

# GCMSMS 法快速测定茶叶中 5 种禁用香精成分

## GCMSMS-206

**摘要：**本文介绍了一种气相色谱 - 三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定茶叶中 5 种禁用香精成分含量的分析方法。茶叶样品经乙酸乙酯萃取，涡旋振荡，离心后上清液经 QuEChERS 净化处理，涡旋，离心后过膜，采用多反应监测模式 (MRM) 进行检测。结果表明，5 种禁用香精成分在 1~200  $\mu\text{g/L}$  线性范围内线性关系良好，标准曲线相关系数均大于 0.999，检出限在 0.003~0.243  $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线最低浓度点的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5%。实际样品在含量为 0.15 mg/kg 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 88.3~99.9%。该方法简单方便，能够快速有效的监测茶叶中 5 种禁用香精成分的含量。

**关键词：**气相色谱三重四极杆质谱联用仪 QuEChERS 茶叶 禁用香精

茶叶是中国传统饮品，具有独特的风味与保健功能，深受国内外广大消费者的喜爱。近年来，有些商家在利益的驱使下违法往茶叶中添加香精，以此来改善和增加茶叶的香气，这种做法不仅增加了茶叶的安全隐患，同时也损害了消费者的利益。有研究表明，部分香精成分具有一定的毒性，比如香豆素具有致癌性，而侧柏酮具有一定的神经毒性等等，这些成分都会在一定程度上影响人类的身体健康。

我国食品安全国家标准 GB2760-2014《食品添加剂使用标准》中规定茶叶中不得添加香精香料。目前茶叶中外加香精的检测方法十分欠缺。香豆素、侧柏酮、

2-己基噻吩、反式- $\beta$ -金合欢烯和肉桂酸丁酯只能以天然生成的形式存在于某些食品，禁止作为添加剂用于茶叶。因此，建立快速、准确的禁用香精成分检测方法，对于保障茶叶质量和人类身体健康有着重大的意义。

本文采用 QuEChERS 净化处理技术，结合多反应监测模式 (MRM) 进行检测，建立一种茶叶中 5 种禁用香精成分含量的分析方法，该方法简单方便，快速高效，抗干扰能力强，灵敏度高，可为茶叶中禁用香精成分的检测提供参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX

### 1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS (30 m $\times$ 0.25 mm I.D. $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )

进样口模式：不分流进样

进样体积：1  $\mu\text{L}$

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

进样时间：1 min

柱温程序：

40 $^{\circ}\text{C}$  (1 min)\_(30 $^{\circ}\text{C}$  /min)\_250 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)

控制模式：恒线速度控制

线速度：36.1 cm/sec

离子化方式：EI

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

采集模式：MRM 模式

CID 气：氩气

CID 气压力：200 kPa

检测器电压：调谐电压 +0.8 kV

### 1.3 样品前处理

准确称取茶叶样品 1 g，置于 50 mL 离心管中，加入 15 mL 乙酸乙酯，涡旋 1 min 混匀，离心 5 min。取上清液至 WondaPak QuEChERS 净化管中，涡旋 1 min，低温离心 5 min，用 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后上机检测。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 2。

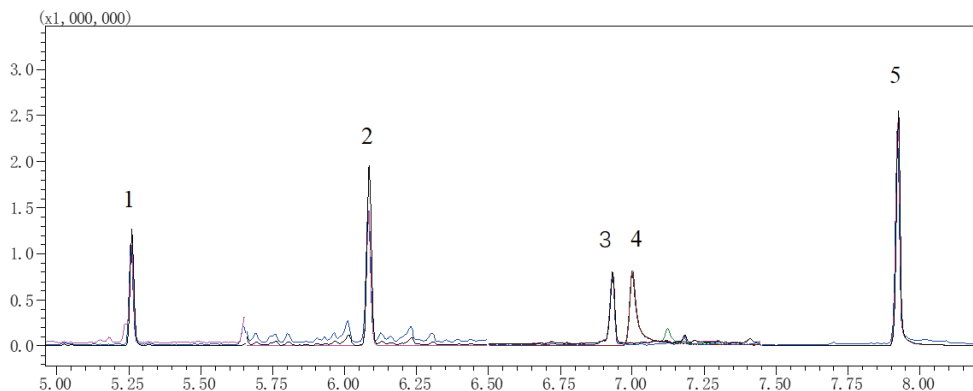


图 1 5 种禁用香精成分 MRM 图 (浓度为 100  $\mu\text{g/L}$ )

表 1 目标物的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

编号	组分名称	英文简称	CAS	保留时间 (min)	定量离子对	CE (V)	定性离子对	CE (V)
1	侧柏酮	Thujone	546-80-5	5.256	110.00>95.20	9	81.00>79.10	9
2	2-己基噻吩	2-Hexylthiophene	18794-77-9	6.082	168.00>97.10	21	97.00>53.10	18
3	反式- $\beta$ -金合欢烯	Trans-beta-Acacene	18794-84-8	6.926	93.00>77.10	9	93.00>91.10	9
4	香豆素	Coumarin	91-64-5	6.996	146.00>118.10	9	118.00>90.10	9
5	肉桂酸丁酯	Butyl Cinnamate	538-65-8	7.921	131.00>103.10	9	131.00>77.10	21

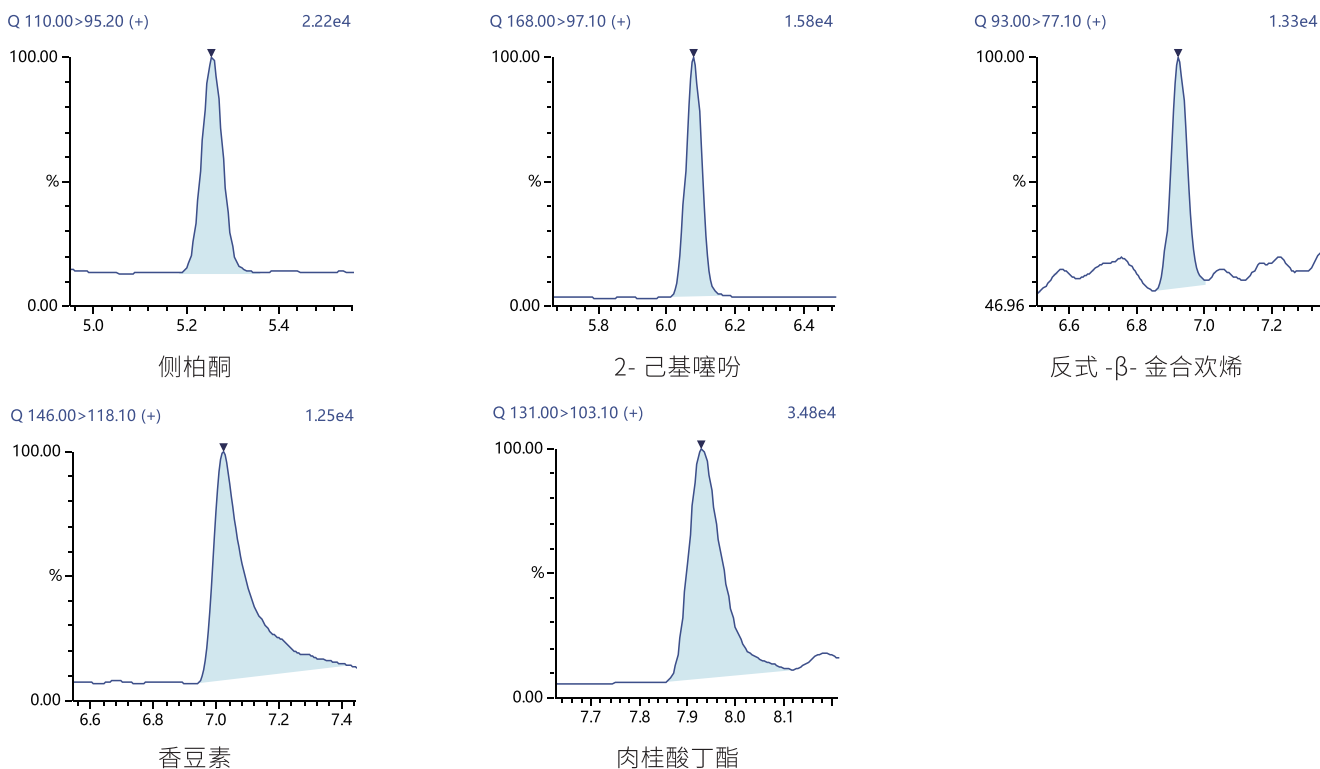


图 2 5 种禁用香精成分 MC 图 (浓度为 5.0  $\mu\text{g/L}$ )

## 2.2 标准曲线和检出限

分别称取不含目标物的空白茶叶样品 1 g, 按 1.3 方法进行样品前处理, 用基质提取液稀释标准溶液, 目标组分浓度分别为 1.0、5.0、10、50、100 和 200  $\mu\text{g/L}$ 。以浓度为横坐标, 定量离子对峰面积为纵坐标进行线性拟合, 各组标准曲线如下所示。以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限, 各物质检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示:

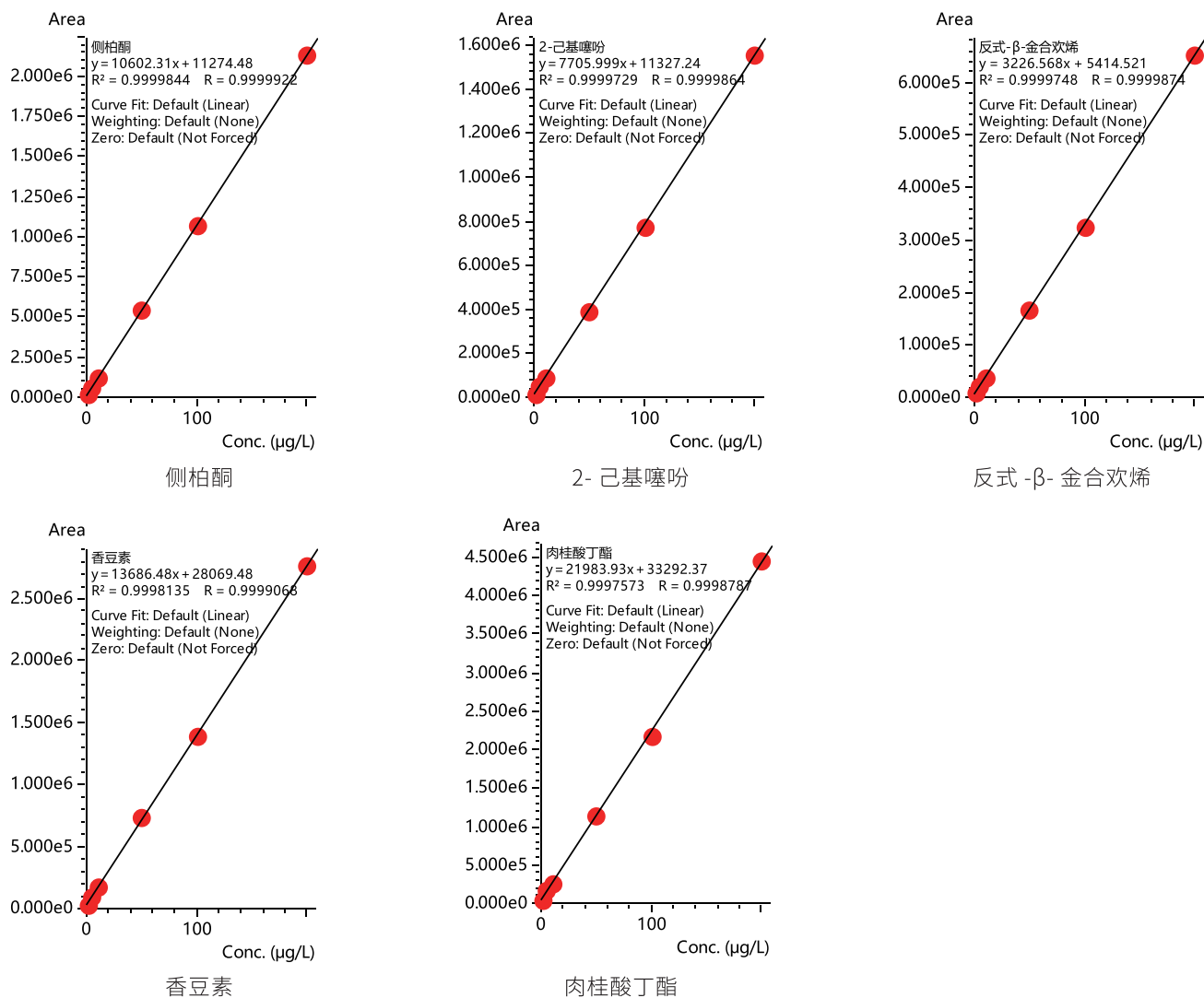


图 3 5 种禁用香精成分标准曲线

表 2 5 种禁用香精成分相关系数、检出限

No.	组分名称	相关系数	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	侧柏酮	0.9999	0.018
2	2-己基噻吩	0.9999	0.003
3	反式- $\beta$ -金合欢烯	0.9999	0.243
4	香豆素	0.9998	0.056
5	肉桂酸丁酯	0.9997	0.022

### 2.3 重复性实验

取校准曲线浓度系列中 1.0 µg/L 标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 5 种禁用香精成分的重复性结果

No.	组分名称	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	侧柏酮	14869	14529	15304	15114	15938	15336	3.14
2	2-己基噻吩	14938	15112	15093	15930	15008	15421	2.44
3	反式-β-金合欢烯	5347	5104	5711	5761	5645	5662	4.65
4	香豆素	19778	18921	18367	18875	19130	18068	3.17
5	肉桂酸丁酯	38990	40286	36166	39441	40250	38920	3.88

### 2.4 样品加标回收率

取空白茶叶样品 1 g，添加 5 种禁用香精成分标准溶液，加标量为 0.15 mg/kg，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	组分名称	测定结果 (mg/kg)			平均回收率 (%)
		1	2	3	
1	侧柏酮	0.153	0.149	0.144	99.1
2	2-己基噻吩	0.152	0.146	0.149	99.2
3	反式-β-金合欢烯	0.157	0.143	0.149	99.9
4	香豆素	0.144	0.132	0.137	91.7
5	侧柏酮	0.137	0.131	0.130	88.3
6	肉桂酸丁酯	0.153	0.149	0.144	99.1

### 2.5 实际样品测试

取 2 种市售的茶叶样品，采用 1.3 前处理方法进行 5 种禁用香精成分的检测，得到样品色谱图，如图 4，两个样品均有侧柏酮和肉桂酸酯检出，测定结果见表 5。

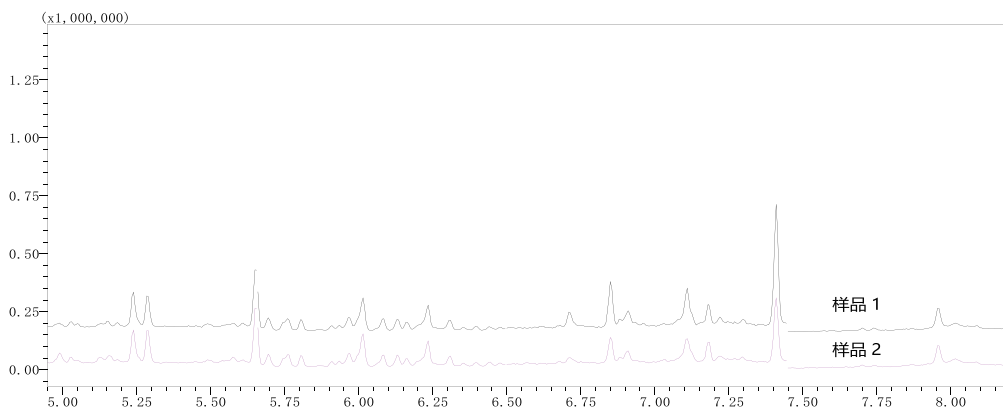


图 4 样品色谱图

表 5 样品测试结果 (mg/kg)

No.	组分名称	样品 1	样品 2
1	侧柏酮	0.128	0.133
2	2- 己基噻吩	N.D.	N.D.
3	反式 - $\beta$ - 金合欢烯	N.D.	N.D.
4	香豆素	N.D.	N.D.
5	肉桂酸丁酯	0.017	0.015

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪快速检测茶叶中 5 种禁用香精成分，在 1~200  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.003~0.243  $\mu\text{g/L}$ 。取校准曲线浓度系列的最低浓度标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 5%，精密度良好。在 0.15 mg/kg 的空白样品加标水平下，各组分的基质加标回收率为 88.3~99.9%。该方法简单方便，采用 QuEChERS 净化方式，净化效率高，能够快速有效的检测茶叶中禁用香精成分的含量。

岛津应用云

