

# 加工肉制品中亚硝胺类化合物的气相色谱-热能检测分析

王 齐

保定市药品不良反应监测中心 河北 保定 071051

**摘要:** 亚硝胺类化合物 (N-nitrosamines) 是一类具有强致癌性和致突变性的有机污染物, 广泛存在于烟草、化妆品、橡胶制品及食品中。在食品领域, 加工肉制品因其生产过程中常使用亚硝酸盐作为防腐剂和发色剂, 成为亚硝胺生成的重要来源。为保障食品安全与公众健康, 建立高灵敏度、高选择性的亚硝胺检测方法至关重要。本文系统综述了加工肉制品中常见亚硝胺的种类、形成机制及其毒理学特性, 并重点阐述了气相色谱-热能分析仪 (GC-TEA) 联用技术在亚硝胺检测中的原理、前处理方法、仪器参数优化。通过对比其他检测手段 (如GC-MS、LC-MS/MS), 论证了GC-TEA在痕量亚硝胺分析中的独特优势。最后, 结合国内外法规标准, 对当前检测技术面临的挑战及未来发展方向进行了展望, 旨在为食品检测机构、科研人员及监管部门提供理论参考和技术支撑。

**关键词:** 亚硝胺; 加工肉制品; 气相色谱; 热能分析仪; 食品安全

## 引言

加工肉制品 (如香肠、火腿等) 是日常膳食重要部分, 但加工储存时易产生有害化学物质, 亚硝胺类化合物最受关注。IARC已将多种亚硝胺列为2A类或2B类致癌物, 部分如N-亚硝基二甲胺为2A类。亚硝胺主要由亚硝酸盐与胺类在酸性或高温下反应形成, 肉制品加工中添加的亚硝酸钠虽用于抑菌、保色, 但会与肉中含氮物质反应生成亚硝胺。各国虽限制亚硝酸盐添加量, 但亚硝胺生成仍难完全避免, 不当储存或高温烹饪风险更高。因此, 建立准确可靠的亚硝胺检测方法意义重大。目前检测技术有GC-MS、LC-MS/MS及GC-TEA, 其中GC-TEA对亚硝胺官能团特异性响应强、检测限低, 是痕量分析“金标准”, 适用于复杂基质精准定量。

## 1 亚硝胺类化合物概述

### 1.1 化学结构与分类

亚硝胺是一类通式为 $R^1R^2N-NO$ 的有机化合物, 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 可以是烷基、芳基或杂环基团。根据取代基的不同, 可分为挥发性亚硝胺 (Volatile N-nitrosamines, VNAs) 和非挥发性亚硝胺 (Non-volatile N-nitrosamines, NVNAs)。在食品检测中, 重点关注的是挥发性亚硝胺, 因其更易在加工过程中形成且具有较高毒性。常见的包括: N-亚硝基二甲胺 (NDMA)、N-亚硝基二乙胺 (NDEA)、N-亚硝基吡咯烷 (NPYR)、N-亚硝基哌啶 (NPIP)、N-亚硝基吗啉 (NMOR)、N-亚硝基二正丙胺 (NDPA)。这些化合物多为无色油状液体, 具有弱碱性, 热稳定性较差, 在光照或高温下易分解。

### 1.2 形成机制

在加工肉制品中, 亚硝胺的形成主要通过以下路径:

(1) 原料来源: 肉类本身含有游离氨基酸 (如脯氨酸、羟脯氨酸)、肽类及生物碱等含氮前体物质。(2) 添加剂作用: 添加的亚硝酸盐 ( $NaNO_2$ ) 在酸性环境 (如胃液 pH 或肉中乳酸) 下转化为亚硝酸 ( $HNO_2$ ), 进一步生成亚硝酰阳离子 ( $NO^+$ ) 或亚硝酸酐 ( $N_2O_3$ ), 后者是强亚硝化试剂<sup>[1]</sup>。(3) 反应条件: 高温 (如煎炸、烧烤)、长时间储存、光照及金属离子 (如 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ ) 催化均可加速亚硝胺的生成。值得注意的是, 抗坏血酸 (维生素C) 或其钠盐常被用作阻断剂, 通过还原亚硝酸盐或竞争性反应抑制亚硝胺形成。

### 1.3 毒理学与健康风险

大量动物实验表明, 亚硝胺可诱发肝、肾、肺、食道等多种器官肿瘤。其致癌机制主要涉及代谢活化: 在细胞色素P450酶 (尤其是CYP2E1) 作用下, 亚硝胺被 $\alpha$ -羟基化, 生成不稳定的中间体, 进而分解为烷基重氮离子, 与DNA碱基 (如鸟嘌呤) 形成加合物, 导致基因突变。流行病学研究亦提示, 长期摄入高亚硝胺含量的加工肉制品与结直肠癌、胃癌风险增加显著相关。基于此, 欧盟、美国FDA及中国国家卫生健康委员会均对加工肉制品中特定亚硝胺设定了限量要求。例如, 欧盟规定婴儿食品中NDMA不得超过 $0.01\mu g/kg$ , 而普通肉制品虽无统一限量, 但鼓励企业采取措施最大限度降低其含量。

## 2 GC-TEA技术原理与特点

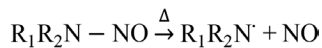
### 2.1 热能分析仪 (TEA) 工作原理

热能分析仪 (Thermal Energy Analyzer, TEA) 是一种专用于检测含-N-NO官能团化合物的高选择性检测器。其核心原理基于亚硝胺在高温裂解炉中发生热解反应, 释放出一氧化氮 (NO), 后者在臭氧 ( $O_3$ ) 存在下发生化学发

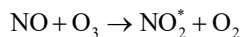
光反应，产生特征光信号，经光电倍增管放大后转化为电信号进行定量<sup>[2]</sup>。

具体过程如下：

热解：样品经气相色谱分离后进入TEA的裂解炉（通常设定在475–525° C），亚硝酸胺分子断裂生成NO：



化学发光：NO与通入的臭氧反应生成激发态NO<sub>2</sub>\*：



激发态NO<sub>2</sub>\*退激时发射波长为600–3000nm的红外光。

信号检测：光电倍增管捕获光子并转换为电流信号，经放大后输出峰面积，与亚硝酸胺浓度呈线性关系。

### 2.2 GC-TEA的技术优势

相较于其他检测技术，GC-TEA具有以下显著优势：一是高选择性：仅对含-N-NO结构的化合物响应，几乎不受脂肪、蛋白质、糖类等食品基质干扰。二是高灵敏度：检测限可达0.1–1pg（以NDMA计），远优于常规GC-ECD或GC-FID。三是宽线性范围：通常为2–3个数量级，满足痕量至微量分析需求。四是无需衍生化：多数挥发性亚硝酸胺可直接进样分析，简化前处理流程。然而，TEA亦存在局限性：无法提供化合物结构信息（需依赖保留时间定性），对非挥发性或热不稳定亚硝酸胺适用性有限，且仪器维护成本较高。

### 3 样品前处理方法

由于加工肉制品基质复杂（高脂、高蛋白），直接进样会导致色谱柱污染和检测干扰，因此高效的前处理是GC-TEA分析成功的关键。常用方法包括：

#### 3.1 溶剂萃取

最经典的方法为二氯甲烷（DCM）或乙醚液-液萃取。样品经均质、酸化（如加入HCl调节pH至2–3）后，用有机溶剂多次萃取，合并有机相，经无水硫酸钠干燥后浓缩至近干，再用少量溶剂定容<sup>[3]</sup>。该法操作简单，但回收率受乳化现象影响较大。

#### 3.2 固相萃取（SPE）

采用硅胶、氨基柱或专用亚硝酸胺净化柱（如ENVI™-NH<sub>2</sub>）进行净化。样品提取液上柱后，依次用正己烷（去脂）、二氯甲烷（洗脱目标物）淋洗。SPE可有效去除脂肪和色素，提高方法重现性，适用于批量样品处理。

#### 3.3 蒸汽蒸馏

利用亚硝酸胺的挥发性，将样品置于酸性溶液中加热蒸馏，挥发性亚硝酸胺随水蒸气逸出，经冷凝后收集于接收液（如二氯甲烷）中。该法选择性好，但耗时较长，且对高沸点亚硝酸胺回收率较低。

### 3.4 最新进展：QuEChERS与SPME

近年来，QuEChERS（Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe）方法被尝试用于亚硝酸胺提取，通过乙腈提取结合PSA/MgSO<sub>4</sub>净化，简化流程。固相微萃取（SPME）则利用涂有吸附材料的纤维头直接从顶空或液相中富集目标物，实现无溶剂、自动化前处理，但灵敏度尚待提升。

典型前处理流程示例（以香肠为例）：称取10g均质样品，加入20mL 0.1MHCl；超声提取30min，离心（10,000 rpm, 10min）；上清液转移至分液漏斗，用2×15mL DCM萃取；合并有机相，经无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥；40° C氮吹浓缩至1mL，过0.22μm滤膜；GC-TEA进样分析。

## 4 GC-TEA分析条件优化

### 4.1 色谱柱选择

推荐使用中等极性毛细管柱，如DB-624（6%氰丙基苯基/94%二甲基聚硅氧烷，60m×0.32mm×1.8μm）或HP-5（5%苯基甲基聚硅氧烷）。此类柱对亚硝酸胺具有良好分离效果，且耐高温，适用于程序升温。

### 4.2 温度程序

典型程序升温条件如下：

初始温度：40° C（保持2min）

升温速率：8° C/min

终温：240° C（保持10min）

进样口温度：250° C

载气：高纯氮气，流速1.5mL/min

### 4.3 TEA参数设置

裂解炉温度：500° C

臭氧流量：100mL/min

反应室压力：10psi

光电倍增管电压：800–1000V（根据信号强度调整）

### 4.4 定量方法

采用外标法或内标法。常用内标物为N-亚硝基二丁胺（NDBA）或氘代NDMA（d<sub>6</sub>-NDMA），可校正前处理损失和仪器波动，提高准确性。

## 5 与其他技术对比

表1：技术对比

方法	LOD(μg/kg)	选择性	结构信息	成本	适用性
GC-TEA	0.05–0.2	极高	无	高	挥发性亚硝酸胺
GC-MS	0.1–0.5	中	有	中	广谱
LC-MS/MS	0.01–0.1	高	有	高	挥发性+非挥发性

可见, GC-TEA在挥发性亚硝胺检测中仍具不可替代性, 尤其适用于法规符合性检测和风险评估。

## 6 法规标准与监管现状

目前, 全球范围内对加工肉制品中亚硝胺的直接限量管理尚处于发展阶段, 多数国家和地区主要通过控制前体物——亚硝酸盐的使用量来间接防控风险。例如, 欧盟法规(EU)No1129/2011明确规定, 亚硝酸钠在肉制品中的最大使用量为150mg/kg(以NaNO<sub>2</sub>计), 并强制要求同时添加抗坏血酸或异抗坏血酸以抑制亚硝胺形成。美国FDA虽未设定亚硝胺的具体限量, 但通过《良好生产规范》(GMP)要求生产企业采取一切可行措施最大限度减少其生成。中国《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》(GB2760-2024)同样将亚硝酸钠的最大使用量限定为150mg/kg, 并鼓励使用阻断剂。然而, 这种间接管控模式存在滞后性, 无法直接反映终产品中亚硝胺的实际污染水平。值得重视的是, 2023年欧盟食品安全局(EFSA)发布了一项重要的科学意见, 明确指出当前加工肉制品中NDMA和NDEA的暴露水平已构成潜在健康风险, 并建议设定具体的最大限量(初步提议为1-3μg/kg)。这一动向预示着全球监管趋势正从“源头控制”向“终产品限量”转变, 对高精度检测技术的需求将急剧上升。在此背景下, GC-TEA作为公认的权威方法, 将在未来的合规性验证、市场监管及国际贸易争端解决中扮演关键角色。

## 7 挑战与展望

尽管GC-TEA技术在挥发性亚硝胺检测中已臻成熟, 但在实际应用中仍面临若干挑战。首先, 非挥发性亚硝胺(如N-亚硝基脯氨酸等)在肉制品中同样存在, 且部分具有生物活性, 但GC-TEA因其依赖挥发性而无法覆盖此类物质, 亟需发展与LC-MS/MS互补的多平台联用策略。其次, 当前前处理流程仍高度依赖人工操作, 不仅耗时费力, 还易引入人为误差, 开发集成在线萃取、净化与进样的全自动化GC-TEA系统是提升效率与重现性的

关键方向。此外, 部分亚硝胺标准品价格昂贵、稳定性差或商业可获得性低, 限制了方法的广泛推广与标准化。最后, 高脂肉制品基质可能在热解过程中产生积碳或抑制裂解效率, 导致信号衰减, 需进一步优化净化步骤以减轻基质效应<sup>[4]</sup>。展望未来, 微型化与便携式TEA检测器的研发有望实现现场快速筛查; 人工智能算法的引入可实现色谱峰的智能识别与干扰校正; 构建覆盖亚硝胺、多环芳烃、杂环胺等多类加工污染物的同步检测平台将提升风险评估的全面性; 而推动国际间检测方法与限量标准的协调统一, 则是保障全球食品贸易公平与消费者健康的根本路径。

## 8 结语

加工肉制品中亚硝胺的潜在健康风险不容忽视, 建立高灵敏、高选择性的检测方法是保障食品安全的重要环节。气相色谱-热能分析法(GC-TEA)凭借其对于-N-NO官能团的特异性响应和优异的痕量分析能力, 已成为亚硝胺检测的权威技术之一。通过优化样品前处理、色谱分离及检测参数, GC-TEA可实现对多种挥发性亚硝胺的准确定量, 为风险评估、工艺改进和法规监管提供可靠数据支持。尽管面临非挥发性亚硝胺检测、自动化等挑战, 随着技术进步与标准完善, GC-TEA在食品安全领域的应用前景广阔。建议相关部门加强方法标准化建设, 推动检测技术普及, 切实守护消费者“舌尖上的安全”。

## 参考文献

- [1]黄仁贵,马龙,谭莎莎,等.肉制品中N-二甲基亚硝胺检测方法的研究进展[J].粮食与油脂,2023,36(06):1-4.
- [2]李芳芳,梁秀清,王艳丽,等.氢氧化钡处理-分散液液微萃取结合气相色谱-串联质谱法测定肉制品中9种N-亚硝胺[J].食品安全质量检测学报,2023,14(04):137-144.
- [3]孙玲玲,矫文文,邵帅.气相色谱-串联质谱法测定肉制品的N-亚硝胺化合物[J].食品安全导刊,2021,(24):73-74.
- [4]张潇.腌熏肉制品中N-亚硝胺类化合物分析方法研究[D].东华大学,2021.