分样品提取液需进行5000余倍浓缩,对痕量分析要求较高 |
| 气相色谱-串联质谱法 | 0.01~1.0 | 80.41~120.9 | 120~150 | 灵敏度高,二级离子碎片定性更加准确,回收率较稳定 | 仪器价格较昂贵,实验室配备率较低,普及性不强 |
| 液相色谱-串联质谱法 | 0.000 67~0.001 67 | 67.62~137.34 | 140~160 | 无需溶剂转换,提取溶剂可直接上机检测;前处理简单,基质效应干扰小、检出限低 | 回收率稳定性较差,仪器价格较昂贵,实验室配备率较低,普及性不强 |
| 超临界流体色谱法 | 0.000 46~0.000 82 | 91.15~107.81 | 180~200 | 无需使用有机溶剂,前处理简单,检出限低 | 仪器价格较昂贵,难以实现批量处理,普及性较差 |

3 讨论

由于 N-亚硝胺检测国家标准方法存在操作复杂、耗时较长、难以实现高通量检测等问题,开发更高效的 N-亚硝胺的检测方法显得更为迫切。

前处理过程中由于食品的基质复杂,检测中存在基质干扰、样品回收率低、前处理繁杂等难点问题。国标方法水蒸气蒸馏法设备廉价易得,但对样品需求量较大,回收率较低;液液萃取法和冷冻熔液萃取法只能处理液态样品,方法适用性较差;固相萃取法和 QuEChERS 法虽然处理成本费用要高于其他方法,但其操作简单,提取净化效果较好,而且能有效地提高检测速率和通量。与固相萃取法比较,QuEChERS 法在方法稳定性、有机试剂使用量、耗材成本及为实现高通量处理所需购置仪器成本等方面有着明显的优势,特别是近年来新型吸附材料的商品化应用使 QuEChERS 法在食品中 N-亚硝胺的分析有着较好的应用前景。

仪器检测方法中气相色谱法检出限较高难以满足检验需求,气相色谱-热能分析仪法和超临界流体色谱法单一性太强,仪器使用维护成本高,难以大规模应用。相比较而言,气相色谱-单极质谱法、气相色谱-串联质谱法、液相相色谱-串联质谱法在灵敏度、回收率和普适性等方面均能较好地满足测定要求。

QuEChERS 法前处理结合气相/液相色谱-质谱分析技术以操作简单、提取净化效果好、灵敏度高、回收率稳定和能有效地提高检测速率和通量等优

势,在测定食品中 N-二甲基亚硝胺得到了广泛的应用。由于部分油脂含量较高的样品 QuEChERS 法净化效果不彻底,会对气相色谱的进样系统和液相色谱的流路系统造成污染等不足,所以开发新型吸附材料和优化各种吸附材料的配比以清除样品提取液中的残余油脂亦是未来研究食品中 N-二甲基亚硝胺检测的一个重要方向。

参考文献

- [1] 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 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission, National Food and Drug Administration. National food safety standard—Maximum levels of contaminants in foods: GB 2762—2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [2] 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, National Food and Drug Administration. National food safety standard—Determination of N-nitrosamines in foods: GB 5009.26—2016 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [3] 倪松,崔颖,姜涛,等. 食品中 N-亚硝胺类化合物检测方法研究进展[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(6): 215-219.
NI S, CUI Y, JIANG T, et al. Research progress in detection methods of N-nitrosamines in foods [J]. Food Research and Development, 2018, 39(6): 215-219.
- [4] 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 X Y, LIN P, FANG E H, et al. Research progress in

- analysis of nitrosamines in food [J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 36(4): 597-605.
- [5] 李晓, 贝尔, 汪隽, 等. 食品和饮用水中的亚硝胺研究进展 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34(22): 13-18.
LI X, BEI E, WANG J, et al. Research progress of N-nitrosamine in food and drinking water [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(22): 13-18.
- [6] Hao Dong, Xindong Guo, Yanping Xian, et al. A salting out-acetonitrile homogeneous extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of thirteen N-nitrosamines in skin care cosmetics [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1422: 82-88.
- [7] 马兴, 肖亚兵, 陈颖, 等. 快速水蒸气蒸馏-气相色谱热分析仪器法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 Y B, CHEN Y, et al. Determination of 13 N-nitrosamines in meat and aquatic products by gas chromatography-thermal energy analyzer with rapid steam distillation [J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(20): 198-203.
- [8] RIDGWAY K, SMITH R M, LALLJIE S P D. Sample preparation for food contaminant analysis [M]. USA: Academic Press, 2012: 819-833.
- [9] 田冲, 葛怡聪, 陈俏, 等. 气相色谱法测定啤酒中N-亚硝胺类化合物 [J]. *食品科技*, 2021, 46(10): 294-297.
TIAN C, GE Y C, CHEN Q, et al. Determination of N-nitrosamine compounds in beer by gas chromatography [J]. *Food Science and Technology*, 2021, 46(10): 294-297.
- [10] KIM H J, SHIN H S. Determination of tobacco-specific nitrosamines in replacement liquids of electronic cigarettes by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1291: 48-55.
- [11] 李广庆, 马国辉. 固相萃取技术在食品痕量残留和污染分析中的应用 [J]. *色谱*, 2011, 29(7): 606-612.
LI G Q, MA G H. Recent applications of solid-phase extraction techniques for analysis of trace residues and contaminants in food [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2011, 29(7): 606-612.
- [12] 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 D K, ZHANG Y, ZHAO S Q, et al. Determination of 9 N-nitrosamines in milk by gas chromatography tandem mass spectrometry with solid phase extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis: Part B: Chemical Analysis*, 2021, 57(6): 487-492.
- [13] 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 J B, MA L Z, ZHANG T, 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.
- [14] CONCHA-MEYER A, GRANDON S, SEPÚLVEDA G, et al. Pesticide residues quantification in frozen fruit and vegetables in Chilean domestic market using QuEChERS extraction with ultra-high-performance liquid chromatography electrospray ionization Orbitrap mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 295: 64-71.
- [15] CASTILLO M, GONZÁLEZ C, MIRALLES A. An evaluation method for determination of non-polar pesticide residues in animal fat samples by using dispersive solid-phase extraction clean-up and GC-MS [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(5): 1315-1328.
- [16] 戴裕杰, 关荣发, 黄海智, 等. 改进的QuEChERS-气相色谱-质谱法测定中式腊肉中8种挥发性N-亚硝胺 [J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 266-273.
DAI Y J, GUAN R F, HUANG H Z, et al. Determination of eight volatile N-nitrosamines in Chinese bacon by modified QuEChERS and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2021, 42(20): 266-273.
- [17] 张凤艳, 蒋万枫, 王蓓, 等. 水产品中N-二甲基亚硝胺气相色谱-串联质谱测定样品处理方法的改进 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2018, 28(11): 1306-1308, 1317.
ZHANG F Y, JIANG W F, WANG B, et al. Improvement of sample pretreatment method for determination of N-dimethylnitrosamine in aquatic products by gas chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2018, 28(11): 1306-1308, 1317.
- [18] 彭俏容, 唐涛, 于淑新, 等. 基于冷冻熔炼的液-液萃取/气相色谱法测定啤酒中的N-二甲基亚硝胺 [J]. *色谱*, 2014, 32(4): 433-437.
PENG Q R, TANG T, YU S X, et al. Determination of N-nitrosodimethylamine in beer by frozen zone melting liquid-liquid extraction/gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(4): 433-437.
- [19] 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 T Y, HOU T Y, et al. Rapid determination of N-dimethyl nitrosamine in beer by salt-assisted dispersible liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2020, 11(16): 5713-5718.
- [20] ANDRADE R, REYES F G R, RATH S. A method for the determination of volatile N-nitrosamines in food by HS-SPME-GC-TEA [J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(1): 173-179.
- [21] 戚瑞卿, 巩丽萍, 邢晟, 等. 气相色谱-热能分析法测定缇沙坦及其制剂中的N-二甲基亚硝胺 [J]. *药物分析杂志*, 2019, 39(8): 1501-1505.
XIAN R Q, GONG L P, XING S, et al. Determination of N-dimethylnitrosamine in valsartan and its preparation by GC-TEA [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2019, 39(8): 1501-1505.
- [22] VAZQUEZ-ROIG P, PICO Y. Gas chromatography and mass spectroscopy techniques for the detection of chemical contaminants and residues in foods [M]. *Chemical Contaminants and Residues in Food*. Amsterdam: Elsevier, 2012: 17-61.
- [23] 陶进雄, 张海焯, 林紫薇. 气相色谱-质谱法测定橡胶产品中两种N-亚硝胺 [J]. *分析试验室*, 2019, 38(9): 1051-1056.
TAO J X, ZHANG H X, LIN Z W. Determination of two N-

- nitrosamines in rubber materials by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(9): 1051-1056.
- [24] 李婷, 鲜啟鸣. GC-EI/MS同时测定水中9种N-亚硝胺[J]. 中国测试, 2013, 39(4): 40-44.
- LI T, XIAN Q M. Simultaneous determination of nine N-nitrosamine species in water by gas chromatograph-mass spectrometer in electron ionization (EI) mode [J]. China Measurement & Test, 2013, 39(4): 40-44.
- [25] 赵华, 王秀元, 王萍亚, 等. 气相色谱-质谱联用法测定腌制水产品中的挥发性N-亚硝胺类化合物[J]. 色谱, 2013, 31(3): 223-227.
- ZHAO H, WANG X Y, WANG P Y, et al. Determination of volatile N-nitrosamine compounds in salted aquatic products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2013, 31(3): 223-227.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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 L X, CHEN J M, CHEN Y M, 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.
- [29] 罗茜, 王东红, 王炳一, 等. 超高效液相色谱串联质谱快速测定饮用水中9种N-亚硝胺的新方法[J]. 中国科学: 化学, 2011, 41(1): 82-90.
- LUO Q, WANG D H, WANG B Y, et al. Rapid and sensitive method for simultaneous determination of nine N-nitrosamines in drinking water by UPLC-MS/MS [J]. Scientia Sinica: Chimica, 2011, 41(1): 82-90.
- [30] 张力群, 刘少颖, 任韧, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法检测生活饮用水8种N-亚硝胺类化合物[J]. 预防医学, 2021, 33(8): 855-858.
- ZHANG L Q, LIU S Y, REN R, et al. Determination of eight N-nitrosamines in drinking water by UHPLC-MS/MS [J]. Preventive Medicine, 2021, 33(8): 855-858.
- [31] 陈耀彬, 卿宁, 罗儒显. 超临界流体萃取技术及应用[J]. 中国皮革, 2010, 39(9): 43-47.
- CHEN Y B, QING N, LUO R X. Technology and applications of supercritical fluid extraction [J]. China Leather, 2010, 39(9): 43-47.
- [32] 程源源, 李涛, 张晓明, 等. 超临界流体技术在工业领域的应用研究进展[J]. 河南化工, 2018, 35(5): 6-11.
- CHENG Y Y, LI T, ZHANG X M, et al. Application research progress of supercritical fluid technology in industrial field [J]. Henan Chemical Industry, 2018, 35(5): 6-11.
- [33] SCHMIDTSDORFF S, SCHMIDT A H. Simultaneous detection of nitrosamines and other sartan-related impurities in active pharmaceutical ingredients by supercritical fluid chromatography [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, 174: 151-160.
- [34] HE M, CROY R G, ESSIGMANN J M, et al. Chemiresistive carbon nanotube sensors for N-nitrosodialkylamines [J]. ACS Sensors, 2019, 4(10): 2819-2824.
- [35] CETÓ X, SAINT C P, CHOW C W K, et al. Electrochemical detection of N-nitrosodimethylamine using a molecular imprinted polymer [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 237: 613-620.