

通过 GCMS™ 和 GC-SCD 的组合分析食品气味的新方法 (2)

食品的气味分析一般使用定性能力优异的 GCMS。但是，微量的硫化物也会对气味造成影响，因此，就灵敏度以及与其他成分的分离而言，GCMS 可能存在检测困难的情况。在本实验中，研究了将擅长综合性气味定性的 GCMS 和可以高灵敏度并且选择性检测硫化物的 GC-SCD 联用，进行食品气味分析的方法。研究方法是，选取食品中的气味较大的泡菜作为样品，对保存泡菜的容器进行清洗，分析残留在容器中的气味成分。

K. Kawamura, T. Ishii, Y. Takemori

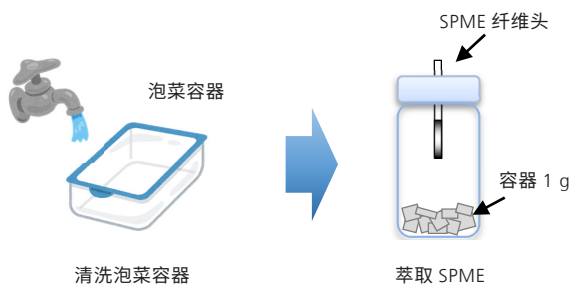


GCMS-QP™ 2020 NX + Nexis™ SCD-2030 + AOC-6000 的外观

■ 试样和分析方法

选取市售的泡菜作为样品，按照如下的步骤准备试样。

- ① 将装过泡菜的容器清洗后切碎。
- ② 称取 1g ①，装入 20mL 的螺口顶空瓶中，立即盖上螺纹盖进行密封。
- ③ 在 80°C 条件下对②加热 30 分钟，使用 SPME 纤维头 (DVB/CAR/PDMS、SUPELCO) 进行顶空萃取。



本实验的 GC 配置及分析条件如表 1 所示，GCMS 配置及分析条件如表 2 所示。

表 1 GC 配置及分析条件

型号	: Nexis GC-2030/SCD-2030
样品解析时间	: 2 分钟 (进样口: 250 °C)
进样口	: SPL
进样口温度	: 250 °C
进样模式	: 分流
分流比	: 1: 5
载气	: He
载气控制模式	: 恒压 (44.5 kPa)
色谱柱	: InertCap® 5MS/Sil (30 m×0.32 mm I.D., 0.50 μm)
柱温程序	: 50 °C (5 min) - 10 °C/min - 250 °C (10 min)
检测器	: 硫化学发光检测器 (SCD)
接口温度	: 200 °C
燃烧气温度	: 850 °C
检测器气体	: H ₂ 80.0 mL/min N ₂ 40.0 mL/min O ₂ 10.0 mL/min O ₃ 25.0 mL/min

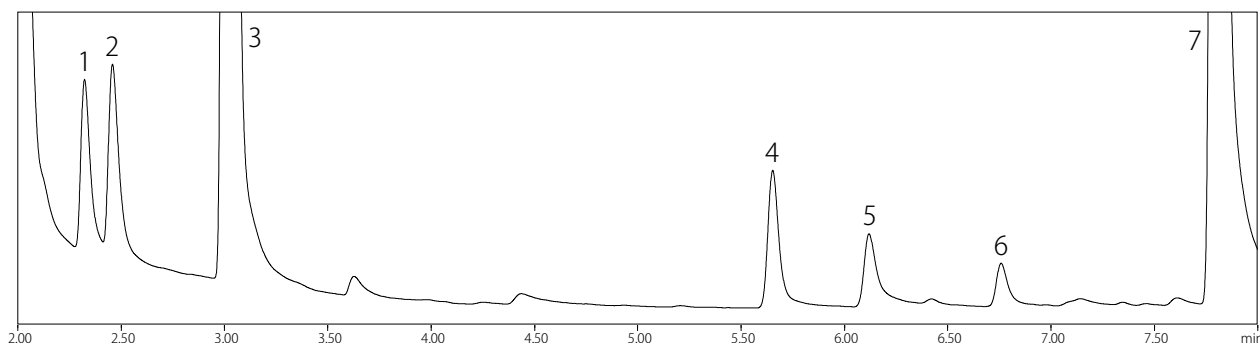
表 2 GCMS 配置及分析条件

型号	: AOC-6000 / GCMS-QP2020 NX
AOC-600	
恒温炉温度	: 80 °C
样品萃取时间	: 30 min
样品解析时间	: 2 min
GC	
进样口	: SPL
进样口温度	: 250 °C
进样模式	: 分流
分流比	: 1: 5
载气	: He
载气控制模式	: 恒压 (44.5 kPa)
色谱柱	: InertCap® 5MS/Sil (30 m×0.32 mm I.D., 0.50 μm)
柱温程序	: 50°C (5min) - 10°C/min - 250°C (10min)
MS	
离子源温度	: 200 °C
接口温度	: 250 °C
离子化方式	: EI
数据采集模式	: Scan
事件时间	: 0.3 秒

■ 分析结果

图1~图3分别表示分段保留时间范围的GC-SCD色谱图和GCMS的总离子流图(TIC)。另外,表3为所检测的硫化物中已经定性的化合物。通过GC-SCD与GCMS的组合,可以轻松进行多种硫化物的定性。

SCD



GCMS

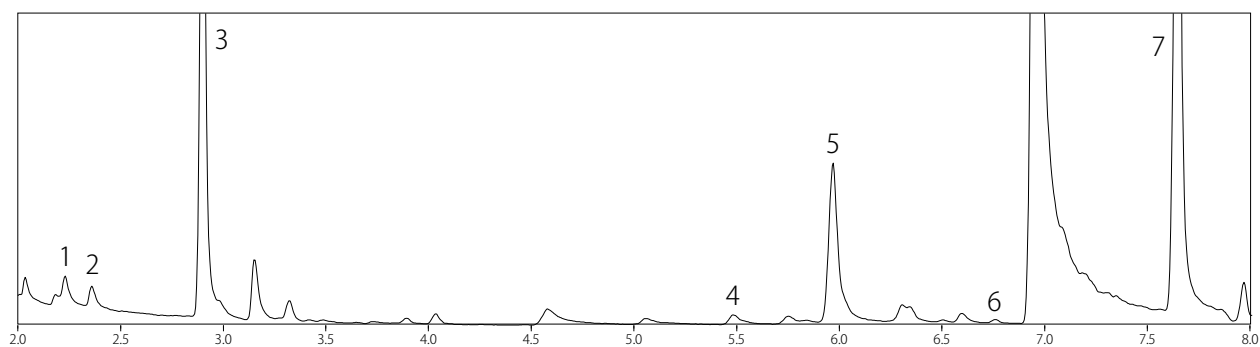
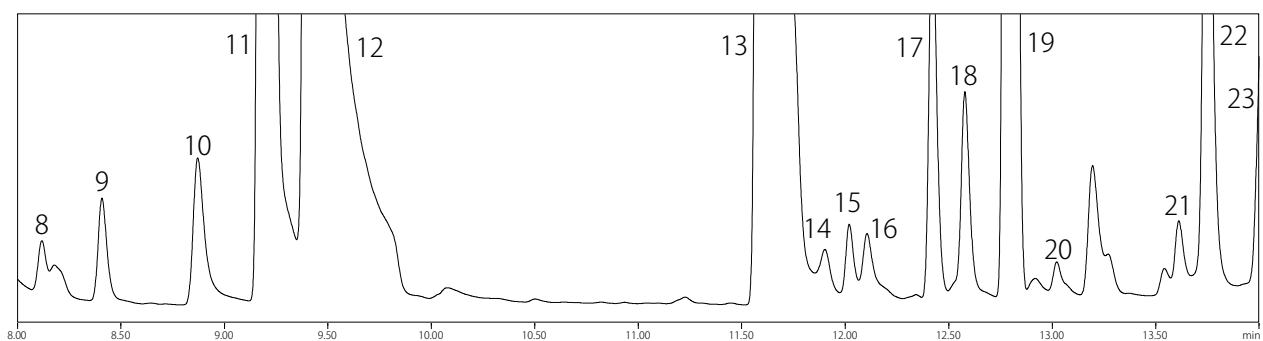


图1 SCD及GCMS的色谱图(2~8min)

SCD



GCMS

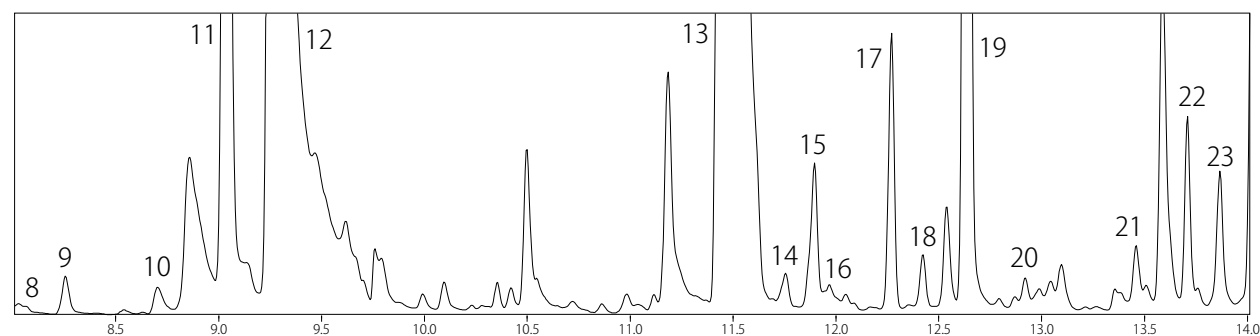
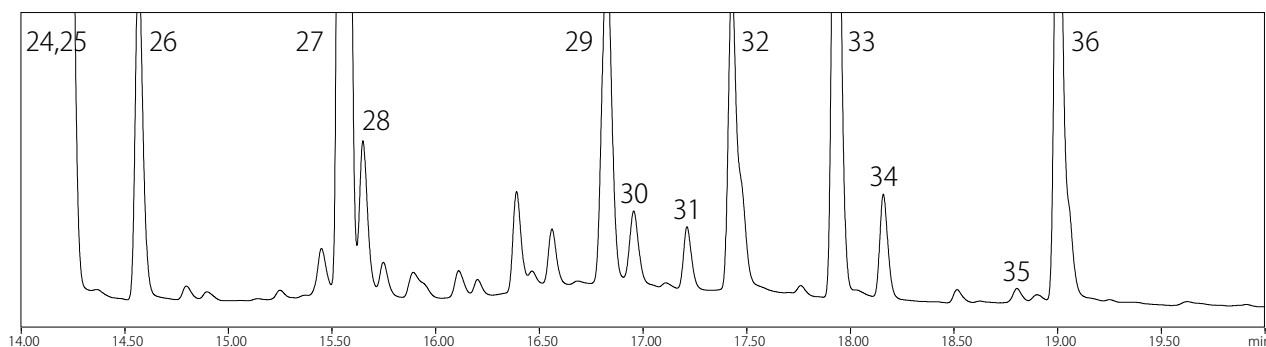


图2 SCD及GCMS的色谱图(8~14min)

GC-SCD



GCMS

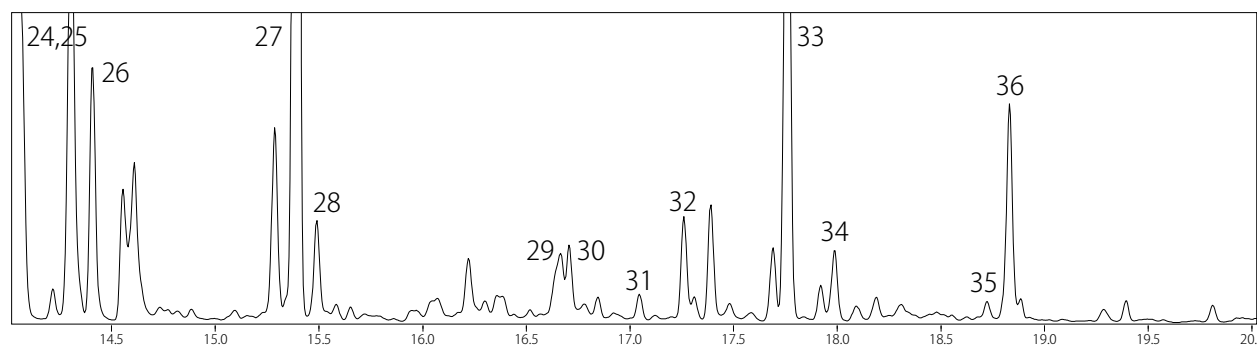


图 3 SCD 及 GCMS 的色谱图 (14 ~ 20min)

表 3 实验中定性出的硫化物

ID	Compound Name	化合物名称
1	Allyl Methyl Sulfide	烯丙基甲硫醚
2	S-methyltioacetate	S- 硫乙酸甲酯
3	Dimethyl disulfide	二甲基二硫
4	1,2-Dithiolane	1,2- 二硫环烷
5	Diallyl sulfide	二烯丙基硫
6	Allyl Isothiocyanate	异硫氰酸烯丙酯
7	Allyl Methyl Disulfide	烯丙基甲基二硫化物
8	Butane, 2-isothiocyanato-	2- 异硫氰酸丁烷
9	(E)-1-Methyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane	(E) -1- 甲基 -2-(丙基 -1- 烯 -1- 基) 二硫
10	3H-1,2-Dithiole	3H-1,2- 二硫醚
11	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫化物
12	4-Isouthiocyanato-1-butene	4- 异硫氰酸 -1- 丁烯
13	Cyclopentyl isothiocyanate	异硫氰酸环戊酯
14	Diallyl disulfide	二烯丙基二硫化物
15	(E)-1-Allyl-2-(prop-1-en-1-yl) disulfane	(E) -1- 烯丙基 -2-(丙基 -1- 烯 -1- 基) 二硫
16	3-Methyl-3H-1,2-dithiole	3- 甲基 -3H-1,2- 二硫醚
17	Cyano-3,4-epithiobutane	氰基 -3,4- 异丁烷
18	Disulfide, methyl (methylthio)methyl	甲基 (甲硫基) 甲基二硫化物

ID	Compound Name	化合物名称
19	Trisulfide, methyl 2-propenyl	甲基 2- 丙烯基三硫化物
20	Trisulfide, methyl propyl	甲基丙基三硫化物
21	Isouthiocyanic acid, hexamethylene ester	六亚甲基异硫氰酸酯
22	3-Vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene	3- 乙烯基 -1,2- 二硫环己 -4- 烯
23	cis-Raphasatin	顺式拉斐辛
24	2-Vinyl-4H-1,3-dithiine	2- 乙烯基 -4H-1,3- 二硫
25	Tetrasulfide, dimethyl	二甲基四硫化物
26	1-Cyano-4,5-epithiopentane	1- 氰基 -4,5- 环氧丙烷
27	Trisulfide, di-2-propenyl	二 -2- 丙烯基三硫化物
28	6-(Methylthio)hexanenitrile	6-(甲硫基) 己腈
29	5-Thiazoleethanol, 4-methyl-	4- 甲基 -5- 噻唑乙醇,
30	Benzene, (isothiocyanatomethyl)-	(异硫氰酸甲酯)- 苯
31	trans-Raphasatin	反式拉斐辛
32	Erucin	芥酸
33	Benzene, (2-isothiocyanatoethyl)-	(2- 异硫氰酸乙酯)- 苯
34	Cyclopentanol, 2-mercapto-	2- 巯基 - 环戊醇,
35	Disulfide, methyl 1-propenyl	甲基 1- 丙烯二硫化物
36	Berteroin	贝特罗因

在数据分析中，通过 GC-SCD 的色谱图成功定性出了在 GCMS 的 TIC 中与其他化合物重叠，仅通过 GCMS 无法定性的 4 种硫化物。该硫化物如表 4 所示，GC-SCD 的色谱图及 GCMS 的 TIC 图如图 4 所示。

通过 GC-SCD 与 GCMS 的组合，可以轻松地定性硫化物，并可以定性出仅通过 GCMS 分析无法定性的硫化物。

表 4 在 GCMS 分析中与其他成分重叠的硫化物

主峰	与主峰重叠的硫化物
5-Cyano-1-pentene 5- 氰基 -1- 戊烯	Diallyl sulfide 二烯丙基硫
2,5-Dihydroxybenzaldehyde, 2TMS derivative 2,5- 二羟基苯甲醛, 2TMS 衍生物	Diallyl disulfide 二烯丙基二硫化物
Nonanal 壬醛	(E)-1-Allyl-2-(prop-1-en-1-yl)disulfane(E)-1-烯丙基-2-(丙-1-烯-1-基)二硫
2-Imidazolidinone, 1,3-dimethyl- 1,3- 二甲基-2- 咪唑啉酮	3-Methyl-3H-1,2-dithiole 3- 甲基-3H-1,2-二硫醚

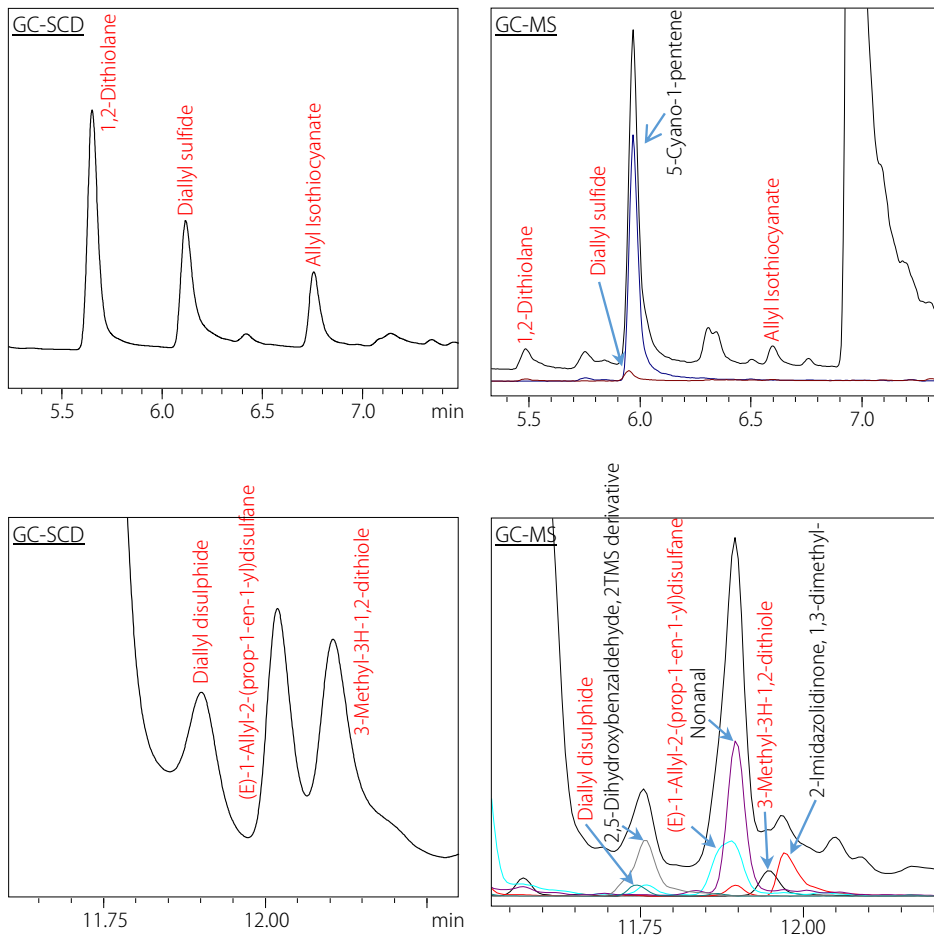


图 4 GC-SCD 的色谱图及 GCMS 的 TIC 图 (红字表示硫化物)

结论

使用 GCMS 和 GC-SCD 对泡菜容器中残留的气味进行分析，定性出了 36 种硫化物。通过 GCMS 与 GC-SCD 的组合，可以轻松定性硫化物，同时，可以定性出仅通过 GCMS 进行分析时与其他成分重叠，无法定性的硫化物。

GCMS、GCMS-QP 及 Nexis 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。
InertCap 是 GL 科学株式会社在日本的注册商标。

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
* 本资料中的所有信息仅供参考, 不予任何保证。
如有变动, 恕不另行通知。

第一版发行日: 2020 年 1 月