DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260330002
**引用格式**: 张泸文, 黄诗钰, 谷广志, 等. 气相色谱-串联质谱法同时测定大米中 13 种香精成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(13): 174–183.
Zhang Luwen, Huang Shiyu, Gu Guangzhi, et al. Simultaneous determination of 13 kinds of flavor compounds in rice by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(13): 174–183. (in Chinese with English abstract).

# 气相色谱-串联质谱法同时测定大米中 13 种香精成分

张泸文, 黄诗钰, 谷广志, 梅　莹, 陈　燕*
(上海市药品检验研究院, 上海　201203)

**摘　要: 目的**　建立气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)同时测定大米中 13 种香精成分的方法。**方法**　样品经 25%乙醇溶液提取后, 采用二氯甲烷进行液液萃取, 取下层二氯甲烷层经无水硫酸钠过滤并高速离心后, 以 DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)色谱柱分离, 经程序升温分离, 在多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式下测定, 以基质提取液配制标准曲线外标法定量。**结果**　13 种香精成分在各自浓度范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.990, 检出限为 0.5~5.0 μg/kg, 定量限为 2.0~20.0 μg/kg, 以大米为方法学考察基质进行 3 个浓度水平加标回收实验, 平均回收率为 81.55%~115.10%, 相对标准偏差为 1.6%~6.3%。**结论**　该方法灵敏度高, 定性、定量准确, 简便高效, 可适用于大米中 13 种香精成分的同时检测要求。

**关键词:** 香精; 大米; 气相色谱-串联质谱法
**中图分类号:** TS207.3　　**文献识别码:** A　　**文章编号:** 2095–0381(2026)13–0174–10

## Simultaneous determination of 13 kinds of flavor compounds in rice by gas chromatography-tandem mass spectrometry

ZHANG Lu-Wen, HUANG Shi-Yu, GU Guang-Zhi, MEI Ying, CHEN Yan*
(*Shanghai Institute for Drug Control*, *Shanghai* 201203, *China*)

**ABSTRACT: Objective**　To establish a method for the simultaneous determination of 13 kinds of flavor compounds in rice by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS). **Methods**　The sample was extracted with 25% ethanol solution, followed by liquid-liquid extraction using dichloromethane. The lower dichloromethane phase was filtered through anhydrous sodium sulfate and subjected to high-speed centrifugation. Separation was performed on a DB-5MS column (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) with a programmed temperature.

**收稿日期:** 2026-03-30
**基金项目:** 上海市市场监督管理局科技项目 2024 年度科技项目(2024-60)
**第一作者:** 张泸文(1987—), 女, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品质量安全与检测。E-mail: aileenzlw@126.com
***通信作者:** 陈燕(1978—), 女, 硕士, 副主任药师, 主要研究方向为食品药品质量安全与检测。E-mail: chenyansifdc@163.com

Detection was carried out under multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantification was achieved via the external standard method with calibration curves prepared using matrix-matched extract. **Results** All 13 kinds of flavor compounds showed good linear relationships within their respective concentration ranges, with correlation coefficients greater than 0.990. The limits of detection and the limits of quantitation were 0.5–5.0 μg/kg and 2.0–20.0 μg/kg, respectively. Spike recovery experiments were conducted at 3 different levels in rice matrices, and the average recoveries were in the range of 81.55% to 115.10%, with the relative standard deviations varying from 1.6% to 6.3%. **Conclusion** The developed method features high sensitivity, accurate qualitative and quantitative results, simplicity and high efficiency, and is suitable for the simultaneous determination of 13 kinds of flavor compounds in rice.

**KEY WORDS:** flavor compounds; rice; gas chromatography-tandem mass spectrometry

## 0　引　言

大米是日常生活中不可或缺的主食之一, 在我国日常主食以稻米为主的群体占比超过 65%, 稻米的质量安全状况直接关系到国家经济发展与民众生活福祉[1]。近年来, 大米中香精成分非法添加与滥用的问题已引发社会各界高度关注。不法分子在大米中掺入香精后经抛光处理, 通过以次充好、以陈充新、仿冒品牌优质大米等手段, 实现误导消费者、提升市场销量、攫取高额非法利润的不当企图[2–3]。大米香精的主要成分为乙基香兰素、乙基麦芽酚、2-丙酰基吡啶、2-乙酰基吡嗪和 2-乙酰基吡啶等[4–5], 相关研究证实过量摄入食用香精会加重肾脏代谢负担、有损脏器发育, 而乙基麦芽酚还具有弱致突变活性和诱导细胞死亡的毒性作用[6–9]。大米违规添加香精的问题早已引发社会各界关注, 2010 年央视 3・15 晚会和 2023 年央视 3・15 晚会两度曝光香精勾兑香米事件, 使得大米这一日常主食深陷严峻的食品安全与消费信任双重危机。

为严厉遏制此类违法违规行径, 原卫生部已于 2009 年 10 月专门发布公告, 明令禁止在大米等粮食制品的生产加工环节使用任何香精香料。此外, GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》也进一步明确, 将大米、巴氏杀菌乳等 28 类食品纳入禁止添加食用香料与香精的范畴。然而就当前研究现状而言, 现有针对大米中违禁添加香精组分的相关文献报道, 大多聚焦于单一香精组分或某一类组分的检测[10–14], 已公开报道的检测技术主要包括高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)[15]、液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)[16–21]、气相色谱法(gas chromatography, GC)[22–23]及气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)[24–28], 但均存在一定局限: HPLC 在复杂基质多组分分析中灵敏度低、检出限高, 无法满足多组分同步检测需求; GC 作为香精分析的主流方法, 缺乏结构定性能力, 易出现漏检; GC-MS 采用选择离子监测(selective ion monitoring, SIM)模式进行确认, 在复杂大米基质中受干扰严重, 易产生假阳性结果; LC-MS/MS 不适合于挥发性香精成分的检测, 部分化合物灵敏度低, 化合物检测种类涵盖不全, 且前处理方法较为烦琐[29–31]。

气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)是在 GC-MS 基础上增加了二级质谱信息, 具备更强的选择性与抗干扰能力, 定量更准确, 可实现多种类、多组分和挥发性物质同步检测, 能有效弥补现有方法的不足[32–33]。同时, 结合液液萃取前处理方法, 适合从复杂的样品基质中提取和富集痕量化合物, 实现高通量和高效率的分析测定。但目前, 关于大米中多种类香精成分同时检测的 GC-MS/MS 方法鲜有相关文献报道。基于此, 本研究采用 GC-MS/MS 针对香精大米中常见的多种合成香精成分进行多组分同时检测, 覆盖了香兰素类、香豆素类、吡啶类、吡嗪类和乙基麦芽酚等违禁添加香精成分, 旨在为大米中违禁添加香精成分的定性定量检测提供切实有效的技术支撑, 为食品安全监管工作提供科学可靠的方法依据。

## 1　材料与方法

### 1.1　材料与试剂

2-乙酰吡啶、2-乙酰吡嗪、2-丙酰基吡啶、5,6,7,8-四氢喹喔啉、6-甲基香豆素、7-甲氧基香豆素、7-乙氧基-4-甲基香豆素、二氢香豆素、甲基香兰素、香豆素、香兰素、乙基麦芽酚、乙基香兰素标准溶液(13 种标准溶液质量浓度均为 100 μg/mL, 天津阿尔塔科技有限公司); 无水硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醚、乙醇(色谱纯, 德国 Merck 公司); 实验用水为 Milli-Q 超纯水。

### 1.2　仪器与设备

安捷伦 7000E GC/TQ 气相色谱-串联质谱仪、DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦科技有限公司); XB620M SLS 电子分析天平(精度 0.001 g, 瑞士普利赛斯公司); Eppendorf 5810R 冷冻离心机(德国艾本德公司); VIBRAX VXR 振荡器(德国 IKA 公司); BRANSON 超声仪(美国必能信公司); Milli-Q 去离子水发生器(美国 Millipore 公司)。

### 1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

香精标准溶液配制: 分别精密吸取质量浓度均为 100 μg/mL 的香豆素类化合物标准溶液 0.1 mL, 2-乙酰吡啶、5,6,7,8-四氢喹喔啉各 0.2 mL, 2-丙酰基吡啶、香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、乙基麦芽酚各 0.4 mL, 2-乙酰吡嗪标准溶液 1 mL, 置于 10 mL 容量瓶中, 用二氯甲烷稀释成香豆素类化合物质量浓度均为 1 μg/mL, 2-乙酰吡啶、5,6,7,8-四氢喹喔啉质量浓度均为 2 μg/mL, 2-丙酰基吡啶、香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、乙基麦芽酚质量浓度均为 4 μg/mL, 2-乙酰吡嗪质量浓度为 10 μg/mL 混合标准工作溶液, 于–20 ℃保存, 根据样品检测浓度范围以空白样品基质提取液配制系列浓度标准工作溶液, 临用新制。

1.3.2 样品前处理

准确称取 5 g(精确至±0.001 g)大米置于 50 mL 离心管中, 准确加入 10 mL 25%乙醇溶液超声提取 5 min, 振荡提取 5 min, 取出后精密加入 4 mL 二氯甲烷, 振荡 5 min, 以 4600 r/min 4 ℃低温离心后取下层二氯甲烷层, 经 1 g 无水硫酸钠过滤后, 以 14500 r/min 4 ℃低温离心后取上清液, 供 GC-MS 测定。

1.3.3 色谱与质谱条件

气相色谱分离采用 DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为纯度大于 99.999%高纯氦气, 流量为 1.0 mL/min。进样口温度为 250 ℃, 不分流进样, 进样体积为 1 μL。程序升温条件设置如下: 初始柱温维持在 80 ℃, 保持 2 min 后, 以 10 ℃/min 的速率升至 200 ℃, 保持 1 min; 随后升温速率设置为 60 ℃/min, 升至 280 ℃后保持 5 min。电离源温度为 230 ℃, 传输线温度为 280 ℃, 电离能量为 70 eV, 4 min 溶剂延迟, 多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式, 完成目标组分检测。13 种香精化合物的名称、保留时间和各待测化合物的质谱参数见表 1。

**表 1 13 种香精成分质谱分析参数和保留时间**

**Table 1 Mass spectrometry analysis parameters and retention times of 13 kinds of flavor components**

| 序号 | 分析物 | 保留时间/min | 母离子(*m*/*z*) | 子离子(*m*/*z*) | 碰撞能量/eV |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2-乙酰吡啶 | 6.923 | 109.0 | 94.0* | 5 |
| | | | | 66.0 | 25 |
| 2 | 2-乙酰吡嗪 | 6.353 | 122.1 | 94.0* | 5 |
| | | | | 43.1 | 25 |
| | | | | 80.0 | 15 |
| 3 | 2-丙酰基吡啶 | 8.086 | 135.2 | 52.0* | 35 |
| | | | | 79.0 | 15 |
| | | | | 107.0 | 5 |
| 4 | 5,6,7,8-四氢喹喔啉 | 9.242 | 134.0 | 119.0* | 15 |
| | | | | 106.0 | 15 |
| 5 | 6-甲基香豆素 | 13.94 | 160.0 | 132.0* | 5 |
| | | | | 78.0 | 35 |
| | | | | 104.0 | 15 |
| 6 | 7-甲氧基香豆素 | 16.11 | 176.0 | 148.0* | 5 |
| | | | | 133.0 | 15 |
| 7 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 19.39 | 204.0 | 148.0* | 15 |
| | | | | 120.0 | 35 |
| | | | | 176.0 | 5 |
| 8 | 二氢香豆素 | 11.69 | 148.0 | 120.0* | 5 |
| | | | | 91.0 | 25 |
| 9 | 甲基香兰素 | 12.76 | 166.0 | 77.0* | 25 |
| | | | | 136.9 | 15 |
| | | | | 95.0 | 15 |
| 10 | 香豆素 | 12.42 | 146.0 | 118.0* | 15 |
| | | | | 90.0 | 25 |
| 11 | 香兰素 | 11.78 | 152.0 | 123.0* | 25 |
| | | | | 81.1 | 25 |
| | | | | 108.0 | 35 |
| 12 | 乙基麦芽酚 | 8.948 | 140.0 | 70.9* | 15 |
| | | | | 97.0 | 15 |
| | | | | 111.0 | 25 |
| 13 | 乙基香兰素 | 12.51 | 137.0 | 109.0* | 15 |
| | | | | 81.0 | 5 |

注: *为定量离子。

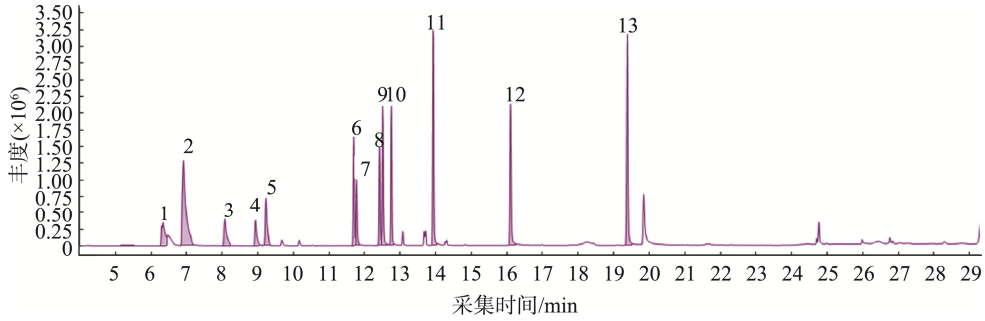
### 1.4　数据处理

通过 GC-MS/MS 配套的数据处理软件进行标准曲线的线性拟合后读取和分析测定结果, 采用 Microsoft Excel 2021 软件进行数据处理, GraphPad Prism 5 绘制结果图。

## 2　结果与分析

### 2.1　质谱条件优化

质谱参数优化以母离子与子离子的精准筛选及碰撞能量的优化为核心。具体优化流程如下: 首先采用全扫描模式对 13 种香精组分进行扫描, 各组分优先筛选质荷比更大、离子丰度更高的特征离子作为母离子, 以降低基质干扰; 之后采用子离子扫描模式, 对筛选出的母离子进行裂解处理, 从中选取 2~3 个丰度较高的子离子作为特征子离子; 最后通过设置不同梯度的碰撞能量, 对比不同能量条件下子离子的响应强度, 筛选出响应信号最强的子离子作为定量离子, 同时确定对应最优碰撞能量。经优化后, 13 种香精组分的 MRM 总离子流图基线平稳, 各目标峰峰形对称且分离度良好, 无明显干扰峰, 13 种香精成分 MRM 色谱图见图 1, 优化后的具体质谱参数详见表 1。



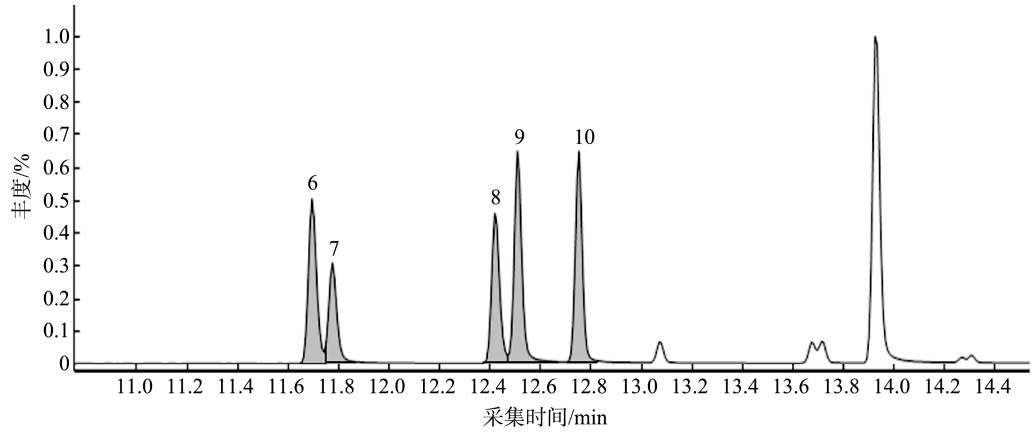

注: 1. 2-乙酰吡嗪; 2. 2-乙酰吡啶; 3. 2-丙酰基吡啶; 4. 乙基麦芽酚; 5. 5,6,7,8-四氢喹喔啉; 6. 二氢香豆素; 7. 香兰素; 8. 香豆素; 9. 甲基香兰素; 10. 乙基香兰素; 11. 6-甲基香豆素; 12. 7-甲氧基香豆素; 13. 7-乙氧基-4-甲基香豆素。

图 1　13 种香精成分的 MRM 色谱图

Fig.1　MRM chromatograms of the 13 kinds of flavor compounds

### 2.2　色谱条件优化

本研究对比了使用不同极性毛细管色谱柱下 13 种香精成分的分离效果、化合物响应和基质干扰情况。在已优化的质谱条件下, 通过考察 HP-INNOWAX (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)、DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)和 DB-1701 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 3 种类型 GC-MS/MS 色谱柱, 结果表明, DB-5MS 色谱柱对待测物总体响应最好, 且甲基香兰素和乙基香兰素这对同分异构体能得到有效分离, 见图 2。结合化合物的响应、分离度和总运行时间, 本研究选用 DB-5MS 毛细管柱进行进一步色谱优化。针对升温速率, 考察 5、10、20 ℃/min 3 种条件: 20 ℃/min 时同分异构体保留时间重叠, 分离度不足; 5 ℃/min 与 10 ℃/min 均可实现有效分离, 综合检测效率最终确定升温速率为 10 ℃/min。




注: 6. 二氢香豆素; 7. 香兰素; 8. 香豆素; 9. 甲基香兰素; 10. 乙基香兰素。

图 2　甲基香兰素和乙基香兰素局部放大的 MRM 色谱图

Fig.2　Partially enlarged MRM chromatogram of methyl vanillin and ethyl vanillin

## 2.3 前处理条件优化

### 2.3.1 提取溶剂优化

增香大米样品的基质体系较为复杂，其成分除包含大米自身固有的淀粉、多糖、矿物质、维生素、萜类及脂肪酸等物质外，还涵盖了增香剂中添加的胶质、糊精、麦芽酚等组分[34]，且香精多被水溶性胶体包裹。因此在前处理方法优化过程中，需选择兼具基质穿透性与目标物溶解性的提取溶剂。纯有机试剂作为提取溶剂不利于香精成分从水溶性胶体中释放出来[21]，而一定比例的乙醇溶液更利于香精成分的提取[33]。同时本研究选择液液萃取的前处理方式进行香精类物质提取和浓缩净化，乙醇混合溶液更利于后续液液萃取有机相和水相分离。基于香兰素类、香豆素、吡嗪类和吡啶类化合物溶解性和极性特性，本研究考察水和不同比例乙醇溶液作为提取溶剂提取回收率，以水、10%乙醇、25%乙醇、50%乙醇作为提取溶剂，平行操作 3 份，考察 3 种提取溶剂的提取效果，见图 3。结果表明，纯水相提取后溶液较为浑浊，含有一定比例乙醇溶液提取后溶液较为澄清，当提取溶剂为25%乙醇时13种香精成分的回收率在 80%~120%范围内，当提取溶剂为纯水相时，因部分化合物存在基质效应增强以及水相中化合物干扰，回收率偏高；当提取溶剂为 50%乙醇，回收率偏低，综上，本研究选择用 25%乙醇作为提取溶剂。

### 2.3.2 萃取溶剂和体积优化

本研究选择液液萃取方式进行样品净化和浓缩。通过考察萃取溶剂，实现对醛酮、酯类中等极性和醇类、羧酸类强极性香精物质目标物的选择性萃取和同步富集。适合于香兰素类、香豆素类、吡嗪和吡啶这类极性跨度大的复杂混合物样品前处理。同时可有效去除大米中淀粉、糖类等的干扰物质；通过有机相-水相的相分离，可有效将目标物与大部分水溶性或脂溶性基质分离，避免基质堵塞色谱柱或产生强基质效应；通过萃取，实现香精目标物的有效富集，提高香精成分检测灵敏度，满足痕量分析的检测要求[30]。基于各待测物溶解性和极性，本研究以正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、乙醚作为萃取溶剂，平行操作 3 次，考察 4 种萃取溶剂的萃取效果，见图 4。当萃取溶剂为二氯甲烷时，13 种香精成分的回收率均大于 75%，优于其他 3 种萃取溶剂。因此，本研究选择用二氯甲烷作为萃取溶剂。为进一步提高萃取效率，本研究对二氯甲烷作为萃取溶剂的体积进行进一步优化。研究考察 2 mL、4 mL 二氯甲烷作为萃取溶剂的回收率，平行操作 3 次，见图 5。结果表明当萃取溶剂体积选择 4 mL 时萃取后回收率在 80%~120%范围内，4 mL 萃取溶剂体积适中，待测物溶解分配达到平衡，故本研究萃取溶剂体积为 4 mL。

### 2.3.3 浓缩与过滤考察

本研究在液液萃取后，考察了萃取溶剂不经氮吹和经氮吹浓缩后两者之间差异，平行操作 3 份，各待测化合物经氮吹后回收率均大幅降低，见图 6。故本研究选择萃取后不氮吹浓缩直接进样分析。同时比较萃取溶液经 14500 r/min 4 ℃低温离心与 0.2 μm 有机相滤膜过滤后对待测物的影响，发现乙基香兰素经滤膜过滤后，产生阳性干扰。故最终进样前净化步骤采用 14500 r/min 4 ℃低温离心的方式。

## 2.4 基质效应

本研究选用基质提取液配制的标准曲线与溶剂配制标准曲线分别进样分析，通过测得的线性方程的斜率比值

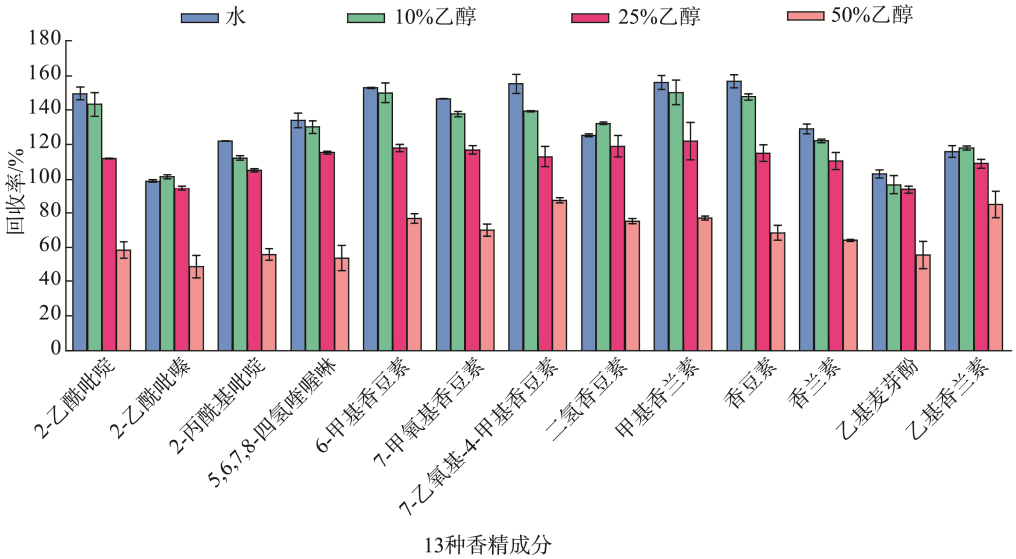



图 3 13 种香精成分在 4 种提取溶剂中提取效率的比较($n$=3)

Fig.3 Comparison of the extraction efficiency of the 4 kinds of solvents on the 13 kinds of flavor compounds ($n$=3)

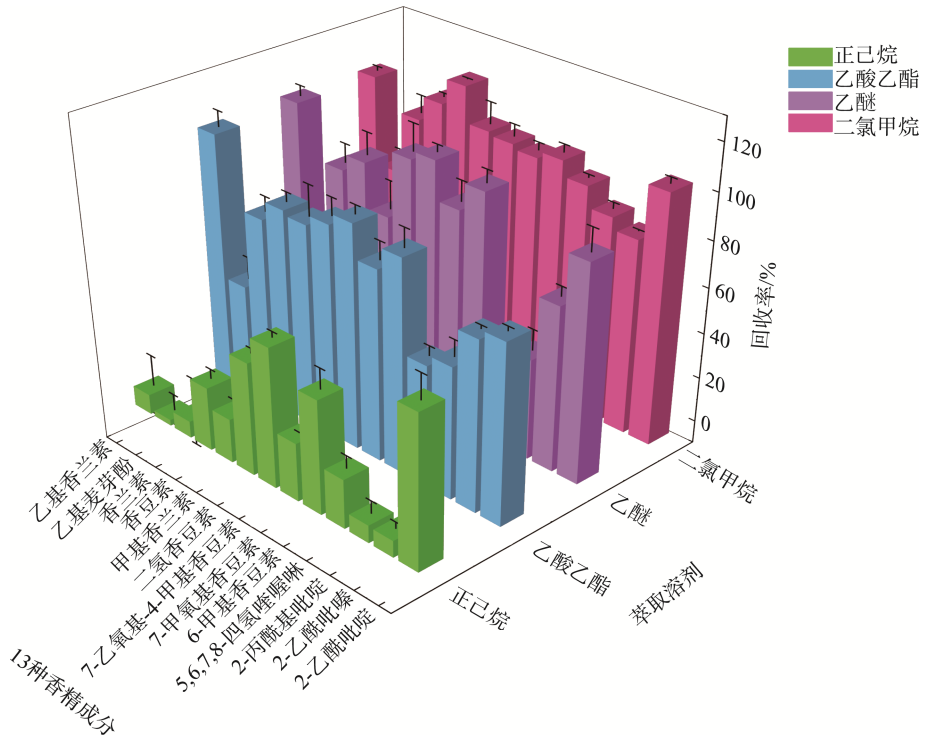



图 4　13 种香精成分在 4 种萃取溶剂中回收率的比较($n$=3)

Fig. 4　Comparison of the recoveries of the 4 kinds of extraction solvents on the 13 kinds of flavor compounds ($n$=3)

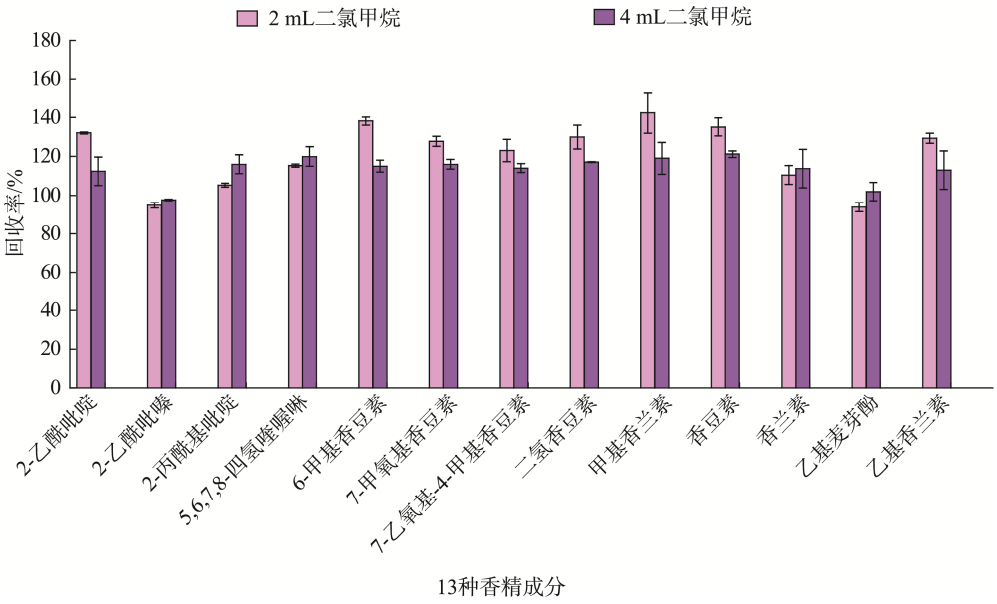



图 5　13 种香精成分用不同体积萃取溶剂萃取后回收率的比较($n$=3)

Fig. 5　Comparison of the recoveries of the 13 kinds of flavor compounds extracted with different volumes of extraction solvent ($n$=3)

系统评价大米基质对 13 种香精成分检测的影响。其中，斜率比值的判定标准为：若比值处于 80%~120%区间，表明基质对检测信号的影响较小，可忽略不计；若比值超出此范围，则说明存在显著的基质增强或抑制效应，需通过特定方法消除干扰。实验结果显示，大米基质中部分目标物(2-丙酰基吡啶和乙基麦芽酚)的斜率比值偏离上述区间，存在一定的基质增强，见表 2。为降低基质效应，在已优化前处理条件下，提高定量结果准确性，本研究选用空白大米基质提取液配制标准曲线溶液，通过基质匹配的方式消除基质效应，提升检测结果的可靠性。

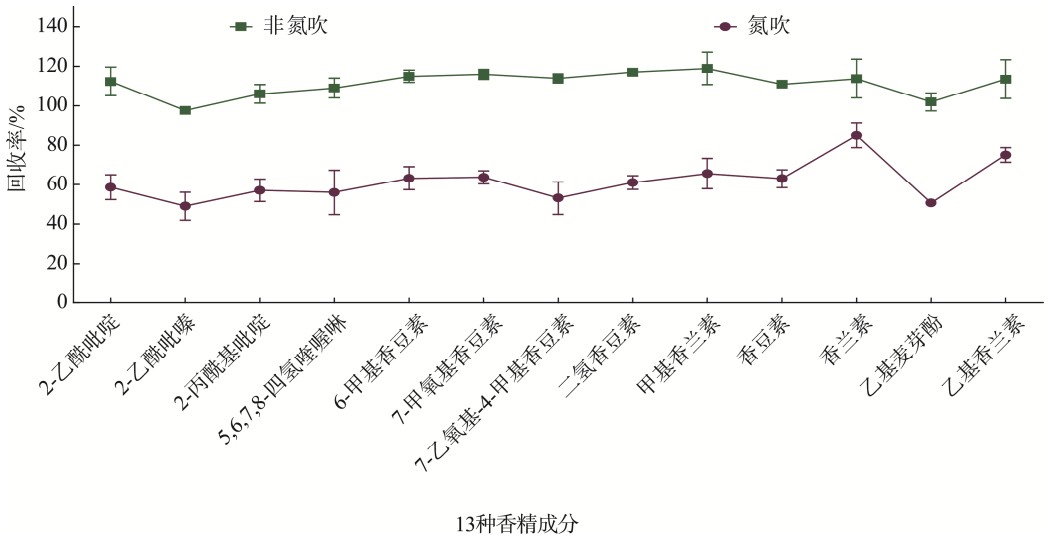



图 6 13 种香精成分不经氮吹和经氮吹后回收率的比较($n$=3)

Fig.6 Comparison of recoveries of the 13 kinds of flavor compounds without and after nitrogen blowing ($n$=3)

## 2.5 方法学考察

### 2.5.1 线性关系、检出限和定量限

为验证方法的灵敏度和线性范围，考察各待测物在对应线性范围下线性相关性与方法的检出限。实验选用基质提取液配制标准曲线溶液消除基质效应干扰，配制香豆素类化合物质量浓度分别为 2.5、5.0、12.5、25.0、50.0、125.0 和 250.0 ng/mL, 2-乙酰吡啶、5,6,7,8-四氢喹喔啉质量浓度分别为 5、10、25、50、100、250 和 500 ng/mL, 2-丙酰基吡啶、甲基香兰素、香兰素、乙基麦芽酚和乙基香兰素质量浓度分别为 10、20、50、100、250、500 和 1000 ng/mL, 2-乙酰吡嗪质量浓度分别为 25、50、125、250、500、1250 和 2500 ng/mL 的系列标准溶液，在已优化的 GC-MS 条件下进样检测。选取各待测物的色谱峰面积($Y$)作为响应值，以对应质量浓度($X$, ng/mL)作为变量进行一元线性回归分析，完成标准曲线绘制并计算线性回归方程及相关系数($r$)。其中相关系数 $r \geqslant 0.990$ 作为线性关系良好的判定标准。检出限和定量限考察采用空白加标法，以空白大米样品为基质添加不同浓度的目标物，当检测信号信噪比分别为 $S/N \geqslant 3$ 和 $S/N \geqslant 10$ 时，对应浓度为该物质的检出限和定量限。结果表明，13 种香精成分在对应的浓度范围内线性关系良好，相关系数($r$)均在 0.990 以上，表明方法定量准确性可靠；检出限范围为 0.5~5.0 μg/kg，定量限范围为 2.0~20.0 μg/kg，可满足大米中痕量香精成分的检测需求，具体数据见表 2。

**表 2 13 种香精成分在大米基质中的线性关系、基质效应和检出限**

**Table 2 Linearity, matrix effects and limits of detection in matrixes of the 13 kinds of flavor compounds**

| 序号 | 分析物 | 线性范围/(ng/mL) | 基质效应 | 线性方程 | 相关系数($r$) | 检出限/(μg/kg) | 定量限/(μg/kg) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2-乙酰吡啶 | 5~500 | 0.9979 | $Y$=2492.15$X$–1713.81 | 0.9968 | 1.0 | 4.0 |
| 2 | 2-乙酰吡嗪 | 25~2500 | 0.9424 | $Y$=598.323$X$–1857.16 | 0.9966 | 5.0 | 20.0 |
| 3 | 2-丙酰基吡啶 | 10~1000 | 1.2280 | $Y$=88.3335$X$–168.138 | 0.9950 | 2.0 | 8.0 |
| 4 | 5,6,7,8-四氢喹喔啉 | 5~500 | 0.9343 | $Y$=631.237$X$–352.022 | 0.9952 | 1.0 | 4.0 |
| 5 | 6-甲基香豆素 | 2.5~250.0 | 0.9025 | $Y$=1358.31$X$–1144.10 | 0.9975 | 0.5 | 2.0 |
| 6 | 7-甲氧基香豆素 | 2.5~250.0 | 1.0520 | $Y$=1649.09$X$–1216.20 | 0.9982 | 0.5 | 2.0 |
| 7 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 2.5~250.0 | 1.0130 | $Y$=2177.91$X$–1929.26 | 0.9985 | 0.5 | 2.0 |
| 8 | 二氢香豆素 | 2.5~250.0 | 0.9642 | $Y$=1535.39$X$+254.746 | 0.9983 | 0.5 | 2.0 |
| 9 | 甲基香兰素 | 10~1000 | 1.1560 | $Y$=852.973$X$–384.441 | 0.9956 | 2.0 | 8.0 |
| 10 | 香豆素 | 2.5~250.0 | 0.9212 | $Y$=1727.49$X$–552.447 | 0.9991 | 0.5 | 2.0 |
| 11 | 香兰素 | 10~1000 | 0.8308 | $Y$=406.143$X$+17776.3 | 0.9973 | 2.0 | 8.0 |
| 12 | 乙基麦芽酚 | 10~1000 | 1.2250 | $Y$=227.446$X$+36.0618 | 0.9986 | 2.0 | 8.0 |
| 13 | 乙基香兰素 | 10~1000 | 0.9436 | $Y$=507.207$X$+8914.75 | 0.9980 | 2.0 | 8.0 |

2.5.2　回收率及精密度

为验证方法的准确度与重复性, 对方法的回收率与精密度进行方法学考察, 以回收率考察方法准确度, 以重复性试验的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)表征方法精密度。实验前筛选本底值为零空白大米为基质添加样品, 以定量限、2 倍定量限、10 倍定量限作为各待测化合物的添加浓度水平, 各待测化合物添加浓度水平见表3, 每个添加浓度水平平行制备6份样品, 严格按照优化后的样品前处理方法与 GC-MS/MS 检测条件完成方法学样品分析测定。实验结果表明, 13 种香精组分在不同加标水平条件下, 平均加标回收率为 81.55%~115.10%, RSDs 为 1.6%~6.3%, 各待测物回收率满足加标回收率为 60%~120%, RSD≤20%。上述结果均满足痕量分析对准确度与精密度的相关要求, 说明该检测方法的可靠性良好。

**表 3　13 种香精成分在大米基质中的加标回收率和 RSDs (*n*=6)**

**Table 3　Spiked recoveries and RSDs of the 13 kinds of flavor compounds in rice substrate (*n*=6)**

| 序号 | 分析物 | 添加水平/(μg/kg) | 大米 | | 序号 | 分析物 | 添加水平/(μg/kg) | 大米 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 回收率/% | RSDs/% | | | | 回收率/% | RSDs/% |
| 1 | 2-乙酰吡啶 | 4 | 98.51 | 3.3 | 8 | 二氢香豆素 | 2 | 100.40 | 3.8 |
| | | 8 | 92.48 | 2.3 | | | 4 | 96.37 | 3.7 |
| | | 40 | 82.59 | 1.6 | | | 20 | 100.30 | 2.4 |
| 2 | 2-乙酰吡嗪 | 20 | 103.3 | 2.6 | 9 | 甲基香兰素 | 8 | 110.90 | 3.3 |
| | | 40 | 88.22 | 3.3 | | | 16 | 103.90 | 4.2 |
| | | 200 | 84.64 | 3.1 | | | 80 | 100.30 | 2.4 |
| 3 | 2-丙酰基吡啶 | 8 | 101.30 | 5.6 | 10 | 香豆素 | 2 | 103.80 | 3.8 |
| | | 16 | 103.40 | 2.2 | | | 4 | 103.60 | 5.7 |
| | | 80 | 95.78 | 6.0 | | | 20 | 100.80 | 5.1 |
| 4 | 5,6,7,8-四氢喹喔啉 | 4 | 89.45 | 2.9 | 11 | 香兰素 | 8 | 104.00 | 2.2 |
| | | 8 | 90.60 | 2.5 | | | 16 | 99.89 | 3.8 |
| | | 40 | 97.67 | 3.2 | | | 80 | 95.25 | 2.8 |
| 5 | 6-甲基香豆素 | 2 | 111.90 | 3.3 | 12 | 乙基麦芽酚 | 8 | 106.40 | 3.0 |
| | | 4 | 105.10 | 5.3 | | | 16 | 106.30 | 2.4 |
| | | 20 | 101.70 | 4.5 | | | 80 | 81.55 | 5.0 |
| 6 | 7-甲氧基香豆素 | 2 | 104.80 | 4.1 | 13 | 乙基香兰素 | 8 | 105.30 | 6.3 |
| | | 4 | 113.20 | 1.9 | | | 16 | 96.37 | 3.3 |
| | | 20 | 101.10 | 4.0 | | | 80 | 97.99 | 4.7 |
| 7 | 7-乙氧基-4-甲基香豆素 | 2 | 115.10 | 2.5 | | | | | |
| | | 4 | 115.10 | 2.2 | | | | | |
| | | 20 | 101.50 | 4.1 | | | | | |

## 2.6　实际样品检测

为进一步验证所建立检测方法的适用性与可靠性, 本研究选取市售 26 批次不同产地、不同品种的大米样品, 开展针对性检测分析以验证方法可行性。大米品种包括东北香米、五常香米、茉莉香米、进口泰国香米等多个品类。所有样品均按照优化后的前处理方法与 GC-MS/MS 检测条件进行测定, 同时每批次检测中配套检测空白样品和空白加标样品以确保检测结果的可靠性。检测结果显示, 26 批次样品中均检出香兰素成分, 检出浓度范围为 23.1~221.3 μg/kg; 1 批次样品检出乙基麦芽酚, 检出浓度为 22.6 μg/kg, 2 批次样品检出 2-乙酰吡啶, 检出浓度分别为 5.7 μg/kg 和 6.8 μg/kg, 1 批次样品检出 5,6,7,8-四氢喹喔啉, 检出浓度为 14.5 μg/kg, 其余香精成分均未检出。据文献[35–36]报道, 大米中含有天然香兰素, 检测结果亦佐证了这一点, 其含量与大米品种、保存时间和保存环境密切相关[21], 建议后续通过汇总大量检测数据明确大米中香兰素的合理本底值范围, 为监督执法提供可靠支撑。

## 3　讨论与结论

本研究选用液液萃取作为样品前处理技术, 建立 GC-MS/MS 同时测定大米中 13 种香精成分的分析方法。通过对气相色谱和质谱参数及样品前处理条件进行优化并验证, 并通过基质效应的考察确立了以基质提取液配制标准曲线外标法定量, 结果表明 13 种香精成分在对应的浓

度范围内线性相关性良好, 线性相关系数均高于 0.990。以大米作为方法学考察基质进行 3 个浓度水平的加标回收试验, 获得的平均回收率为 81.55%~115.10%之间, RSDs 为 1.6%~6.3%, 结果均满足痕量分析对准确度与精密度的相关要求。与现有研究相比, 聚焦于单一香精组分或某一类组分的检测[10−14], 本研究覆盖香兰素类、香豆素类、吡啶类、吡嗪类和乙基麦芽酚等违禁添加 13 种香精成分检测, 提升了检测的通量和效率。同时, 与现有研究相比[15−28,37], 通过 GC-MS/MS 的选择性与抗干扰能力, 以及前处理的优化, 提升方法定量的准确性、化合物的灵敏度和操作简便性, 可实现多种类、多组分和挥发性物质同步检测, 能有效弥补现有方法的不足。综上, 本研究具有样品前处理简便高效、线性关系良好、灵敏度与准确性高的特点, 能够满足大米中 13 种香精成分违禁添加的同时检测需求, 可为大米中违禁添加香精成分的定性定量检测提供切实有效的技术支撑, 为食品安全监管工作提供科学可靠的方法依据。然而, 本研究也存在一定局限性, 因对实际样品中大米香精成分检测数据量积累不够, 无法明确大米中含有天然香兰素本底值范围, 在后续研究中可结合现有研究数据[35−36,38]以及开展相关检测研究积累数据, 明确香兰素本底值范围为其综合研判提供参考依据。

## 参考文献


[1] Ma R, Tian Y, Zhang H, et al. Interactions between rice amylose and aroma compounds and their effect on rice fragrance release [J]. Food Chemistry, 2019, 289(8): 603–608.

[2] 孙明哲, 艾昕, 任晓雨, 等. 碘量法测定大米中的香精溶剂 1,2-丙二醇[J]. 中国食品添加剂, 2018(6): 151–154.
Sun Mingzhe, Ai Xin, Ren Xiaoyu, et al. Determination of 1,2-propanediol in rice by iodometric method [J]. China Food Additives, 2018(6): 151–154.

[3] Spink J, Hegarty PV, Fortin N D, et al. The application of public policy theory to the emerging food fraud risk: next steps [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 85: 116–128.

[4] 严峻, 李仁伟, 瞿进, 等. 大米香精产品组分的初步研究[J]. 食品与发酵科技, 2011, 47(5): 72–74.
Yan Jun, Li Renwei, Qu Jin, et al. Analysis on the components of rice flavor product [J]. Food and Fermentation Technology, 2011, 47(5): 72–74.

[5] 张鹏, 王丹, 王丽静. 大米香精的应用现状及主要成分安全性剖析[J]. 品牌与标准化, 2024(3): 154–156.
Zhang Peng, Wang Dan, Wang Lijing. Application status of rice flavors and safety analysis of its main components [J]. Brand & Standardization, 2024(3): 154–156.

[6] Mert A, Qi A M, Bygrave A, et al. Trends of pesticide residues in foods imported to the United Kingdom from 2000 to 2020 [J]. Food Control, 2022, 133(Part A): 108616.

[7] Hironishi M, Kordek R, Yanagihara R, et al. Maltol (3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone) toxicity in neuroblastoma cell lines and primary murine fetal hippocampal neuronal cultures [J]. Neurodegeneration, 1996, 5(4): 325–329.

[8] Steinemann A. Fragranced consumer products: effects on autistic adults in the United States, Australia, and United Kingdom [J]. Air Quality, Atmosphere, & Health, 2018, 11(10): 1137–1142.

[9] Kulsoom D, Sarah-marie A E D, Sun Y C, et al. Ethyl maltol enhances copper mediated cytotoxicity in lung epithelial cells [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2021, 410: 115354.

[10] Peng Jinfeng, Yang Yang, Zhou Youping, et al. Headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring for the determination of four food flavoring compounds and its application in identifying artificially scented rice [J]. Food Chemistry, 2020, 313: 126–136.

[11] Sanghamitra P, Bagchi T B, Chakraborti M, et al. Development and validation of HS-SPME-GCMS/MS method for quantification of 2-acetyl-1-pyrroline in rice cultivars [J]. Journal of Food Science and Technology, 2023, 60(3): 1185–1194.

[12] Hopfer H, Jodari F, Negre-Zakharov F, et al. FHS-SPME-GC-MS/MS method for the rapid and sensitive quantitation of 2-acetyl-1-pyrroline in single rice kernels [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(20): 4114–4120.

[13] Sriseadka T, Wongpornchai S, Kitsawatpaiboon P. Rapid method for quantitative analysis of the aroma impact compound, 2-acetyl-1-pyrroline, in fragrant rice using automated headspace gas chromatography [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(21): 8183–8189.

[14] 刘芸, 李优, 张庶冉, 等. 高效液相色谱-四级杆/静电场轨道阱高分辨率质谱测定大米中的四种香精[J]. 现代食品科技, 2024, 40(6): 303–310.
Liu Yun, Li You, Zhang Shuran, et al. Determination of four flavors in rice by high-performance liquid chromatography quadruple rod/electrostatic field orbital trap high-resolution mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(6): 303–310.

[15] 迟秋池, 李晓雯, 何家今, 等. 高效液相色谱法同时测定豆浆中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素 5 种香料[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(7): 2690–2695.
Chi Qiuchi, Li Xiaowen, He Jiajin, et al. Simultaneous determination of maltol, ethyl maltol, vanillin, methyl vanillin and ethyl vanillin in soya bean milk by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(7): 2690–2695.

[16] 张树权, 周瑞铮, 易华娟, 等. 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定大米中香兰素、甲基香兰素、乙基香兰素、香豆素[J]. 现代食品, 2022, 28(21): 134–138.
Zhang Shuquan, Zhou Ruizhen, Yi Huajuan, et al. Simultaneous determination of vanillin, methyl vanillin, ethyl vanillin and coumarin in rice by fully automatic solid phase extraction-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food, 2022, 28(21): 134–138.

[17] 宁霄, 何欢, 金绍明, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食品中麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、甲基香兰素和乙基香兰素[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(7): 2555–2562.
Ning Xiao, He Huan, Jin Shaoming, et al. Simultaneous determination of vanillin, methyl vanillin, ethyl vanillin, maltol and ethyl maltol in foods by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(7): 2555–2562.

[18] 邓楠, 尹芳平, 刘川, 等. QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定大米中 16 种香豆素和香兰素及其衍生物[J]. 分析测试学报,

2024, 43(2): 254–260.
Deng Nan, Yin Fangping, Liu Chuan, et al. Simultaneous determination of 16 coumarins and vanillins and their derivatives in rice by QuEChERS/ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2024, 43(2): 254–260.

[19] 吴正双, 梁炽琼, 罗瑞涟, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定大米及稻谷中天然香兰素含量[J]. 实验室检测, 2024, 2(1): 46–51.
Wu Zhengshuang, Liang Chiqiong, Luo Ruilian, et al. Determination of naturally occurring vanillin in rice and paddy rice by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Laboratory Testing, 2024, 2(1): 46–51.

[20] 周美丽, 王瑞, 卢薇, 等. 液相色谱-串联质谱法测定大米中 3 种香兰素的含量[J]. 食品工业, 2024, 45(3): 323–326.
Zhou Meili, Wang Rui, Lu Wei, et al. Determination of three vanillin in rice by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. The Food Industry, 2024, 45(3): 323–326.

[21] 辛若竹, 丁梅, 李志远, 等. 液相色谱-串联质谱法同时测定大米中 7 种香料[J]. 粮食与油脂, 2024, 37(3): 154–157, 162.
Xin Ruozhu, Ding Mei, Li Zhiyuan, et al. Simultaneous determination of 7 spices in rice by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Cereals & Oils, 2024, 37(3): 154–157, 162.

[22] 田富饶, 陈勇, 叶旭炎, 等. 气相色谱法检测牙膏中的二甘醇[J]. 香料香精化妆品, 2011, 3: 14–16.
Tian Furao, Chen Yong, Ye Xuyan, et al. Determination of diethylene glycol in toothpaste by gas chromatography [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2011, 3: 14–16.

[23] 冯永巍, 薛庆海, 韩晨旻, 等. 气相色谱法检测增香大米中的 2-乙酰基吡啶[J]. 粮食与饲料工业, 2014(7): 60–62.
Feng Yongwei, Xue Qinghai, Han Chenmin, et al. Determination of 2-acetyl-pyridine in scented rice by gas chromatography [J]. Cereal & Feed Industry, 2014(7): 60–62.

[24] Lee Y S, Oh Y, Kim T H, et al. Quantitation of 2-acetyl-1-pyrroline in aseptic-packaged cooked fragrant rice by HS-SPME/GC-MS [J]. Food Science & Nutrition, 2018, 7(1): 266–272.

[25] 鲍忠定, 王东铭, 王潇. 气相色谱-质谱联用法测定香米中添加的 5,6,7,8-四氢喹喔啉[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(3): 171–176.
Bao Zhongding, Wang Dongming, Wang Xiao. Determination of 5,6,7,8-tetrahydroquinoxaline added in aromatic rice by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(3): 171–176.

[26] 路明, 孙志毅, 高学琴, 等. 气相质谱测定大米中香精溶剂 1,2-丙二醇检测技术的研究[J]. 现代食品, 2025(2): 170–172.
Lu Ming, Sun Zhiyi, Gao Xueqin, et al. Determination of 1,2-propanediol in rice by gas chromatography mass spectrometry [J]. Modern Food, 2025(2): 170–172.

[27] 应兴华, 徐霞, 陈铭学, 等. 气相色谱-质谱技术分析香稻特征化合物 2-乙酰基吡咯啉[J]. 色谱, 2010, 28(8): 782–785.
Ying Xinghua, Xu Xia, Chen Mingxue, et al. Determination of 2-acetyl-1-pyrroline in aroma rice using gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(8): 782–785

[28] 刘莉, 周相娟, 钟丽君. 大米中三种香兰素的 GC-MS 分析方法[J]. 食品工业, 2022, 43(6): 315–318.
Liu Li, Zhou Xiangjuan, Zhong Lijun. GC-MS analysis of three vanillin in rice [J]. The Food Industry, 2022, 43(6): 315–318.

[29] 黎佩锦, 胡文敏, 洪泽淳, 等. 大米中非法添加香精成分检测方法的研究进展[J]. 食品安全导刊, 2023(23): 161–165, 170.
Li Peijin, Hu Wenmin, Hong Zechun, et al. Research progress on detection methods of illegal flavoring ingredients in rice [J]. Journal of Food Safety Guide, 2023(23):161–165, 170.

[30] 张洋, 周珊珊, 周方, 等. 大米中香精的检测技术研究进展[J]. 粮食与饲料工业, 2024(1): 65–69.
Zhang Yang, Zhou Shanshan, Zhou Fang, et al. Research progress on detection technology of flavor in rice [J]. Cereal & Feed Industry, 2024(1): 65–69.

[31] 曹琳, 秦利霞, 康诗钊, 等. 香精香料的常见检测方法综述[J]. 广州化工, 2017, 45(21): 17–20.
Cao Lin, Qin Lixia, Kang Shizhao, et al. Research progress on common testing methods about spice and essence [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(21): 17–20.

[32] 魏婕, 孙敏, 王芳焕, 等. 气相色谱-串联质谱法测定食品中硫代二丙酸二月桂酯含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(4): 338–345.
Wei Jie, Sun Min, Wang Fanghuan, et al. Determination of dilauryl thiodipropionate in food by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(4): 338–345.

[33] 刘通, 王玉娇, 王秀娟, 等. 气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定巴氏杀菌乳中 9 种香精成分[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1215–1220.
Liu Tong, Wang Yujiao, Wang Xiujuan, et al. Simultaneous determination of nine flavor compounds in pasteurized milk by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(11): 1215–1220.

[34] 杨光, 张东杰, 翟爱华. 合成大米增香剂的微胶囊化制备技术的研究[J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2010, 22(5): 72–75, 95.
Yang Guang, Zhang Dongjie, Zhai Aihua. Study on microencapsulation preparative technology of synthetic rice flavouring substance [J]. Journal of Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2010, 22(5): 72–75, 95.

[35] 陈仁熙, 孙莹莹, 王玉晶, 等. 大米中内源性香兰素的研究[J]. 食品安全导刊, 2023(19): 76–78.
Chen Renxi, Sun Yingying, Wang Yujing, et al. Study on endogenous vanillin in rice [J]. Journal of Food Safety Guide, 2023(19): 76–78.

[36] 吴正双, 梁炽琼, 罗瑞涟, 等. 大米中天然香兰素的测定与研究[J]. 食品工业, 2024, 45(4): 299–303.
Wu Zhengshuang, Liang Chiqiong, Luo Ruilian, et al. Determination and study of naturally occurring vanillin in rice [J]. The Food Industry, 2024, 45(4): 299–303.

[37] 夏伟, 李琪. 基于高效液相质谱的大米中香兰素等 5 种香精的同时快速测定法[J]. 食品工业, 2026, 47(3): 295–298.
Xia Wei, Li Qi. Simultaneous rapid determination of vanillin and other five essence in rice based on high performance liquid mass spectrometry [J]. The Food Industry, 2026, 47(3): 295–298.

[38] 周海鹏, 岳振峰, 刘冬, 等. 大米和稻谷中香兰素含量的检测及溯源分析[J]. 农产品加工, 2026(6): 96–99.
Zhou Haipeng, Yue Zhenfeng, Liu Dong, et al. Detection and traceability analysis of vanillin content in rice and paddy rice [J]. Agricultural Products Processing, 2026(6): 96–99.

(责任编辑: 韩晓红　蔡世佳)