

QuEChERS 结合超高效液相色谱—串联质谱法 测定新疆馕制品中丙烯酰胺

徐 曼¹ 宋少龙¹ 胡 俊¹ 施海云¹ 刘 健²

(1. 克拉玛依市疾病预防控制中心, 新疆 克拉玛依 834000; 2. 新疆第二医学院, 新疆 克拉玛依 834000)

摘要: [目的] 建立一种快速、准确测定新疆特色馕制品中丙烯酰胺的分析方法。[方法] 样品加入 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺同位素内标后, 依次加入 9 mL 水、10 mL 乙腈、6 mL 正己烷、6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸钠盐析剂, 分别涡旋振荡提取, 离心后弃去正己烷层。取 4 mL 乙腈层经 400 mg 无水硫酸镁和 300 mg PSA 净化, 上清液氮吹至近干, 用水复溶后测定。采用水—甲醇作为流动相, 经 ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) 柱分离, 电喷雾电离正离子模式, 多反应监测模式, 内标法定量。[结果] 丙烯酰胺在 1.0~100 ng/mL 范围内线性关系良好 ($R^2 > 0.999$), 方法检出限和定量限分别为 0.25、0.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 3 种不同基质的馕样品中进行 3 个水平的加标试验, 丙烯酰胺的平均回收率为 91.3%~97.6%, 相对标准偏差为 1.3%~4.6%。对市售 65 份馕样品进行分析, 丙烯酰胺含量为 17.4~207.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 不同种类馕样品中的含量存在显著差异 ($H=23.10, P < 0.05$)。[结论] 该方法取样量和试剂消耗量小, 过程快速简便, 结果准确, 对不同种类的馕制品具有普适性。

关键词: QuEChERS; 馕; 超高效液相色谱—串联质谱法; 丙烯酰胺

QuEChERS combined with ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to determine acrylamide in Xinjiang Naan products

XU Man¹ SONG Shaolong¹ HU Jun¹ SHI Haiyun¹ LIU Jian²

(1. Karamay City Center for Disease Control and Prevention, Karamay, Xinjiang 834000, China;

2. Xinjiang Second Medical College, Karamay, Xinjiang 834000, China)

Abstract: [Objective] This study aimed to establish a rapid and accurate analytical method for the determination of acrylamide in Xinjiang characteristic Naan products. [Methods] The methodology involved adding the internal standard $^{13}\text{C}_3$ -acrylamide isotope to the samples, followed by the sequential addition of 9 mL of water, 10 mL of acetonitrile, 6 mL of n-hexane, 6 g of anhydrous magnesium sulfate, and 1.5 g of sodium acetate salting agent. The samples were then extracted using vortex oscillation and centrifugation, discarding the n-hexane layer. Take 4 mL of the acetonitrile layer was purified with 400 mg of anhydrous magnesium sulfate and 300 mg PSA. The supernatant was evaporated to near dryness using liquid and subsequently re-dissolved in water for measurement. The separation was performed using ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) column, with a mobile phase of water-methanol, in electrospray ionization positive ion mode and multi-reaction monitoring mode. [Results] The method demonstrated a strong linear relationship for acrylamide detection within the range of 1.0~100 ng/mL ($R^2 > 0.999$), with detection and quantitation limits of 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 0.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. Recovery tests at three different concentration levels in various sample matrices yielded an average recovery rate of 91.3%~97.6%, with RSD values ranging from 1.3%~4.6%. Analysis of 65 commercially available naan samples revealed acrylamide contents ranging from 17.4~207.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, with significant differences observed among different types of Naan ($H=23.10, P < 0.05$). [Conclusion] The proposed method features minimal sampling volume and reagent consumption, along with a rapid and straightforward process that yields accurate

基金项目: 新疆维吾尔自治区卫生健康青科项目 (编号: WJWY-202307)

通信作者: 刘健 (1966—), 女, 新疆第二医学院主任技师, 硕士。E-mail: 399720089@qq.com

收稿日期: 2024-01-24 改回日期: 2024-08-05

results. It is applicable to various types of naan products, demonstrating its versatility and efficiency.

Keywords: QuEChERS; Xinjiang Naan products; ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); acrylamide

丙烯酰胺(acrylamide, AA)是一种不饱和酰胺,具有神经毒性、免疫毒性、生殖毒性、遗传毒性和潜在的致癌性^[1-3],为 2A 类致癌物质^[4-5]。此外,丙烯酰胺还会影响大脑脂质代谢从而引发炎症,甚至导致焦虑和抑郁^[6]。

丙烯酰胺在食品中广泛存在,尤其是经高温加工的高淀粉含量食品中^[7]。新疆特色面制品——馕,有着悠久的历史,是当地代表性美食之一,深受消费者喜爱^[8-9]。馕是在面粉中添加少许辅料(食盐、清油、牛奶、洋葱等),再加入一定量的水,和匀,醒发,制作馕胚,再经烘烤而成。烘烤时馕坑内部温度高达 160~300 °C,而面粉在高于 120 °C 时即会产生丙烯酰胺,因此馕制品中普遍含有丙烯酰胺^[10]。

目前,食品基质中丙烯酰胺的测定方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[7,11]、气相色谱法(GC)^[12]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[13-14]、液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)^[15-16]等。其中,HPLC和GC仅靠保留时间定性,极易受到杂峰干扰;同时,GC和GC-MS需要进行溴化衍生,过程繁琐。LC-MS/MS因具有高灵敏度、高选择性、定量准确等优点,适用于绝大多数食品中丙烯酰胺的测定^[6];而对馕中丙烯酰胺的测定方法鲜有报道,且方法陈旧。辛鹏飞等^[17]采用SPE-HPLC测定馕制品中的丙烯酰胺,需用大量甲醇提取并真空浓缩,回收率为70.5%~85.7%。陶永霞等^[18]采用柱前溴衍生-GC- μ ECD测定馕制品中的丙烯酰胺,实际样品色谱图中有大量杂峰,平均回收率为(75.81 \pm 3.51)%。任祥瑞等^[19]采用SPE-HPLC测定馕制品中的丙烯酰胺,单个样品需用240 mL 80%乙醇溶液提取并浓缩。GB 5009.204—2014《食品安全国家标准 食品中丙烯酰胺的测定》采用纯水提取,再经基质分散固相萃取或双固相萃取柱净化,但在实际工作中发现,馕样品经纯水提取后大量水溶性杂质也随之溶出,加大了后续净化的难度;同时,两种净化方式极为繁琐且成本较高^[6]。

近年来,QuEChERS法因操作简便、成本低廉、快速高效而在食品检测中被广泛应用^[19-20]。张琳昀等^[6]采用改进的QuEChERS结合UPLC-MS/MS法测定蜂蜜中的丙烯酰胺含量;董文静等^[7]采用基于新型材料的QuEChERS结合HPLC法测定油炸食品中丙烯酰胺含量;汪雯静等^[16]采用QuEChERS结合LC-MS/MS测定高温加工山药中丙烯酰胺的含量。但是采用QuEChERS法提取馕中丙烯酰胺的研究却未见报道。

研究拟将QuEChERS技术用于新疆馕制品中的丙烯酰胺测定的前处理中,结合同位素内标UPLC-MS/MS进行检测,旨在为馕制品中丙烯酰胺的研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

丙烯酰胺(CAS号:79-06-1)标准溶液(1 000 mg/L)、¹³C₃-丙烯酰胺标准溶液(100 mg/L):纯度 \geq 99.0%,上海安普瑞世标准技术服务有限公司;

甲醇、乙腈:色谱纯,美国Fisher公司;

石墨化碳黑(GCB)、十八烷基吸附剂(C₁₈)、乙二醇-N-丙基硅烷(PSA)、无水硫酸钠、无水硫酸镁:分析纯,上海安普瑞世标准技术服务有限公司;

正己烷:色谱纯,上海安普瑞世标准技术服务有限公司;

氯化钠:分析纯,成都博瑞特化学技术有限公司;

微孔滤膜:0.22 μ m PES,美国Agilent公司;

甲酸:色谱纯,福晨(天津)化学试剂有限公司;

试验用水:屈臣氏饮用纯净水;

馕制品:市售。

1.2 主要仪器与设备

超高效液相色谱串联三重四极杆质谱仪:XEVO TQ-S micro型,美国沃特世科技(上海)有限公司;

刀式研磨仪:AM600S型,蚂蚁源科学仪器(北京)有限公司;

多管涡旋混合器:UMV-1型,常州杰博森仪器有限公司;

高速冷冻离心机:CF16RXN型,日立仪器(苏州)有限公司;

全自动平行浓缩仪:Auto EVA60型,睿科集团(厦门)股份有限公司;

千分之一天平:ML503型,梅特勒托利多科技(中国)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液配制

(1) 丙烯酰胺标准使用液(1.0 mg/L):准确移取1 000 mg/L的丙烯酰胺标准溶液10 μ L至10 mL容量瓶中,用水定容至刻度,于4 °C贮藏备用。

(2) ¹³C₃-丙烯酰胺标准使用液(1.0 mg/L):准确移取100 mg/L的¹³C₃-丙烯酰胺标准溶液100 μ L至10 mL的容量瓶中,用水定容至刻度,于4 °C贮藏备用。

(3) 标准工作曲线:准确移取一定体积的丙烯酰胺标准使用液,加入等量的¹³C₃-丙烯酰胺标准使用液,用水配制成丙烯酰胺质量浓度为1.0, 5.0, 10, 20, 50, 100 ng/mL, ¹³C₃-丙烯酰胺均为50 ng/mL的系列标准工作液。

1.3.2 样品前处理

(1) 提取:粉碎馕样品,称取混合均匀的样品约1 g

(精确至 0.001 g)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 50 μL 质量浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺溶液,静置 10 min 后加入 9 mL 水,涡旋振荡 10 min;加入 10 mL 乙腈,涡旋振荡 10 min;再加入 6 mL 正己烷,涡旋振荡 2 min;随后向离心管中加入 6 g 无水硫酸镁和 1.5 g 醋酸钠盐析剂,涡旋振荡 8 min 后在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下以 10 000 r/min 离心 5 min,弃去正己烷层。

(2) 净化:取 4 mL 乙腈层于预先加入 400 mg 无水硫酸镁和 300 mg PSA 的净化管中,涡旋振荡 10 min 后在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下以 10 000 r/min 离心 5 min。取 1 mL 净化液于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下氮吹至近干,残渣用 1 mL 水复溶,涡旋混匀后过 0.22 μm PES 滤膜,待上机测定。

1.3.3 仪器条件

(1) 色谱条件:色谱柱为 ACQUITY UPLC HSS T3 (100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm);流动相:A 相为纯水,B 相为甲醇;柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;进样体积 5 μL ;流量 0.2 mL/min。洗脱程序:0~4.5 min, 0%~95% B; 4.5~6.0 min, 95% B; 6.0~6.5 min, 95%~0% B; 6.5~8.5 min, 0% B。

(2) 质谱条件:电喷雾电离正离子模式(ESI^+);多反应监测模式(MRM);毛细管电压 3.0 kV;脱溶剂气温度 500 $^{\circ}\text{C}$,脱溶剂气流量 1 000 L/h;锥孔流量 50 L/h。质谱参数见表 1。

表 1 质谱参数[†]

Table 1 Mass spectrum parameters

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电 压/V	碰撞能量/ eV
丙烯酰胺	71.9	55 [*] , 27	20	8, 13
$^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺	75	58 [*]	20	8

[†] *为定量离子。

1.3.4 基质效应 取 3 类饅饅样品(色素类、油脂类、普通类)各 1 份,分别按 1.3.2 中方法提取(不加入同位素内标),得到 3 种基质提取液;分别用此提取液和纯水配制 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺质量浓度为 1.0~100 ng/mL 的工作曲线系列,上机测定,获得标准曲线,根据文献[21]计算基质效应(ME)。

1.3.5 线性关系 采用建立的方法测定丙烯酰胺和 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺标准工作液,以丙烯酰胺质量浓度为横坐标,丙烯酰胺和 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺峰面积比值为纵坐标,计算线性回归方程及相关系数。

1.3.6 检出限和定量限 将低本底饅饅样品按照建立的方法进行测定,得出信噪比(S/N)及丙烯酰胺本底值,按照信噪比为 3 和 10 时,计算检出限(LOD)和定量限(LOQ)。

1.3.7 准确度与精密度 选择低本底的饅饅样品进行低(20 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、中(50 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、高(100 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 3 个水平的加标回收试验,每个水平重复 6 次。以平均回收率和相对标准

偏差(RSD)为评价指标,验证方法的准确度与精密度。

1.3.8 数据处理 数据经 Excel 2016 录入并分析,绘图采用 Origin 2022 软件,不同种类饅饅样品中丙烯酰胺的含量是否存在差异采用 Kruskal-Wallis H 检验分析,检验水平 $\alpha=0.05$ 。样品中丙烯酰胺含量按式(1)计算。

$$X = \frac{c \times V \times f}{m} \quad (1)$$

式中:

X ——样品中丙烯酰胺含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$;

c ——由标准曲线得出样品中丙烯酰胺的质量浓度, ng/mL ;

V ——定容体积, 1 mL;

m ——称样量, g;

f ——稀释倍数, 10。

2 结果与分析

2.1 提取条件优化

2.1.1 提取溶剂优化 丙烯酰胺是强极性化合物,在水中溶解性较好,因此,水是最经济的提取溶剂,但与此同时,一些水溶性化合物如蛋白质、无机盐、碳水化合物等也大量溶出,给净化工作带来很大挑战。有研究^[16]表明,当水与乙腈按体积比 1:2 混合后,加入盐析剂,丙烯酰胺从水层向乙腈层转移,乙腈层经过测定,丙烯酰胺的绝对回收率高达 85.6%,因此,丙烯酰胺采用 QuEChERS 法提取,在此过程中大部分水溶性杂质留在水层,而丙烯酰胺进入乙腈层起到初步分离净化的目的。

固定饅饅样品的质量为 1.0 g,乙腈体积为 10 mL,考察了水和乙腈以不同体积比混合提取时丙烯酰胺的回收率。由图 1 可知,当水和乙腈的体积比为 9:10 时,丙烯酰胺的回收率最高,达到 97.8%,推测是由于加水量过少时,样品中丙烯酰胺未能完全溶出,而加水量过大时,盐析剂不足以将水中丙烯酰胺完全转移至乙腈层中,故选择

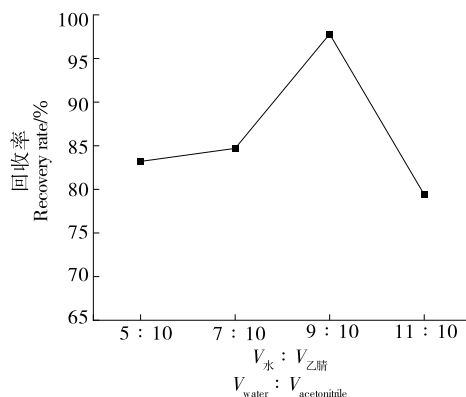


图 1 水和乙腈体积比对丙烯酰胺回收率的影响

Figure 1 Effects of water and acetonitrile volume on acrylamide recovery rate

9 mL 水和 10 mL 乙腈作为提取溶剂。

2.1.2 盐析剂选择 盐析剂的作用是使水和乙腈两相分层,并使目标化合物从水层向乙腈层转移。试验考察了 3 种不同组合的盐析剂(6 g 无水硫酸镁+1.5 g 醋酸钠、6 g 无水硫酸钠+1.5 g 氯化钠和 4 g 无水硫酸钠+1 g 氯化钠)对饅样品中丙烯酰胺回收率的影响。由图 2 可知,使用 6 g 无水硫酸镁+1.5 g 醋酸钠的组合时丙烯酰胺回收率最大,同时,在此组合下乙腈层最清澈、透明,水层体积最少,说明此组合的盐析剂吸水能力最强,且净化效果最好,故采用 6 g 无水硫酸镁+1.5 g 醋酸钠作为盐析剂。

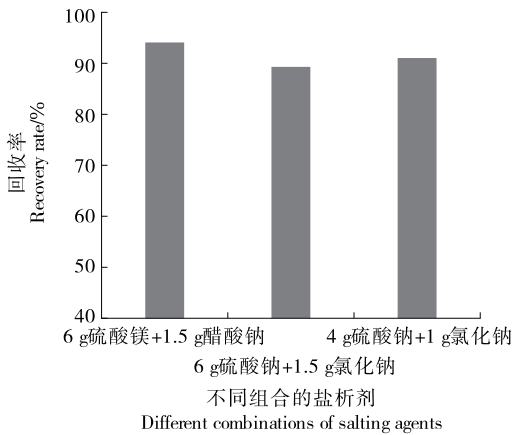
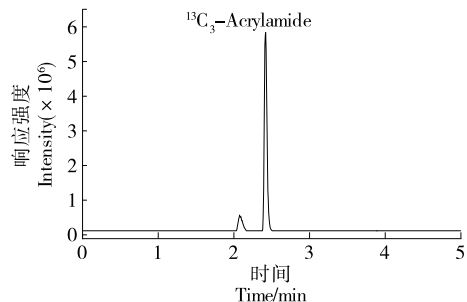
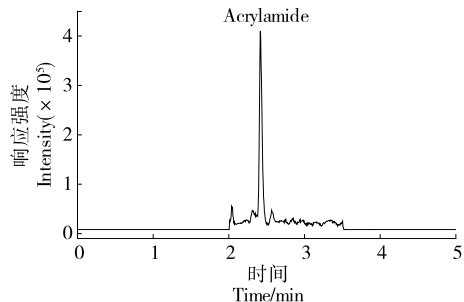


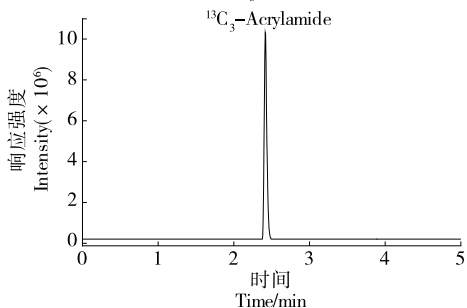
图 2 不同组合的盐析剂对丙烯酰胺回收率的影响
Figure 2 Effects of different combinations of salting agents on the recovery rate of acrylamide



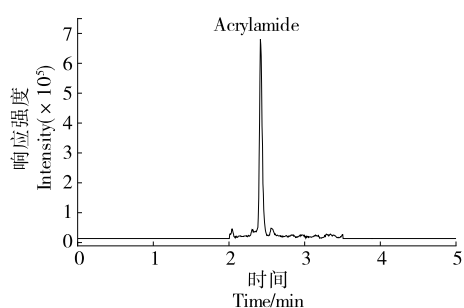
(a) 正己烷 5 mL 时 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺定量离子流图



(b) 正己烷 5 mL 时丙烯酰胺定量离子流图



(c) 正己烷 6 mL 时 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺定量离子流图



(d) 正己烷 6 mL 时丙烯酰胺定量离子流图

图 4 正己烷加入量对色谱图的影响

Figure 4 Effects of different amounts of n-hexane on the chromatograms

2.1.3 正己烷体积优化 结合新疆地域特色和当地居民的口味,常在饅中添加一些特色的辅料,如:核桃、芝麻、羊肉、牛奶、辣子等,这会增加油脂的含量,而正己烷是除去脂肪及低极性化合物常用的试剂。由图 3 可知,当正己烷加入量为 5~6 mL 时,饅样品中丙烯酰胺的回收率增高,继续增加正己烷加入量,则丙烯酰胺回收率出现下降。

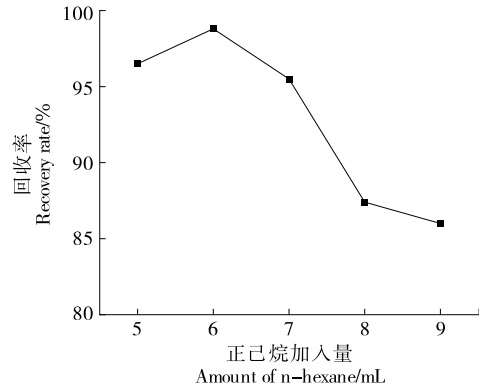


图 3 正己烷加入量对丙烯酰胺回收率的影响

Figure 3 Effects of the amount of n-hexane on the recovery rate of acrylamide

正己烷加入量为 5, 6 mL 时,样品提取液的 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺定量离子流图和丙烯酰胺定量离子流图见图 4。

由图 4 可知,当正己烷加入量为 5 mL 时, $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺前端有一明显杂峰,同时丙烯酰胺峰也有一定干扰,说

明5 mL正己烷净化能力不足。当正己烷加入量为6 mL时, $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺无杂峰干扰,丙烯酰胺峰亦得到改善。继续增加正己烷的加入量,则 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺峰和丙烯酰胺峰无明显变化,但是丙烯酰胺回收率出现下降,说明过量的正己烷造成了乙腈中丙烯酰胺的损失。综合考虑,选择正己烷加入量为6 mL。

2.2 净化条件优化

QuEChERS法利用吸附剂与样品中杂质的相互作用而达到除杂净化的目的,该方法快速、简单、灵活、适用性强。其中:无水 MgSO_4 选择性吸附水分和水溶性杂质, C_{18} 吸附油脂等非极性杂质,PSA吸附糖类、有机酸等,GCB吸附色素等。试验分别探究了这4种吸附剂对饅样品的净化效果。

2.2.1 无水 MgSO_4 用量确定 饅样品主要含有淀粉、脂类、糖、色素等干扰物质,为保护色谱柱,先固定PSA用量为300 mg,考察了无水 MgSO_4 用量(200, 300, 400, 500 mg)对饅样品中丙烯酰胺回收率的影响。由图5可知,当无水 MgSO_4 用量为400 mg时,丙烯酰胺的回收率达到最大,继续添加无水 MgSO_4 ,回收率下降。主要是由于无水 MgSO_4 用量为400 mg时,提取液中水分和水溶性杂质已被充分吸附,过量的无水 MgSO_4 对丙烯酰胺亦会产生吸附,故选择无水 MgSO_4 用量为400 mg。

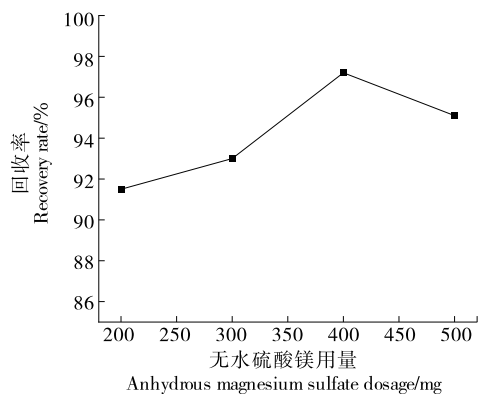


图5 无水硫酸镁用量对丙烯酰胺回收率的影响

Figure 5 Effects of anhydrous magnesium sulfate dosage on acrylamide recovery rate

2.2.2 PSA用量确定 固定无水 MgSO_4 用量为400 mg,考察了PSA用量(100, 200, 300, 400, 500 mg)对饅样品中丙烯酰胺回收率的影响,结果如表2所示。当PSA用量为300 mg时,丙烯酰胺回收率最接近100%,因此,选择PSA用量为300 mg。

2.2.3 C_{18} 用量确定 固定无水 MgSO_4 用量为400 mg, PSA用量为300 mg,考察了 C_{18} 用量(50, 100, 150, 200, 250 mg)对饅样品中丙烯酰胺回收率的影响。结果表明,添加了不同质量的 C_{18} 净化剂后,丙烯酰胺的回收率在

表2 PSA用量对丙烯酰胺回收率的影响

Table 2 Effect of PSA dosage on acrylamide recovery rate

PSA用量/mg	回收率/%
100	95.1
200	97.0
300	99.7
400	101.9
500	109.7

90.3%~98.9%,与不添加 C_{18} 的回收率(99.7%)相比无明显变化,同时, $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺峰和丙烯酰胺的色谱图亦无明显变化。这可能是由于提取时加入正己烷对油脂等非极性杂质已有了较好的净化效果,故选择不添加 C_{18} 净化剂。

2.2.4 GCB用量确定 固定无水 MgSO_4 用量为400 mg, PSA用量为300 mg,考察了GCB用量(50, 100, 150, 200, 250 mg)对饅样品中丙烯酰胺回收率的影响。结果表明,添加GCB后,丙烯酰胺的回收率在89.3%~92.3%,与不添加GCB时的回收率(99.7%)相比有所下降,可能是GCB吸附作用强,少量加入亦会对丙烯酰胺有吸附作用,为保证结果准确性,选择不加入GCB。

综上所述,QuEChERS净化材料最佳组合为无水 MgSO_4 400 mg+PSA 300 mg。

2.3 方法学验证

2.3.1 基质效应 结合新疆饅制品的特点选择了3类具有代表性的饅样品(色素类、油脂类、普通类)进行基质效应评估。由于饅样品中普遍存在丙烯酰胺,无法获取空白基质提取液,故采用 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺同位素内标考察基质效应。

基质效应是指受样品基质溶液中其他共存物的影响,目标化合物离子的信号强度增强或减弱。ME为正数时,表现为基质增强效应;ME为负数时,表现为基质抑制效应。当 $|\text{ME}| < 20\%$ 时,为弱基质效应; $20\% < |\text{ME}| < 50\%$ 时,为中等基质效应; $|\text{ME}| > 50\%$,为强基质效应。如表3所示,油脂类饅样品为基质抑制效应,色素类和普通类饅样品为基质增强效应; $|\text{ME}|$ 均小于20%,为弱基质效应,可忽略基质效应带来的影响。因此,采用同位素内标校正,纯溶剂配制标准曲线定量分析。

表3 饅制品中丙烯酰胺的基质效应

Table 3 Matrix effect of acrylamide in Naan products

基质类别	基质曲线斜率	纯溶剂曲线斜率	ME/%	基质效应
油脂类(芝麻饅)	13 663.5	14 354.7	-4.8	弱
色素类(辣子饅)	16 725.1		16.5	弱
普通类(窝窝饅)	15 944.5		11.0	弱

2.3.2 线性关系、检出限和定量限 丙烯酰胺相关系数 (R^2) 为 0.999 1, 表明其在 1.0~100 ng/mL 浓度范围内线性关系良好; 回归方程为 $y=0.953\ 751x-0.391\ 66$ 。该方法的 LOD 为 0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ 为 0.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 表明其灵敏度高满足实际样品检测要求。

2.3.3 准确度与精密度 如表 4 所示, 3 种不同基质的饅头样品中, 丙烯酰胺的平均回收率 91.3%~97.6%, RSD 为 1.3%~4.6%, 符合 GB/T 27417—2017 的相关要求。

2.4 实际样品测定

在新疆克拉玛依随机选取 10 家饅头店铺, 采集不同种类的饅头样品共 65 份。从辅料、原材料和制作工艺的不同可分为 12 类, 主要有: 玉米饅头、荞麦饅头、辣子饅头、洋葱饅头、芝麻饅头、玫瑰饅头、牛奶饅头、甜饅头、窝窝饅头、核桃饅头、肉饅头和原味饅头。采用该方法对 65 份饅头样品进行检测, 图 6 为 3 种具

表 4 丙烯酰胺的回收率和相对标准偏差

Table 4 Recoveries and relative standard deviations of acrylamide ($n=6$)

加标量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	色素类(辣子饅)		普通类(窝窝饅)		油脂类(芝麻饅)	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
20	92.3	3.4	95.0	4.6	94.0	4.0
50	94.5	3.0	96.5	2.8	91.3	2.1
100	95.9	3.1	97.6	4.5	92.3	1.3

有代表性的饅头样品中 $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺和丙烯酰胺的定量离子色谱图。由图 6 可知, 饅头样品基质对丙烯酰胺及其同位素内标均无明显干扰, 表明该方法净化效果好, 对不同种类饅头样品具有普适性。

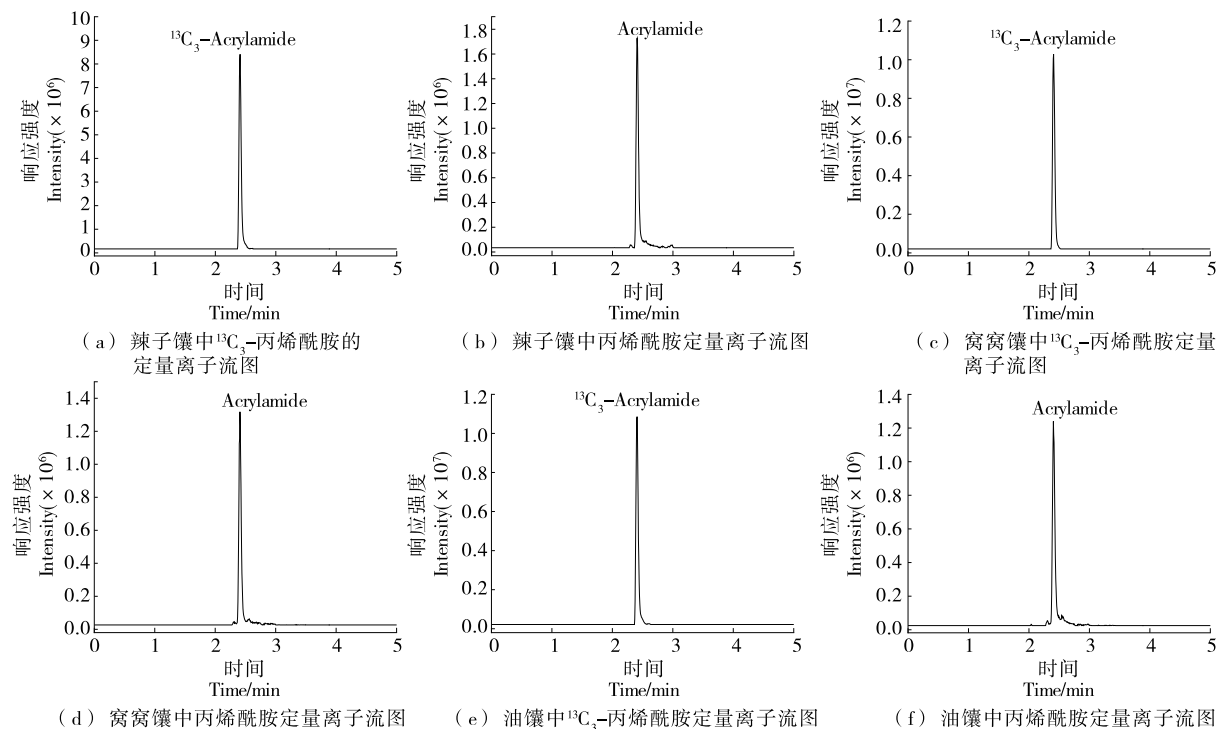


图 6 实际饅头样品色谱图

Figure 6 Chromatograms of the Naan products

如表 5 所示, 饅头样品中丙烯酰胺检出率为 100%, 含量为 17.4~207.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 不同种类饅头样品中丙烯酰胺的含量存在显著差异 ($H=23.10, P<0.05$)。由于饅头内部温度可达 160~300 $^{\circ}\text{C}$, 淀粉类食品在此高温下烘烤, 游离的还原糖极易与天冬氨酸酰胺发生美拉德反应生成丙烯酰胺。但与其他淀粉类食品相比, 饅头中丙烯酰胺含量并不是很高, 这与新疆饅头独特的设计工艺及饅头制作方法有关。鉴于丙烯酰胺已被认定为 2A 类致癌物, 且新疆饅头消费量较大, 此类食品中丙烯酰胺含量仍需要持续

关注。

3 结论

研究建立了 QuEChERS 结合超高效液相色谱—串联质谱法测定新疆饅头制品中丙烯酰胺的分析方法, 与已报道的方法相比, 试验方法大大减少了取样量和试剂消耗量, 同时过程更简便, 结果更准确。该方法应用于 3 大类 12 种饅头样品的检测, 均取得良好的效果, 说明该方法对不同种类的饅头样品具有普适性。从新疆克拉玛依采集的

表5 不同种类饅饅样品中丙烯酰胺含量

Table 5 Acrylamide content in different types of Naan products

类别	样品数/份	检出率/%	丙烯酰胺含量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	均值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$
玉米饅	5	100	36.4~117.7	62.0
荞麦饅	5	100	46.9~74.9	66.4
辣子饅	6	100	35.0~108.3	66.7
洋葱饅	9	100	36.0~207.5	65.1
芝麻饅	8	100	24.5~85.5	45.3
玫瑰饅	5	100	17.4~78.6	40.2
牛奶饅	8	100	20.0~56.9	37.1
甜饅	4	100	19.0~49.2	28.5
窝窝饅	5	100	33.0~64.6	46.2
核桃饅	4	100	19.4~52.7	37.2
肉饅	2	100	55.1~111.8	83.5
原味饅	3	100	21.0~54.0	32.8
合计	65	100	17.4~207.5	50.9

65份饅饅样品中均检出丙烯酰胺,含量为17.4~207.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,均值为50.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$,不同种类饅饅样品中丙烯酰胺的含量存在显著差异($H=23.10, P<0.05$)。

参考文献

- [1] 郑苗苗, 徐佳璐, 曹哲, 等. 油炸食品中丙烯酰胺的控制研究进展[J]. 中国调味品, 2022, 47(8): 216-220.
ZHENG M M, XU J L, CAO Z, et al. Research progress on control of acrylamide in fried food[J]. Chinese Condiment, 2022, 47(8): 216-220.
- [2] 许杰, 赵力, 王婧, 等. 食品污染物丙烯酰胺的研究进展[J]. 农产品加工, 2022, 21(5): 70-75.
XU J, ZHAO L, WANG Q, et al. Research progress of acrylamide in food contaminants[J]. Farm Products Processing, 2022, 21(5): 70-75.
- [3] 柴晴晴, 武文, 刘鹏飞, 等. 食品中丙烯酰胺的形成机理、检测方法与控制措施的研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(5): 203-208.
CHAI Q Q, WU W, LIU P F, et al. Research progress on formation mechanism, determination methods and regulatory measure of acrylamide in food[J]. Food & Machinery, 2021, 37(5): 203-208.
- [4] 吴雨, 罗颖华, 李道通, 等. 食品危害物丙烯酰胺的神经毒性作用机制及膳食干预研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(21): 44-54.
WU Y, LUO Y H, LI D T, et al. Advances in neurotoxicity mechanism and dietary intervention of the food hazard acrylamide[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2023, 14(21): 44-54.

- [5] 刘冬梅, 周若雅, 王勇, 等. 煎炸及烤制食品中危害物的形成与控制研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(17): 405-412.
LIU D M, ZHOU R Y, WANG Y, et al. Research progress on formation mechanism and control technology of hazards in fried and roasted foods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(17): 405-412.
- [6] 张琳昀, 吉文亮, 沈菲, 等. 改进的 QuEChERS/超高效液相色谱—串联质谱法测定蜂蜜中的丙烯酰胺[J]. 分析测试学报, 2023, 42(10): 1 272-1 278.
ZHANG L Y, JI W L, SHEN F, et al. Determination of acrylamide in honey samples by modified QuEChERS/ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(10): 1 272-1 278.
- [7] 董文静, 戴尽波, 聂荣荣, 等. 基于 QuEChERS-高效液相色谱法测定油炸食品中丙烯酰胺含量[J]. 食品与机械, 2023, 39(9): 44-49.
DONG W J, DAI J B, NIE R R, et al. Determination of acrylamide in fried foods by high performance liquid chromatography based on QuEChERS[J]. Food & Machinery, 2023, 39(9): 44-49.
- [8] 李慧玲, 蔺焕君. 新疆饅饅产业发展分析[J]. 边疆经济与文化, 2023, 20(9): 24-29.
LI H L, LIN H J. Analysis of Xinjiang naan industry development[J]. The Border Economy and Culture, 2023, 20(9): 24-29.
- [9] 杨蕾, 刘军, 王孟楠, 等. 国内外饅饅制品研究进展[J]. 食品工业, 2023, 44(6): 209-213.
YANG L, LIU J, WANG M N, et al. Study review of naan products at domestic and overseas[J]. The Food Industry, 2023, 44(6): 209-213.
- [10] 任祥瑞, 毛红艳, 赵晓燕, 等. 不同添加剂对饅饅中丙烯酰胺生成量的影响[J]. 食品工业, 2022, 43(7): 73-77.
REN X R, MAO H Y, ZHAO X Y, et al. Effects of different additives on acrylamide content in naan cake[J]. The Food Industry, 2022, 43(7): 73-77.
- [11] 周睿, 杨海昕, 曹云, 等. 双固相萃取柱净化—超高效液相色谱法测定热加工食品中的丙烯酰胺[J]. 现代预防医学, 2022, 49(13): 2 447-2 450.
ZHOU R, YANG H X, CAO Y, et al. Determination of acrylamide in hot processed foods by double solid phase extraction columns purification combined with ultra-high performance liquid chromatography[J]. Modern Preventive Medicine, 2022, 49(13): 2 447-2 450.
- [12] 宗万里. 毛细管气相色谱法测定方便面中丙烯酰胺的含量[J]. 生命科学仪器, 2013, 11(5): 19-22.
ZONG W L. Determination of acrylamide content in instant noodles by capillary gas chromatography[J]. Life Science Instruments, 2013, 11(5): 19-22.
- [13] 方丽, 王李平, 张方圆, 等. 气相色谱—质谱联用法测定红糖

- 中的丙烯酰胺[J]. 中国调味品, 2022, 47(9): 170-175.
- FANG L, WANG L P, ZHANG F Y, et al. Determination of acrylamide in brown sugar by GC-MS[J]. China Condiment, 2022, 47(9): 170-175.
- [14] 王川丕, 孙文闪, 周敏, 等. 气相色谱三重四级杆质谱测定食品中丙烯酰胺[J]. 食品工业, 2022, 43(1): 330-333.
- WANG C P, SUN W S, ZHOU M, et al. Gas chromatography triple quadrupole mass spectrometry for the determination of acrylamide in food[J]. The Food Industry, 2022, 43(1): 330-333.
- [15] 王书舟, 董江华, 姚秀娟, 等. 油条中丙烯酰胺快速固相萃取—超高效液相色谱串联质谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2021, 38(10): 913-917.
- WANG S Z, DONG J H, YAO X J, et al. Determination of acrylamide in deep-fried dough sticks by rapid solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Environment and Health, 2021, 38(10): 913-917.
- [16] 汪雯静, 郎雯君, 徐潇颖, 等. QuEChERS 结合 LC-MS/MS 测定高温加工山药中丙烯酰胺的含量[J]. 现代预防医学, 2023, 50(10): 1 869-1 875.
- WANG W J, LANG W J, XU X Y, et al. Determination of acrylamide in high temperature processed yams by QuEChERS coupled with LC-MS/MS[J]. Modern Preventive Medicine, 2023, 50(10): 1 869-1 875.
- [17] 辛鹏飞, 黄文书, 郭焰, 等. SPE-HPLC 测定新疆饅制品中丙烯酰胺[J]. 食品科技, 2015, 40(4): 356-360.
- XIN P F, HUANG W S, GUO Y, et al. Determination of acrylamide in Xinjiang Nang by solid phase extraction with SPE-HPLC[J]. Food Science and Technology, 2015, 40(4): 356-360.
- [18] 陶永霞, 辛鹏飞, 郭焰, 等. GC- μ ECD 法快速测定新疆饅制品丙烯酰胺[J]. 食品工业, 2015, 36(10): 277-280.
- TAO Y X, XIN P F, GUO Y, et al. Rapid determination of acrylamide in Xinjiang Nang by gas chromatography with electron capture detector[J]. The Food Industry, 2015, 36(10): 277-280.
- [19] 陈昊文, 周春霞, 陈金, 等. QuEChERS 结合超高效液相色谱—串联质谱法测定砂仁中 4 种黄曲霉毒素[J]. 现代食品科技, 2023, 39(12): 286-294.
- CHEN H W, ZHOU C X, CHEN J, et al. Identification of four aflatoxins in fructus amomi using QuEChERS combined with ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(12): 286-294.
- [20] 苏雅航, 车颖欣, 李永丽, 等. 6 种非标农药的改进 QuEChERS 结合 GC-MS/MS 技术检测方法的建立与应用[J]. 现代食品科技, 2024, 40(1): 272-280.
- SU Y H, CHE Y X, LI Y L, et al. Establishment and application of an improved QuEChERS combined with GC-MS/MS method for the detection of six non-standard pesticides [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(1): 272-280.
- [21] 许旭, 吕佳, 杨澜瑞, 等. 基于还原氧化石墨烯改性三聚氰胺海绵的改良 QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法快速测定鸡蛋中 32 种兽药残留[J]. 分析化学, 2024, 52(1): 121-135.
- XU X, LU J, YANG L R, et al. Rapid determination of 32 kinds of veterinary drug residues in eggs using modified QuEChERS based on reduced graphene oxide-coated melamine sponge by ultra-high liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 52(1): 121-135.