

doi: 10.3969/j.issn.2095-0780.2012.04.003

GC-MS 检测咸鱼中 N-亚硝胺的条件优化

吴燕燕¹, 刘法佳^{1,2}, 李来好¹, 杨贤庆¹, 邓建朝¹, 陈胜军¹, 马海霞¹

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业部水产品加工重点实验室, 国家水产品加工技术研发中心, 广东广州 510300; 2. 广东海洋大学, 广东湛江 524088)

摘要: 利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)检测咸鱼中的 N-亚硝胺, 优化了样品前处理条件, 比较了固相微萃取(SPME)和二氯甲烷超声萃取对 N-亚硝胺的响应强度的影响, 探讨了有机溶剂用量、萃取时间、萃取次数对测定的影响。采用选择离子法定性定量检测咸鱼中 N-二甲基亚硝胺(NDMA)、N-二乙基亚硝胺(NDEA)、N-亚硝基吡咯烷(NPYR)和 N-二丙基亚硝胺(NDPA)4 种 N-亚硝胺。结果显示, 优化后的线性相关系数分别达到 0.999 2、0.999 1、0.999 1 和 0.999 2; 线性范围为 0~10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 该方法重现性好, 其相对标准偏差(RSD)均 $\leq 2.1\%$; 空白加标回收率可达 70%~80%; 灵敏度高, 检测限分别为 0.038 6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.022 7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、0.031 6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 0.047 8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 咸鱼; N-亚硝胺; GC-MS; 优化

中图分类号: TS 254.7

文献标志码: A

文章编号: 2095-0780-(2012)04-0016-07

Determination and optimization of N-nitrosamines in salted fish by gas chromatography-mass spectrometry

WU Yanyan¹, LIU Fajia^{1,2}, LI Laihao¹, YANG Xianqing¹, DENG Jianchao¹, CHEN Shengjun¹, MA Haixia¹

(1. Key Lab. of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture; National R&D Center for Aquatic Product Processing; South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China;

2. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Abstract: We determined N-nitrosamines in salted fish by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), optimized the sample preparation conditions, compared the response intensity of N-nitrosamines by SPME and dichloromethane ultrasonic extraction as well as explored the impact of organic solvent, extraction time and times on the determination. By ion selective electrode method, we determined the contents of N-dimethylnitrosamine, N-diethylnitrosamine, N-nitroso-pyrrolidine and N-nitrosamines. Results show that the linear correlation coefficient is 0.999 2, 0.999 1, 0.999 1 and 0.999 2, respectively, with a linear range of 0~10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. The method has good reproducibility (RSD $\leq 2.1\%$, blank spiked recovery is 70%~80%) and high sensitivity (detection limit is 0.038 6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 0.022 7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 0.031 6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.047 8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively).

Key words: salted fish; N-nitrosamines; GC-MS; optimization

咸鱼是中国特色的腌制水产品, 年产量和市场需求量都很大。近年来, 随着消费市场对各类水产品质量安全性要求的提高, 以及相关腌制水产制

品中检出含有致癌性物质的报道^[1-4], 咸鱼制品的安全性问题也为人们所关注。蔡一新等^[5]对多份腌制咸鱼和风干海产品样品进行检测, 均检出 N-

收稿日期: 2012-02-15; 修回日期: 2012-03-12

资助项目: 中国水产科学研究院基本科研业务费资助(2012A0901); 广东省海洋渔业科技推广专项(A201101101); 国家现代农业产业技术体系(CARS-49)

作者简介: 吴燕燕(1969-), 女, 研究员, 从事水产品加工与质量安全研究。E-mail: wuyy1028@yahoo.com.cn

二甲基亚硝胺(NDMA), 樊丽琴等^[6]从金线鱼等 8 种咸鱼样品中均检测到了 2 种常见的挥发性 N-亚硝胺: NDMA 和 N-二乙基亚硝胺(NDEA)。N-亚硝胺主要是由胺类物质与氮氧化物反应而形成, 新鲜的鱼一般不含 N-亚硝胺, 而腌制的鱼就常常含有 N-亚硝胺^[7-8]。对于咸鱼中 N-亚硝胺的限量标准, GB 10138-2005 中规定 $w(\text{NDMA})$ 不得超过 $4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[9], 但对于其他 N-亚硝胺并没有制定相关限量标准。

近年来, 由于 N-亚硝胺的强致癌性及其对食品安全的危害, 对相关的食品中 N-亚硝胺的研究较多, 主要有 NDMA、NDEA、N-亚硝基吡咯烷(NPYR)、N-哌啶烷亚硝胺(NPIP)、N-二丙基亚硝胺(NDPA)和 N-二丁基亚硝胺(NDBA)^[10-12], 而对于咸鱼中 N-亚硝胺的测定, 特别是 NPYR 和 NDPA 则鲜见报道。鉴于现今使用的多种 N-亚硝胺分析检测方法存在样品前处理复杂、耗时长、灵敏度低等缺点, 亟需建立一种简单、快速、准确的咸鱼中 N-亚硝胺的检测方法。文章利用 GC-MS 的高效分离能力和高灵敏性建立了一种适用于咸鱼制品的便捷、快速、准确的定性定量方法, 并测定了广州超市中几种常见咸鱼样品的 N-亚硝胺质量分数, 以期对相关研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 样品 咸鱼购于广州市水产品市场。

1.1.2 试剂 二氯甲烷(AR)购自广东金华大化学试剂厂; 无水硫酸钠(AR)购自广州化学试剂厂; NDMA 标准品、NDEA 标准品、NDPA 标准品及 NPYR 标准品均购于美国 Accustandard 公司。

1.1.3 仪器与设备 GCMS-QP2010 plus 气相质谱联用仪, 配备 AOC-20i 自动进样器和 GCMS solution 增强型工作站(日本岛津公司出品); 色谱柱为 DB-5MS 毛细管色谱柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)(美国 Agilent 公司出品); 高速万能粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司出品); GB204 电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司出品); TI-H10 超声波清洗机(德国 Elma 公司出品); 减压旋转蒸发仪(日本京理化器械株式会社出品)。

1.2 试验方法

1.2.1 混合标准储备液的配制 将 NDMA($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、NDEA($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、NDPA($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)和 NPYR($100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)准确配制成质量浓度为 $25 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 4 种 N-亚硝胺标准溶液的混合储备液, 于 $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保存备用。

1.2.2 色谱条件 柱箱初始温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$; 进样口温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 升温初始为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min, 以 $8 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $150 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 保持 1 min; 以 $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 $250 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 保持 1 min; 载气为氦(He), 总量为 $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。分流进样, 分流比为 30:1, 进样量 $2 \mu\text{L}$ 。

1.2.3 质谱条件 离子源温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$; 四极杆温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 接口温度为 $250 \text{ }^\circ\text{C}$; 电离方式为电子轰击离子源(EI); 电子能量为 70 eV; 阈值为 0; SIM/SCAN 采集模式, 质量数扫描范围为 30 ~ 150 m/z; 采样频率为 2; 溶剂切除时间为 2.5 min。

1.2.4 标准曲线的绘制 用混合标准储备液配制一定范围内质量浓度梯度的几种混合标准品溶液, 在优化后的色谱及质谱条件下上机测定, 分别测定标准溶液的色谱峰, 以峰面积对应的质量浓度作图, 得到标准曲线并求出回归方程。

1.2.5 样品溶液制备 将咸鱼的肉样连皮切成小块, 在组织捣碎机粉碎成匀浆或粉末状均匀样品。准确称取 20.00 g 匀浆试样置于锥形瓶中, 加无水硫酸钠 5 g, 摇匀后加入二氯甲烷 80 mL, 超声萃取 15 min, 再重复萃取 2 次, 合并 3 次所得的萃取液经无水硫酸钠脱水并过滤后, 于 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下旋转蒸发浓缩至近干, 用二氯甲烷定容至 1.0 mL, 再用有机相针头式过滤器过滤残留杂质, 供上机用。

2 结果与分析

2.1 试验条件的优化

2.1.1 不同处理方法的选择 参照文献 [13] ~ [15], 首先考虑用固相微萃取(SPME)方法进行试验, 即利用 SPME 萃取方式的集采样、萃取、浓缩、进样于一体的优点, 在理想状态下有效避免杂质对 GC-MS 的污染, 并可省时, 节省溶剂, 处理简单, 测定方便。但是试验结果却表明, 采用 SPME 方法进行测定物萃取灵敏度不够, 图 1 为 2 种不同萃取方式下进样测定混合标样的色谱图对比。2 种萃取方法都能将 4 种 N-亚硝胺萃取出来, 但是 SPME 方法中 4 种挥发性 N-亚硝胺的响应值没有二氯甲烷-超声波萃取方法的高, 灵敏度相对较低。经多次重复测试对比发现, 采用 SPME 方法时其响应的峰强度值比二氯甲烷-超声波萃取方法

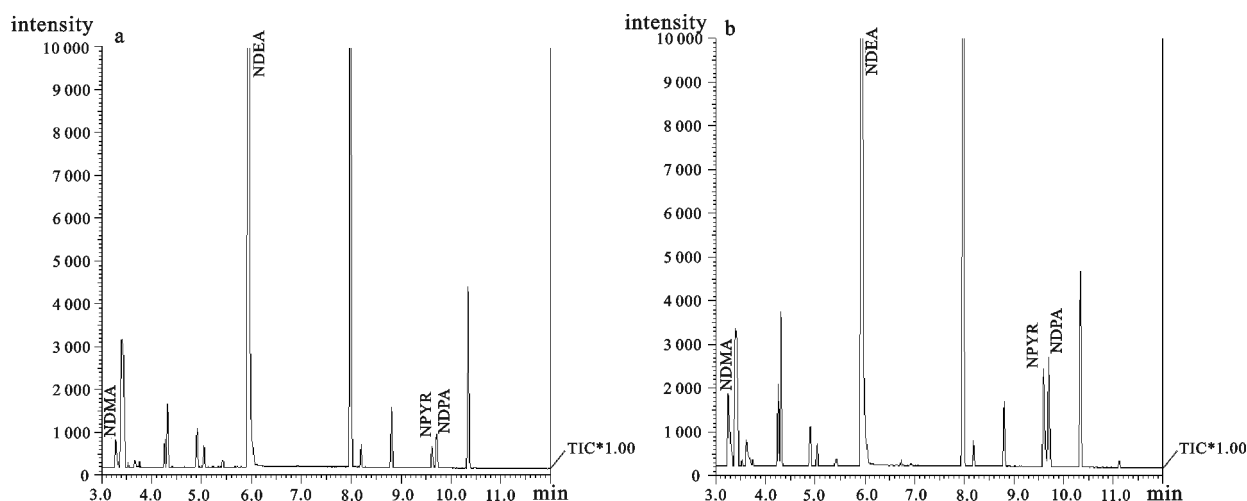


图1 固相微萃取(a)和超声萃取(b)的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of SPME (a) and supersonic extraction (b)

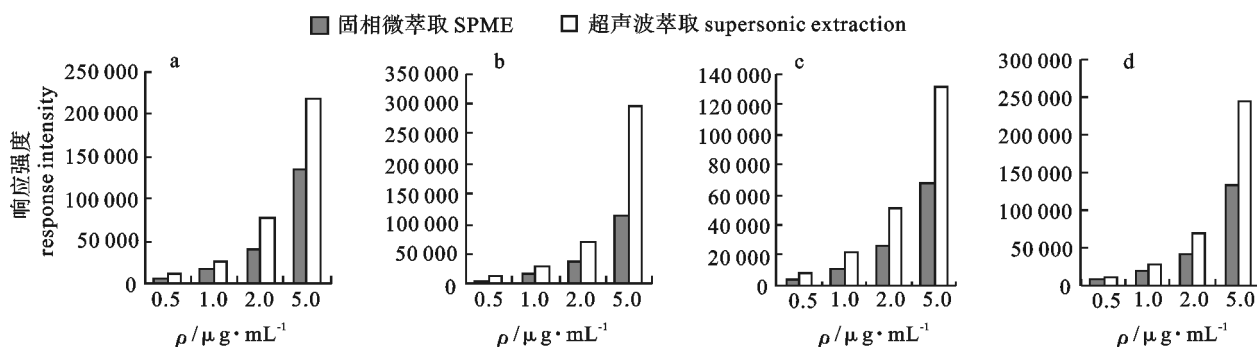


图2 不同处理方法的亚硝胺峰响应强度

a. N-二甲基亚硝胺; b. N-二乙基亚硝胺; c. N-二丙基亚硝胺; d. N-亚硝基吡咯烷

Fig. 2 Response intensity by different N-nitrosamines

a. N-dimethylnitrosamine; b. N-diethylnitrosamine; c. N-nitrosamines; d. N-nitroso-pyrrolidine

低(图2)。鉴于试验结果表明采用 SPME 方法进行测定物萃取灵敏度不够,此试验采用二氯甲烷-超声波萃取方法。

2.1.2 萃取时有机溶剂的用量 选择使用二氯甲烷萃取方法后,考虑到有机溶剂的用量会影响到样品中 N-亚硝胺的萃取效果,在其他试验条件相同的情况下对加入固定质量浓度混合 N-亚硝胺标准溶液的 20.00 g 空白鱼样进行试验,比较加入二氯甲烷量 20 mL、40 mL、60 mL、80 mL 和 100 mL 5 个水平的萃取效果。用量 20~60 mL 时随着有机溶剂用量的增加,色谱图对应的峰响应强度增大;用量 80~100 mL 时萃取所得的平均峰响应强度变化不大。因此,从节约的角度选用 80 mL 作为有机溶剂用量。不同二氯甲烷用量对峰强度的影响见图 3-a。

2.1.3 萃取时间和萃取次数的影响 考虑到萃取时间和次数会影响样品中 N-亚硝胺的萃取效果,在其他试验条件相同的情况下,对加入固定质量浓度混合 N-亚硝胺标准溶液的 20.00 g 空白鱼样进行萃取试验,在相同的其他试验条件下选取 10 min、15 min 和 20 min 3 个萃取时间研究对待测物萃取效果的影响。并同时选取萃取次数为 1、2、3 和 4 共 4 个水平来研究萃取次数对萃取效果的影响,结果见图 3-b。

随着萃取时间的延长,测定物的响应值也增大;萃取时间相同时随着萃取次数增加,测定物的响应值先增大后减小;在萃取次数为 3 次时达到最大,这可能是萃取次数的增加使测定物的损耗加大所致。而在第 15 分钟和第 20 分钟时萃取 3 次,被测物的响应值变化不大。因此,在提高检测效率的

前提下确定最佳萃取时间和次数组合为 15 min 下重复萃取 3 次。

2.2 定性和定量

2.2.1 定性 采用保留时间和 MS/SCAN 扫描方法来定性, 根据 4 种挥发性 N-亚硝胺的出峰时间及选择 3 个特征离子定性。

2.2.2 定量 标准品溶液和样品溶液同时上机测定, 分别进样 2 μL 。利用选择特征离子 NDMA (42、43、74)、NDEA (42、56、102)、NDPA (43、130、70) 和 NPYR (41、68、100), 采用外标法进行定量计算, 其中分别选取 74、102、70 和 100 共 4 个特征离子作为对应亚硝胺定量时使用的特征离子。标准品的离子图见图 4; 4 种 N-亚硝胺混合标准品色谱图见图 5; 样品图谱见图 6。4 种 N-亚硝胺在相应出峰时间, 峰型对称, 没有出现前伸和拖

尾等现象。

2.3 线性关系

用二氯甲烷配制 4 种挥发性 N-亚硝胺标准溶液系列(0, 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 1.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 5.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 10.0 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$), 分别选取 74、102、100 和 70 共 4 个特征离子作为对应亚硝胺定量时使用的特征离子, 利用定量离子峰面积绘制标准曲线, 利用特征离子峰面积和标准溶液质量浓度相关性得出的曲线和相关系数(表 1)。0 ~ 10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 范围峰面积与质量浓度成良好的线性关系 ($R \geq 0.999$)。

2.4 样品中 4 种 N-亚硝胺质量分数及总质量分数

采用该方法可以灵敏地检测出常见咸鱼大黄鱼、三牙鱼、金仓鱼及多春鱼 4 个样品中 NDMA、NDEA、NPYR 和 NDPA 的质量分数(表 2)。

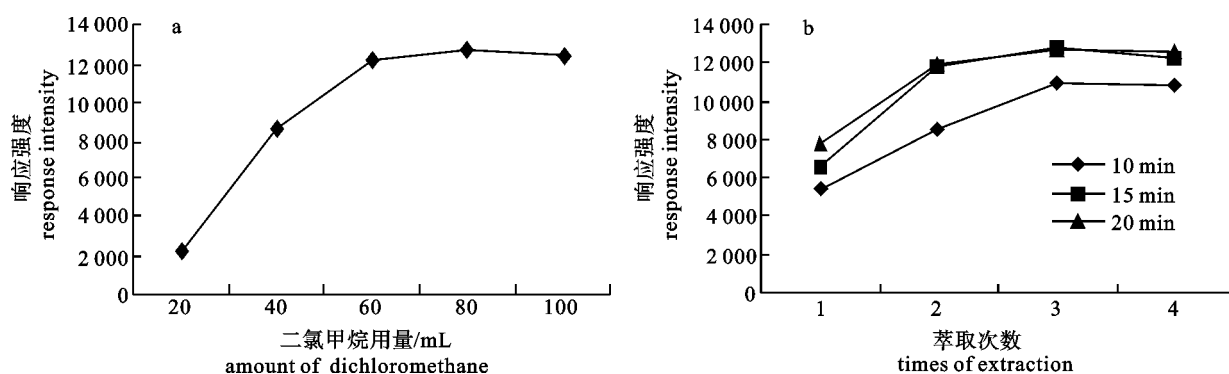


图 3 不同二氯甲烷用量(a)和不同萃取时间及次数(b)对萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of different methylene chlorides(a), different extraction time and times(b) on response intensity

表 1 4 种挥发性 N-亚硝胺的标准曲线及线性范围

Tab. 1 Standard curve and linear range of 4 volatile nitrosamines

N-亚硝胺 N-nitrosamine	定量离子 m/z	线性方程 linear regression equation	相关系数(R) correlation coefficient	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ linear range
N-二甲基亚硝胺 NDMA	74	$y = 3 \times 10^{-5}x + 0.4236$	0.9993	0 ~ 10
N-二乙基亚硝胺 NDEA	102	$y = 4 \times 10^{-5}x + 0.4363$	0.9992	0 ~ 10
N-亚硝基吡咯烷 NPYR	100	$y = 3 \times 10^{-5}x + 0.4602$	0.9991	0 ~ 10
N-二丙基亚硝胺 NDPA	70	$y = 6 \times 10^{-5}x + 0.3685$	0.9992	0 ~ 10

表 2 各样品中 N-亚硝胺质量分数($\bar{X} + \text{SD}$)

Tab. 2 Content of 4 N-nitrosamines

咸鱼样品名称 salted fish	w(N-二甲基亚硝胺) NDMA	w(N-二乙基亚硝胺) NDEA	w(N-亚硝基吡咯烷) NPYR	w(N-二丙基亚硝胺) NDPA	总量 total
大黄鱼(<i>Pseudosciaena crocea</i>)	2.11 ± 0.40	0.130 ± 0.14	未检出	4.17 ± 0.51	6.42 ± 0.15
三牙鱼(<i>Otolithes ruber</i>)	1.81 ± 0.32	0.008 ± 0	2.31 ± 0.50	未检出	4.13 ± 0.32
金仓鱼(<i>Pomfret</i>)	2.57 ± 0.52	0.520 ± 0.31	0.03 ± 0.01	1.69 ± 0.24	4.82 ± 0.20
多春鱼(<i>Capelin</i>)	3.75 ± 0.74	未检出	0.29 ± 0.11	0.85 ± 0.17	4.89 ± 0.44

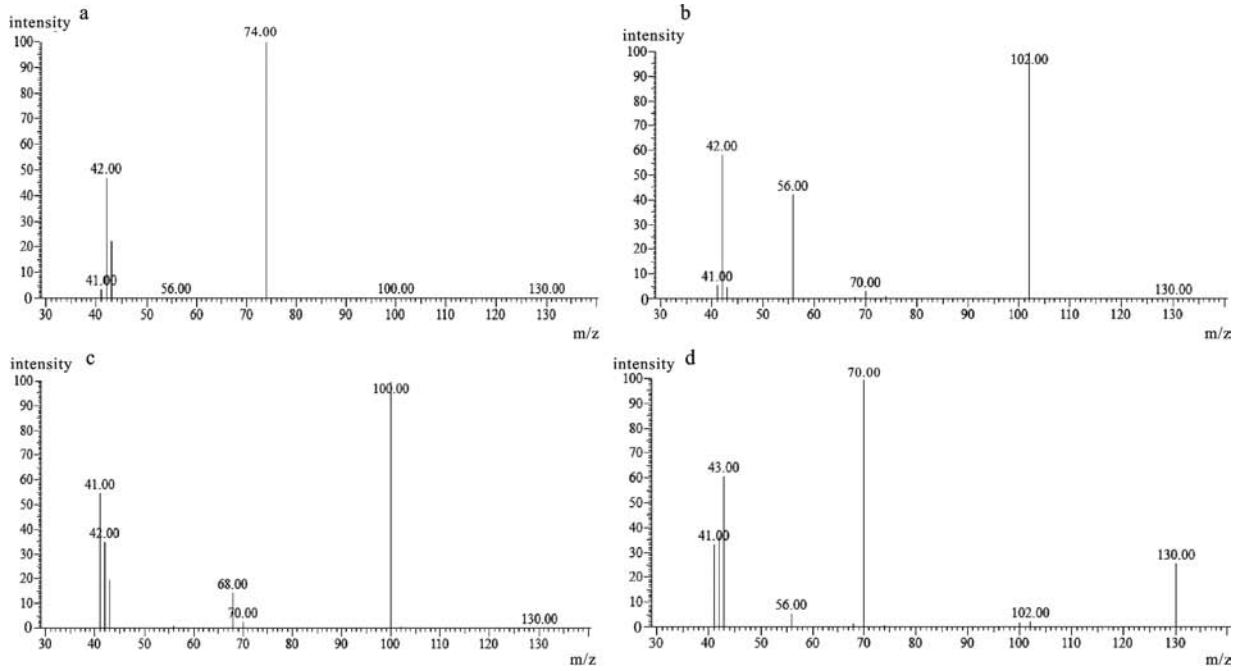


图4 N-亚硝胺总离子图

a. N-二甲基亚硝胺; b. N-二乙基亚硝胺; c. N-二丙基亚硝胺; d. N-亚硝基吡咯烷

Fig. 4 Total ion map of N-nitrosamines

a. N-dimethylnitrosamine; b. N-diethylnitrosamine; c. N-nitrosamines; d. N-nitroso-pyrrolidine

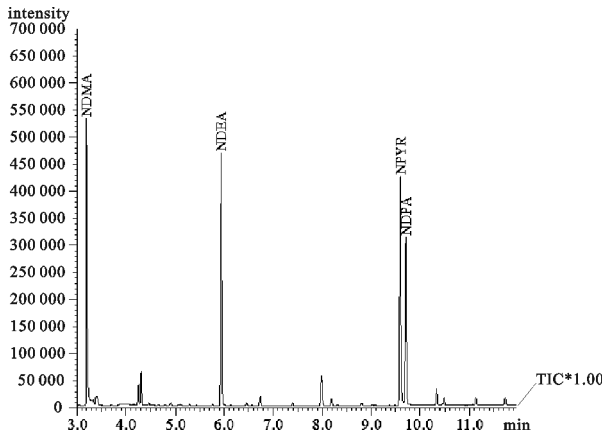


图5 4种混合N-亚硝胺标准品色谱图

Fig. 5 Chromatogram of 4 standard N-nitrosamines mixtures

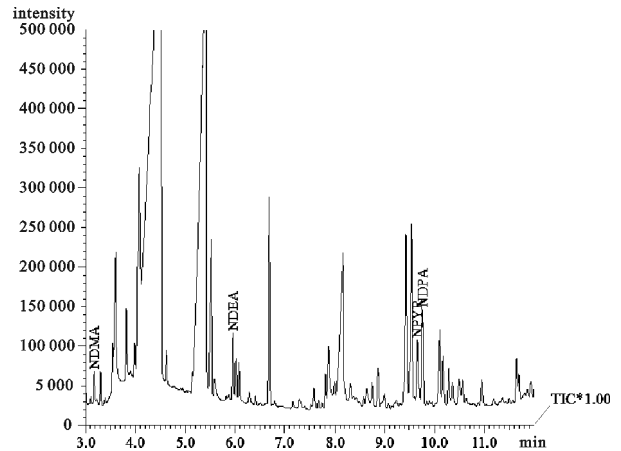


图6 咸鱼样品添加4种混合N-亚硝胺标准品色谱图

Fig. 6 Chromatogram of salted fish added 4 standard N-nitrosamines mixtures

2.5 回收率试验

称取3份不含N-亚硝胺的空白鱼样各20.00 g, 分别添加质量浓度为 $2.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $10.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的混合标样各1 mL, 采用以上方法进行试验, 结果见表3。此试验采用的样品处理方法能够达到国家标准的要求。

2.6 精密度试验

用混合标准储备液制备质量浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的N-亚硝胺混合标准溶液, 连续进样6次, 以峰

面积定量, 测定4种挥发性N-亚硝胺的质量分数(图7和图8)。NOMA、NDEA、NPYR和NDPA的相对标准偏差分别为2.062%、1.242%、1.913%和1.031%, 表明仪器检测过程具有较好的精密度, 该检测方法重现性良好, 具有良好的适用性。

2.7 检出限

取质量浓度为 $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的N-亚硝胺混合标样, 直接进样 $1 \mu\text{L}$, 测信噪比, 检测限以3倍信噪比计算, 得到N-亚硝胺的仪器检测限; 以20.00

g 称咸鱼样品量, 经此试验方法处理并最后定容为 1 mL, 进样量为 1 μ L(同标样)计, 得出此方法

的各个 N-亚硝胺的检测限(表 5)。此试验采用的检测方法适宜检测咸鱼中的痕量 N-亚硝胺。

表 3 回收率试验 ($n=6$)

Tab. 3 Recovery experiment

N-亚硝胺 N-nitrosamine	加标量/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ adding standard	回收率/% recovery	相对标准偏差/% RSD
N-二甲基亚硝胺 NDMA	2.5	71.20	0.65
	5.0	70.14	1.32
	10.0	73.88	3.96
N-二乙基亚硝胺 NDEA	2.5	73.11	1.12
	5.0	75.65	2.74
	10.0	80.10	1.04
N-亚硝基吡咯烷 NPYR	2.5	75.22	2.15
	5.0	78.72	1.26
	10.0	76.41	0.98
N-二丙基亚硝胺 NDPA	2.5	70.27	1.04
	5.0	71.72	2.63
	10.0	75.23	3.45

表 4 仪器和方法检出限

Tab. 4 Determination limit of instrument and method

N-亚硝胺 N-nitrosamine	仪器检测限/ $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ detection limit of instrument	方法检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ detection limit of method
N-二甲基亚硝胺 NDMA	0.772	0.038 6
N-二乙基亚硝胺 NDEA	0.454	0.022 7
N-亚硝基吡咯烷 NPYR	0.632	0.031 6
N-二丙基亚硝胺 NDPA	0.956	0.047 8

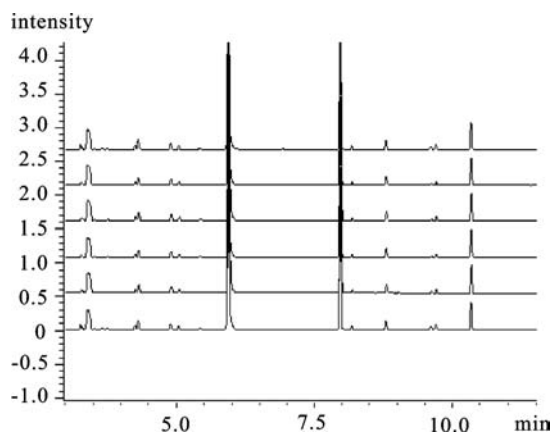


图 7 6 次连续进样的色谱图

Fig. 7 Chromatogram of injection for 6 continuous times

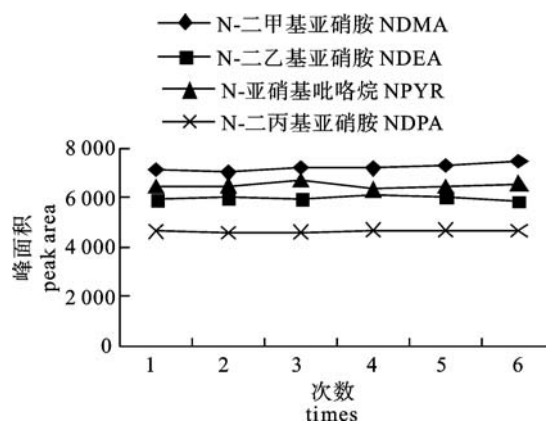


图 8 6 次峰面积定量结果

Fig. 8 Quantitative determination of peak area for 6 times

3 结论

试验结果表明,在以上优化后的试验条件下各待测 N-亚硝胺都能在 12 min 内得到良好的分离,色谱图中的目标峰出峰稳定,峰型良好。并通过对线性、准确度、精密度、检测限和样品的测定,验证了方法的可行性。其相对标准偏差 $\leq 2.1\%$,加标回收率大于 70%,线性相关系数均达到 0.999 以上,灵敏度高,各 N-亚硝胺检测限分别达到 $0.0386 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.0227 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $0.0316 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.0478 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。所建立的方法前处理简单快速,测定方便,灵敏度高。

参考文献:

- [1] 何计国,甄润英. 食品卫生学[M]. 北京:中国农业大学出版社,2003:89-100.
HE Jiguo, ZHEN Runying. Food hygiene [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2003: 89-100. (in Chinese)
- [2] 胡丽芳,尹德凤,周瑶敏,等. 气质联用法测定咸鱼中 N-二甲基亚硝胺含量[J]. 江西农业学报,2009,21(9):135-136.
HU Lifang, YIN Defeng, ZHOU Yaomin, et al. Determination of N-dimethylnitrosamine in salt fish by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2009, 21(9): 135-136. (in Chinese)
- [3] 丁红梅,陈彬,杨兴龙,等. 气质联用法测定生食水产品中挥发性 N-亚硝胺[J]. 食品与机械,2010,26(6):54-69.
DING Hongmei, CHEN Bin, YANG Xinglong, et al. Determination of volatile raw aquatic products of N-nitrosamines by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Machinery, 2010, 26(6): 54-69. (in Chinese)
- [4] 马俪珍,南庆贤,方长法. N-亚硝胺类化合物与食品安全性[J]. 农产品加工学刊,2005(12):8-12.
MA Lizhen, NAN Qingxian, FANG Changfa. N-nitrosamine compounds and food safety[J]. Farm Prod Process, 2005(12): 8-12. (in Chinese)
- [5] MITACEK E J, BRUNNEMANN K D, SUTTAJIT M, et al. Exposure to N-nitroso compounds in a population of high liver cancer regions in Thailand; volatilenitroso-mine (VNA) levels in Thai food [J]. Food Chem Toxicol, 1999, 37(4): 297-305.
- [6] 蔡一新,林升清,林生金. 福建省部分食品中 N-亚硝胺含量调查结果分析[J]. 中国卫生检验杂志,1997,7(6):356-358.
CAI Yixin, LIN Shengqing, LIN Shengjin. N-nitrosamine content analysis of the survey in part of the food from Fujian province[J]. Chin J Health Lab Technol, 1997, 7(6): 356-358. (in Chinese)
- [7] 樊丽琴. 咸鱼腌制过程中 N-亚硝胺及其前体物质的变化规律研究[D]. 湛江:广东海洋大学,2009:16-17.
FAN Liqin. Study on the changing regularity of N-nitrosamine and its precursor substance in pickling salted fish [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2009: 16-17. (in Chinese)
- [8] 刘法佳,吴燕燕,李来好,等. 降低腌制食品中亚硝酸盐含量的研究进展[J]. 广东农业科学,2011,38(1):165-167.
LIU Fajia, WU Yanyan, LI Laihao, et al. Development of reducing of nitrite in salted food [J]. Guangdong Agric Sci, 2011, 38(1): 165-167. (in Chinese)
- [9] 吴燕燕,刘法佳,李来好,等. 改良离子色谱法测定咸鱼中亚硝酸盐的研究[J]. 南方水产科学,2011,7(6):1-6.
WU Yanyan, LIU Fajia, LI Laihao, et al. Determination of nitrite in salted fishes by the improved ion chromatography [J]. South China Fish Sci, 2011, 7(6): 1-6. (in Chinese)
- [10] 孙效晖,韩一鸣,林弟雄,等. GB 10138-2005 盐渍鱼卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2005.
SUN Xiaohui, HAN Yiming, LIN Dixiong, et al. GB 10138-2005. Hygienic standard for salted fish [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005. (in Chinese)
- [11] 魏法山,徐幸莲,周光宏. 挥发性 N-亚硝基化合物的分析方法[J]. 食品科学,2008,29(7):479-483.
WEI Fashan, XU Xinglian, ZHOU Guanghong. Determination method of volatile N-nitroso compounds [J]. Food Sci, 2008, 29(7): 479-483. (in Chinese)
- [12] 王瑞,马俪珍,方长发. 毛细管气相色谱法对冷却猪肉中挥发性 N-亚硝胺类化合物含量的测定分析[J]. 天津农学院学报,2006,13(1):10-13.
WANG Rui, MA Lizhen, FANG Changfa. Application of gas chromatography by capillary tube to determine volatilizable N-nitrosamine compound in cooled pork [J]. J Tianjin Agric Univ, 2006, 13(1): 10-13. (in Chinese)
- [13] 张秋菊,郭祖鹏,李明珠,等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定 7 种亚硝胺类化合物[J]. 中国卫生检验杂志,2009,19(6):1234-1236.
ZHANG Qiuju, GUO Zupeng, LI Mingzhu, et al. Determination of seven N-nitrosamine compounds by HS-SPME-GC-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2009, 19(6): 1234-1236. (in Chinese)
- [14] 方长发,马俪珍,刘会平,等. 固相微萃取技术及其在 N-亚硝胺分析中的应用[J]. 肉类研究,2008(4):49-50.
FANG Changfa, MA Lizhen, LIU Huiping, et al. Solid phase microextraction (SPME) and its application in nitrosamine analysis [J]. Meat Res, 2008(4): 49-50. (in Chinese)
- [15] 陶燕飞,黄红林,张桃芝. 啤酒中 N-亚硝胺的 SPME-GC-MS 分析[J]. 分析测试学报,2003,22(5):82-84.
TAO Yanfei, HUANG Honglin, ZHANG Taozhi. Determination of volatile N-nitrosocompounds in beer by SPME-GC-MS [J]. J Instrumental Anal, 2003, 22(5): 82-84. (in Chinese)