

# 液相色谱 – 离子阱 – 飞行时间串联质谱 同时检测肉制品中 14 种杂环胺

王 敏<sup>1</sup>, 郭德华<sup>2</sup>, 丁卓平<sup>1\*</sup>, 姚劲挺<sup>3</sup>

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海出入境检验检疫局, 上海 200135;  
3. 岛津国际贸易(上海)有限公司, 上海 200052)

**摘 要:** 建立了液相色谱 – 离子阱 – 飞行时间串联质谱(LCMS – IT – TOF)同时测定肉制品中 14 种杂环胺(HAAs)残留量的分析方法。样品以乙腈提取, 经 Phenomenex strata-X-C 小柱净化, 甲醇 – 氨水(9 : 1)洗脱, 氮吹至干, 经 1 mL 乙腈 – 水(1 : 9)定容离心后上机测定, 基质曲线内标法定量。结果表明, 14 种杂环胺在 5 ~ 250  $\mu\text{g/L}$  质量浓度范围内线性良好, 相关系数均不低于 0.994 0, 检出限( $S/N = 3$ )为 0.59 ~ 3.27  $\mu\text{g/kg}$ 。14 种杂环胺在加标水平为 10、50、250  $\mu\text{g/kg}$  时的回收率分别为 69% ~ 107%、67% ~ 106%、76% ~ 113%, 相对标准偏差(RSD,  $n = 6$ )分别为 1.5% ~ 15.6%、1.3% ~ 11.8%、1.8% ~ 9.7%。结果显示该方法线性范围宽, 精密度和准确度较高, 分析时间短, 净化效果好, 可满足肉制品中多种杂环胺残留同时检测的要求。

**关键词:** 液相色谱 – 离子阱 – 飞行时间串联质谱(LCMS – IT – TOF); 肉制品; 杂环胺(HAA)

**中图分类号:** O657.63; O623.732 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 – 4957(2011)12 – 1377 – 05

doi: 10.3969/j.issn.1004 – 4957.2011.12.009

## Determination of 14 Heterocyclic Aromatic Amines in Meat Products by Liquid Chromatography – Ion Trap – Time of Flight Tandem Mass Spectrometry

WANG Min<sup>1</sup>, GUO De-hua<sup>2</sup>, DING Zhuo-ping<sup>1\*</sup>, YAO Jin-ting<sup>3</sup>

(1. Faculty of Food Science and Engineering, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;  
2. Shanghai Entry – Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China;  
3. Shimadzu International Trading(Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200052, China)

**Abstract:** A rapid analytical method was developed for the determination of 14 heterocyclic aromatic amines(HAAs) in meat products by liquid chromatography – ion trap – time of flight tandem mass spectrometry(LCMS – IT – TOF). The samples were extracted with acetonitrile. The extract was cleaned up with Phenomenex strata-X-C, eluted with methanol – ammonia(9 : 1), then evaporated with a stream of nitrogen to near dryness and redissolved with acetonitrile – water(1 : 9). The separation of HAAs was performed on a Phenomenex Kinetex 2.6  $\mu\text{m}$  C<sub>18</sub> 100A (2.1 mm i. d.  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ ), using 30 mmol/L ammonium formate – acetonitrile as mobile phase by gradient elution. The analytes were detected under positive-ion electrospray ionization mode. Results showed that the linear ranges of 14 HAAs were 5 – 250  $\mu\text{g/L}$  with limits of detection( $S/N = 3$ ) of 0.59 – 3.27  $\mu\text{g/kg}$ . The mean recoveries of all the compounds at three spiked levels of 10, 50, 250  $\mu\text{g/kg}$  were in the range of 69% – 107%, 67% – 106% and 76% – 113%, respectively, with the corresponding RSDs( $n = 6$ ) of 1.5% – 15.6%, 1.3% – 11.8% and 1.8% – 9.7%, respectively. The established method showed a wide liner range and a high sensitivity, and could meet the requirements for the simultaneous analysis of the HAAs in meat products.

**Key words:** liquid chromatography – ion trap – time of flight tandem mass spectrometry(LCMS – IT – TOF); meat products; heterocyclic aromatic amines(HAAs)

**杂环胺(Heterocyclic aromatic amines, HAAs)**由碳、氢及氮原子组成, 具有多环芳香族结构, 是一

收稿日期: 2011 – 08 – 22; 修回日期: 2011 – 08 – 31

基金项目: 上海市教育委员会重点学科建设项目资助(J50704)

\* 通讯作者: 丁卓平, 教授, 研究方向: 食品营养与安全, Tel: 021 – 61900369, E – mail: zpding@shou.edu.cn

类在肉类、家禽、鱼类等蛋白质丰富的食物烹调加工时产生的具有致突变性和致癌性的化合物<sup>[1]</sup>。食品中 HAAs 的生成量主要取决于加热温度与时间、加工方式与设备以及前体物等,其中加热温度与时间是最重要的影响因素,加热温度越高,时间越长,生成的 HAAs 越多<sup>[2-4]</sup>。

国外自 20 世纪 70 年代就有对杂环胺的研究报道<sup>[5]</sup>,且已从烹调食品中分离鉴定了超过 20 种杂环胺,但含量极低(以 ng/g 计),有些杂环胺也被证明存在于酒<sup>[6]</sup>、大气颗粒物<sup>[7]</sup>、香烟烟气<sup>[8-9]</sup>、人类尿液<sup>[10]</sup>中。我国对杂环胺的研究则相对较晚<sup>[7-9,11]</sup>,至今仅有数篇对食品中杂环胺含量进行测定的研究报告<sup>[1,12-13]</sup>。虽然 HAAs 在加工食品中的含量只有 ng/g 级,但其作为强致突变物对人类癌症的产生有重要影响,且大多数杂环胺已被证明可致实验动物多种器官的癌变(如肝癌、肠癌、胃癌等)<sup>[14-15]</sup>,引起了消费者的广泛关注。

为评定杂环胺对人体健康的潜在威胁,建立食品中杂环胺的检测方法很有必要。本研究通过固相萃取/液相色谱-离子阱-飞行时间串联质谱法测定加工肉制品中杂环胺的含量,建立了快速、简便、准确、灵敏、高效的分析方法,为开展杂环胺的相关研究提供了参考,为进一步评价加工肉制品的安全性奠定了基础。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

液相色谱离子阱飞行时间串联质谱(LCMS-IT-TOF)(日本 Shimadzu 公司); Phenomenex Kinetex 2.6  $\mu$  C<sub>18</sub> 100A 色谱柱(2.1 mm i. d.  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu$ m)和 Phenomenex strata-X-C 阳离子交换固相萃取小柱(60 mg/3 mL)均购自美国 Phenomenex 公司;电子分析天平(精度为 0.000 1 g,德国 Sartorius ME 公司);氮气浓缩仪(美国 Zymark 公司);涡旋振荡器(韩国 Vision Scientific Co. Ltd);固相萃取仪(美国 Supelco 公司);离心机(日本 Hitachi 公司);Milli-Q 高纯水发生器(美国 Millipore 公司)。

15 种杂环胺及其衍生物标准品(Harman、Norharman、Norharman-d7、AaC、MeAaC、PhIP、DMIP、Trp-P-1  $\cdot$  CH<sub>3</sub>COOH、Trp-P-2  $\cdot$  CH<sub>3</sub>COOH、IQ、MeIQ、IQx、8-MeIQx、7,8-DiMeIQx 和 4,8-DiMeIQx)均购于 Toronto Research Chemicals(加拿大),具体名称见表 1;甲醇(Burdick&Jackson 公司)、乙腈(CALDON 公司)、正己烷(J. T. Baker 公司)、甲酸铵(Sigma 公司)均为 HPLC 纯;盐酸、氨水(中国医药上海化学试剂公司);实验用水为超纯水。

### 1.2 样品前处理

1.2.1 样品提取 准确称取 2.0 g(精确至 0.01 g)已经搅碎的样品于 50 mL 塑料离心管中,加入 3 mL 纯水涡旋振荡混匀后加入 5 mL 乙腈和 5 mL 正己烷,涡旋混合提取 3 min,于 4  $^{\circ}$ C 以 15 000 r/min 离心 5 min,取出乙腈层于试管中,在基质中再加入 5 mL 乙腈重复提取 1 次,合并乙腈提取液过柱。

1.2.2 样品净化 采用固相萃取的方法对 HAAs 进行净化。先将 Phenomenex strata-X-C(60 mg/3 mL)固相萃取柱用 3 mL 甲醇、3 mL 超纯水活化,然后将乙腈提取液上样。用 3 mL 0.1 mol/L HCl 淋洗以增加样品的吸附能力,再用 3 mL 甲醇淋洗除去通过反相基质保留的干扰物,最后用 6 mL 甲醇-氨水(9:1)溶液洗脱,将收集的洗脱液于 40  $^{\circ}$ C 水浴中氮吹至干,用 1 mL 乙腈-水(1:9)定容并在涡旋混合器上混匀,收集于 1.5 mL 离心管中以 14 000 r/min 离心 10 min,取清液于进样小瓶中待测。

### 1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件 色谱柱为 Phenomenex Kinetex 2.6  $\mu$  C<sub>18</sub> 100A(2.1 mm i. d.  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu$ m);流动相 A 为 30 mmol/L 甲酸铵溶液,流动相 B 为乙腈<sup>[14]</sup>;流速 0.4 mL/min;梯度洗脱程序:0~0.3 min, 5% B;0.3~4.2 min, 5%~30% B;4.2~5.1 min, 30%~60% B;5.1~6.8 min, 60% B;6.8~7.7 min, 60%~5% B;7.7~13 min, 5% B。柱温 40  $^{\circ}$ C;进样体积为 3  $\mu$ L。

1.3.2 质谱条件 离子源:ESI,正离子扫描;扫描范围: $m/z$  150~250;加热模块温度:200  $^{\circ}$ C;CDL 温度:200  $^{\circ}$ C;雾化气流速:1.5 L/min;干燥气体压力:100.0 kPa;IT 真空度:1.8e<sup>-002</sup> Pa(0.243 6 Pa),TOF 真空度:2.0e<sup>-004</sup> Pa(0.036 63 Pa),离子源电压:正离子模式+4.5 kV;检测器电压:1.7 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

**2.1.1 色谱柱的选择** 考察了 3 种不同填料及不同规格的色谱柱 Phenomenex Kinetex 2.6  $\mu$  C<sub>18</sub> 100A (2.1 mm i. d.  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu$ m)、Shimadzu Shim-pack XR-ODS II (2.0 mm i. d  $\times$  75 mm, 2.2  $\mu$ m) 和 Agilent Rapid Resolution HT (3.0 mm i. d  $\times$  100 mm, 1.8  $\mu$ m) 对 14 种杂环胺的分析结果。结果表明 Phenomenex Kinetex 2.6  $\mu$  C<sub>18</sub> 100A (2.1 mm i. d  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu$ m) 色谱柱的分离效果和峰形较好, 且可将 Trp-P-2、MeAaC 和 7, 8-DiMeIQx、4, 8-DiMeIQx 两组同分异构体进行良好分离。图 1 为 50  $\mu$ g/L HAAs 标准品的提取离子流色谱图, 图 2 和图 3 分别为 Trp-P-2、MeAaC 和 7, 8-DiMeIQx、4, 8-DiMeIQx 两组同分异构体的色谱图。

**2.1.2 流动相及流速的选择** 考察了甲酸铵溶液 (10、20、30 mmol/L)、30 mmol/L 乙酸铵溶液、0.1% 甲酸、乙腈、0.1% 甲酸-乙腈、甲醇等流动相体系和流速 (0.1、0.2、0.3、0.4 mL/min) 的影响。结果表明, 采用 30 mmol/L 甲酸铵和乙腈的流动相体系, 在 0.4 mL/min 流速下可实现对 14 种杂环胺的分离, 且峰形较好, 灵敏度较高。进一步考察了流动相 pH 值对分离效果的影响, 由于 30 mmol/L 甲酸铵溶液的 pH 值为 6.5, 以甲酸调节甲酸铵溶液 pH 值分别为: 4.0、4.5、5.0、5.5、5.75 和 6.0, 结果显示, 随着 pH 值变小, HAAs 的保留时间前移, 7, 8-DiMeIQx 和 4, 8-DiMeIQx 两个同分异构体无法分离。综合考虑确定选用 30 mmol/L 甲酸铵-乙腈 (95:5) 作最佳流动相, 流速 0.4 mL/min 进行实验。

### 2.2 提取及净化条件的优化

**2.2.1 萃取溶剂的选择** 杂环胺的化学结构中含有氨基和亚氨基等官能团, 易溶于甲醇、乙腈等极性溶剂, 但由于取代基团的不同, 化合物的极性各异, 其 pK<sub>a</sub> 值也存在较大差异, 分布在 3.5~8.5 之间<sup>[17]</sup>, 增加了样品提取的难度。实验比较了甲醇、乙腈、NaOH-二氯甲烷、三氯乙酸和不同浓度的 HCl-乙腈的提取效率, 实验结果表明, 乙腈的沉淀蛋白效果较好, 提取效率最高, 但当乙腈酸性增加时, 极性杂环胺的提取效率降低, 最终确定采用纯乙腈为提取溶剂, 正己烷脱脂进行处理。

**2.2.2 固相萃取柱的选择** 本研究中的化合物均含有氨基, 大多为偏碱性, 因此首选阳离子交换柱进行净化。分别考察了 Phenomenex strata-X-C (60 mg, 3 mL)、Dikma ProElut PXC (60 mg, 3 mL)、Waters Oasis MCX (60 mg, 3 mL)、Varian Plexa PCX (60 mg, 3 mL) 和 CNW MCX (60 mg, 3 mL) 5 种阳离子交换柱对杂环胺的萃取效率, 结果见表 1。结果显示, Phenomenex strata-X-C 小柱对目标化合物的萃取效率较高, 且净化效果较好。

**2.2.3 洗脱液及洗脱体积的选择** 比较了 5%、10%、20%、30%、40%、50% 含量的氨水-甲醇溶液和 10% 氨水-乙腈溶液的洗脱效率。发现采用 10% 氨水-甲醇时的洗脱效率最好, 且洗脱的杂质

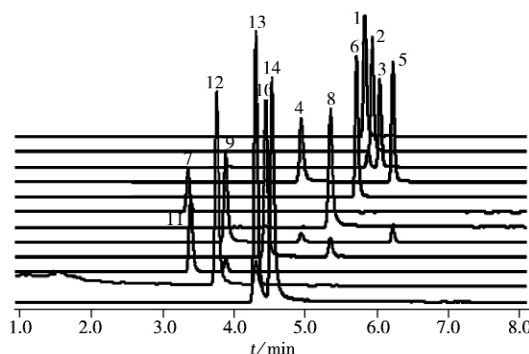


图 1 50  $\mu$ g/L 杂环胺的提取离子流色谱图

Fig. 1 Extracted ion chromatogram of HAAs at 50  $\mu$ g/L  
1. harman; 2. noharman; 3. AaC; 4. Trp-P-2; 5. MeAaC;  
6. PhIP; 7. DMIP; 8. Trp-P-1; 9. IQ; 10. MeIQ; 11. IQx;  
12. 8-MeIQx; 13. 7, 8-DiMeIQx; 14. 4, 8-DiMeIQx

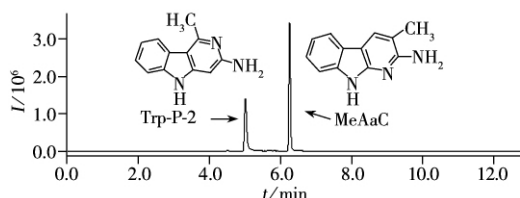


图 2 Trp-P-2 和 MeAaC 的提取离子流色谱图

Fig. 2 Extracted ion chromatogram of Trp-P-2 and MeAaC

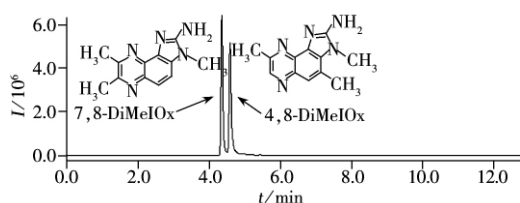


图 3 7, 8-DiMeIQx 和 4, 8-DiMeIQx 的提取离子流色谱图

Fig. 3 Extracted ion chromatogram of 7, 8-DiMeIQx  
and 4, 8-DiMeIQx

较少。

为确定最佳的洗脱范围，固相萃取小柱经活化处理后，在空白基质样液中加入适量的混合标准溶液，将加标后的样液过柱，分别加入 3 mL 0.1 mol/L HCl 和 3 mL 甲醇淋洗柱子，然后逐步用 2 mL 甲醇-氨水(9：1)混合液洗脱 5 次，并将 5 份洗脱液分段收集，经氮气吹干后，用 1.0 mL 乙腈-水(1：9)分别定容，进样分析。结果表明，第 4、5 份洗脱液未检测到目标化合物，大部分杂环胺在第 1 份和第 2 份已洗脱完全，因此实验选择洗脱剂的最佳体积为 6 mL。

表 1 不同固相萃取小柱对 14 种杂环胺回收率的影响  
Table 1 Effects of different solid-phase cartridges on recoveries of 14 HAAs

| Compound                                | Recovery R/% |                  |                   |                  |                       |
|-----------------------------------------|--------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------------|
|                                         | CNW MCX      | Waters Oasis MCX | Dikma ProElut PXC | Varian Plexa PCX | Phenomenex strata-X-C |
| Harman(1-甲基-9H-吡啶 [3,4-] 吡啶)            | 74           | 69               | 86                | 84               | 92                    |
| Noharman(9H-吡啶 [3,4-] 吡啶)               | 69           | 71               | 82                | 80               | 88                    |
| AaC(2-氨基-9H-吡啶 [2,3-] 吡啶)               | 66           | 46               | 68                | 78               | 85                    |
| Trp-P-2(3-氨基-1-甲基-5H-吡啶 [4,3-] 吡啶)      | 60           | 33               | 58                | 67               | 93                    |
| MeAaC(2-氨基-3-甲基-9H-吡啶 [3,4-] 吡啶)        | 48           | 64               | 71                | 76               | 98                    |
| PhIP(2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑 [4,5-] 吡啶)        | 53           | 81               | 83                | 90               | 91                    |
| DMIP(2-氨基-1,6-二甲基咪唑 [4,5-] 吡啶)          | 77           | 47               | 44                | 80               | 81                    |
| Trp-P-1(3-氨基-1,4-二甲基-5H-吡啶 [4,3-] 吡啶)   | 63           | 30               | 65                | 66               | 79                    |
| IQ(2-氨基-1-甲基咪唑 [4,5-] 咪啉)               | 81           | 52               | 32                | 88               | 98                    |
| MeIQ(2-氨基-3,4-二甲基咪唑 [4,5-] 咪啉)          | 76           | 52               | 32                | 84               | 84                    |
| IQx(2-氨基-3-甲基咪唑 [4,5-] 咪啉)              | 82           | 66               | 43                | 89               | 91                    |
| 8-MeIQx(2-氨基-3,8-二甲基咪唑 [4,5-] 咪啉)       | 87           | 67               | 54                | 89               | 92                    |
| 7,8-DiMeIQx(2-氨基-3,7,8-三甲基咪唑 [4,5-] 咪啉) | 81           | 67               | 62                | 88               | 93                    |
| 4,8-DiMeIQx(2-氨基-3,4,8-三甲基咪唑 [4,5-] 咪啉) | 86           | 68               | 62                | 91               | 92                    |

2.3 方法的线性范围与检出限

在优化实验条件下，以空白基质溶液配制 5、10、25、50、75、100、250 μg/L 的系列混合物标准溶液进行测定，以分析物与内标物的峰面积比值(*y*)对质量浓度(*x*, μg/L)进行线性回归，重复 6 次取平均值，保留时间和相关系数见表 2。结果表明：14 种杂环胺在 5~250 μg/L 范围内线性良好，相关系数(*r*)均不小于 0.994 0。以 3 倍信噪比(*S/N*)计算 14 种杂环胺的检出限(LOD)为 0.59~3.27 μg/kg。

2.4 方法的回收率与精密度

向不含待测物的空白基质中添加 10、50、250 μg/kg 3 个水平的 14 种杂环胺混合标准溶液及内标，每个水平重复测定 6 次，计算平均回收率和相对标准偏差，结果见表 2。结果表明，本文采用的前处理方法对 14 种杂环胺的测定具有良好的精密度和准确度，14 种杂环胺在低、中、高 3 个加标水平的回收率分别为 69%~107%、67%~106%、76%~113%，相对标准偏差(RSD, *n*=6)分别为 1.5%~15.6%、1.3%~11.8%、1.8%~9.7%。

表 2 14 种杂环胺的保留时间、定量离子、相关系数(*r*)、检出限(LODs)及回收率与相对标准偏差(*n*=6)  
Table 2 Retention times, target ions, correlation coefficients(*r*), limits of detection(LODs) of 14 HAAs and their spiked recoveries and RSDs (*n*=6)

| Compound | Molecular formula                              | <i>t<sub>R</sub></i> /min | Target ion ( <i>m/z</i> ) | <i>r</i> | LOD <i>w</i> /(μg·kg <sup>-1</sup> ) | Added 10 μg·kg <sup>-1</sup> |                             | Added 50 μg·kg <sup>-1</sup> |                             | Added 250 μg·kg <sup>-1</sup> |                             |
|----------|------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
|          |                                                |                           |                           |          |                                      | Recovery <i>R</i> /%         | RSD <i>s<sub>r</sub></i> /% | Recovery <i>R</i> /%         | RSD <i>s<sub>r</sub></i> /% | Recovery <i>R</i> /%          | RSD <i>s<sub>r</sub></i> /% |
| Harman   | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> | 5.685                     | 183.09                    | 0.996 2  | 0.92                                 | 107                          | 2.5                         | 104                          | 2.1                         | 104                           | 2.4                         |
| Noharman | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>  | 5.815                     | 169.08                    | 0.996 2  | 0.81                                 | 99                           | 10.5                        | 106                          | 2.0                         | 113                           | 1.8                         |
| AaC      | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>  | 5.875                     | 184.09                    | 0.994 0  | 2.10                                 | 73                           | 11.4                        | 67                           | 11.8                        | 84                            | 8.2                         |
| Trp-P-2  | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> | 4.595                     | 198.10                    | 0.997 5  | 2.39                                 | 69                           | 3.2                         | 74                           | 3.5                         | 100                           | 2.4                         |
| MeAaC    | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> | 6.165                     | 198.10                    | 0.994 8  | 3.27                                 | 86                           | 6.5                         | 81                           | 7.1                         | 97                            | 8.7                         |
| PhIP     | C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> | 5.585                     | 225.11                    | 0.996 1  | 0.59                                 | 95                           | 1.5                         | 101                          | 2.4                         | 104                           | 5.2                         |

(续表 2)

| Compound     | Molecular formula                              | <i>t</i> <sub>R</sub> /min | Target ion ( <i>m/z</i> ) | <i>r</i> | LOD <i>w</i> /( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | Added 10 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ |                             | Added 50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ |                             | Added 250 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ |                             |
|--------------|------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|
|              |                                                |                            |                           |          |                                                      | Recovery <i>R</i> /%                        | RSD <i>s<sub>r</sub></i> /% | Recovery <i>R</i> /%                        | RSD <i>s<sub>r</sub></i> /% | Recovery <i>R</i> /%                         | RSD <i>s<sub>r</sub></i> /% |
| DMIP         | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>  | 3.172                      | 163.09                    | 0.999 7  | 1.98                                                 | 82                                          | 2.7                         | 82                                          | 2.3                         | 98                                           | 5.5                         |
| Trp-P-1      | C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> | 4.962                      | 212.12                    | 0.999 0  | 3.22                                                 | 73                                          | 6.3                         | 78                                          | 3.5                         | 99                                           | 6.4                         |
| IQ           | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> | 3.632                      | 199.10                    | 0.998 2  | 1.43                                                 | 84                                          | 12.8                        | 84                                          | 5.1                         | 95                                           | 6.8                         |
| MeIQ         | C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> | 4.148                      | 213.11                    | 0.997 8  | 1.48                                                 | 89                                          | 15.6                        | 86                                          | 7.7                         | 108                                          | 9.7                         |
| IQx          | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub>  | 3.172                      | 200.09                    | 0.999 8  | 1.40                                                 | 74                                          | 4.1                         | 75                                          | 3.8                         | 76                                           | 6.7                         |
| 8-MeIQx      | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>5</sub> | 3.645                      | 214.11                    | 0.999 4  | 2.68                                                 | 96                                          | 4.0                         | 83                                          | 1.3                         | 81                                           | 6.4                         |
| 7, 8-DiMeIQx | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> | 4.008                      | 228.12                    | 0.999 1  | 1.19                                                 | 95                                          | 2.9                         | 94                                          | 2.0                         | 102                                          | 7.1                         |
| 4, 8-DiMeIQx | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> | 4.218                      | 228.12                    | 0.999 4  | 1.79                                                 | 102                                         | 7.9                         | 92                                          | 3.6                         | 93                                           | 6.9                         |

2.5 实际样品分析

在优化实验条件下，对猪肉脯、牛肉干、烤鳗鱼和熏肉样品中的 HAA 进行检测，结果如表 3 所示。在 4 种加工肉制品中均检出非极性杂环胺：Harman(1-甲基-9H-吡啶 [β, 4-b] 吡咯，0.78 ~ 263.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )和 Noharman (9H-吡啶 [β, 4-b] 吡咯，13.51 ~ 27.00  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )，其中烤鳗鱼中的 Harman 含量高达 263.80  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，可能是由于烤鳗鱼加工温度较高所致。牛肉干中检出 1 种极性杂环胺 DMIP，含量为 9.81  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。本方法快速简便、灵敏、准确可靠，适用于肉制品中杂环胺的痕量分析。

表 3 肉制品中杂环胺的含量

Table 3 Content of heterocyclic aromatic amines (HAA) in meat products *w*/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

| Analyte  | Roast eel (烤鳗鱼) | Bacon (熏肉) | Beef jerky (牛肉干) | Pork jerky (猪肉脯) |
|----------|-----------------|------------|------------------|------------------|
| Harman   | 263.80          | 0.78       | 4.50             | 7.83             |
| Noharman | 27.00           | 13.93      | 13.51            | 22.72            |
| DMIP     | —*              | —          | 9.81             | —                |

\* no detected

参考文献:

[1] Liao G Z, Zhang Y J, Xu X L, Zhou G H, Chen M. *J. Nanjing Agric. Univ.* (廖国周, 张英君, 徐幸莲, 周光宏, 陈明. 南京农业大学学报), 2008, 31(4): 134 – 139.

[2] Oz F, Kaban G, Kaya M. *LWT – Food Sci. Technol.*, 2010, 43: 1345 – 1350.

[3] Oz F, Kaya M. *Food Control*, 2011, 22: 596 – 600.

[4] Oz F, Kaban G, Kaya M. *Food Chem.*, 2007, 104: 67 – 72.

[5] Sugimura T. *Mutat. Res.*, 1997, 376: 211 – 219.

[6] Richling E, Decker C, Haring D, Herderich M, Schreier P. *J. Chromatogr. A*, 1997, 791: 71 – 77.

[7] Dong X L, Liu D M, Gao S P. *Chin. J. Anal. Chem.* (董雪玲, 刘大锰, 高少鹏. 分析化学), 2009, 37(10): 1415 – 1420.

[8] Wang H Y, Zhao G, Xie F W, Wang S. *Tobacco Chem.* (王海艳, 赵阁, 谢复炜, 王昇. 烟草化学), 2010, 271(2): 28 – 34.

[9] Xu J C, Hou Y, Li J, Chen Y K, Zou Y, Wu Y N, Li X M. *J. Yunnan Univ. : Nat. Sci. Ed.*, (徐济仓, 侯英, 李军, 陈永宽, 邹悦, 吴永宁, 李雪梅. 云南大学学报: 自然科学版), 2010, 32(2): 201 – 207.

[10] Shah F U, Barri T, Jonsson J A, Skog K. *J. Chromatogr. B*, 2008, 870: 203 – 208.

[11] Wu Y N. *Foreign Medical Sciences: Section of Hygiene*(吴永宁. 国外医学: 卫生学分册), 1993, 5: 281 – 294.

[12] Zhang F, Lü Q F, Chu X G, Li J, Sun L, Ling Y, Yang M L, Wang X J, Ding F, Xu C B. *Chin. J. Anal. Chem.* (张峰, 吕泉福, 储晓刚, 李竞, 孙利, 凌云, 杨敏莉, 王秀娟, 丁菲, 许成保. 分析化学), 2011, 39(4): 501 – 505.

[13] Shao B, Peng Z Q, Yang H S, Wu G H, Yao Y, Wan K H. *Chin. J. Chromatogr.* (邵斌, 彭增起, 杨洪生, 吴光红, 姚瑶, 万可慧. 色谱), 2011, 29(8): 755 – 761.

[14] Xu F. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (徐枫. 中国卫生检验杂志), 2007, 17(6): 1044 – 1047.

[15] Toribio F, Moyan E, Puigno L, Galceran M T. *J. Chromatogr. A*, 2000, 869: 307 – 317.

[16] Barceló – Barrachina E, Moyano E, Puignou L, Galceran M T. *J. Chromatogr. B*, 2004, 802: 45 – 59.

[17] Sanz Alaejos M, Ayala J H, Gonzalez V, Afonso A M. *J. Chromatogr. B*, 2008, 862: 15 – 42.