

# GCMS-TQ8040 NX测定食品中N-二甲基亚硝胺含量

## GCMSMS-304

**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-TQ8040 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 2.82% ( $n=6$ )。在腊肉、腊鱼和牛肉空白样品中，添加一定浓度的 NDMA，回收率分布在 84.64~100.22% 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-TQ8040 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-TQ8040 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 $\mu\text{m}$  |
| 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 $\mu\text{L}$  |
| 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。

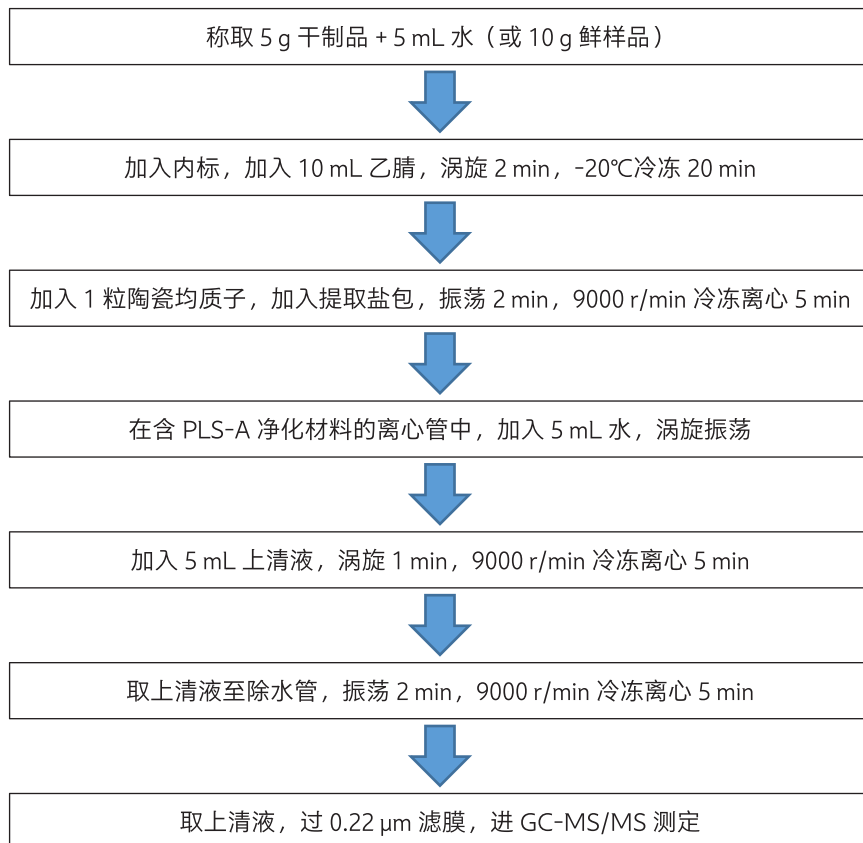


图 1 样品前处理流程图

SHIMSEN QuEChERS 提取盐包: 4 g MgSO<sub>4</sub>+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 MgSO<sub>4</sub>+0.4 g NaCl 货号: 380-00147-07

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准样品的色谱图

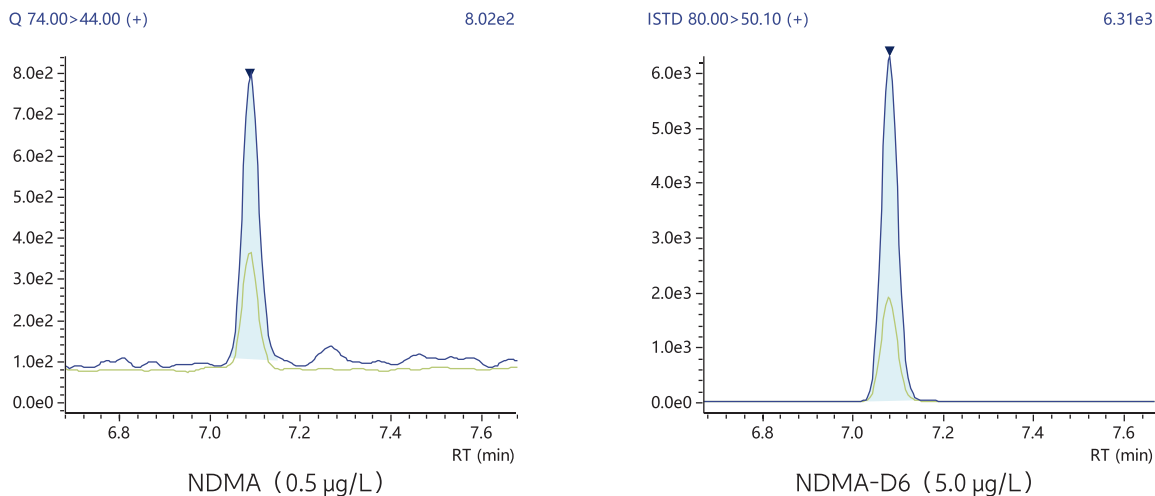


图 2 NDMA 及内标物的质量色谱图

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          | 7.089     | 74.00>44.00 | 7  | 74.00>42.10 | 18 |
| 2   | NDMA-D6 (内标物) | 7.080     | 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  $\mu\text{L}$  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。

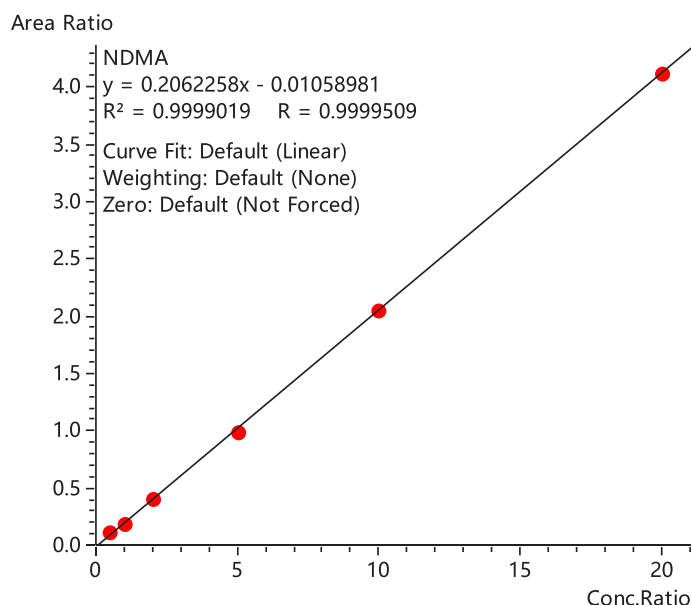


图 3 NDMA 标准曲线

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  | 0.99995 | 0.075                   |

### 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 2.82%，重复性良好。

表 3 NDMA 重复性

| No. | 化合物名称 | 峰面积  |      |      |      |      |      | RSD (%)<br>(n=6) |
|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------------------|
|     |       | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |                  |
| 1   | NDMA  | 1851 | 1857 | 1790 | 1734 | 1773 | 1755 | 2.82             |

### 3.4 回收率

各称取腊肉、腊鱼空白样品 5 g，称取牛肉空白样品 10 g，添加一定浓度的 NDMA，每种基质加标样品平行处理 1 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 (%) |
|-----|------|----------------------------------|---------|
| 1   | 腊肉   | 1.0                              | 84.64   |
| 2   | 腊鱼   | 1.0                              | 94.02   |
| 3   | 牛肉   | 0.5                              | 100.22  |

## ■ 结论

采用 GCMS-TQ8040 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 2.82%。在方法定量限的加标浓度下, NDMA 的回收率分布在 84.64~100.22% 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

