

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.80018

# QuEChERS-同位素内标—气相色谱—串联质谱法 快速测定茶叶中 4 种糠醛类物质

## Determination furfurals in tea products by QuEChERS-Isotope IS-GC-MS/MS

刘 焱 迪<sup>1,2,3</sup> 陈 波<sup>1,2,3</sup> 尹 芳 平<sup>4,5</sup> 曾 辉<sup>4,5</sup>LIU Can-di<sup>1,2,3</sup> CHEN Bo<sup>1,2,3</sup> YIN Fang-ping<sup>4,5</sup> ZENG Hui<sup>4,5</sup>

(1. 化学生物学及中药分析教育部重点实验室, 湖南长沙 410081; 2. 植化单体开发与利用湖南省重点实验室, 湖南长沙 410081; 3. 湖南师范大学, 湖南长沙 410081; 4. 长沙市食品药品检验所, 湖南长沙 410016; 5. 国家酒类产品质量检验检测中心〔湖南〕, 湖南长沙 410016)

(1. Key Laboratory of Chemical Biology & Traditional Chinese Medicine Research of Ministry of Education, Changsha, Hunan 410081, China; 2. Key Laboratory of Phytochemical R & D of Hunan Province, Changsha, Hunan 410081, China; 3. Hunan Normal University, Changsha, Hunan 410081, China; 4. Changsha Institute for Food and Drug Control, Changsha, Hunan 410016, China; 5. National Alcohol Products Quality Inspection and Testing Center [Hunan], Changsha, Hunan 410016, China)

**摘要:**目的:检测茶叶中糠醛类物质。方法:建立了同时测定茶叶中糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和 2-乙酰呋喃的气相色谱—串联质谱法(GC-MS/MS),对样品的前处理方法及 GC-MS/MS 方法进行了优化。采用糠醛-D<sub>4</sub> 作为内标,样品经过乙腈提取,QuEChERS 法进行处理净化,GC-MS/MS 多反应监测(MRM)进行测定。结果:4 种糠醛类物质在 1.25~200.00 μg/L 的质量浓度范围内均呈良好的线性关系,相关系数≥0.999 0,方法检出限(S/N=3)均为 1 μg/kg,加标回收率范围在 89.10%~113.02%。经过对市售茶叶的检测,大部分都检出含有糠醛类物质。结论:该方法简便、快速,可以消除茶叶中复杂基质的干扰,结果准确可靠、灵敏度高,适用于茶叶中 4 种糠醛类物质的同时测定。

**关键词:**气相色谱—串联质谱法;茶叶;QuEChERS 法;糠醛;5-甲基糠醛;5-羟甲基糠醛;2-乙酰呋喃

**Abstract: Objective:** This study aimed to establish a new method for detecting furfurals in tea. **Methods:** A gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) method was established for the simultaneous determination of furfural, 5-methylfurfural, 5-hydroxymethylfurfural and 2-Acetylfuran in

tea. The sample pretreatment method and GC-MS/MS method were optimized. Furfural-D<sub>4</sub> was used as the internal standard. The sample was extracted by acetonitrile, treated and purified by QuEChERS method, and determined by GC-MS/MS multi reaction monitoring (MRM). **Results:** The four furfurals showed good linear relationship in the mass concentration range of 1.25~200.00 μg/L, with the correlation coefficient ≥0.999 0, and the detection limit (S/N=3) was 1 μg/kg, with the recovery range of standard addition of 89.10%~113.02%. Most of the commercially available tea samples were found to contain furfural. **Conclusion:** This method in the present study is simple, rapid and can eliminate the interference of complex matrix in tea. The result is accurate, reliable and sensitive. It is suitable for the simultaneous determination of four furfurals in tea.

**Keywords:** gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MS/MS); tea; QuEChERS; furfural; 5-methylfurfural; 5-hydroxymethylfurfural; 2-acetylfuran

糠醛、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛和 2-乙酰呋喃均为糠醛类化合物,属于具有特殊风味的物质,广泛存在于各类食品当中<sup>[1]</sup>。糠醛类物质的生成途径主要有两条:①葡萄糖、果糖在酸性条件下脱水生成 5-羟甲基糠醛,其经过水解生成各糠醛类物质,即糖的热降解反应;②氨基化合物与羰基化合物之间发生的非酶促反应(美拉德反应),即还原糖的羰基和氨基酸中的自由基缩合生成席夫碱,后经重排生成 Amadori 产物,再生成 5-羟甲基糠醛,

**基金项目:**湖南省重点研发计划项目(编号:2020SK2092);国家自然科学基金项目(编号:21775040,21775051)

**作者简介:**刘焱迪,男,湖南师范大学在读硕士研究生。

**通信作者:**陈波(1965—),男,湖南师范大学教授,博士生导师,博士。E-mail: dr-chenpo@vip.sina.com

**收稿日期:**2022-03-12

后转化为糠醛类物质<sup>[2-3]</sup>。5-羟甲基糠醛有一定神经毒性,经呼吸道或皮肤途径可被人体吸收,对呼吸道、皮肤、黏膜等具有刺激性,对人体内脏会产生损害,过量摄入甚至可能致癌变<sup>[4]</sup>。

茶叶,由茶树的叶或芽加工而成,富含糖类、黄酮类、氨基酸等多种化学成分<sup>[5-6]</sup>,部分化学成分使得茶叶具有延缓衰老、抗氧化、降血脂等保健作用<sup>[7-9]</sup>。茶叶品种繁多,分类方法也很多,如按照发酵程度不同可以分为非发酵茶、部分发酵茶、完全发酵茶和后发酵茶,分类区别在于其有着不同的加工方法,而热处理是茶叶加工中必不可少的环节之一,因此伴随着不同程度的美拉德反应发生,能给茶叶带来独特的香气和滋味,生成糠醛类物质;茶叶中含有的糖类成分较多<sup>[10]</sup>,在生产与贮藏环节中发生糖的热降解反应也可能产生糠醛类物质。目前仅有GH/T 18796—2012《蜂蜜》规定蜂蜜中5-羟甲基糠醛的限量为40 mg/kg,其他产品包括茶叶对糠醛类物质均无限量要求<sup>[11]</sup>,对茶叶中糠醛类物质的已有研究也较少,鉴于糠醛类物质对人体的毒性作用及其在茶叶中的存在情况,研究建立一种能快速准确地测定茶叶中糠醛类物质的分析方法十分必要。

糠醛类物质的检测方法主要有高效液相色谱法<sup>[12]</sup>、气相色谱法<sup>[13]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[3]</sup>和高效液相色谱-串联质谱法<sup>[14]</sup>。由于糠醛类物质检测波长较小,茶叶基质中有较多物质在低波长下有吸收,采用HPLC法时基线干扰较大;GC的灵敏度较低,特异性不高,难以满足茶叶中的糠醛类物质检测要求;部分糠醛物质极性较低,在HPLC-MS/MS法常用的ESI源下较难离子化,需采用灵敏度较高、特异性强的GC-MS/MS法进行检测。由于茶叶基质较复杂,前处理方法选择很关键。茶叶基质常用的前处理方法有固相萃取法<sup>[15]</sup>、液液萃取法<sup>[16]</sup>、基质分散萃取法<sup>[17]</sup>等,这些方法通常需要进行多次净化处理,操作较为繁琐、耗时且成本较为高昂。QuEChERS法是结合了固相萃取及基质固相分散的一种新型前处理方法,该法通常使用乙腈或酸化乙腈作为溶剂进行提取,加入除水试剂(无水硫酸镁等)进行除水,再用一定量的N-丙基乙二胺、石墨化炭黑和十八烷基硅烷等将提取液进一步净化,除去提取液中的共萃基质如糖类、色素、蛋白质等,减少基质效应的作用<sup>[18]</sup>。研究拟根据糠醛类物质的理化性质,以乙腈提取茶叶样品,使用十八烷基硅烷及石墨化炭黑进行QuEChERS法净化后,采用同位素内标GC-MS/MS法对茶叶中的糠醛类物质进行分析检测,建立一种测定茶叶中糠醛类物质的分析方法,以期对茶叶中糠醛类物质含量测定及质量监控提供方法依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 材料与试剂

糠醛、2-乙酰呋喃:纯度 $\geq 99\%$ ,上海阿拉丁生化科技

股份有限公司;

糠醛-D<sub>4</sub>:纯度 $\geq 99.8\%$ ,北京振翔科技有限公司;

5-甲基糠醛:纯度 $\geq 98\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

5-羟甲基糠醛:纯度 $\geq 99.5\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

石墨化炭黑(Carb)、十八烷基硅烷(C<sub>18</sub>)、N-丙基乙二胺(PSA):上海迪马科技有限公司;

无水硫酸镁:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙腈、甲醇:色谱级,德国默克公司;

茶叶样品:共52种,生产日期大多数在2020年9月,按茶叶品种分类有绿茶、红茶、黄茶、白茶、乌龙茶、黑茶6种,涵盖了不发酵茶、部分发酵茶、完全发酵茶和后发酵茶,网购。

#### 1.1.2 仪器与设备

气相色谱-串联质谱联用仪:GCMS-TQ8050NX型,日本岛津公司;

圆周振荡器:IKA MS3型,德国艾卡公司;

超纯水仪:Milli-Q型,德国默克密理博公司;

超声波清洗器:AS3120型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;

十万分之一天平:X205DU型,梅特勒-托利多国际贸易有限公司;

振荡器:EDAA-HM-01型,上海安谱实验科技有限公司。

### 1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制 用分析天平分别准确称取5-羟甲基糠醛、糠醛、5-甲基糠醛、2-乙酰呋喃各20.00 mg于20 mL容量瓶中,用甲醇定容,分别得到1 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准品储备溶液,于-20  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。用移液管分别移取400  $\mu\text{L}$ 上述标准溶液至20 mL容量瓶,以乙腈定容,配制得到质量浓度为20  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的中间混合标准储备溶液。用分析天平准确称取糠醛-D<sub>4</sub> 15.00 mg于20 mL容量瓶中,用甲醇定容,得到质量浓度为750  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准储备溶液,于-20  $^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存。用移液管移取200  $\mu\text{L}$ 上述溶液至20 mL容量瓶,用乙腈(色谱级)定容,得到质量浓度为7.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的中间标准储备溶液。

将中间混合标准储备溶液用乙腈进行稀释,配制成1.25、2.50、5.00、10.00、20.00、50.00、200.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的混合标准系列溶液,每个梯度浓度含有12  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的糠醛-D<sub>4</sub>溶液作为内标。

将中间混合标准储备溶液用处理后的茶叶样品溶液进行稀释(样品处理方法见1.2.2),配制成1.25、2.50、5.00、10.00、20.00、50.00、200.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的基质配标系列溶液。

1.2.2 样品前处理 将所有茶叶样品用粉碎机粉碎后,

过筛,称取 2 g 样品粉末于 50 mL 离心管内,加入 40  $\mu\text{L}$  7.5 mg/mL 糠醛-D<sub>4</sub> 溶液,加入 25 mL 乙腈,于摇床上 2 500 r/min 震荡 3 min,于超声波清洗器中 500 W 功率超声 30 min,静置 1 min 后取上清液 1 mL 至 10 mL 塑料离心管中(管内装有 50 mg C<sub>18</sub>,20 mg Carb),涡旋 2 min 后,10 000 r/min 离心 5 min,取上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  有机相滤膜后,待测。

### 1.2.3 GC-MS/MS 分析

(1) 气相条件:色谱柱为 Shimadzu SH-RTX-WAX (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$ )弹性石英毛细管柱;载气 He (99.999%),碰撞气 Ar;进样口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ,不分流进样;线速度控制,柱流量 1.00 mL/min。程序升温程序:初始柱温箱温度 50  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,以 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 230  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 10 min。

(2) 质谱条件:离子源为 EI 源;离子源温度 230  $^{\circ}\text{C}$ ,电子能量 70 eV,检测器电压 1.4 kV,溶剂延迟时间 3.5 min;多反应检测模式(MRM)。取 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液 1.0  $\mu\text{L}$  注入气相色谱—串联质谱仪进行分析,得到目标物质谱图。进行 MRM 参数自动优化,得到目标分析物选择的母离子、子离子、碰撞能量及对应的保留时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验条件的优化

2.1.1 样品前处理条件的优化 茶叶的基质非常复杂,含有色素、矿物质、糖类物质等。QuEChERs 法是最常用的净化手段之一<sup>[19]</sup>,选用合适的吸附盐配比能有效降低茶叶中的杂质干扰。该法常用的吸附盐有十八烷基硅烷(C<sub>18</sub>)、N-丙基乙二胺(PSA)、石墨化炭黑(Carb)和无水硫酸镁。C<sub>18</sub>属于非极性吸附剂,可以吸附极性化合物中的非极性化合物,如一些长链的脂肪类化合物;PSA 有一定的极性相互作用和阴离子交换作用,可以去除非极性化合物中的极性化合物,如一些脂肪酸、有机酸类;Carb 主要用来除去待测样品中的色素;无水硫酸镁主要用来除去样品基质中的水分。以不同配比的 C<sub>18</sub>+PSA 组合萃取盐对 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液进行处理后进样分析,对比未经过处理的 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液,以期考察各萃取盐对目标物是否有吸附,其回收率见表 1。

由表 1 可知,PSA 对糠醛、5-甲基糠醛和 5-羟甲基糠醛有较高的吸附,导致回收率偏低,而 C<sub>18</sub> 对目标物均无吸附,各目标物的回收率接近 100%,故选择 50 mg C<sub>18</sub> 作为 QuEChERs 吸附盐之一,设计 C<sub>18</sub> 及 Carb 的配比组合,按同样方法进行试验,结果见表 2。

由表 2 可知,随着 Carb 用量增加,目标物的回收率逐渐降低,尤其是对 5-羟甲基糠醛的回收率影响较大,当采用 50 mg C<sub>18</sub>+30 mg Carb 时,其回收率仅为 73.29%。

表 1 C<sub>18</sub> 与 PSA 比对 4 种糠醛类物质回收率的影响

Table 1 Recovery results of four furfurals under different ratios of C<sub>18</sub> and PSA %

配比	糠醛	2-乙酰 呋喃	5-甲基 糠醛	5-羟甲基 糠醛
50 mg C <sub>18</sub>	100.20	101.14	100.96	103.12
40 mg C <sub>18</sub> +10 mg PSA	56.51	101.90	69.95	40.27
30 mg C <sub>18</sub> +20 mg PSA	43.59	102.28	58.29	25.07
20 mg C <sub>18</sub> +30 mg PSA	38.16	103.79	53.94	19.71
10 mg C <sub>18</sub> +40 mg PSA	37.83	102.66	53.89	17.10
50 mg PSA	28.70	101.93	43.80	11.86

表 2 C<sub>18</sub> 与 Carb 比对 4 种糠醛类物质回收率的影响

Table 2 Recovery results of four furfurals under C<sub>18</sub> and different amounts of Carb %

配比	糠醛	2-乙酰 呋喃	5-甲基 糠醛	5-羟甲基 糠醛
50 mg C <sub>18</sub> +10 mg Carb	97.86	98.10	97.53	94.08
50 mg C <sub>18</sub> +20 mg Carb	97.42	97.17	96.93	92.10
50 mg C <sub>18</sub> +30 mg Carb	86.91	96.14	90.60	73.29

但是 Carb 萃取盐有良好的除色素能力,综合考虑回收率和除杂能力,选择 50 mg C<sub>18</sub>+20 mg Carb 的组合萃取盐。

此外,为考察无水硫酸镁对目标物回收率的影响,在实际茶叶样品中加入 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液,后经过 QuEChERs 处理后进行分析。结果表明,无水硫酸镁添加与否并不影响目标物的回收率。为简化试验步骤和节约成本,选择 50 mg C<sub>18</sub>+20 mg Carb 作为 QuEChERs 用萃取盐。

2.1.2 气相色谱柱的选择 分别选择了 SH-I-5SiL、SH-Rtx-wax、InertCap 1701MS 3 种不同极性的色谱柱进行对比。结果表明,SH-I-5SiL、InertCap 1701MS 色谱柱在相同的气相条件下,5 种目标物的保留时间较短,可以在一定程度上减少分析时间,但由于 5-羟甲基糠醛的极性较大,在这两款色谱柱上拖尾较严重,无法准确定量。而采用 SH-Rtx-wax 柱进行分析时,5-羟甲基糠醛色谱峰形尖锐,拖尾因子更接近于 1(见表 3),其余 4 种目标物色谱峰形均较好。因此,选择 SH-Rtx-wax 柱来分离分析糠醛类物质,5 种物质在 SH-Rtx-wax 柱上的 MRM 色谱图见图 1。

2.1.3 GC-MS/MS 条件的优化 通过进单一标准品确定糠醛、糠醛-D<sub>4</sub>、5-甲基糠醛、2-乙酰呋喃、5-羟甲基糠醛的质谱图及出峰顺序。根据质谱图的相对丰度大小,选取目标化合物的母离子,取 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  混合标准溶液 1.0  $\mu\text{L}$  注入气相色谱—串联质谱仪进行分析扫描,并以

5 V 为间隔, 在 5~45 V 的范围内优化碰撞能量, 得到最佳的离子对作为定量离子对, 优化后的 MRM 参数见表 4。5 种物质的质谱图见图 2~图 6。

2.2 基质效应的考察

基质效应普遍存在于化学分析中, 忽略基质效应的影响可能会导致样品测定得到的含量水平与真实值存在很大的偏差。常规的基质效应消除方法有两种: ① 通过

配制基质匹配线性标准溶液来对目标物进行定量; ② 通过加入已知量的标准品至样品提取液中, 利用待测目标物 and 标准品响应的比值进行定量<sup>[20][11-12]</sup>。基质效应的计

表 3 3 种气相色谱柱的柱性能表(5-羟甲基糠醛)

Table 3 Column performance three gas chromatographic columns (5-hydroxymethylfurfural)

色谱柱	保留时间/min	拖尾因子
SH-Rtx-wax	15.630	1.022
SH-I-5SiL	8.763	1.244
InertCap 1701MS	11.646	1.951

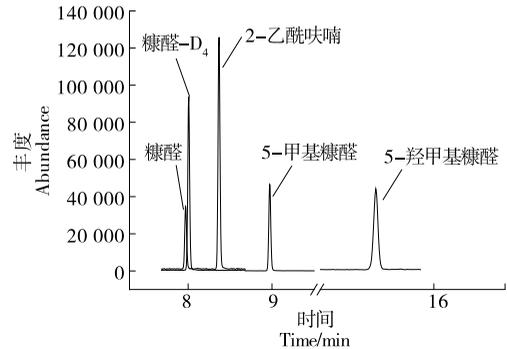


图 1 5 种物质在 Wax 柱上的 TIC 图

Figure 1 TIC diagram on wax column of 5 substances

表 4 5 种目标物的 MRM 参数

Table 4 MRM parameters of 5 targets

化合物	保留时间/min	母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞裂解能量
糠醛	7.993	95.00/96.00	39.00/67.20	27.00/15.00/18.00
糠醛-D <sub>4</sub>	8.025	98.00/100.0	42.10	9.00/18.00/30.00
2-乙酰呋喃	8.379	95.00	39.00/67.00	6.00/18.00/6.00
5-甲基糠醛	8.970	110.00	53.10/81.20	15.00/24.00/15.00
5-羟甲基糠醛	15.576	126.00/97.00	97.00/41.10	9.00/6.00/12.00

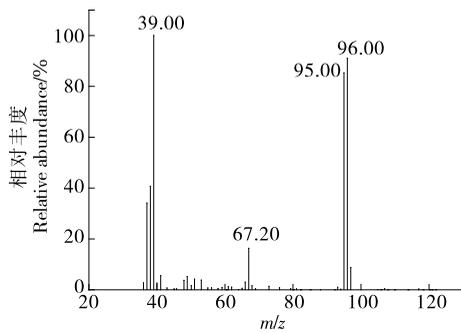


图 2 糠醛的质谱图

Figure 2 Mass spectrum of furfural

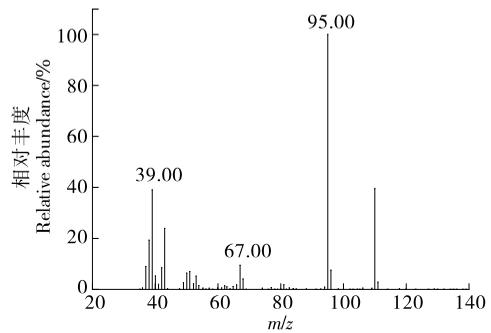


图 4 2-乙酰呋喃的质谱图

Figure 4 Mass spectrum of 2-acetylfuran

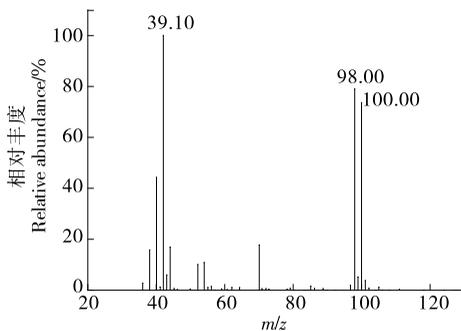


图 3 糠醛-D<sub>4</sub> 的质谱图

Figure 3 Mass spectrum of furfural-D<sub>4</sub>

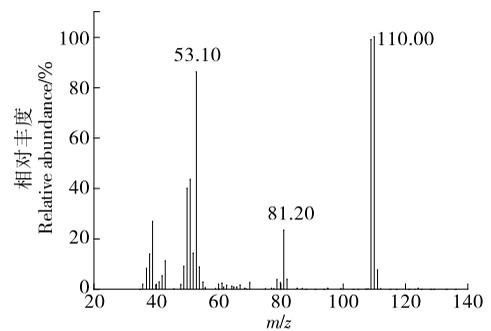


图 5 5-甲基糠醛的质谱图

Figure 5 Mass spectrum of 5-methylfurfural

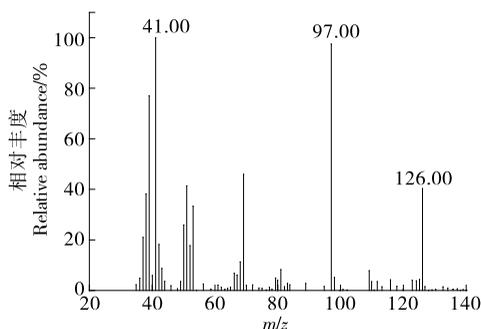


图 6 5-羟甲基糠醛的质谱图

Figure 6 Mass spectrum of 5-hydroxymethyl furfural

算公式如下：

$$M = \frac{K_M - K_S}{K_S} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$M$ ——基质效应的大小；

$K_M$ ——基质配标准曲线方程的斜率；

$K_S$ ——溶剂配标准曲线方程的斜率。

当  $M$  的绝对值为 0%~25% 时,说明待测目标物在样品中有弱基质效应,当  $M$  的绝对值为 25%~50% 时,说明待测目标物具有中等基质效应,当  $M$  的绝对值大于 50% 时,说明待测目标物的基质效应比较显著<sup>[20]9-10</sup>。通过建立基质匹配标准曲线方程、标准溶液线性标准方程,计算  $M$  来评估 4 种糠醛类物质在茶叶基质中的基质效应,结果表明,糠醛、2-乙酰呋喃、5-羟甲基糠醛在茶叶溶液中具有弱基质效应,5-甲基糠醛在茶叶溶液中有较强的基质效应。采用基质匹配标准溶液操作相对较复杂,为了得到可靠的结果,采用糠醛- $D_4$  作为内标物,使用内标法进行定量。

### 2.3 检测限和定量限

将 5  $\mu\text{g/L}$  混合标准溶液逐级稀释,取稀释后的溶液注入气相色谱—串联质谱仪进行检测,以信噪比( $S/N$ ) $\geq 3$  为检出限,信噪比( $S/N$ ) $\geq 10$  为定量限,得出方法的检出限为 1  $\mu\text{g/kg}$  ( $n=3$ ),定量限为 4.125  $\mu\text{g/kg}$  ( $n=3$ )。

### 2.4 标准曲线及线性范围

配制 1.25,2.50,5.00,10.00,20.00,50.00,200.00  $\mu\text{g/L}$  系列质量浓度的糠醛、2-乙酰呋喃、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛混合标准溶液(每个质量浓度点含有 12  $\mu\text{g/L}$  的糠醛- $D_4$  作为内标)进行测定,以质量浓度比(目标物/内标)为横坐标,以峰面积比(目标物/内标)为纵坐标绘制标准工作曲线,4 种目标物及内标物的总离子流图见图 1。4 种糠醛类物质的线性回归方程及相关系数见表 5。

### 2.5 回收率与精密度

称取 21 份茶叶样品,其中 18 份分别添加低、中、高 3 个浓度的标准溶液,另外 3 份样品不添加标准溶液,按

表 5 4 种糠醛类物质的线性范围、线性回归方程及相关系数

Table 5 Linear range, linear regression equation and correlation coefficient of four furfural compounds

物质名称	线性范围/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	线性回归方程	相关系数 ( $R^2$ )
糠醛	1.25~200	$Y=0.523\ 6X+0.000\ 2$	0.999\ 6
2-乙酰呋喃	1.25~200	$Y=2.516X-0.194\ 4$	0.999\ 3
5-甲基糠醛	1.25~200	$Y=1.218\ 9X-0.103\ 3$	0.999\ 3
5-羟甲基糠醛	1.25~200	$Y=0.727\ 3X-0.105\ 9$	0.999\ 0

试验方法处理后同时测定糠醛类物质的含量,结果见表 6。由表 6 可知,测得回收率范围在 89.10%~113.02%,相对标准偏差在 10% 以内,方法的准确度与精密度符合检测要求<sup>[21]</sup>。

以高水平加标样品溶液为考察对象,在进行加标处理后的 0,2,4,8,12,24 h 分别进样,考察方法的日内精密度的,连续 3 d 进样考察日间精密度,结果见表 7。结果表明,方法的日内精密度和日间精密度均小于 12%,符合检测的要求。

### 2.6 实际样品的测定

采用试验建立的 QuEChERS-同位素内标—气相色谱—串联质谱法对收集到的 52 种茶叶样品进行分析,结果表明,大部分茶叶样品中均检出糠醛、2-乙酰呋喃、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛。大部分茶叶中糠醛类物质含量小

表 6 4 种糠醛类物质低、中、高 3 水平加标回收率及 RSD

Table 6 Recoveries and RSD of four furfurals at low, medium and high levels ( $n=6$ )

化合物	添加水平/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	平均检出水平/ ( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	回收率/ %	RSD/ %
糠醛	10	9.43	94.32	4.81
	20	18.28	91.40	1.03
	50	46.90	93.80	8.07
2-乙酰呋喃	10	9.15	91.50	1.86
	20	18.00	90.00	2.01
	50	46.09	92.18	6.67
5-甲基糠醛	10	9.08	90.80	1.69
	20	17.82	89.10	2.10
	50	45.60	91.20	6.45
5-羟甲基糠醛	10	10.50	105.00	5.23
	20	22.32	111.56	5.94
	50	56.51	113.02	2.10

表7 4种糠醛类物质的日内精密度和日间精密度的

Table 7 Diurnal and diurnal precision of four furfural compounds

化合物	日内精密度( $n=6$ )	日间精密度( $n=3$ )
糠醛	2.16	11.77
2-乙酰呋喃	0.85	10.81
5-甲基糠醛	1.08	8.56
5-羟甲基糠醛	6.35	9.42

表8 茶叶样品中4种糠醛类物质的检出量分布范围

Table 8 Detection amount and distribution range of four furfurals in tea samples

含量范围/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	糠醛/ %	2-乙酰 呋喃	5-甲基 糠醛	5-羟甲基 糠醛
$<0.10$	73	94.2	80.8	34.6
$0.10 \leq x \leq 1.25$	27	5.8	19.2	44.2
$>1.25$	/	/	/	21.2

于0.10 mg/kg,少部分茶叶的糠醛类物质含量分布在0.10~1.25 mg/kg,5-羟甲基糠醛含量在糠醛类物质中相对较高,部分含量超过了1.25 mg/kg,最高的检出值达到了6.44 mg/kg,为一种乌龙茶。结果表明,糠醛类物质在茶叶中可检出,可能存在一定的安全隐患。

### 3 结论

通过对质谱参数、气相色谱条件、前处理方法的优化,建立了一种QuEChERS-同位素内标-GC-MS/MS法检测茶叶中的糠醛、2-乙酰呋喃、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛4种糠醛类物质的分析方法。方法在1.25~200.00  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的质量浓度范围内均呈良好的线性关系( $R^2 \geq 0.9990$ );该方法加标样品的回收率为89.10%~113.02%,准确度高。采用该方法对收集的茶叶样品进行测定,大部分茶叶样品中均检出糠醛、2-乙酰呋喃、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛4种糠醛类物质,其中5-羟甲基糠醛的含量相对较高,最高的检出值达到了6.44 mg/kg,可能存在一定的安全风险,应引起人们的关注。

### 参考文献

[1] 刘真,朱丽霞. 5-羟甲基糠醛、糠醛、乙酰呋喃、呋喃酮、5-甲基糠醛的高效液相检测方法[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(18): 166-170.  
LIU Zhen, ZHU Li-xia. High performance liquid phase method for determination of pentahydroxymethylfurfural, furfural, acetylfuran, furanone and pentamethylfurfural[J]. Food Research and Development, 2019, 40(18): 166-170.

[2] 林晓珊,黄晓兰,吴惠勤,等. 气相色谱-串联质谱法快速测定调味品中3种糠醛类物质[J]. 分析测试学报, 2012, 31(11):

1345-1351.

LIN Xiao-shan, HUANG Xiao-lan, WU Hui-qin, et al. Determination of three furfurals in condimen by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Analysis and Testing, 2012, 31(11): 1345-1351.

[3] 李燕,王啸. 气相色谱-串联质谱法快速测定6类食品中3种糠醛和5种防腐剂[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(9): 127-134.  
LI Yan, WANG Xiao. Rapid determination of three furfurals and five preservatives in six kinds of food by gas chromatography tandem mass spectrometry (GC-MSMS) [J]. China Food Additives, 2020, 31(9): 127-134.

[4] 欧阳丽,王朝霞,汪辉,等. SPE-UPLC-MS/MS法测定茶叶中的5-羟甲基糠醛[J]. 食品工业, 2021, 42(3): 285-290.  
OUYANG Li, WANG Chao-xia, WANG Hui, et al. Determination of 5-hydroxymethylfurfural in tea by SPE-UPLC-MS/MS[J]. Food Industry, 2021, 42(3): 285-290.

[5] 江和源. 茶叶降血糖活性及对糖尿病的功效与机理[J]. 中国茶叶, 2019, 41(2): 1-6.  
JIANG He-yuan. Hypoglycemic activity of tea and its effect and mechanism on diabetes[J]. China Tea, 2019, 41(2): 1-6.

[6] 洪叶,李厚峰,燕宇,等. 茶叶中的化学成分[J]. 山东化工, 2021, 50(14): 79-80, 83.  
HONG Ye, LI Hou-yi, YAN Yu, et al. Chemical components from tea[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(14): 79-80, 83.

[7] 边世平. 茶叶的化学成分及其保健作用[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2004(4): 64-65.  
BIAN Shi-ping. Chemical constituents of tea and its health function[J]. Journal of Qinghai University, 2004(4): 64-65.

[8] CHEN Yuan, LUO Rui-heng, LI Jing, et al. Intrinsic radical species scavenging activities of tea polyphenols nanoparticles block pyroptosis in endotoxin-induced sepsis[J]. ACS Nano, 2022, 16(2): 2429-2441.

[9] 刘仲华,黄建安,龚雨顺,等. 茶叶功能成分的健康作用研究新进展[J]. 中国茶叶, 2021, 43(9): 1-11.  
LIU Zhong-hua, HUANG Wei-an, GONG Li-shun, et al. New progress in health benefits of functional components of tea[J]. China Tea, 2021, 43(9): 1-11.

[10] WANG Hui, HU Li-li, ZHOU Peng, et al. Simultaneous determination of fructose, glucose and sucrose by solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry and its application to source and adulteration analysis of sucrose in tea[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 96: 103730.

[11] 汪辉,黎瑛,夏立新,等. 高效液相色谱法测定葡萄干中糠醛类物质[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(11): 1377-1381.  
WANG Hui, LI Ying, XIA Li-xin, et al. HPLC Determination of Furfurals in Raisins[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2014, 50(11): 1377-1381.

[12] 高夫超,崔长日,魏月,等. 高效液相色谱法测定蜂王浆中6种糠醛类物质含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(11): 3603-3609.

- GAO Fu-chao, CUI Chang-ri, WEI Yue, et al. Determination of 6 furfural compounds contents in royal jelly by high performance liquid chromatography [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5(11): 3 603-3 609.
- [13] 刘卫义, 沙均响, 刘建芝, 等. 一种测定酿酒辅料稻壳中糠醛含量的方法[J]. *酿酒*, 2019, 46(4): 110-111.  
LIU Wei-yi, SHA Jun-xiang, LIU Jian-zhi, et al. A method for determination of furfural in rice husk [J]. *Liquor Making*, 2019, 46(4): 110-111.
- [14] TEIXIDÓ E, MOYANO E, SANTOS F J, et al. Liquid chromatography multi-stage mass spectrometry for the analysis of 5-hydroxymethylfurfural in foods [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1 185(1): 102-108.
- [15] 张东飞, 邹金梅, 张朝晖, 等. 液相色谱—串联质谱法测定茶叶中的 11 种农药残留 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(2): 294-298.  
ZHANG Dong-fei, ZOU Jin-mei, ZHANG Zhao-hui, et al. Determination of 11 pesticide residues in tea by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Food Safety and Quality Inspection*, 2018, 9(2): 294-298.
- [16] 丁立平, 王丹红, 蔡春平. 液液萃取—气相色谱法直接测定罐装茶饮料中 7 种痕量卤乙酸 [J]. *分析实验室*, 2021, 40(4): 449-453.  
WANG Li-ping, WANG Dan-hong, CAI Chun-ping. Direct determination of 7 kinds of haloacetic acids in canned tea drinks by liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2021, 40(4): 449-453.
- [17] BARKER S A. Matrix solid-phase dispersion [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 885(1/2): 115-127.
- [18] 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱—质谱联用法: GB 23200.113—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 2-3.  
State Administration for Market Regulation. National food safety standard—Determination of 208 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin—Gas chromatography-tandem mass spectrometry method: GB 23200.113—2018 [S]. Beijing: China Standards Press, 2018: 2-3.
- [19] 朱书强. 食品安全分析中的样品前处理方法研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2018: 10-12.  
ZHU Shu-qiang. Sample pretreatment methods in food safety analysis [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018: 10-12.
- [20] 叶学敏. 新型 QuEChERS 方法在果蔬农残分析中的应用研究的应用研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.  
YE Xue-min. Applications of novel QuEChERS protocols for analysis of pesticide residues in fruits and vegetables [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- [21] 全国认证认可标准化技术委员会. 实验室质量控制规范 食品理化检测: GB/T 27404—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009: 31.  
National Standardization Technical Committee on Certification and Accreditation. Criterion on quality control of laboratories—Chemical testing of food: GB/T 27404—2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2009: 31.
- 
- (上接第 29 页)
- [10] 黄凯奇, 任伟强, 谭铁牛. 图像物体分类与检测算法综述 [J]. *计算机学报*, 2014, 37(6): 1 225-1 240.  
HUANG Kai-qi, REN Wei-qiang, TAN Tie-niu. A review on image object classification and detection [J]. *Chinese Journal of Computers*, 2014, 37(6): 1 225-1 240.
- [11] 常亮, 邓小明, 周明全. 图像理解中的卷积神经网络 [J]. *自动化学报*, 2016, 9(42): 1 302-1 303.  
CHANG Liang, DENG Xiao-ming, ZHOU Ming-quan. Convolutional neural networks in image understanding [J]. *Acta Automatica Sinica*, 2016, 9(42): 1 302-1 303.
- [12] 杨斌, 钟金英. 卷积神经网络的研究进展综述 [J]. *南华大学学报(自然科学版)*, 2016, 30(3): 66-72.  
YANG Bin, ZHONG Jin-ying. Review of convolution neural network [J]. *Journal of University of South China (Science and Technology)*, 2016, 30(3): 66-72.
- [13] 卢宏涛, 张秦川. 深度卷积神经网络在计算机视觉中的应用研究综述 [J]. *数据采集与处理*, 2016, 31(1): 1-17.  
LU Hong-tao, ZHANG Qin-chuan. Applications of deep convolutional neural network in computer vision [J]. *Journal of Data Acquisition and Processing*, 2016, 31(1): 1-17.
- [14] 王永利, 曹江涛, 姬晓飞, 等. 基于卷积神经网络的 PCB 缺陷检测与识别算法 [J]. *电子测量与仪器学报*, 2019, 33(8): 78-84.  
WANG Yong-li, CAO Jiang-tao, JI Xiao-fei, et al. PCB defect detection and recognition algorithm based on convolutional neural network [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2019, 33(8): 78-84.
- [15] CHEN Y S, LIN Z H, ZHAO X, et al. Deep learning-based classification of hyperspectral data [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*, 2014, 7(6): 2 094-2 107.
- [16] ROSEBROCK A. Deep learning for computer vision with python-starter Bundle [M]. Baltimore: Py Image Search, 2017: 189-190.
- [17] RODRIGUEZ A, LAIO A. Clustering by fast search and find of density peaks [J]. *Science*, 2014, 344(6 191): 1 492-1 496.
- [18] CHEN Y, TANG S, PEI S, et al. DHeat: A density heat-based algorithm for clustering with effective radius [J]. *IEEE Transactions on Systems Man & Cybernetics Systems*, 2018, 48(4): 649-660.
- [19] CHEN Ye-wang, TANG Sheng-yu, ZHOU Li-da, et al. Decentralized clustering by finding loose and distributed density cores [J]. *Information Sciences: An International Journal*, 2018, 433/434: 510-526.
- [20] SEYEDALI M, AMIR H G, SEYEDEH Z M, et al. Salp Swarm Algorithm: A bio-inspired optimizer for engineering design problems [J]. *Advances in Engineering Software*, 2017, 114: 163-191.