

GCMS-TQ8050 NX测定食品中N-二甲基亚硝胺含量

GCMSMS-303

摘要：本文参考 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》，利用气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX，结合 PTV 程序升温进样技术，建立了食品中 N-二甲基亚硝胺 (NDMA) 含量的检测方法。结果表明：在 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，NDMA 的线性相关系数 r 在 0.9999 以上。对 0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液进行重复性实验，峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 为 3.37% ($n=6$)。在腊肉、腊鱼、牛肉和鲤鱼空白样品中，添加一定浓度的 NDMA，回收率分布在 68.46~120.88% 之间，完全满足日常定量检测的要求。

关键词：三重四极杆气相色谱质谱联用仪 程序升温进样 食品 N-二甲基亚硝胺

技术特点：

- ❖ 利用 QuEChERS 前处理技术，使用 PLS-A 净化材料，有效去除基质中脂质干扰。
- ❖ 采用 MRM 采集方式，结合 PTV 程序升温进样技术，提高检测灵敏度。

硝酸盐广泛存在于食品之中，很容易与胺化合，生成亚硝胺。亚硝胺与苯并芘、黄曲霉素是世界公认的三大强致癌物质。长期小剂量食用含亚硝胺的食品就可以使人致癌。随着人们健康意识的逐步提高，对食品品质要求越来越高，对于食品中的 N-亚硝胺类化合物污染问题也越来越受到关注。

国家标准 GB 2762-2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》明确规定了肉及肉制品中 N-二甲基亚硝胺 (NDMA) 含量不得超过 3.0 $\mu\text{g/kg}$ 。水产动物及其制品中 N-二甲基亚硝胺含量不得超过

4.0 $\mu\text{g/kg}$ 。

本文参考 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》第二法 (QuEChERS-气相色谱 - 质谱 / 质谱法)，使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪，结合 PTV 程序升温进样技术，建立了测定食品中 NDMA 含量的方法。此方法的优点是前处理简单快速，灵敏度高，结果准确，可为食品中 NDMA 含量测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪 + PTV-2030 程序升温进样口

1.2 分析条件

色谱柱：	SH-wax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.50 μm
柱温程序：	40 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min)_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _190 $^{\circ}\text{C}$ _25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
PTV进样口温度：	50 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min)_400 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _220 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
PTV放空时间：	0.16 min
载气控制：	恒流模式, 1 mL/min
进样方式：	不分流进样
进样量：	5 μL
离子源温度：	250 $^{\circ}\text{C}$
接口温度：	250 $^{\circ}\text{C}$
检测器电压：	调谐电压 +0.6 kV
采集方式：	MRM, 见表 1

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图所示。

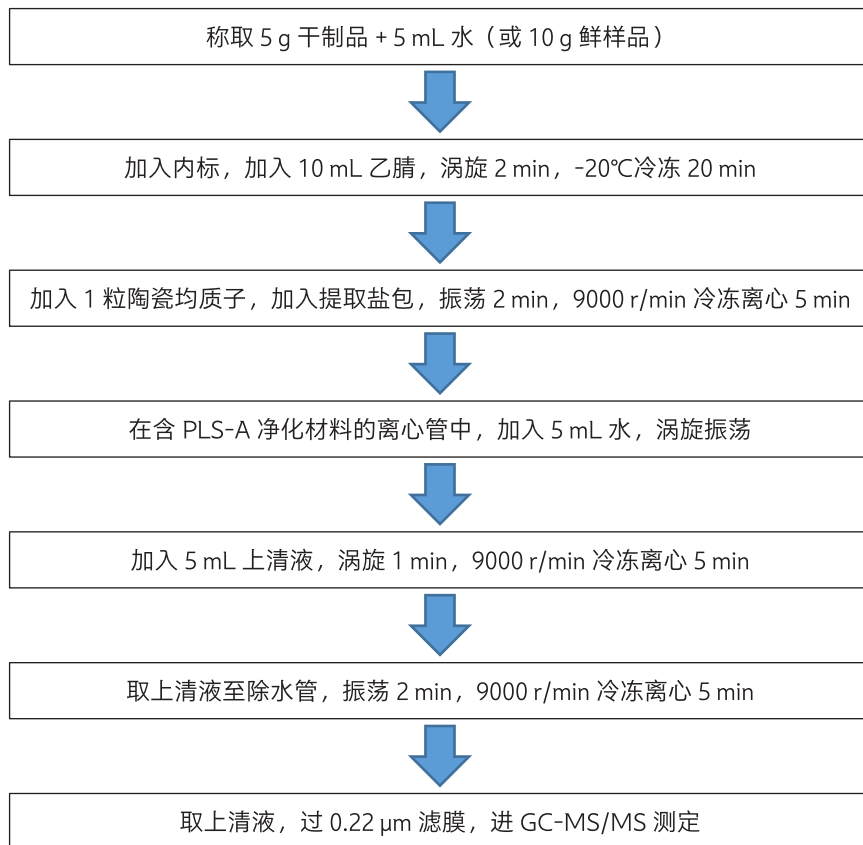


图 1 样品前处理流程图

SHIMSEN QuEChERS 提取盐包: 4 g MgSO₄+1 g NaCl 货号: 380-00147-03
 SHIMSEN QuEChERS PLS-A: 150 mg PLS-A 粉末 货号: 380-00147-04
 SHIMSEN QuEChERS 除水管: 1.6 g MgSO₄+0.4 g NaCl 货号: 380-00147-07

■ 结果与讨论

3.1 标准样品的色谱图

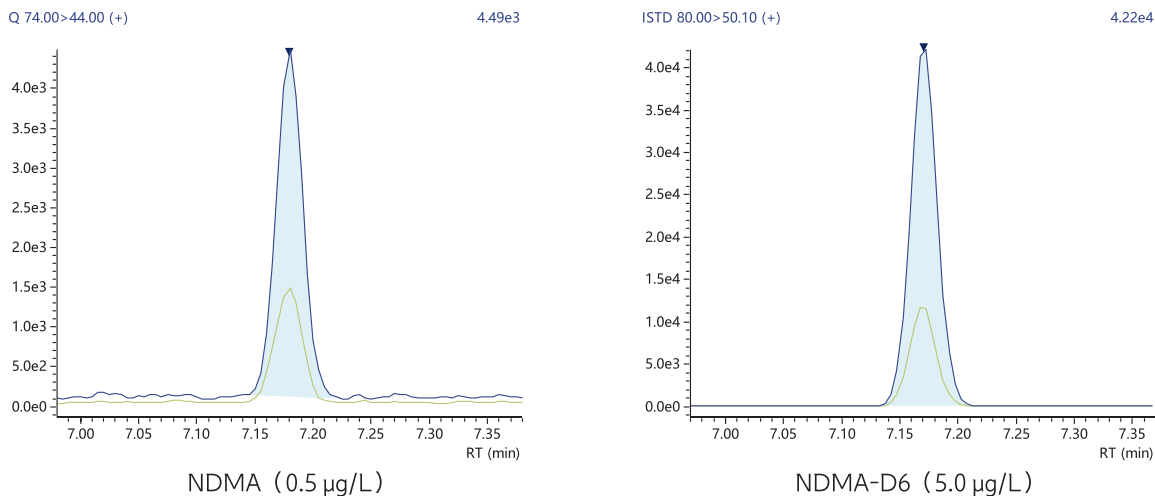


图 2 NDMA 及内标物的质量色谱图

表 1 NDMA 及对应内标物保留时间及 MRM 参数

No.	化合物名称	保留时间 /min	定量离子对	CE	定性离子对 1	CE
1	NDMA	7.180	74.00>44.00	7	74.00>42.10	18
2	NDMA-D6 (内标物)	7.170	80.00>50.10	8	80.00>46.10	18

3.2 标准曲线及仪器检出限

用乙腈配置浓度为 0.5、1、2、5、10、20 $\mu\text{g/L}$ 的 NDMA 标准溶液，其中内标 NDMA-D6 的浓度均为 5 $\mu\text{g/L}$ 。取 5 μL 标准溶液进样，以目标组分与内标物浓度比值为横坐标，目标组分与内标物峰面积比值为纵坐标，绘制标准曲线，如图 3 所示；以标准曲线最低浓度点的信噪比计算出仪器检出限 ($S/N=3$)，标准曲线信息及检出限见表 2。

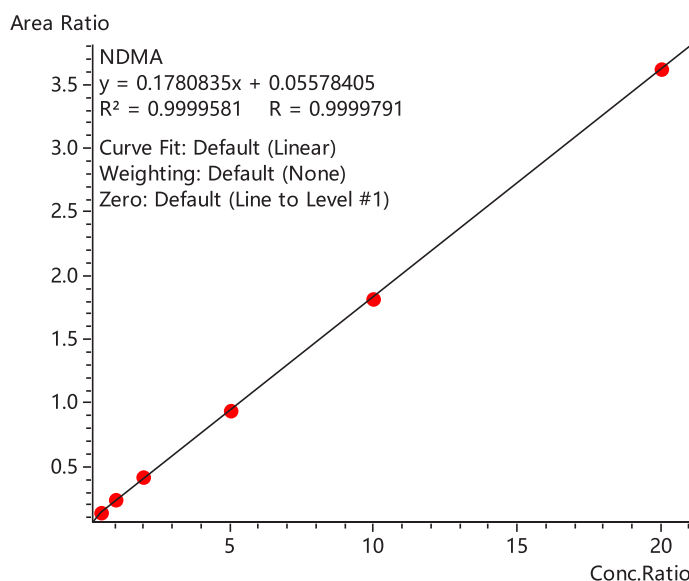


图 3 NDMA 标准曲线

表 2 NDMA 线性相关系数及仪器检出限

No.	化合物名称	相关系数 r	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	NDMA	0.99997	0.030

3.3 重复性实验

对浓度为 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的 NDMA 标准溶液连续进样 6 次，考察重复性。NDMA 峰面积 RSD 为 3.37%，重复性良好。

表 3 NDMA 重复性

No.	化合物名称	峰面积						RSD (%) (n=6)
		1	2	3	4	5	6	
1	NDMA	13823	14473	13070	13846	14124	14024	3.37

3.4 回收率

各称取腊肉、腊鱼空白样品 5 g，称取牛肉、鲤鱼空白样品 10 g，添加一定浓度的 NDMA，每种基质加标样品平行处理 3 份，样品的加标回收率结果见表 4。

表 4 回收率实验结果

No.	样品名称	添加水平 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收率 %			平均回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3		
1	腊肉	1.0	100.30	101.07	93.86	98.41	4.03
2	腊鱼	1.0	70.94	72.24	68.46	70.55	2.72
3	牛肉	0.5	101.73	96.56	120.88	106.39	12.04
4	鲤鱼	0.5	99.52	105.29	88.75	97.85	8.58

■ 结论

采用 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，结合 PTV 程序升温进样技术，参考国家标准，建立了测定食品中 NDMA 含量的方法。在 0.5~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 浓度范围内，NDMA 标准曲线线性相关系数大于 0.9999。对浓度为 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 NDMA 标准溶液连续进样 6 次，峰面积 RSD% 为 3.37%。在方法定量限的加标浓度下，NDMA 的回收率分布在 68.46~120.88% 之间。此方法定量准确、灵敏度高，可为食品中 NDMA 的准确测定提供参考。

岛津应用云

