

GC-MS/MS 法测定食品中 N- 二甲基亚硝胺含量

GCMSMS-232

摘要： 本文利用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，配合程序升温进样技术，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 0.5~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，NDMA 线性良好，线性相关系数 R 为 0.9994。取浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 5 次进样，峰面积 RSD% 为 4.6%。在香肠空白样品中添加一定浓度 NDMA，考察回收率，回收率结果为 71.8%，完全满足日常定量检测的要求。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 程序升温进样 食品 N- 二甲基亚硝胺

亚硝基化合物是一类强致癌有机化合物，亚硝胺化合物由前体物质硝酸盐、亚硝酸盐和胺类通过化学或生物学途径合成。这类物质广泛存在于食品、饮用水和环境中。

国家标准 GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》明确规定了肉及食品中 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 $\mu\text{g/kg}$ 。

本实验参考 GB 5009.26-XXXX《食品安全国家标准 食品中 N- 亚硝胺类化合物的测定》（征求意见稿）第二法（QuEChERS- 气相色谱 - 质谱 / 质谱法），利用岛津气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，结合 PTV 程序升温进样技术，测定食品中的 NDMA 含量。该方法线性关系、重复性及回收率良好，可为食品中 NDMA 含量测定提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪：GCMS-TQ8040 NX

1.2 分析条件

色谱柱：SH-Stabilwax-DB, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min)_15 $^{\circ}\text{C}$ / min_190 $^{\circ}\text{C}$ _25 $^{\circ}\text{C}$ / min_240 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

PTV 温度程序：60 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min)_230 $^{\circ}\text{C}$ / min_240 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

PTV 分流阀程序：0~0.5 min 分流比 30:1; 0.5~3.5 min 分流阀关闭; 3.5~ 分析结束 分流比 30:1

色谱柱流量：1 mL/min

进样量：5 μL

离子化方式：EI

离子源温度：250 $^{\circ}\text{C}$

色谱质谱接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM，化合物信息见表 1。

■ 样品前处理

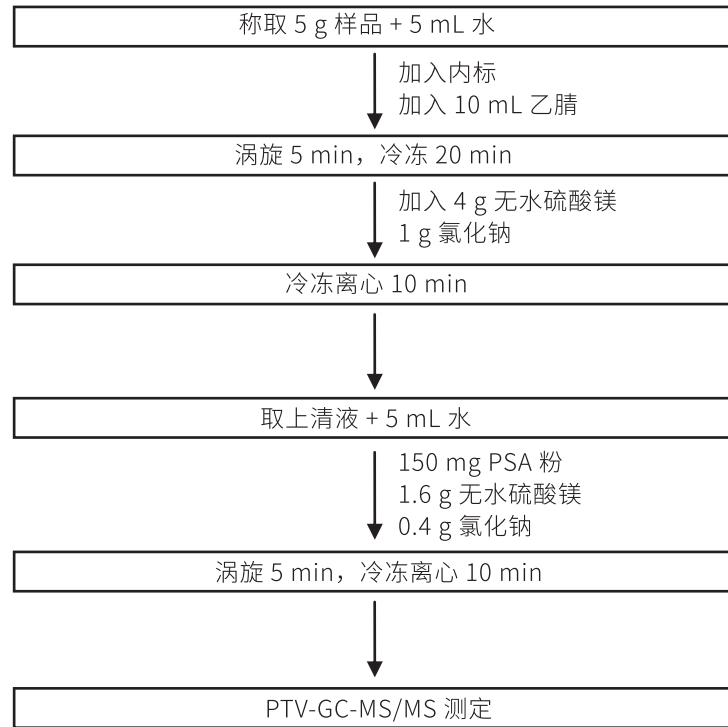


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准品色谱图

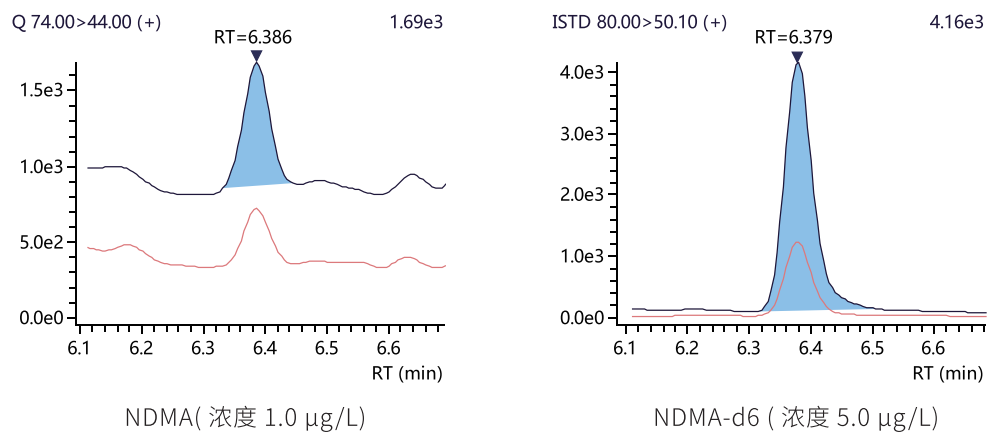


图 2 NDMA 及内标物的质量色谱图

表 1 NDMA 及内标物信息

No	中文名称	英文简称	保留时间 (min)	定量离子对	CE	参考离子对	CE
1	N- 二甲基亚硝胺 -d6	NDMA-d6	6.379	80.00>50.10	8	80.00>46.10	18
2	N- 二甲基亚硝胺	NDMA	6.386	74.00>44.00	7	74.00>42.10	18

3.2 标准曲线及仪器检出限

配制系列浓度为 0.5、1.0、2.0、5.0、10 $\mu\text{g/L}$ 的 NDMA 标准曲线溶液，各浓度点含内标物 NDMA-d6 浓度为 5.0 $\mu\text{g/L}$ 。以内标法建立标准曲线。标准曲线如下图所示。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。

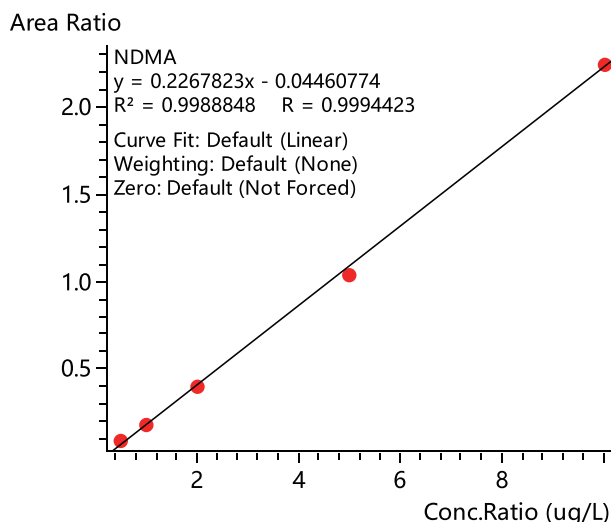


图 3 NDMA 标准曲线

表 2 标准曲线信息及仪器检出限 ($\mu\text{g/L}$)

化合物名称	相关系数 R	仪器检出限
NDMA	0.9994	0.084

3.3 重复性测试

取浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 的 NDMA 标准溶液，连续进样 5 次，考察重复性。NDMA 峰面积 RSD 为 4.6%，重复性良好。

表 3 重复性结果 (n=5)

化合物名称	峰面积					RSD (%)
	1	2	3	4	5	
NDMA	2433	2297	2348	2140	2303	4.6

3.4 样品检测及加标回收率

采用香肠空白样品，加标浓度为 3 $\mu\text{g/kg}$ ，平行制样三份，按前述前处理操作，进行加标回收实验。回收率结果见表 4。

表 4 回收率结果

No	样品名称	样品含量 ($\mu\text{g/kg}$)	回收率 %			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	香肠	N.D.	75.0	68.7	71.6	71.8

注：N.D. 表示未检出

■ 结论

采用岛津公司气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 GCMS-TQ8040 NX，结合 PTV 程序升温进样技术，建立了测定食品中 NDMA 含量的方法。在 1.0~10 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内，NDMA 线性良好，线性相关系数 R 为 0.9994。取浓度为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 5 次进样，峰面积 RSD% 为 4.6%。加标回收率测试中，NDMA 回收率为 71.8%，满足定量检测的要求。该方法可为食品中的 NDMA 含量测定提供参考。

岛津应用云

