

# 超高效液相色谱-串联质谱法测定植物油中 4种杂环胺含量

任丹丹<sup>1</sup>, 陈修红<sup>2</sup>, 孙东哲<sup>1</sup>, 王满意<sup>1</sup>, 于雷<sup>3</sup>, 王翔宇<sup>1</sup>

(1. 中粮营养健康研究院 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 老年营养食品研究北京市工程实验室, 北京 102209; 2. 国贸食品科技(北京)有限公司, 北京 102209; 3. 中粮油脂专业化公司, 北京 100020)

**摘要:**建立超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)测定植物油中4种杂环胺(MeIQx、4,8-DiMeIQx、7,8-DiMeIQx、PhIP)的分析方法。样品经含1%氨水乙腈提取、乙腈饱和的正己烷脱脂后,利用PCX固相萃取柱进行净化。净化后的样品采用乙腈和10 mmol/L甲酸铵溶液作为流动相进行梯度洗脱,在正离子模式下以电喷雾电离串联质谱对杂环胺的定量离子和定性离子进行监测,并利用内标法进行定量。结果表明:4种杂环胺在0.5~100.0 ng/mL范围内线性关系良好,相关系数均大于0.99,方法检出限为0.01~0.04 μg/kg,定量限为0.03~0.13 μg/kg;在1.0、5.0、10.0 μg/kg的加标水平下,杂环胺的平均回收率在64.5%~96.5%之间,相对标准偏差在2.83%~8.52%之间。本方法快速、准确、灵敏,可应用于植物油中4种杂环胺的同时检测。

**关键词:**杂环胺;超高效液相色谱-串联质谱法;植物油

中图分类号:O657.63;TS207.7 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)11-0121-05

## Determination of four heterocyclic aromatic amines in vegetable oils by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

REN Dandan<sup>1</sup>, CHEN Xiuhong<sup>2</sup>, SUN Dongzhe<sup>1</sup>, WANG Manyi<sup>1</sup>,  
YU Lei<sup>3</sup>, WANG Xiangyu<sup>1</sup>

(1. COFCO Nutrition and Health Research Institute, Beijing Key Laboratory of Nutrition Health and Food Safety, Beijing Engineering Laboratory of Geriatric Nutrition & Foods, Beijing 102209, China;  
2. International Trade Food Science and Technology (Beijing) Co., Ltd., Beijing 102209, China;  
3. COFCO Oils Specialized Company, Beijing 100020, China)

**Abstract:** A method for determination of four heterocyclic aromatic amines (MeIQx, PhIP, 4,8-DiMeIQx and 7,8-DiMeIQx) in vegetable oils by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established. The samples were extracted by acetonitrile containing 1% ammonium hydroxide, defatted by *n*-hexane saturated by acetonitrile, followed by the purification with PCX solid phase extraction column. Then the heterocyclic aromatic amines in the extracts were separated by a gradient elution of acetonitrile and 10 mmol/L ammonium formate aqueous solution, then quantitative and qualitative ion of heterocyclic aromatic amines were monitored by electrospray ionization tandem mass spectrometry in positive ion mode, and quantified by internal standard method. The results showed that all of the analytes showed good linearity in the range of 0.5-

收稿日期:2021-08-05;修回日期:2022-06-05

作者简介:任丹丹(1990),女,高级工程师,硕士,研究方向为食品质量与安全(E-mail)rendd@cofco.com。

通信作者:王翔宇,博士(E-mail)wang\_xiangyu@cofco.com;于雷,硕士(E-mail)yulei@cofco.com。

100.0 ng/mL and the correlation coefficients ( $r^2$ ) were all above 0.99. The limits of detection for heterocyclic aromatic amines were 0.01-0.04 μg/kg, and the limits of quantification were 0.03-0.13 μg/kg. The average recoveries of

heterocyclic aromatic amines at spiked levels of 1.0, 5.0, 10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ranged from 64.5% to 96.5%, with the relative standard deviations of 2.83% – 8.52%. The method is rapid, accurate and sensitive, and is suitable for the determination of four heterocyclic aromatic amines in vegetable oils.

**Key words:** heterocyclic aromatic amines; UPLC – MS/MS; vegetable oil

杂环胺(Heterocyclic aromatic amines, HCAs)是蛋白质类食品在高温加热过程中由于蛋白质、氨基酸、肌酸(肌酸酐)发生热解所产生的一类具有致癌、致突变作用的多环芳香族化合物,主要有2-氨基-3,8-二甲基咪唑[4,5-f]喹啉(2-Amino-3,8-dimethylimidazo[4,5-f]quinoxaline, MeIQx)、2-氨基-1-甲基-6-苯基咪唑[4,5-b]吡啶(2-Amino-1-methyl-6-phenylimidazo[4,5-b]pyridine, PhIP)、2-氨基-3,4,8-三甲基咪唑[4,5-f]喹啉(2-Amino-3,4,8-trimethylimidazo[4,5-f]quinoxaline, 4,8-DiMeIQx)和2-氨基-3,7,8-三甲基咪唑并[4,5-f]喹啉(2-Amino-3,7,8-trimethylimidazo[4,5-f]quinoxaline, 7,8-DiMeIQx)等<sup>[1]</sup>。目前,从模拟体系及食品体系中共分离鉴定出近30种杂环胺,依据其生成条件可分成两类:氨基-咪唑-氮杂芳烃类杂环胺,一般可在100~250℃之间形成,此类物质均有一个N-甲基-氨基咪唑主体,按结构可细分为喹啉类、喹啉类和吡啶类;氨基咪唑类杂环胺,按结构可细分为 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -咪唑类<sup>[2]</sup>。

杂环胺是一类高度致突变和致癌物质,能引发包括猕猴和啮齿动物肝脏、乳腺、结肠、胃、前列腺、食道等多个器官发生肿瘤病变<sup>[3]</sup>。据报道,杂环胺暴露会导致控制细胞增殖的基因发生突变,从而形成肿瘤<sup>[4]</sup>。研究表明,杂环胺在食物煎炸或烧烤后会大量产生,因此经常食用含有高浓度杂环胺的熟透烤肉会增加罹患结肠癌或直肠癌的风险<sup>[5]</sup>。国际癌症研究机构(IARC)将12种杂环胺归为2B类致癌物,将2-氨基-3-甲基-3H-咪唑并[4,5-f]喹啉(IQ)归为2A类致癌物。

杂环胺已在畜禽肉制品、鱼肉制品、焙烤制品、咖啡制品、乳制品、酒精饮料等多种类型食品中被检出,涉及的检测方法主要包括高效液相色谱法、超高效液相色谱法、毛细管液相色谱-质谱联用法和高效液相色谱-串联质谱法等<sup>[6-8]</sup>。相比于液相色谱法,超高效液相色谱-串联质谱法(UPLC-MS/MS)具有样品前处理时间短、灵敏度和选择性高、定

性定量能力强等优势,可实现多种杂环胺的同时检测,较适合测定其含量比较低的样品<sup>[9]</sup>。Hsiao等<sup>[10]</sup>利用高效液相色谱-串联质谱技术结合样品快速前处理技术(QuEChERS),建立了同时测定肉制品中20种杂环胺的分析方法,方法的回收率为58.9%~117.4%,检出限和定量限分别为0.003~0.050  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.01~0.05  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Aenehvand等<sup>[11]</sup>建立了微波辅助萃取、高效液相色谱法测定汉堡肉饼中3种极性杂环胺的分析方法,方法的回收率可达90%~105%,检出限为0.06~0.21  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

目前,关于杂环胺的研究主要集中在肉制品中的生成规律和生成抑制等研究<sup>[12]</sup>,而食用植物油,特别是浓香型植物油在制备过程中的高温炒籽工序同样存在生成杂环胺的风险,但相关研究较少。GB 5009.243—2016《食品安全国家标准 高温烹调食品中杂环胺类物质的测定》只适用于烤鱼、烤肉及其制品中杂环胺的检测,尚无油脂基质中杂环胺的标准检测方法。张晨霞等<sup>[13]</sup>采用UPLC-MS/MS实现了油脂和煎炸食品中7种杂环胺的测定,但未覆盖GB 5009.243—2016中目标物7,8-DiMeIQx。针对植物油基质,本研究采用较简单的前处理方法,即溶剂直接提取,固相萃取柱净化,再结合UPLC-MS/MS技术,内标法定量,建立了4种杂环胺(MeIQx、PhIP、4,8-DiMeIQx和7,8-DiMeIQx)测定方法,以期为市售植物油中杂环胺含量检测提供方法依据,同时用于监控油脂加工过程中杂环胺的生成规律,为进一步提高植物油生产安全性提供保障。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

浓香型一级压榨花生油、浓香型一级压榨菜籽油、浓香型一级压榨芝麻油各6个样品,购于市场。

MeIQx( $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_5$ , CAS号77500-04-0)、4,8-DiMeIQx( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5$ , CAS号95896-78-9)、7,8-DiMeIQx( $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5$ , CAS号92180-79-5)、PhIP

( $C_{13}H_{12}N_4$ , CAS 号 105650-23-5) 标准品(纯度  $\geq 98\%$ ), 上海源叶生物科技有限公司; 内标物 2-氨基-3,4,7,8-四甲基咪唑并[4,5-f]喹啉(4,7,8-TriMeIQx,  $C_{13}H_{15}N_5$ , CAS 号 132898-07-8), 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  内标储备液, 上海安谱科学技术有限公司; 乙腈、正己烷(色谱纯), 美国 Fisher 公司; 氨水(分析纯), 国药集团化学试剂北京有限公司; 甲酸铵(色谱纯), 美国 Sigma 公司; 实验室用水为超纯水。

### 1.1.2 仪器与设备

Waters Xevo TQ-S 超高效液相色谱-串联质谱仪、Waters Acquity BEH C18 色谱柱(2.1 mm  $\times$  100 mm  $\times$  1.7  $\mu\text{m}$ ), Waters 公司; TTL-DC II 氮吹仪, 北京同泰联科技有限公司; Milli-Q 超纯水系统, 美国 Millipore 公司; PCX 固相萃取柱(60 mg, 3 mL), Agelint 公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 标准溶液配制

标准储备液: 分别称取 4 种杂环胺标准品 10 mg (精准到 0.1 mg) 于 10 mL 容量瓶中, 用乙腈定容, 配制成质量浓度为 1 mg/mL 的标准储备液, 置于  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱内避光保存。分别准确吸取上述储备液于同一容量瓶中, 用乙腈稀释成质量浓度均为 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合标准储备液。置于  $4\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱中保存。

标准稀释液: 吸取 100  $\mu\text{L}$  杂环胺混合标准储备液, 用乙腈定容至 10 mL 棕色容量瓶中, 得到 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准稀释液。

内标稀释液: 取 100  $\mu\text{L}$  内标储备液, 用乙腈定容至 10 mL 棕色容量瓶中, 得到 1.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的内标稀释液。

### 1.2.2 样品前处理

参考张晨霞等<sup>[13]</sup>的方法, 并略作修改。

提取: 称取 1 g 油脂试样(精确至 0.01 g) 于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入 40  $\mu\text{L}$  内标稀释液、10 mL 含 1% (体积分数, 下同) 氨水的乙腈, 涡旋混合 5 min, 超声 10 min, 以 3 500 r/min 离心 5 min, 收集上清液于另一个离心管中, 再加入 10 mL 含 1% 氨水的乙腈重复提取一次, 合并两次上清液, 加入 10 mL 乙腈饱和的正己烷脱脂, 取 10 mL 脱脂后的提取液待净化。

净化: 将 10 mL 提取液上样于预先用 3 mL 甲醇、3 mL 超纯水活化的 PCX 固相萃取柱(60 mg, 3 mL), 上样速度为 1 mL/min, 然后用 3 mL 0.1 mol/L 盐酸和 3 mL 甲醇淋洗, 淋洗后抽干 1 min, 用 3 mL 甲醇-氨水(体积比 95:5) 洗脱, 收集全部洗脱液,

于  $45\text{ }^\circ\text{C}$  氮吹至近干, 用 1.0 mL 10% 的乙腈溶液复溶, 用 0.22  $\mu\text{m}$  有机滤膜过滤, 待测。

### 1.2.3 UPLC-MS/MS 测定仪器条件

色谱条件: Waters Acquity BEH C18 色谱柱(2.1 mm  $\times$  100 mm  $\times$  1.7  $\mu\text{m}$ ); 流动相 A 相为乙腈, B 相为 10 mmol/L 甲酸铵溶液, 流速 0.4 mL/min; 进样量 2  $\mu\text{L}$ ; 柱温  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ; 梯度洗脱程序为 0~0.2 min 90% B, 0.2~1.0 min 90%~70% B, 1.0~3.0 min 70%~40% B, 3.0~3.5 min 40%~10% B, 3.5~4.0 min 10% B, 4.0~5.5 min 10%~90% B。

质谱条件: 电喷雾电离 ESI(+) 源; 离子源温度  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ; 离子喷雾电压 0.5 kV; 脱溶剂温度  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ; 脱溶剂气为  $N_2$ , 纯度 99.999%, 流速 1 000 L/h; 锥孔气为  $N_2$ , 纯度 99.9%, 流速 50 L/h; 碰撞气为氩气, 纯度 99.999%; 多反应监测(MRM) 模式。

## 2 结果与分析

### 2.1 质谱条件的确定

将质量浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  杂环胺标准溶液和 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  内标溶液以流动注射的方式, 在正离子模式下进行质谱参数调谐优化。首先对每种化合物进行母离子扫描, 确定其子离子, 通过手动调节锥孔电压, 得到各目标物最大响应值对应的锥孔电压值。在此基础上优化子离子碰撞能量, 通过调节子离子质谱信号的丰度得到子离子最佳碰撞电压, 选取丰度较强、干扰较小的子离子为定性及定量离子。4 种杂环胺及内标的多反应监测质谱参数优化结果见表 1。

表 1 杂环胺类物质多反应监测质谱参数

化合物	母离子 ( $m/z$ )	子离子 ( $m/z$ )	锥孔电 压/V	碰撞能 量/V
MeIQx	241.1	131.0 *	40	36
		199.0	40	25
PhIP	225.1	114.8	43	43
		210.2 *	43	29
7,8-DiMeIQx	228.1	131.1 *	41	37
		213.1	41	27
4,8-DiMeIQx	228.1	160.0 *	41	30
		213.1	41	25
4,7,8-TriMeIQx	242.2	201.2	43	25
		227.1 *	43	27

注: \* 为定量离子

### 2.2 前处理和色谱条件的优化

SN/T 4140—2015《出口鱼肉香肠和香精中多种杂环胺的测定 液相色谱-质谱/质谱法》中的前处理方法选用乙腈溶液作为提取溶液。考虑到杂环

胺为碱性物质,提高提取溶液 pH,增加杂环胺的去离子化,可提高其在有机溶剂中的溶解度,从而提高杂环胺的回收率。因此,本研究提取溶液选用含 1% 氨水的乙腈溶液。张晨霞等<sup>[13]</sup> 研究结果验证了相比乙腈提取溶液,采用含 1% 氨水的乙腈溶液为提取溶液时, IQ、4,8 - DiMeIQx、PhIP 等的回收率均在 70% 以上。

本试验考察了流动相为乙腈 - 水、乙腈 - 10 mmol/L 甲酸铵溶液、乙腈 - 30 mmol/L 乙酸铵溶液 (乙酸调 pH 5.0) 条件下,杂环胺响应和分离情况。结果表明,流动相添加甲酸铵或乙酸铵后,信号响应明显增强。主要原因为 4 种杂环胺均为弱碱性化合物,有机酸盐的添加可有效提高离子化效率,改善化合物峰形<sup>[14]</sup>。相对于 GB 5009.243—2016 中采用的流动相乙腈 - 30 mmol/L 乙酸铵溶液 (乙酸调 pH 5.0),考虑到较高含量盐溶液对色谱柱的保存不利,确定选用乙腈 - 10 mmol/L 甲酸铵溶液作为流动相,4 种杂环胺的峰形更为对称,并能在 4 min 内实现有效分离。以空白植物油 (不含杂环胺类物质) 为基质,4 种杂环胺在 100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  加标水平的色谱图见图 1。

表 2 方法的线性范围、检出限及定量限

化合物	线性方程	相关系数( $r^2$ )	线性范围/ (ng/mL)	LOD/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	LOQ/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
MeIQx	$y = 0.019\ 208\ 1x$	0.999 4	0.5 ~ 100.0	0.04	0.13
PhIP	$y = 0.035\ 946\ 6x$	0.999 8	0.5 ~ 100.0	0.01	0.03
7,8 - DiMeIQx	$y = 0.036\ 614\ 2x$	0.999 0	0.5 ~ 100.0	0.03	0.09
4,8 - DiMeIQx	$y = 0.021\ 670\ 8x$	0.997 6	0.5 ~ 100.0	0.04	0.12

由表 2 可知,4 种杂环胺在 0.5 ~ 100.0 ng/mL 范围内线性关系良好,检出限为 0.01 ~ 0.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为 0.03 ~ 0.13  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

#### 2.4 方法的回收率与精密度

表 3 方法的回收率及精密度 ( $n = 6$ )

化合物	加标量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回 收率/%	RSD/%	化合物	加标量/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	测定值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	平均回 收率/%	RSD/%
MeIQx	1.0	0.672	67.2	4.38	7,8 - DiMeIQx	1.0	0.750	75.0	4.34
	5.0	4.220	84.4	2.83		5.0	3.910	78.2	4.67
	10.0	8.530	85.3	2.97		10.0	7.980	79.8	2.12
PhIP	1.0	0.663	66.3	8.52	4,8 - DiMeIQx	1.0	0.965	96.5	7.09
	5.0	3.275	65.5	3.66		5.0	4.545	90.9	6.49
	10.0	6.450	64.5	4.20		10.0	8.855	88.6	4.68

由表 3 可知,在 1.0、5.0、10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的添加水平下,4 种杂环胺的平均回收率在 64.5% ~ 96.5% 之间,相对标准偏差为 2.83% ~ 8.52%,表明该方法重复性良好。

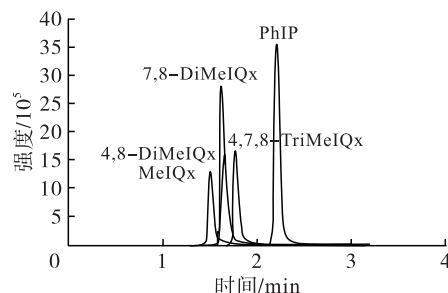


图 1 植物油中 4 种杂环胺和内标的色谱图

#### 2.3 方法的线性范围、检出限及定量限

用 1.2.1 中标准稀释液和内标稀释液配制质量浓度分别为 0.5、1.0、5.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL 的混合标准溶液 (内标质量浓度为 20 ng/mL),进行 UPLC - MS/MS 测定,以 4 种杂环胺质量浓度与内标物质量浓度比 ( $x$ ) 为横坐标,相应的峰面积比 ( $y$ ) 为纵坐标绘制标准曲线,得到线性回归方程。在空白样品中添加 4 种杂环胺标准溶液,得到该方法中目标物的检出限 (LOD,  $S/N = 3$ ) 和定量限 (LOQ,  $S/N = 10$ )。方法的线性范围、检出限及定量限见表 2。

在空白植物油基质中分别添加杂环胺混合标准溶液,按 1.2.2 方法处理样品,在 1.2.3 仪器条件下进行测定,计算平均回收率和相对标准偏差 (RSD),结果见表 3。

#### 2.5 实际样品的测定

抽取市售花生油、菜籽油和芝麻油各 6 个样品,应用所建立的 UPLC - MS/MS 对 4 种杂环胺含量进行测定,结果如表 4 所示。

表 4 植物油样品中 4 种杂环胺的检出情况

化合物	花生油			菜籽油			芝麻油		
	样品数量	检出数量	检出值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	样品数量	检出数量	检出值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	样品数量	检出数量	检出值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
MeIQx	6	0	-	6	0	-	6	1	0.48
PhIP	6	0	-	6	0	-	6	0	-
7,8 - DiMeIQx	6	1	0.32	6	0	-	6	0	-
4,8 - DiMeIQx	6	0	-	6	0	-	6	0	-

由表 4 可知,花生油和芝麻油中各有 1 个样品检出杂环胺,其中花生油中检出化合物为 7,8 - DiMeIQx,含量为 0.32  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,芝麻油中检出化合物为 MeIQx,含量为 0.48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。杂环胺产生原因可能是浓香油脂生产过程中,油籽经高温焙炒,该过程中发生美拉德反应,使得油脂中杂环胺的含量增加。

### 3 结 论

样品采用含 1% 氨水的乙腈提取、乙腈饱和的正己烷脱脂,过 PCX 固相萃取柱净化,再利用 UPLC - MS/MS 对植物油中 4 种杂环胺同时进行定性,内标法定量分析。杂环胺类物质在 0.5 ~ 100.0 ng/mL 范围内线性关系良好,方法检出限为 0.01 ~ 0.04  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,定量限为 0.03 ~ 0.13  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 1.0、5.0、10.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的加标水平下,杂环胺类物质在油脂中的平均回收率在 64.5% ~ 96.5% 之间,相对标准偏差在 2.83% ~ 8.52% 之间。该方法前处理简单、重复性好、检出限低,可实现植物油中 4 种杂环胺的同时检测,满足实际工作和日常监测的需求。

### 参考文献:

- [1] 薛超轶,何志勇,高大明,等. 加工肉制品中杂环胺的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(14): 3590 - 3597.
- [2] KOSZUCKA A, NOWAK A. Thermal processing food - related toxicants; a review[J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2019, 59(22): 3579 - 3596.
- [3] KIM D, GUENGERICH F P. Cytochrome P450 activation of arylamines and heterocyclic amines [J]. Annu Rev Pharmacol Toxicol, 2005, 45: 27 - 49.
- [4] TURESKY R J, LE MARCHAND L. Metabolism and biomarkers of heterocyclic aromatic amines in molecular epidemiology studies: lessons learned from aromatic amines [J]. Chem Res Toxicol, 2011, 24(8):1169 - 1214.
- [5] SABALLY K, SLENO L, JAUFRIT J A, et al. Inhibitory effects of apple peel polyphenol extract on the formation of heterocyclic amines in pan fried beef patties[J]. Meat Sci, 2016,117:57 - 62.
- [6] YAN Y, ZHANG S, TAO G J, et al. Acetonitrile extraction coupled with UHPLC - MS/MS for the accurate quantification of 17 heterocyclic aromatic amines in meat products [J]. J Chromatogr B, 2017, 1068 - 1069: 173 - 179.
- [7] OZ F. Quantitation of heterocyclic aromatic amines in ready to eat meatballs by ultra - fast liquid chromatography[J]. Food Chem,2011,126(4):2010 - 2016.
- [8] GONZALO - LUMBRERAS R, ROSALES - CONRADO N, LEÓN - GONZÁLZE M E, et al. Capillary liquid chromatography with diode array and mass spectrometry detection for heterocyclic aromatic amine determination in ready - to - eat food treated with electron - beam irradiation [J]. J Chromatogr A, 2010,1217(43):6778 - 6784.
- [9] YANG D D, HE Z Y, GAO D M, et al. Effects of smoking or baking procedures during sausage processing on the formation of heterocyclic amines measured using UPLC - MS/MS[J]. Food Chem, 2019, 276:195 - 201.
- [10] HSIAO H Y, CHEN B H, KAO T H. Analysis of heterocyclic amines in meat by the quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe method coupled with LC - DAD - MS - MS[J]. J Agric Food Chem, 2017, 65(42):9360 - 9368.
- [11] AEENEHVAND S, TOUDEHROUSTA Z, KAMANKESH M, et al. Evaluation and application of microwave - assisted extraction and dispersive liquid - liquid microextraction followed by high - performance liquid chromatography for the determination of polar heterocyclic aromatic amines in hamburger patties[J]. Food Chem, 2016, 190:429 - 435.
- [12] FEI L, KUHNLE G K, CHENG Q. The effect of common spices and meat type on the formation of heterocyclic amines and polycyclic aromatic hydrocarbons in deep - fried meatballs[J]. Food Control, 2018, 92:399 - 411.
- [13] 张晨霞,马宇翔,赵天培,等. 超高效液相色谱 - 三重四极杆质谱法检测油脂和油炸食品中 7 种杂环胺类物质[J]. 色谱, 2020, 38(2):224 - 231.
- [14] ZHANG Y, LIN C P, FANG G Z, et al. Tandem solid phase extraction coupled to LC - ESI - MS/MS for the accurate simultaneous determination of five heterocyclic aromatic amines in processed meat products [J]. Eur Food Res Technol, 2012, 234(2):197 - 205.