

固相微萃取-气相色谱-质谱法检测茶叶中多环芳烃的含量

马春华^①, 黄艺燕^①, 王翊如^{②③}, 陈曦^{②③*}

① 中国乌龙茶产业协同创新中心; 武夷学院茶与食品学院, 武夷山 354300

② 谱学分析与仪器教育部重点实验室; 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

③ 海西食品安全检测技术与产品协同创新中心, 福州 350116

*通讯作者, E-mail: xichen@xmu.edu.cn

收稿日期: 2015-09-14; 接受日期: 2016-01-06; 网络版发表日期: 2016-02-18

摘要 本文优化了萃取条件, 建立了顶空-固相微萃取(HS-SPME)、气相色谱-质谱测定茶叶中4种多环芳烃的方法. 茶叶中多环芳烃含量和对应的信号强度在 0.3~150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 检出限为 0.1~0.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 回收率在 72.6%~102.4%之间; 茶汤中含量和对应的信号强度在 0.01~10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系, 检出限为 0.005~0.01 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 回收率为 76.4%~103.6%.

关键词 多环芳烃, 茶叶, 固相微萃取, 气相色谱-质谱

1 引言

茶是世界范围广受欢迎的饮料, 因其具有芳香的口感^[1,2]和减肥、抗氧化、降血脂、抗癌等保健功能^[3-5]而备受喜爱, 仅 2011 年全球销量就有 4300 万吨^[6]. 在中国, 茶叶有几千年的历史, 其按发酵程度可分为发酵茶、半发酵茶、全发酵和后发酵茶, 包括绿茶、白茶、乌龙茶、红茶、黑茶^[7].

多环芳烃(PAHs)是环境中广泛存在的一类持久性的有毒有机污染物, 主要由石油、煤等化石燃料及木材、烟草等在不完全燃烧过程中产生, 可通过多种途径进入农作物, 并进而影响人体健康^[8]. PAHs 易在生物体内积累, 具有致癌、致畸、致突变性, 已被

世界各国列为优先控制的环境污染物^[9]. PAHs 包含数百种化合物, 欧洲食品安全局对食品中 PAHs 的长期跟踪发现, 4 种 PAHs (包括蒽、苯丙(a)蒽、苯丙(b)荧恩和苯丙(a)芘)通常被称作 PAH4, 可以作为食品污染 PAHs 的指标^[10].

茶叶是一种健康的饮料, 但其生产和加工过程中或多或少会受到多环芳烃(PAHs)的污染, 有研究表明: 红茶中 PAHs 的总量是青叶中的 200 多倍^[11,12].

茶叶中 PAHs 的检测方法包括荧光^[13]、气相色谱-质谱(GC-MS)^[14]、液相色谱等方法^[15]. 茶叶基质复杂, 含有多种化合物, 如咖啡碱、多酚、多糖、色素等, 对检测造成干扰^[16,17], 尤其是叶绿素、叶黄素等色素类物质, 这些色素的干扰在红茶和乌龙茶样品中表现

引用格式: 马春华, 黄艺燕, 王翊如, 陈曦. 固相微萃取-气相色谱-质谱法检测茶叶中多环芳烃的含量. 中国科学: 化学, 2016, 46: 309-315
Ma CH, Huang YY, Wang YR, Chen X. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tea using solid phase microextraction coupled gas chromatography mass spectrometry. *Sci Sin Chem*, 2016, 46: 309-315, doi: 10.1360/N032015-00191

更为严重^[18], 一般检测前需采取有效的提取和净化等前处理步骤. Sadowska-Rociek 等^[18]采用 QuEChERS 的前处理方法, 能检测茶叶中的多数少环 PAHs, 但无法检出稠环 PAHs. Singh 等^[9]采用二氯甲烷-丙酮超声萃取, 之后采用索氏提取、过硅胶柱的前处理方法, 可以检测茶叶中 16 种多环芳烃, 但此方法比较复杂、费时. Drabova 等^[14]评估了几种萃取方法, 发现分子印迹-乙酸乙酯萃取更简单、快速; 此外, 加速溶剂萃取和搅拌棒吸附萃取也用于 PAHs 的检测中^[19,20]. 这些前处理方法存在费时、使用有机试剂量大等缺点. 固相微萃取(SPME)是一种不用溶剂、环境友好和方便的前处理技术, 可以通过顶空萃取来减少各种基质的干扰. SPME 在食品检测上已有较多的应用^[7,21-23], 但是在 PAHs 的检测上鲜见报道. 本研究采用顶空-固相微萃取(HS-SPME)的前处理方法, 进行茶叶中 PAHs 的快速检测. 研究对萃取条件进行了优化, 建立了茶叶中 4 种 PAH(蒎、苯丙(a)蒎、苯丙(b)蒎和苯丙(a)苾)的分析检测方法. 分析过程可以在 40 min 内完成. 方法去除了干扰组分的影响, 检测限较低. 所建立的方法应用于各种茶叶中 PAHs 的测定, 并研究了武夷岩茶焙火过程中 PAH4 的变化.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

苯丙(a)蒎(BaA)、蒎(Chr)、苯丙(b)蒎(BbF)和苯丙(a)苾(BaP)购自 Sigma Aldrich 公司(美国), 用正己烷配成 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 的标准储备液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存, 用甲醇依次稀释使用. 正己烷、甲醇为分析纯.

65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙烯基苯(Polydimethylsiloxane/Divinylbenzene, PDMS/DVB), 50/30 μm DVB/微分子筛(Carboxen)/PDMS (DVB/CAR/PDMS), 100 μm PDMS 和 30 μm PDMS 及商品化的 SPME 手柄均购自 Supelco 公司(美国). 纤维使用前根据操作说明书进行老化, 去除污染物, 稳定固定相. 磁力搅拌器购自 IKA 公司(德国). Agilent 7890-5975 气相色谱-质谱仪购自 Agilent 公司(美国).

2.2 实验方法

BaA、Chr、BbF、BaP 用正己烷配成 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 的标准储备液, 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存, 用甲醇依次稀释使用. 正己烷、甲醇为分析纯. 各种茶叶均购自当地超市, 使

用前烘干、粉碎, 过 40 目筛.

2.3 固相微萃取分析

在盛有 5 mL 标准品或样品萃取液的顶空瓶中放入磁子, 盖上带有聚四氟乙烯隔垫的盖子, 顶空瓶置于磁力搅拌器上水浴加热. SPME 采用顶空萃取的模式, 在一定的萃取条件下萃取一段时间, 萃取结束后进样, 250 $^{\circ}\text{C}$ 解析 5 min.

采用乌龙茶为茶叶标准曲线的基底, 使用前用正己烷超声萃取 15 min, 再用乙醇浸泡 10 min, 用热水洗涤 3 次, 烘干、粉碎、过 40 目筛备用. 实验取样量为 0.02 g; 茶汤标准曲线制作所用基底与茶叶标准曲线基底相同, 取 5 g, 加纯净水 110 mL 在 95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下浸泡 5 min, 然后过滤, 分离茶渣.

2.4 气相色谱-质谱分析

色谱柱: HP-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , Agilent Scientific, 美国). 载气: 高纯氮气(纯度大于 99.99%). 柱流量控制模式: 恒压, 8.8085 psi; 柱流量, 1.0 mL min^{-1} ; 总流量 14 mL min^{-1} . 进样模式: 不分流, 分流阀开启时间 3 min; 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$, 解析时间 4 min. 色谱柱程序升温设定: 70 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)以 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min), 以 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 245 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min), 以 4 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 270 $^{\circ}\text{C}$ (0.5 min), 以 3 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ (2 min).

质谱使用 EI 源, 选择离子扫描模式, 离子源 230 $^{\circ}\text{C}$, 四极杆 150 $^{\circ}\text{C}$, 加热器温度为 250 $^{\circ}\text{C}$. 离子选择条件见表 1.

所有样品测定数据为 3 次重复测定的平均值.

3 结果与讨论

3.1 萃取纤维的选择

SPME 萃取效率主要取决于被分析物在萃取纤维吸附涂层相与样品相间的分配系数(K_{fs}), 可根据被分析物的极性和挥发性进行纤维种类的选择. PAHs 是一类非极性化合物(本研究 4 种多环芳烃的化学结

表 1 离子选择条件

组	保留时间	化合物	选择离子(m/z)
1	28.1	苯丙(a)蒎	228
2	28.3	蒎	228
3	33.0	苯丙(b)蒎	252
4	34.3	苯丙(a)苾	252

构如图 1 所示), 因此实验选用聚二甲基硅氧烷涂层的商品化的纤维进行萃取效率的对比. 由纤维的组成可知: PDMS/DVB、DVB/CAR/PDMS 的极性大于单一组成的 PDMS, 厚度为 100 μm 的纤维比 30 μm 的纤维具有更强的吸附能力, 结果如图 2 所示. PDMS 100 μm 纤维对 4 种 PAHs 都有最好的萃取效率, 在后续的方法优化实验中, 选择 100 μm PDMS 作为萃取纤维.

3.2 SPME 萃取条件的优化

对影响 SPME 效率的各种条件, 如萃取温度、萃取时间、搅拌速度进行了优化.

3.2.1 萃取温度的优化

适当的萃取温度有利于顶空萃取中目标物的分配和扩散, 从而可以缩短萃取平衡时间. 为了研究萃取温度对萃取效率的影响, 实验中考察了 50、60、70、80 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 时的萃取效率. 较低的萃取温度有利于对

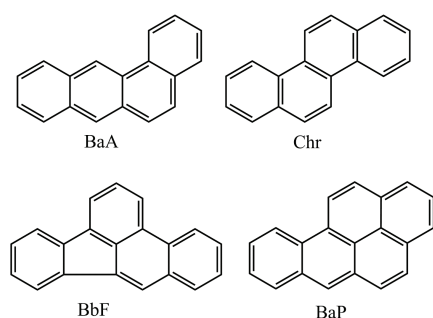


图 1 4 种 PAHs 的化学结构

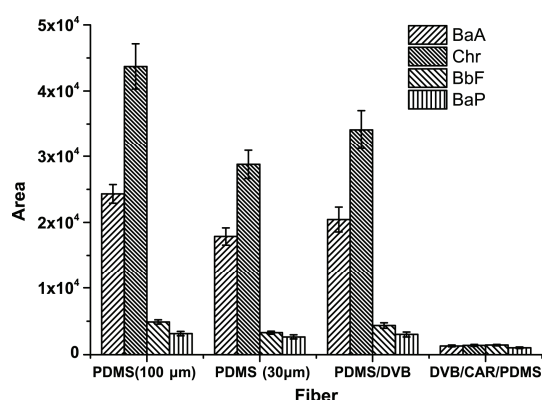


图 2 不同类型的纤维对 PAH4 萃取能力的比较. 顶空-固相微萃取条件: 样品量 0.02 g; 加标 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$; 萃取温度 80 $^{\circ}\text{C}$; 萃取时间 20 min; 搅拌速度 600 r min^{-1}

目标物的吸附, 而较高的萃取温度有利于待测物扩散进入顶空部分. 由于多环芳烃具有较高的沸点, 较高萃取温度有利于提高萃取效率. 如图 3(a)所示, 实验结果显示, 80 $^{\circ}\text{C}$ 时具有最高的萃取效率. 实验选择的萃取温度为 80 $^{\circ}\text{C}$.

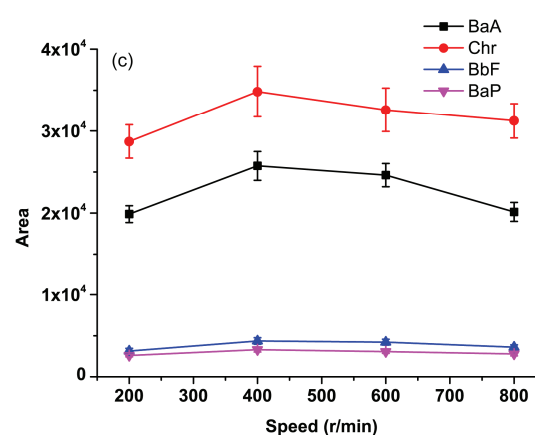
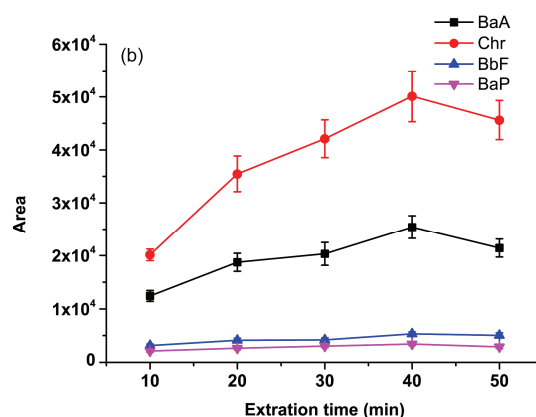
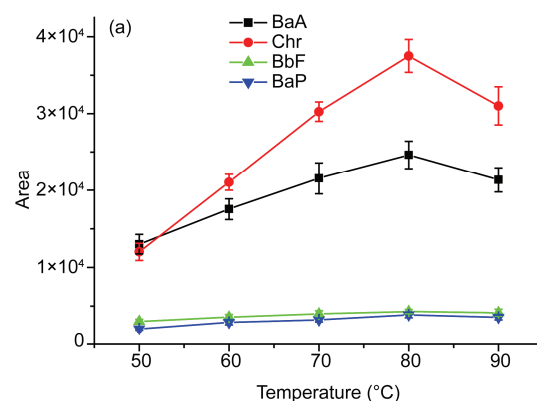


图 3 萃取条件的优化. (a) 萃取温度; (b) 萃取时间; (c) 搅拌速度. 萃取条件: 样品量 0.02 g; 加标 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$; 萃取时间 20 min; 萃取温度 80 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌速度 600 r min^{-1}

3.2.2 萃取时间的优化

为了考察萃取时间对萃取效率的影响, 实验设计了在不同萃取时间(10、20、30、40 和 50 min)条件下, 100 μm PDMS 纤维对于 4 种 PAH 的萃取效率. 结果如图 3(b)所示, 随着萃取时间的增加, 纤维对待测物的吸附量也增大, 4 种 PAH 的峰强度在 40 min 时基本达到平衡, 在后续实验中, 萃取时间控制为 40 min.

3.2.3 搅拌速度的优化

HS-SPME 是一种固-气间萃取过程. 在萃取过程中, 存在于顶空中的待测物质通过固-气间扩散层向固相涂层表面扩散, 进而发生吸附的过程. 适当的搅拌有利于溶液中待测物分子通过扩散到顶空中而提高萃取效率. 实验考察了搅拌速度为 200~800 r min^{-1} 时, 萃取纤维对 PAHs 的萃取效率. 实验结果如图 3(c)所示, 随搅拌速度增加待测物色谱峰面积增大, 在 400 r min^{-1} 时达到最大. 后续实验中, 搅拌速度选择为 400 r min^{-1} .

3.2.4 方法的工作曲线和检出线

茶叶中 4 种 PAHs 检测时, 称取 0.02 g 处理过的茶叶基底; 测茶汤中 4 种 PAHs 检测时, 称取经处理过的茶叶 5 g, 加纯净水 110 mL, 在 95 $^{\circ}\text{C}$ 条件下浸泡 5 min, 萃取液作为基质, 通过添加不同浓度的 4 种 PAHs 混标, 研究方法的分析性能.

实验中, 在茶叶中添加不同量的 4 种 PAHs 混标, 加标浓度水平为 0.1~150 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 进行方法的线性回归分析, 每个加标浓度均测定 3 次. 结果见表 2, 方

法对 BaA 和 Chr 在 0.3~150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 范围均呈现良好的线性关系, BbF 和 BaP 在 0.5~100 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 范围区间均呈现良好的线性关系, 相关系数(R^2)大于 0.9914.

茶汤中 4 种 PAHs 分析结果见表 3. 茶汤中添加不同量的 4 种 PAHs 混标, 加标浓度水平为 0.01~10 $\mu\text{g L}^{-1}$, 进行方法的线性回归分析. 每个加标浓度均测定 3 次. 方法对 BaA 和 Chr 在 0.01~10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 范围内均呈现良好的线性关系, 对 BbF 和 BaP 在 0.05~10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 范围内均呈现良好的线性关系, 相关系数(R^2)均大于 0.9952.

实验通过降低加标浓度直至检测信号大约为空白噪声的 3 倍, 进行方法对 PAHs 的最低可检出浓度的判断, 定量限定义为 10 倍信噪比. 往茶叶基底及茶汤中加 4 种 PAHs 混标, 加标浓度水平为 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 重复测定 5 次, 进行方法精密度的测试. 实验结果表明, 方法对 4 种 PAHs 检测的标准偏差小于 11.3%; 茶汤加标 2 $\mu\text{g L}^{-1}$, 方法对 4 种 PAHs 标准偏差小于 11.6%.

3.2.5 茶叶样品分析

茶叶样品(红茶、岩茶、铁观音、绿茶、白茶和普洱茶)购自当地市场, 按照 2.3 节步骤进行处理, 每份样品平行测定 3 次. 图 4 为茶叶及茶汤加混合标液及红茶汤叶及茶汤的色谱图. 实验结果见表 4 和 5. 茶叶中 4 种 PAHs 总量为 17.4~68.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 茶汤中总量为 0.7~12.5 $\mu\text{g kg}^{-1}$. 分别在茶叶和茶汤中加浓度为 4 $\mu\text{g kg}^{-1}$ 和 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ 的 PAH4 混标, 进行方法回收率测试, 茶叶中方法的加标回收率为 72.4%~102.4%,

表 2 建立的 HS-SPME-GC-MS 测定茶叶中 PAH 4 分析数据

化合物	线性范围 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	线性方程	相关系数 (R^2)	检出限 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	定量限 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	精密度 (%) ($n=5$)
苯并(a)蒽	0.3~150	$y=1323x+14831$	0.9925	0.1	0.33	7.6
蒽	0.3~150	$y=1828x+32385$	0.9972	0.1	0.33	8.7
苯并(b)荧蒽	0.5~100	$y=362x+1239$	0.9914	0.2	0.66	11.3
苯并(a)芘	0.5~100	$y=257x+1193$	0.9931	0.2	0.66	10.7

表 3 HS-SPME-GC-MS 测定茶汤中 PAH 4 分析数据

化合物	线性范围 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	线性方程	相关系数(R^2)	检出限 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	定量限 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	精密度 (%) ($n=5$)
苯并(a)蒽	0.01~10	$y=415645x+1503$	0.9987	0.005	0.016	6.9
蒽	0.01~10	$y=597785x+47842$	0.9995	0.005	0.016	8.4
苯并(b)荧蒽	0.03~10	$y=36973x+1840$	0.9981	0.01	0.033	10.2
苯并(a)芘	0.03~10	$y=20831x+2425$	0.9952	0.01	0.033	11.6

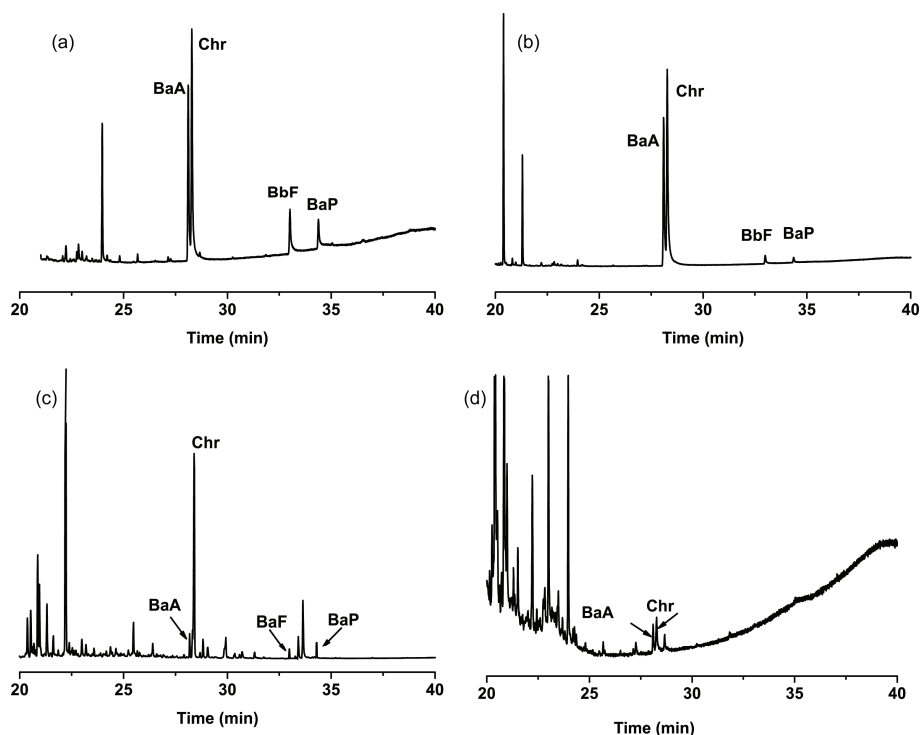


图4 茶叶加标及样品色谱图. (a) 茶叶加标 $10 \mu\text{g kg}^{-1}$; (b) 茶汤加标 $2 \mu\text{g kg}^{-1}$; (c) 红茶样品; (d) 茶汤

表4 茶叶样品中PAH4含量

样品	苯并(a)蒽		蒽		苯并(b)荧蒽		苯并(a)芘		ΣPAH4
	本底值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	回收率 (%)	本底值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	回收率 (%)	本底值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	回收率 (%)	本底值 ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	回收率 (%)	
红茶 A ^{a)}	18.5	85.7	27.7	87.3	5.1	92.3	3.2	81.5	54.5
红茶 B ^{b)}	7.8	91.6	13.5	82.5	6.4	94.1		78.6	27.7
岩茶	3.9	86.3	16.3	79.2	7.2	102.4	1.9	72.6	29.3
铁观音	20.1	102.1	18.5	85.7	5.3	87.5	4.3	81.3	48.2
绿茶	7.4	82.6	10.8	92.6	7.6	86.2		82.7	25.8
白茶	9.5	91.8	7.9	94.9		93.4		78.8	17.4
普洱茶	9.3	88.4	12.5	89.3	6.4	88.5		91.3	28.2

a) 烟熏红茶; b) 非烟熏红茶, 加标浓度为 $4 \mu\text{g kg}^{-1}$

表5 岩茶焙火过程中多环芳烃的变化($\mu\text{g kg}^{-1}$)

时间(h)	苯并(a)蒽	蒽	苯并(b)荧蒽	苯并(a)芘	ΣPAH4
0	15.7	19.3	5.8	ND ^{a)}	40.8
2	16.3	20.5	6.1	ND	42.9
6	16.7	21.4	6.2	ND	44.3
10	17.5	22.7	6.5	ND	46.7

a) 未检出

相对标准偏差为 7.6%~11.3%; 茶汤中加标回收率为 76.4%~103.6%, 相对标准偏差为 8.4%~11.6%. 结果显示: 烟熏红茶中 PAH4 的含量高于无烟红茶, 这说明红茶中多环芳烃的含量与其工艺有关, 熏烟时因

为木材的不完全燃烧产生的 PAHs 被茶叶吸附, 导致其含量比没有经过烟熏的高. 林道辉等^[24]研究红茶烟熏房里 PAHs 的含量是外面空气的 100 倍. 在几类茶叶, 白茶的 PAH4 含量最低, 因为白茶制作仅是萎

表6 茶汤中多环芳烃的含量

样品	苯并(a)蒽		蒽		苯并(b)荧蒽		苯并(a)芘		ΣPAH4
	本底值 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	回收率(%)	本底值 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	回收率(%)	本底值 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	回收率(%)	本底值 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	回收率(%)	
红茶 A ^{a)}	1.2	86.1	1.2	87.2	ND ^{b)}	82.9	ND	91.2	54.5
红茶 B ^{c)}	0.8	79.4	0.8	90.5	ND	90.5	ND	87.3	27.7
岩茶	0.8	83.2	0.8	103.6	ND	76.4	ND	81.3	29.3
铁观音	2.7	90.3	2.7	87.3	ND	84.2	ND	85.5	48.2
绿茶	0.4	84.1	0.4	83.9	ND	79.5	ND	102.1	25.8
白茶	0.3	93.1	0.3	80.4	ND	86.3	ND	97.2	17.4
普洱茶	1.4	87.5	1.4	87.1	ND	88.7	ND	92.3	28.2

a) 烟熏红茶; b) ND: 未检出; c) 非烟熏红茶, 加标浓度为 $2 \mu\text{g L}^{-1}$

调、烘焙、拣剔等工序, 加工过程引入的 PAHs 很少, 而经过发酵、焙火的乌龙茶中的含量相对高些. 武夷岩茶是乌龙茶的一种, 其制作包括萎凋、摇青、杀青、揉捻、干燥、挑剔、焙火等工序^[25]. 其中焙火是形成武夷岩茶独特品质的重要步骤, 焙火后的茶叶滋味醇和、香气纯正. 焙火包括电烘箱烘焙和炭焙两种, 中高档的武夷岩茶多采用炭焙的方法^[26]. 实验研究了炭焙时间对茶叶中多环芳烃的影响. 结果见表 5, 武夷岩茶焙火过程中, 随着时间的延长, PAH4 从未焙火时的 $40.8 \mu\text{g kg}^{-1}$, 到焙火 10 h 时的 $46.7 \mu\text{g kg}^{-1}$, PAHs 的增加量很少, 这与岩茶焙火所用的材料——硬质木炭发烟较少有关. 茶汤中 PAH4 的含量见表 6, 其含量在 $0.7\sim 5.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ 之间, 苯并(b)荧蒽和苯并(a)芘在茶汤中未检出. 尽管茶叶中含有微量的 PAHs, 因为其疏水性以及茶叶的高吸附性, 饮用时转移到茶汤中的 PAHs 的量是很有限的, 所检出的含量均低

于欧盟饮料水中多环芳烃标准. 研究表明, 所建立的 HS-SPME-GC-MS 方法适用茶叶及茶汤中 PAHs 的定量分析.

4 结论

研究工作对不同涂层纤维的萃取效果进行了考察, 通过对萃取温度、萃取时间、搅拌速度等影响 SPME 萃取效率的条件进行优化, 建立了茶叶、茶汤中 4 种 PAHs 含量测定的 HS-SPME-GC-MS 方法. 该方法用于实验茶叶样品的测定, 茶叶检出限为 $0.1\sim 0.2 \mu\text{g kg}^{-1}$, 茶汤检出限为 $0.005\sim 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$, 能够满足日常检测的需求. 所建立的分析茶叶中多环芳烃的 HS-SPME-GC-MS 方法, 具有快速、不用溶剂、环境友好、灵敏度高等特点, 能满足茶叶中多环芳烃的检测.

参考文献

- Joshi R, Gulati A. *Food Chem*, 2015, 167: 290–298
- Yamanishi T. *Food Rev Int*, 1995, 11: 477–525
- Krstic M, Stojadinovic M, Smiljanic K, Stanic-Vucinic D, Velickovic TC. *Rsc Adv*, 2015, 5: 3260–3268
- Butt MS, Ahmad RS, Sultan M. *Crit Rev Food Sci*, 2015, 55: 792–805
- Yanga MH, Wang CH, Chen HL. *J Nutr Biochem*, 2001, 12: 14–20
- International Tea Committee (ITC). <http://www.inttea.com/> Accessed August 25, 2013.
- Wang LF, Lee JY, Chung JO, Baik JH, So S, Park SK. *Food Chem*, 2008, 109: 196–206
- 林道辉. 茶叶中多环芳烃的浓度水平、源解析及风险. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2005. 18–25
- Singh S, Vashishth A, Vishal. *Environ Monit Assess*, 2011, 177: 35–38
- EFSA. *EFSA J*, 2008, 274: 96–114
- Lin DH, Zhu LZ, He W, Tu YT. *J Agric Food Chem*, 2006, 54: 3658–3662
- Grover IS, Singh S, Pal B. *Environ Monit Assess*, 2013, 185: 6291–6294
- Li XY, Li N, Luo HD, Lin LR, Zou ZX, Jia YZ, Li YQ. *J Agric Food Chem*, 2011, 59: 5899–5905
- Drabova L, Pulkrabova J, Kalachova K, Camara C. *Talanta*, 2012, 100: 207–216

- 15 Ishizaki A, Saito K, Hanioka N, Narimatsu S, Kataoka H. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 5555–5563
- 16 Guillaume D, Casetta C, Bicchi C, Veuthey JL. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 6882–6890
- 17 Sari F, Velioglu YS. *Eur Food Res Technol*, 2013, 237: 229–236
- 18 Sadowska-Rociek A, Surma M, Cieslik E. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 1326–1338
- 19 Ziegenhals K, Jira W, Speer K. *Eur Food Res Technol*, 2008, 228: 83–91
- 20 Zuin WG, Montero L, Bauer C, Popp P. *J Chromatogr A*, 2005, 1091: 2–10
- 21 Lv SD, Wu YS, Zhou JS, Lian M, Li CW, Xu YQ, Liu SH, Wang C, Meng QX. *Plos One*, 2014, 9: 1–18
- 22 Pripdeevech P, Moongoot S, Popluechai S, Chukeatirote E. *Chiang Mai J Sci*, 2014, 41: 395–402
- 23 Lin J, Zhang P, Pan ZQ, Xu HR, Luo YP, Wang XC. *Food Chem*, 2013, 141: 259–265
- 24 Lin DH, Zhu LZ. *J Agric Food Chem*, 2004, 52: 8268–8271
- 25 Chen YL, Duan J, Jiang YM, Shi J, Peng LT, Xue SP, Kakuda Y. *Food Rev Int*, 2011, 27: 1–15
- 26 张燕忠, 张凌云, 王登良. 茶叶, 2008, 34: 75–77

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tea using solid phase microextraction coupled gas chromatography mass spectrometry

Chunhua Ma¹, Yiyan Huang¹, Yiru Wang^{2,3}, Xi Chen^{2,3*}

¹ Collaborative Innovation Center of Chinese Oolong Tea Industry; College of Tea and Food Science, Wuyi University, Wuyishan 354300, China

² Key Laboratory of Spectrochemical Analysis & Instrumentation, Ministry of Education; College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

³ Collaborative Innovation Center of Food Safety Detection Technology and Products, Fuzhou 350116, China

*Corresponding author (email: xichen@xmu.edu.cn)

Abstract: In this study, GC-MS coupled head-space solid-phase microextraction (HS-SPME) was applied to detect 4 kinds of PAHs in tea and in tea infusion. After the optimization of the experimental consideration, the linear ranges for the PAH4 signal intensity and their concentrations are found to be 0.3–150 and 0.01–10 $\mu\text{g kg}^{-1}$. The detection limit is 0.1–0.2 and 0.005–0.01 $\mu\text{g kg}^{-1}$, with recovery of 72.6%–102.4% and 76.4%–103.6%, respectively.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, tea, headspace solid phase microextraction (SPME), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

doi: 10.1360/N032015-00191