

· 实验技术及其应用 ·

# QuEChERS 净化 - 气相色谱 - 串联质谱法快速测定 腊肉中 15 种 N-亚硝胺

张权<sup>1</sup>, 彭蕾<sup>1</sup>, 吴玉田<sup>1</sup>, 毕珊<sup>1</sup>, 周贻兵<sup>1</sup>, 林野<sup>1</sup>, 龙婷<sup>2</sup>, 陈庆园<sup>1</sup>, 郭华<sup>1</sup>, 刘利亚<sup>1</sup>

1. 贵州省疾病预防控制中心, 贵州 贵阳 550004; 2. 铜仁市疾病预防控制中心

**摘要:** **目的** 建立腊肉中 15 种 N-亚硝胺类化合物的增强型基质去除分散固相萃取结合气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)快速测定方法。**方法** 样品经乙腈振荡提取, 冷冻 30 min 后低温离心, 提取液经增强型脂质去除净化管(QuEChERS EMR-Lipid)和 EMR-Lipid 反萃管进一步净化, 目标物经极性毛细管柱分离后以多反应监测模式(MRM)检测和基质匹配外标法定量。**结果** 在 0.2 ~ 40.0  $\mu\text{g/L}$  范围内线性相关系数均大于 0.990, 方法检出限及定量限分别为 0.03 ~ 0.30  $\mu\text{g/kg}$  和 0.1 ~ 1.0  $\mu\text{g/kg}$ 。三个水平(2.0、5.0 和 10.0  $\mu\text{g/kg}$ )的加标回收率范围为 64.1% ~ 106.1%, 相对标准偏差为 3.48% ~ 14.55%。**结论** 本法无需活化、平衡、洗脱步骤, 消耗溶剂较少, 操作简单, 适用于腊肉中 N-亚硝胺类化合物的快速检测。

**关键词:** 腊肉; N-亚硝胺; 气相色谱 - 串联质谱法; 增强型基质去除分散固相萃取法

中图分类号: R115 文献标志码: A 文章编号: 1003-8507(2025)19-3620-07

DOI: 10.20043/j.cnki.MPM.202505059

## Determination of 15 N-nitrosamines in bacon by QuEChERS purification and gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Quan\*, PENG Lei, WU Yu-tian, BI Shan, ZHOU Yi-bing, LIN Ye, LONG Ting, CHEN Qing-yuan, GUO Hua, LIU Li-ya

\*Guizhou Center for Disease Control and Prevention, Guiyang, Guizhou 550004, China

**Abstract: Objective** To establish a method for the rapid detection of 15 N-nitrosamines in bacon by enhanced matrix removal dispersive solid phase extraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods** The samples were extracted with acetonitrile oscillation, frozen for 30 minutes, and then centrifuged at low temperature. The extract was further purified using an enhanced lipid removal purification tube (QuEChERS EMR-lipid) and an EMR-lipid stripping tube. The N-nitrosamines were separated on a polar capillary column, detected in the multiple reaction monitoring (MRM) mode and quantified by the matrix-matched external standard method. **Results** The linear correlation coefficients of the method were greater than 0.990 in the range of 0.2-40.0  $\mu\text{g/L}$ , with the detection and quantification limits of 0.03-0.30 and 0.1-1.0  $\mu\text{g/kg}$ , respectively. The recoveries were 64.1%-106.1% at three spiked levels (2.0, 5.0, 10.0  $\mu\text{g/kg}$ ), with the relative standard deviations (RSDs) ranging from 3.48% to 14.55%. **Conclusion** The method does not require activation, equilibration, or elution steps, consumes less solvent, is simple and rapid, and is suitable for the rapid detection of 15 N-nitrosamines in bacon.

**Keywords:** Bacon; N-nitrosamines; Gas chromatography-tandem mass spectrometry; Enhanced matrix removal dispersive solid phase extraction

腊肉是我国传统且具有独特风味的肉制品之一, 贵州腊肉的制作过程也非常独特, 一般选用当地的木材和柴火进行长时间的烟熏, 是当地的特色美食之一。<sup>[1-2]</sup> 硝酸盐因具有护色、抑菌、改良肉质等作用, 在

腊肉的生产加工过程中硝酸盐常被作为主要原材料<sup>[3]</sup>, 由于高盐腌制, 以及烟熏、发酵等过程, 如果控制不当, 亚硝酸盐在酸性条件下会和胺类物质形成致癌物亚硝胺, 食用后存在健康隐患。

目前, 腊肉中亚硝胺检测主要参照《食品中 N-亚硝胺类化合物的测定》(GB 5009.26-2023), 但标准中只针对 N-二甲基亚硝胺(NDMA)<sup>[4]</sup>。同时该标准中规定四种检测方法, 其中气相色谱-热能分析法虽具有检测快速、灵敏度高等优点, 但其价格昂贵, 应

**基金项目:** 贵州省卫生健康委科学技术基金项目(gzwbj2024-224); 贵州疾控博士工作室(bsgz2025-01); 贵州省卫生健康委省级重点建设学科项目

**作者简介:** 张权(1988-), 男, 硕士, 主管技师, 研究方向: 食品及环境中污染物分析

**通信作者:** 刘利亚, E-mail: 373604946@qq.com.

用范围窄<sup>[5]</sup>。水蒸气蒸馏法虽净化效果好,缺点是需要的样品量较大,分析周期较长,溶剂消耗量较大,操作繁琐,关键步骤较多<sup>[6]</sup>。而 QuEChERS-气相色谱-质谱法中虽然应用较广,但需要配备大体积程序升温进样口,一般实验室并未配备,因此国家标准检测方法还有待进一步优化。

样品前处理是腊肉检测中的关键和难点<sup>[7]</sup>,由于其基质复杂,脂肪和蛋白质的含量较高,以及 N-亚硝胺化合物都易溶于水、易挥发,导致在检测过程中,经常出现油脂难以净化完全,目标物容易损失,难以准确定量<sup>[8-9]</sup>。目前,商品化的适用于肉制品的净化材料众多,在肉制品净化方面都有一定的应用<sup>[10-11]</sup>,本研究通过比较肉制品中目前常用的净化方法,确定最优净化方式并结合 GC-MS/MS 快速检测腊肉中 15 种 N-亚硝胺化合物,同时对贵州省 2024 年食品安全风险监测地方专项所收集的 130 份代表性腊肉样品中 N-亚硝胺类化合物进行检测,发现我省腊肉中 N-亚硝胺化合物种类,为其他肉制品中 N-亚硝胺的测定和法规完善提供参考。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂** Scion-TQ 气相色谱质谱联用仪(美国 BRUKER 公司);FW100 型高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司);DMV-16 型涡旋混合器(广东省科寅实验室设备有限公司);Sigma3-18K 型台式高速冷冻离心机(德国西格玛公司)。

12 种亚硝胺类混合标准溶液(100 mg/L,上海安谱实验科技股份有限公司);N-亚硝基乙基异丙胺(100 mg/L,纯度>99.8%,曼哈格生物科技有限公司);N-亚硝基二异丙基胺(10 mg,纯度>99.5%,北方伟业计量技术研究院);N-亚硝基二异丁胺(100 mg/L,纯度>99.8%);标准品试剂:乙腈、甲醇、二氯甲烷、乙酸乙酯(色谱纯,纯度均>99.8%,美国 TEDIA 公司)。Cleanert 亚硝胺专用检测管(含分散固相萃取管及 Nitro 亚硝胺专用净化管,博纳艾杰尔科技有限公司),dSPE 亚硝胺检测萃取净化管(含 dSPE 分散固相萃取管,吡咯烷酮-聚苯乙烯二乙烯基苯净化管,dSPE 基质分散固相萃取管,上海安谱实验科技股份有限公司);PLS-A QuEChERS 净化管(150 mg,迪马科技有限公司);EMR-Lipid dSPE 增强型基质去除净化管及反萃管(安捷伦科技有限公司);Clean-up LPAS 多功能净化柱(500 mg/5 ml,北京科德诺斯技术有限公司);HLB 固相萃取柱(200 mg/6 ml,安捷伦科技有限公司);Captiva EMR-Lipid HF 固相萃取柱(600 mg/6 ml,安捷伦科技有限公司)。

**1.2 标准溶液配制** 将 N-亚硝基二异丙基胺标准

品用乙腈溶解后通过稀释配制成浓度为 100.0 mg/L 标准储备液,然后分别吸取 3 种亚硝胺单个标准溶液及 12 种亚硝胺类混合标准溶液各 1.00 ml,稀释配制成浓度为 1.00 μg/ml 的 15 种亚硝胺混合标准储备液,于 -18℃ 保存,用乙腈稀释成 0.20 μg/L ~ 40.0 μg/L 的标准系列溶液。空白基质溶液经氮气吹干后分别加入 1.00 ml 上述混合标准工作液复溶后配制成基质匹配混合标准工作溶液系列。

**1.3 样品** 来自于贵州省 2024 年食品安全风险监测地方专项,由贵阳市、遵义市、毕节市、黔东南州、铜仁市、黔西南州、黔南州、安顺市、六盘水市 9 个行政区域大型超市采集的 130 份腊肉样品。选取 250 g 以上代表性样品切块后置于粉碎机,捣碎后均匀制样置于玻璃样品瓶中,密封,做好标识,于 -18℃ 冷冻保存备用。

**1.4 分析条件** HP-INNO Wax 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm),载气为高纯氦气,碰撞气为高纯氦气;程序升温条件:起始温度为 60℃,保持 1 min,以 10℃/min 速率升高至 140℃,以 5℃/min 速率升高至 150℃保持 2.0 min,以 20℃/min 升至 250℃保持 7 min,共 25.0 min,溶剂延迟时间为 4.5 min;进样口温度为 250℃,流速为 1.0 ml/min,不分流进样,进样量为 1.0 μl。

质谱离子源温度为 200℃,传输线温度为 250℃;电离模式为电子轰击离子化(EI),电离能量为 70 eV;多反应监测模式(MRM);方法的质谱参数见表 1。

### 1.5 样品前处理

**1.5.1 QuEChERS 法** 称取 5.00 g 腊肉样品置于 50 ml 离心管中,加入 10 ml 水和 10 ml 乙腈,涡旋 1 min,加入 6 颗玻璃珠均质子,再加入提取包(含 4.0 g 无水硫酸镁和 1.0 g 氯化钠),高速振荡 1 min,以 10 000 r/min 条件(离心半径 9.5 cm)离心 5 min,上清液待净化。取不同体积的上述净化液分别加入到对应的净化管中(Agela 取 1 ml 加入 Cleanert Nitro 净化管,CNW 取 5 ml 加入吡咯烷酮-聚苯乙烯二乙烯基苯净化管、净化前需加 5 ml 水活化,Dima 取 5 ml 加入 PLS-A 净化管),涡旋混匀后 8 000 r/min 离心 5 min,移取全部净化液于基质分散固相萃取管中(Agela 可跳过此步骤直接过滤后上机测定,CNW 和 Dima 萃取管内为 1.6 g 硫酸镁和 0.4 g 氯化钠),振荡提取 2 min 后放入冷冻离心机中,以 8 000 r/min(离心半径 9.5 cm)条件于 4℃ 离心 5 min,取上清液约 1.0 ml 过 0.22 μm 针式过滤器后上机测定。

**1.5.2 EMR-Lipid dSPE 法** 称取 5.00 g 腊肉样品于 50 ml 离心管中,加入 10 ml 乙腈及 6 颗玻璃珠,振荡提取 3 min 后放入 -20℃ 冰箱冷冻 30 min,振荡提取

2 min,以 8 000 r/min 于 0 ℃离心 5 min,向增强型基质去除净化管中加入 5 ml 水,高速振荡 1 min,取 5 ml 提取液加入净化管中,振荡提取 2 min,以 8 000 r/min(离心半径 9.5 cm)条件于 0 ℃离心 5 min,将离心所得全部上清液倒入 15 ml 反萃管中,高速振荡 2 min,以 8 000 r/min(离心半径 9.5 cm)条件于 0 ℃离心 5 min,取上清液约 1.0 ml 过 0.22 μm 针式过滤器后上机测定。

**1.5.3 SPE 法** 称取 5.00 g 腊肉样品于 50 ml 离心管中,加入 10 ml 水后高速振荡 2 min,加入 10 ml 乙腈,振荡提取 2 min,加入 4.0 g 无水硫酸镁和 1.0g 氯化钠,涡旋 1 min,以 10 000 r/min(离心半径 9.5 cm)

条件离心 5 min,取不同体积的上清液于对应的固相萃取柱上(HLB 固相萃取柱上样 2 ml,LPAS 多功能净化柱上样 5 ml 后推动柱塞杆以 1 滴/s 的速度收集净化液,Captiva EMR-Lipid HF 上样 5 ml 后依靠重力自流),收集净化液过 0.22 μm 针式过滤器后上机测定。

## 2 结果

**2.1 提取溶剂的选择** 提取溶剂是影响回收率的关键因素,15 种 N-亚硝胺类化合物的极性较强,多易溶于水、醇、醚等<sup>[2]</sup>,本研究利用空白腊肉样品加标方式分别比较二氯甲烷、乙腈、乙酸乙酯、甲醇四种提取溶剂的提取效率,结果见图 1。

表 1 方法的质谱参数

Table 1 The mass spectrometric parameters of the method

序号	化合物	化学式	CAS	保留时间(min)	离子对(m/z)	碰撞能量(eV)
1	N-亚硝基二甲胺(NDMA)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	62-75-9	5.81	74.0>44.0 <sup>*</sup> ,74.0>42.1	3, 19
2	N-亚硝基甲乙胺(NMEA)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	10595-95-6	6.40	88.0>71.1 <sup>*</sup> ,88.0>42.0	2, 17
3	N-亚硝胺二乙胺(NDEA)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	55-18-5	6.75	102.0>85.0 <sup>*</sup> ,102.0>56.0	2, 15
4	N-亚硝胺吡咯啉(NPYR)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	930-55-2	11.69	100.0>55.1 <sup>*</sup> ,100.0>43.1	5, 9
5	N-亚硝胺甲基苯胺(NMPhA)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	614-00-6	10.94	107.0>106.0 <sup>*</sup> ,107.0>77.0	10, 15
6	N-亚硝胺吗啉(NMorPh)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	59-89-2	12.66	116.0>56.0 <sup>*</sup> ,116.2>86.1	11, 5
7	N-亚硝胺二丙胺(NDPA)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	621-64-7	8.43	130.2>43.0 <sup>*</sup> ,130.2>113.1	9, 7
8	N-亚硝胺哌啶(NPIP)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	100-75-4	11.16	114.0>84.0 <sup>*</sup> ,114.0>41.0	5, 13
9	N-亚硝胺乙基苯胺(NEPhA)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	612-64-6	10.99	121.0>106.0 <sup>*</sup> ,121.0>77.0	5, 20
10	N-亚硝基二正丁胺(NDBA)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	924-16-3	10.78	116.0>99.0 <sup>*</sup> ,116.0>74.1	2, 8
11	N-亚硝胺二苯胺(NDPhA)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	86-30-6	18.91	169.0>168.1 <sup>*</sup> ,169.0>167.1	17, 30
12	N-亚硝胺二苄胺(NDBzA)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	5336-53-8	21.95	226.0>91.0 <sup>*</sup> ,91.0>65.0	5, 5
13	N-亚硝胺乙基异丙基胺(NEIPA)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	16339-04-1	7.17	116.0>99.0 <sup>*</sup> ,116.0>44.0	5, 15
14	N-亚硝胺二异丙胺(NDiPA)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	601-77-4	7.49	130.0>88.0 <sup>*</sup> ,130.0>42.0	5, 10
15	N-亚硝胺二异丁胺(NDIBA)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	997-95-5	8.69	84.0>57.0 <sup>*</sup> ,115.0>84.0	5, 3

注:<sup>\*</sup>为定量离子对。

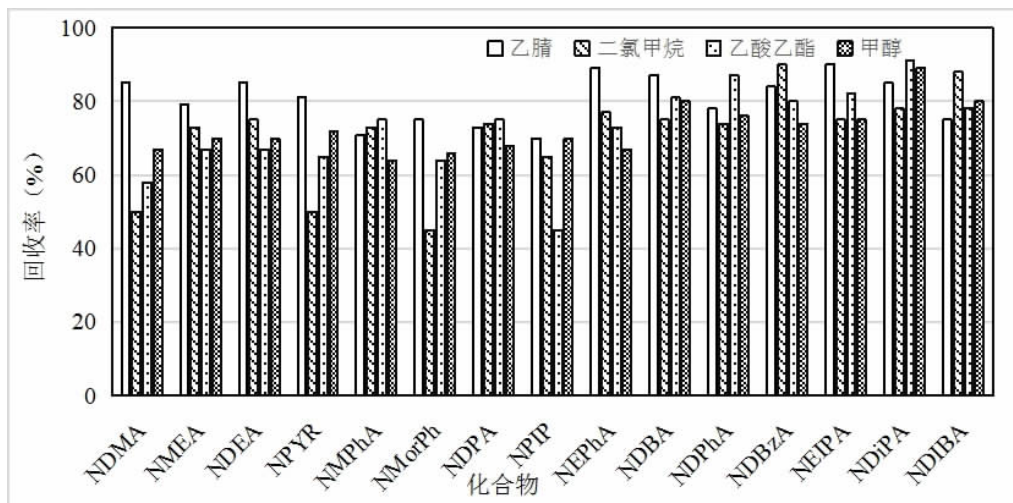


图 1 不同提取剂的回收率比较

Figure 1 The recovery comparison of different extraction solvents

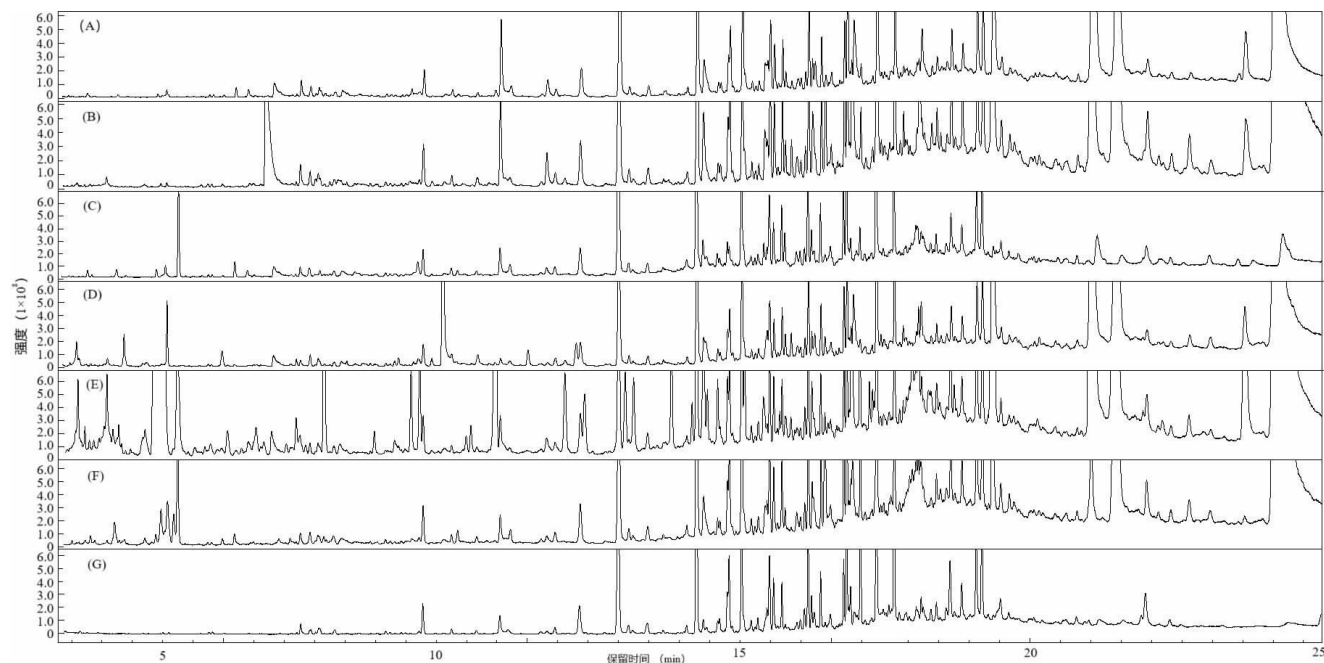
结果表明,当甲醇为提取剂时,盐析后甲醇与水无法分层,无法进行后续操作;当二氯甲烷、乙酸乙酯

为提取剂时,N-亚硝基二甲胺、N-亚硝胺吗啉和 N-亚硝胺哌啶三种化合物提取回收率较低,其次由于这

两种溶剂的极性较弱,易提取出更多油脂,出现严重乳化现象,不利于后续净化过程;当乙腈为提取剂时,目标物回收率较好,且乙腈可沉淀蛋白。因此,选择乙腈为提取溶剂。

**2.2 净化方法优化** 腊肉样品中存在脂肪、色素、甾醇等杂质,N-亚硝胺化合物易溶于水、易挥发,导致

在检测过程中,经常出现油脂难以净化完全<sup>[13]</sup>。目前,腊肉基质常用的净化方式有 QuEChERS、dSPE 和 SPE 法,本研究分别选取 7 份腊肉空白样品,分别根据“1.5”所述进行样品前处理,在全扫描模式(扫描范围:50~500 m/z)下分别测定,不同净化方式的总离子流色谱图见图 2。



注:图 A 为 Dima QuEChERS;图 B 为 Agela QuEChERS;图 C 为 EMR-Lipid dSPE;图 D 为 LPAS-SPE;图 E 为 HLB-SPE;图 F 为 Captiva EMR-Lipid HF-SPE;图 G 为 CNW QuEChERS。

图 2 不同净化方式的样品液全扫描谱图

Figure 2 The full scan spectrogram of the sample solutions by different purification methods

由图 2 可见,CNW QuEChERS、EMR-Lipid dSPE 净化法都可有效降低杂质干扰,净化效果较好,最终确定以 EMR-Lipid dSPE 为净化柱。腊肉中脂肪含量较高,通常可利用冷冻和低温离心的方法使脂肪从提取液中析出并分离,一般冷冻时间 30 min 后除脂效果会更加彻底<sup>[14]</sup>,本研究利用腊肉空白样品,按照“1.5.2”节进行操作,在全扫描模式(扫描范围:50~500 m/z)测定,分别对冷冻/低温离心(-20℃冰箱冷冻 30 min,0℃下离心)与常温下操作的除脂效果进行比较,结果表明,腊肉样品经冷冻过后的除脂效果较好,样品全扫描谱图基线较平,杂质干扰较小,所以后续实验中样品提取后在放入 -20℃冰箱冷冻 30 min,并采用低温离心。

**2.3 色谱柱的选择** 15 种 N-亚硝胺化合物分子量和极性差异较大<sup>[15]</sup>,分别比较了 DB-5MS、DB-1701MS 和 HP-INNOWAX 色谱柱的分离效果。结果表明,DB-5MS 柱和 DB-1701MS 柱的分离效果较差,特别是 NDMA 的保留时间短,与溶剂峰近,有拖尾现象且易受杂质峰干扰;15 种目标物在 HP-INNOWAX 柱

峰形较好且在 25 min 内都能有很好的分离,腊肉加标样品的总离子流色谱图见图 3。

**2.4 定量方法** N-亚硝胺类化合物检测通常是按参考文献 4 中以 N-二甲基亚硝胺-D6 为内标,其 N-二甲基亚硝胺-D6 的定性及定量离子对参数(74.0>44.0,碰撞能量 3 V;74.0>42.1,碰撞能量 19 V),但实验中发现,如按该参数设置,N-二甲基亚硝胺和 N-二甲基亚硝胺-D6 中存在离子串扰现象,严重影响定量的准确性,且 N-二甲基亚硝胺分子量较小,特异性的离子对参数较少,所以采用外标法定量。

**2.5 基质效应** 基质效应一直影响质谱分析定量的准确性<sup>[16-17]</sup>,通常基质效应以相对响应值法来评价,即基质标准溶液的峰面积与溶剂标准溶液的峰面积的比值乘以 100%。当基质效应<80%时,表现为基质抑制效应;当基质效应在 80%~120%范围时,基质效应可忽略不计;当基质效应>120%时,表现为基质增强效应<sup>[18-19]</sup>。本研究分别取 5 个批次不同厂家腊肉样品进行混匀制备成混合样品基质,在其中添加混合标准(5 μg/kg)后分别按照“1.5”中的 7 种方式进行操

作,每种方式平行测定 5 次后计算基质效应。结果表明,腊肉基质效应干扰比较严重,未经净化操作很难进行定量分析。当采用 QuEChERS(Agela、Dima)、SPE(LPAS、HLB)净化时 15 种目标物中基质效应在 0~80.0% 分别有 2、2、2 和 1 个,只有经 EMR-Lipid dSPE 净化后的 15 种目标物的基质效应均在 80.1%~120.0%,能更有效地减小基质效应。

**2.6 线性范围、检出限、定量限及加标回收率** 取空白样品分别加入 6 个不同浓度的混合标准溶液,按本

法测定。以 3 倍和 10 倍信噪比(S/N)对应的含量确定方法检出限和定量限。为验证方法的准确度与精密度,取数份腊肉空白样品进行添加回收实验,添加水平为 2.00、5.00 和 10.0 μg/kg,放置隔夜后平行测定 6 次。结果表明,15 种目标物线性关系良好(相关系数  $r^2 > 0.99$ )。方法检出限及定量限分别为 0.03~0.3 μg/kg 和 0.1~1.0 μg/kg; 加标回收率为 64.1%~106.1%, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 3.48%~14.55%。见表 2。

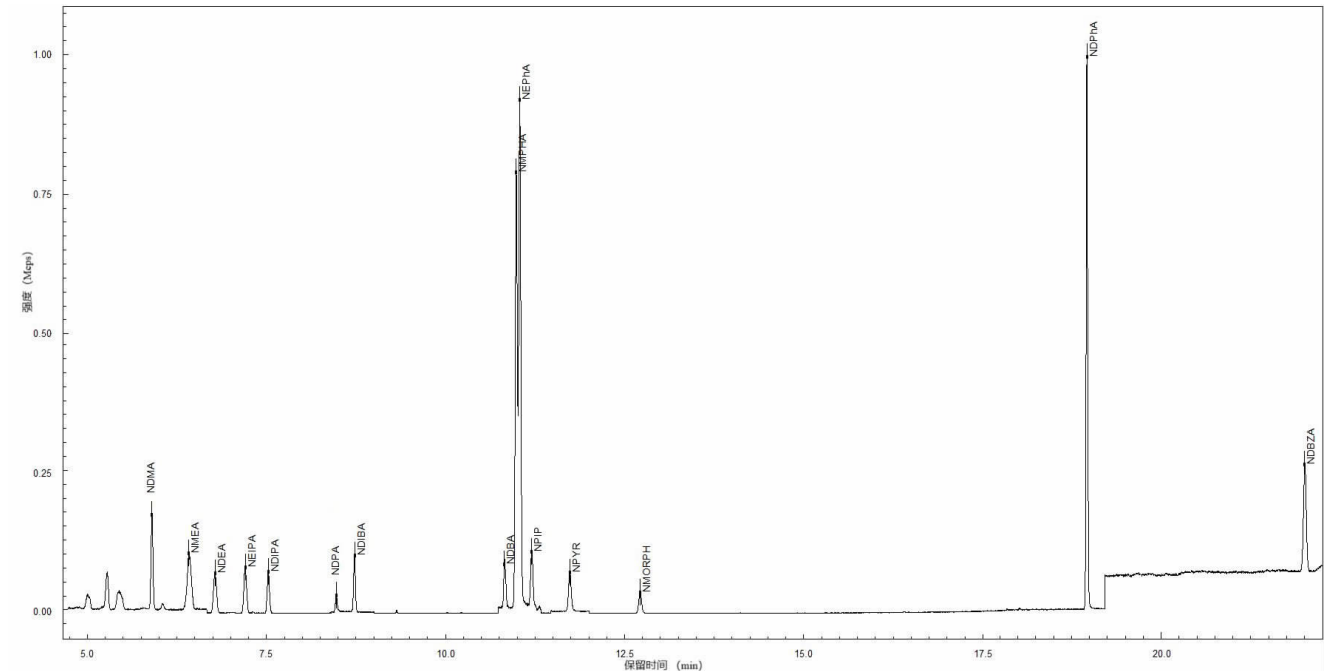


图 3 腊肉加标样品的总离子流色谱图

Figure 3 Total ion chromatogram of a spiked bacon sample

表 2 方法的性能参数(n=6)

Table 2 The performance parameters of the method (n=6)

被测化合物	线性范围 (μg/L)	回归方程	相关系数 ( $r^2$ )	检出限 (μg/kg)	定量限 (μg/kg)	2.00 μg/kg		5.00 μg/kg		10.0 μg/kg	
						回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)
NDMA	0.2~40.0	$Y=3.311 \times 10^3 X + 7.830 \times 10^5$	0.996 4	0.15	0.5	87.2	9.36	94.4	13.86	87.9	10.71
NMEFA	0.2~40.0	$Y=3.027 \times 10^3 X - 4.002 \times 10^3$	0.998 8	0.15	0.5	93.4	7.55	95.2	6.02	83.3	8.92
NDEFA	0.2~40.0	$Y=2.313 \times 10^3 X - 1.195 \times 10^3$	0.999 2	0.15	0.5	85.3	9.48	84.5	11.37	76.7	10.25
NPYP	0.2~40.0	$Y=1.889 \times 10^3 X - 2.395 \times 10^3$	0.998 4	0.15	0.5	84.5	14.33	88.1	14.38	81.5	3.48
NMPhA	0.2~40.0	$Y=1.193 \times 10^4 X - 1.990 \times 10^4$	0.996 8	0.03	0.1	99.1	7.79	85.4	3.57	86.3	14.28
NMorPh	0.2~40.0	$Y=9.347 \times 10^2 X - 6.099 \times 10^3$	0.999 2	0.15	0.5	84.3	10.30	94.6	4.69	81.5	9.39
NDPA	0.2~40.0	$Y=5.091 \times 10^2 X - 5.373 \times 10^2$	0.999 4	0.30	1.0	88.8	13.56	93.1	12.05	83.5	7.88
NPIP	0.2~40.0	$Y=1.876 \times 10^3 X - 4.781 \times 10^3$	0.997 7	0.15	0.5	96.1	12.58	95.7	11.39	86.1	10.54
NEPhA	0.2~40.0	$Y=1.140 \times 10^4 X + 4.497 \times 10^3$	0.999 0	0.03	0.1	77.1	8.67	87.9	8.54	83.8	4.77
NDBA	0.2~40.0	$Y=2.090 \times 10^3 X - 8.528 \times 10^2$	0.998 6	0.15	0.5	85.6	10.36	93.0	9.36	82.8	10.81
NDPhA	0.2~40.0	$Y=1.088 \times 10^5 X + 4.258 \times 10^5$	0.999 6	0.03	0.1	106.1	5.36	101.1	7.58	86.8	8.36
NDBzA	0.2~40.0	$Y=1.038 \times 10^3 X - 9.962 \times 10^2$	0.999 0	0.15	0.5	91.5	7.48	80.9	8.95	80.7	12.38
NEIPA	0.2~40.0	$Y=2.772 \times 10^3 X - 1.152 \times 10^3$	0.998 8	0.15	0.5	64.1	12.39	73.7	6.52	81.8	14.55
NDiPA	0.2~40.0	$Y=1.213 \times 10^3 X - 6.851 \times 10^2$	0.997 8	0.15	0.5	78.4	10.36	99.0	7.36	87.2	7.96
NDIBA	0.2~40.0	$Y=5.972 \times 10^2 X - 2.420 \times 10^1$	0.996 9	0.10	0.3	82.3	14.21	83.8	11.3	75.0	4.56

2.7 实际样品的检测 采用本法测定了 130 份腊肉样品,结果表明,在 6 份腊肉样品中各检出至少 1 种亚硝胺化合物残留,检出率最高的分别是 NDMA、NDIBA、NMPHA 及 NDPHA,其中检出 NDMA 的残留量在 0~10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,超过 GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中的限量值( $\text{NDMA} < 3.0 \mu\text{g}/\text{kg}$ ),这可能与腊肉独特的加工工艺有关<sup>[20]</sup>。

### 3 结论

本研究建立了增强型基质去除技术结合 GC-MS/MS 快速筛查贵州产腊肉中 15 种挥发性 N-亚硝胺化合物残留的方法。该方法前处理操作便捷,基质净化效果较好,易于推广,适合腊肉中挥发性 N-亚硝胺化合物的批量检测。

利益冲突声明 本研究不存在任何利益冲突

### 参考文献

- [1] 王洪伟,索化夷,张玉,等. 感官评价和 GC-MS 结合偏最小二乘回归法分析酚类化合物对腊肉烟熏风味的贡献[J]. 食品与发酵工业,2019,45(21):244-249.  
Wang HW, Suo HY, Zhang Y, et al. PLSR analysis and sensory evaluation of GC-MS result of phenolic compounds contribution to smoked flavor in Chinese bacon [J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(21): 244-249.(In Chinese)
- [2] 董亚云,张迎阳,杨天志,等. 基于 HS-SPME-GC  $\times$  GC-TOFMS 技术分析传统干腌腊肉加工过程中的挥发性有机物[J]. 肉类研究,2024,38(3):30-38.  
Dong YY, Zhang YY, Yang TZ, et al. HS-SPME-GC  $\times$  GC-TOFMS analysis of volatile flavor compounds in traditional Dry-Cured bacon during processing[J]. Meat Research, 2024, 38(3): 30-38.(In Chinese)
- [3] 朱新鹏,梁如,张伟艺,等. 腊肉的食用安全性及其有害物质控制[J]. 食品安全质量检测学报,2020,11(19):6829-6834.  
Zhu XP, Liang R, Zhang WY, et al. Food safety of cured meat and control of its harmful components [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(19): 6829-6834.(In Chinese)
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. GB 5009.26-2023 食品安全国家标准 食品中 N-亚硝胺类化合物的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2023.  
The National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, the China Food and Drug Administration. GB 5009.26-2023 National Food Safety Standard Determination of N-nitrosamines in food [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023. (In Chinese)
- [5] 李芳芳,梁秀清,王艳丽,等. 氢氧化钡处理-分散液液微萃取结合气相色谱-串联质谱法测定肉制品中 9 种 N-亚硝胺[J]. 食品安全质量检测学报,2023,14(4):137-144.  
Li FF, Liang XQ, Wang YL, et al. Determination of 9 kinds of N-nitrosamines in meat products by gas chromatography-tandem mass spectrometry with Barium hydroxide treatment followed dispersive liquid-liquid microextraction [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2023, 14(4): 137-144.(In Chinese)
- [6] 王艳丽,梁秀清,陈倩倩,等. 通过式固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 11 种 N-亚硝胺类化合物[J]. 肉类研究,2023,37(3):33-39.  
Wang YL, Liang XQ, Chen QQ, et al. Determination of eleven N-Nitrosamines in animal derived foods by gas Chromatography-Tandem mass spectrometry after Pass-Through solid phase extraction [J]. Meat Research, 2023, 37 (3): 33-39.(In Chinese)
- [7] 何健,赵舰,唐晓琴,等. 加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱净化-气质联用法测定烟熏腊肉中 24 种多环芳烃 [J]. 现代预防医学,2019,46(1):126-131.  
He J, Zhao J, Tang XQ, et al. Determination of 24 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Smoked meat by ASE extraction-GPC purification combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2019, 46(1): 126-131.(In Chinese)
- [8] 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 XY, Zhuang LL, Fang EH, 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.(In Chinese)
- [9] 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 MM, Ye Q, Zhou TT, 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.(In Chinese)
- [10] 夏寒,全凯旋,朱浙辉,等. 一步式 QuEChERS-气相色谱-三重四极杆质谱法快速测定风干牦牛肉中 15 种 N-亚硝胺[J]. 色谱,2024,42(5):465-473.  
Xia H, Tong KX, Zhu ZH, et al. Rapid determination of 15 N-nitrosamines in air-dried yak meat using one-step QuEChERS-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(5): 465-473.(In Chinese)
- [11] 沈昌莹,苏骏敏,莫淑梅,等. QuEChERS 结合 GC-MS/MS 测定腌腊肉制品中 N-二甲基亚硝胺 [J]. 食品工业,2023,44(7):291-294.  
Shen CY, Su JM, Mo SM, et al. Determination of N-Dimethylnitrosamine in preserved meat products by QuEChERS combined with GC-MS/MS [J]. The Food Industry, 2023, 44 (7): 291-294.(In Chinese)
- [12] 袁姝,周鸿,宋迎春,等. 同位素稀释-气相色谱串联质谱法测定啤酒中 4 种亚硝胺类化合物 [J]. 现代预防医学,2021,48(9):1667-1671.  
Yuan Y, Zhou H, Song YC, et al. Determination of four N-nitrosamines in beer by isotope dilution gas Chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2021, 48 (9): 1667-1671.(In Chinese)
- [13] 马兴,肖亚兵,陈颖,等. 快速水蒸气蒸馏-气相色谱热能分析仪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 YB, 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.(In Chinese)
- [14] 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 YJ, Guan RF, Huang HZ, 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.(In Chinese)
- [15] 张静, 赖俊敏, 李思源, 等. 气相色谱-三重四级杆质谱法测定染发剂中 14 种 N-亚硝胺类化合物[J]. 日用化学工业, 2023, 53(11): 1334-1339.
- Zhang J, Lai JM, Li SY, et al. Determination of 14 N-nitrosamines in hair dyes using gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2023, 53(11): 1334-1339. (In Chinese)
- [16] 李林竹, 马凯, 杨昌彪, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法检测腌腊肉中四种常用香料[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(16): 247-252.
- Li LZ, Ma K, Yang CB, et al. Determination of four spices in cured meat samples by QuEChERS coupled with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(16): 247-252.(In Chinese)
- [17] 夏仕青, 吴桃丽, 薛云, 等. QuEChERS 结合气相色谱-串联质谱法测定不同果蔬基质中 33 种有机磷类农药残留量[J]. 现代预防医学, 2024, 51(3): 523-528.
- Xia SQ, Wu TL, Xue Y, et al. Determination of 33 organophosphorus pesticide residues in different fruit and vegetable substrates by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Modern Preventive Medicine, 2024, 51(3): 523-528. (In Chinese)
- [18] 张艳, 曲良娇, 凌莉, 等. UPLC-MS/MS 法同时测定蔬菜中 11 种有机磷和 10 种新烟碱类杀虫剂[J]. 现代预防医学, 2024, 51(4): 722-727.
- Zhang Y, Qu LJ, Ling L, et al. Simultaneous determination of eleven organophosphorus and ten neonicotinoid pesticide in vegetables by UPLC-MS/MS [J]. Modern Preventive Medicine, 2024, 51(4): 722-727.(In Chinese)
- [19] 李四生, 张维, 章剑, 等. QuEChERS-超高效液相色谱-三重四级杆质谱法同时测定尿液和血液中 22 种植物毒素[J]. 现代预防医学, 2024, 51(4): 713-721.
- Li SS, Zhang W, Zhang J, et al. Simultaneous determination of 22 phytotoxins in urine/blood by QuEChERS-Ultra performance liquid chromatography-tandem triple quadrupole mass spectrometry [J]. Modern Preventive Medicine, 2024, 51(4): 713-721.(In Chinese)
- [20] 范小宁, 师希雄, 包晓明, 等. 陇西腊肉加工过程中亚硝胺与理化指标的相关性分析[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(5): 226-233.
- Fan XN, Shi XX, Bao XM, et al. Correlation analysis of nitrosamines and physical and chemical indexes during Longxi bacon processing [J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(5): 226-233.(In Chinese)

收稿日期: 2025-05-05

## (上接第 3608 页)

- psychological Well-Being among older adults [J]. Northwest Population Journal, 2025, 46(3): 84-99.(In Chinese)
- [6] 陈璐, 王璐. 社区照料服务可及性对城市老年人生活满意度的影响[J]. 中国人口科学, 2023(1): 56-69.
- Chen L, Wang L. The impact of community care service accessibility on Life satisfaction of the urban [J]. Chinese Journal of Population Science, 2023(1): 56-69.(In Chinese)
- [7] 王晓慧. 社会经济地位对老年人主观幸福感的影响研究[J]. 大连理工大学学报: 社会科学版, 2021, 42(3): 92-100.
- Wang XH. The impact of socio-economic status on the subjective well-being of the elderly [J]. Journal of Dalian University of Technology (Social Sciences), 2021, 42(3): 92-100.(In Chinese)
- [8] 张文武, 周子杰, 陆梓璇. 居住模式、社会网络与老年人生活质量——基于 CHARLS 追踪调查的实证分析[J]. 大连理工大学学报: 社会科学版, 2024, 45(6): 106-118.
- Zhang WW, Zhou ZJ, Lu ZX. Residential patterns, social networks, and quality of Life for urban and rural elderly: an empirical investigation based on CHARLS [J]. Journal of Dalian University of Technology (Social Sciences), 2024, 45(6): 106-118.(In Chinese)
- [9] 陈友华, 邵文君. 老年迁徙、相邻而居与代际互助回归[J]. 学习与探索, 2024, 10: 40-50.
- Chen YH, Shao WJ. Elderly migration, living nearby, and the return of intergenerational mutual assistance[J]. Study & Exploration, 2024, 10: 40-50.(In Chinese)
- [10] Hackert M, Brouwer W, Hoefman RJ, et al. Views of older People in the Netherlands on wellbeing: A Q-methodology study [J]. Social Science & Medicine, 2019, 240: 112535.
- [11] Hackert MQN, Van exel J, Brouwer WBF. Content validation of the Well-being of Older People measure (WOOP)[J]. Health and Quality of Life Outcomes, 2021, 19(1): 200.
- [12] Liu RH, Maozx, Yang ZH. Validating the Well-Being of older People (WOOP) instrument in China [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2023, 20: 277.
- [13] 马健因. 市场回报如何影响务工型老年流动人口的居留意愿? ——基于 2016 年中国流动人口动态监测调查数据的实证研究[J]. 人口与经济, 2020(4): 53-67.
- Ma JN. How does market return affect the residence intention of elderly floating population?: based on China migrants dynamic survey in 2016 [J]. Population & Economics, 2020(4): 53-67.(In Chinese)
- [14] 李玉, 张立龙. 家庭关系抑或邻里关系? ——人际关系对农村老年人幸福感的影响研究[J]. 老龄科学研究, 2021, 9(11): 14-28.
- Li Y, Zhang LL. Family or neighborhood? —influence of the interpersonal relationship on the wellbeing of older People in rural China [J]. Scientific Research on Aging, 2021, 9(11): 14-28.(In Chinese)
- [15] 王琼, 刘晨, 侯晓春, 等. 居住安排对我国老年人生活满意度的影响效应分析[J]. 现代预防医学, 2023, 50(12): 2195-2200, 2214.
- Wang Q, Liu C, Hou XC, et al. Analysis of the influence effect of living arrangements on the life satisfaction of the elderly in China[J]. Mod Prev Med, 2023, 50(12): 2195-2200, 2214.(In Chinese)

收稿日期: 2025-04-19