

Off-Flavor 异味分析系统分析食品包装纸中异味物质

GCMSMS-098

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 SmartDatabase 异味物质数据库建立了食品包装纸中异味物质分析方法。方法利用 AOC-6000 自动 SPME 进样，GCMS-TQ8040 检测，对比正常包装纸样品和异味包装纸样品结果，发现在异味包装纸样品中多种异味物质含量明显高于正常包装纸。

关键词：异味物质 GCMSMS SPME

异味分析是一个在各行各业都可能涉及的问题，比如食品、服装、电子、装修等等。近年来随着人们对环境和身体健康的重视，有关异味的投诉日益增多，市场也对更加快速有效的异味分析解决方案有了迫切的需求。

目前异味物质的检测方法主要采用 GCMS，GCMS 可对样品中的成分进行定性和定量分析，但仍然面临很多问题：样品首先需要经过萃取等复杂的前处理过程；在进行定性分析时，由于实际样品通常都非常复杂，检查出的化学成分往往非常多，很难确认是哪一个组分引起的异味；在进行定量分析时，需要购买目标化合物的标准品已建立标准曲线定量；由于人的嗅觉对每种化合物的敏感程度是不同的，在获得目标化合物的定量结果后，我们还需要了解每个化合物产生异味的阈值，才能确定产生异味的化合物。这些问题都大大增加了 GCMS 进行异味分析的复杂性和难度。

针对以上的问题，岛津异味分析系统从硬件和软件两方面进行了解决。硬件方面，配置了 AOC-6000 的异

味分析系统可以采用固相微萃取进样，样品可直接放置于顶空瓶中进行分析，避免了复杂的前处理过程。如果配置了 OPTIC-4，还可以采用 MonoTrap 整体硅胶捕集剂进行更灵活、更灵敏的采样方式。对于结果的确认，也可以同时连接 Sniffer 嗅辨仪进一步通过人工来确认异味产生物质。软件方面，异味分析系统提供了完整的方法包和数据库。数据库登记了约 150 种异味化合物的方法参数和感官信息（气味特征和臭气阈值等）。通过方法包和数据库可以非常方便建立多种异味化合物的筛查方法，并利用预建的标准曲线对检出的化合物进行半定量。之后即可比较结果与阈值来确认引起异味的物质。整个过程非常简单快速，且灵敏度高。

本文利用配置了岛津 GCMS-TQ8040 和 AOC-6000 自动进样器联用的异味分析系统，分析了食品包装纸样品。通过对比正常包装纸样品和异味包装纸样品的分析结果，在异味包装纸样品中发现多种明显含量高于正常包装纸的异味物质。

实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8040 + AOC-6000

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：1 cm DVB/Carboxen/PDMS

老化温度：270°C

老化时间（萃取前）：30 min

平衡温度：80°C

平衡时间：5 min

萃取时间：30 min

进样口温度：250°C

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：SH-Stabilwax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序：50°C (5 min)_10°C /min_250°C (10 min)

载气压力：83.5 KPa

进样方式：不分流进样

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

采集方式：Scan/MRM 同时数据采集

1.3 样品前处理

称取正常样品和异味样品各 0.07 g，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME) 进样，GCMS-TQ8040 检测。

结果讨论

2.1 异味系统方法建立流程

异味分析系统方法包包含一系列的分析方法和批处理文件。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法测定正构烷烃样品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃样品色谱图见图 1。使用方法包中的 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定校正用内标样品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度。内标样品色谱图见图 2。

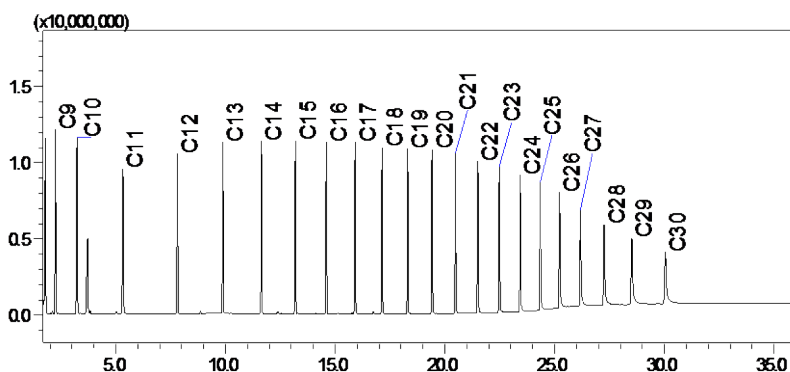


图1 正构烷烃色谱图

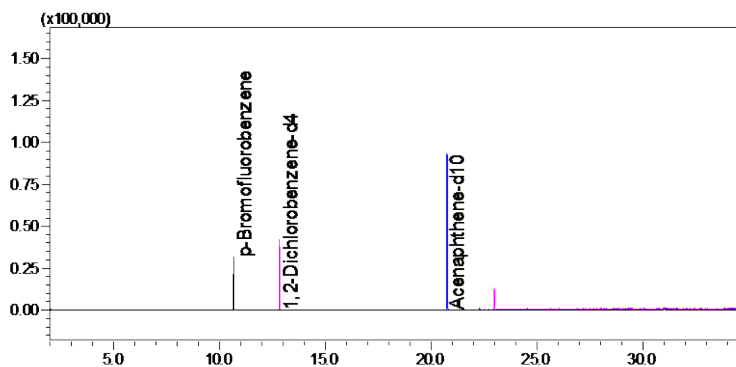


图2 校正内标样品色谱图

然后利用所得数据及 SmartDatabase Off-flavor 数据库建立筛查方法文件。GCMS-TQ8040 可利用该方法对 150 种异味物质进行筛查。图 3 为 SmartDatabase Off-flavor 数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

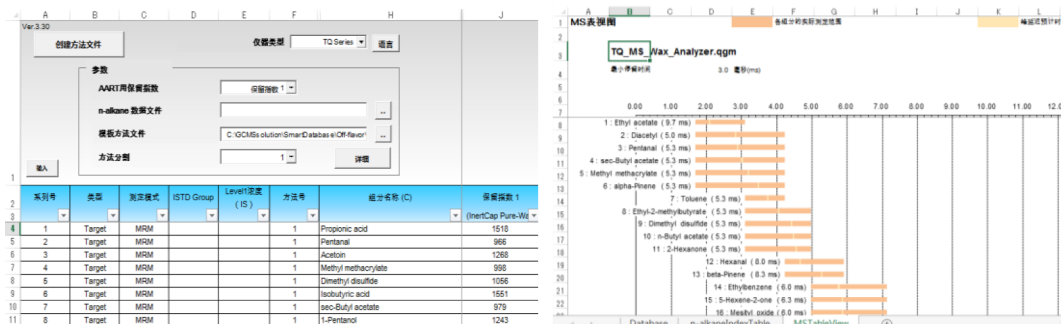


图3 SmartDatabaseOff-flavor数据库界面

2.2 包装纸测试结果

称取适量正常样品和异味样品，置于顶空瓶中密封，利用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME) 进样，GCMS-TQ8040 检测，得到样品中各异味组分的半定量浓度。所得正常包装纸和异味包装纸的谱图如下图 4、图 5 所示，经异味样品结果与正常样品结果对比，检出部分组分在异味样品中显著高于正常样品，检测到的组分结果见表 1。各组分 MRM 谱图如图 6 所示。

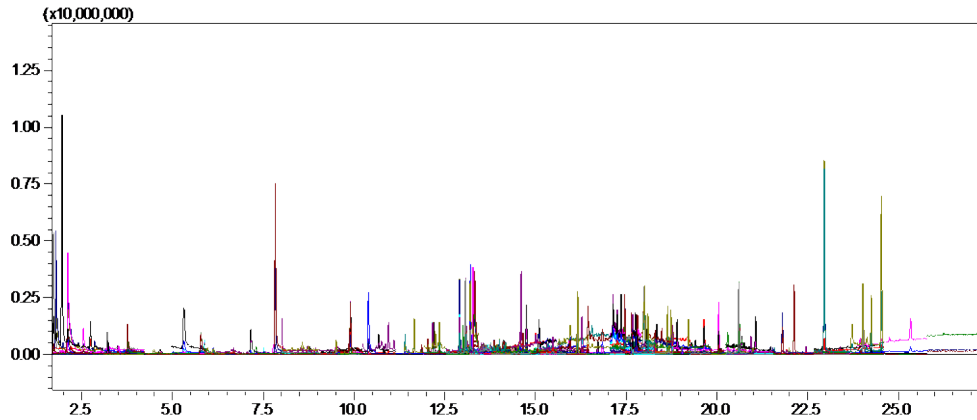


图4 正常包装纸谱图

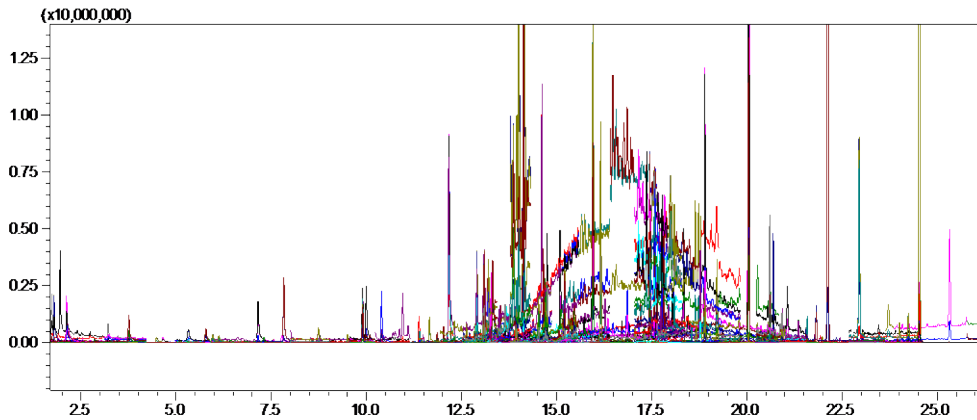
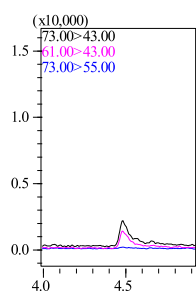


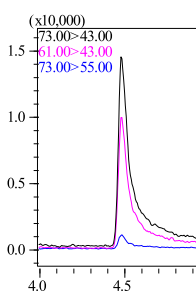
图5 异味包装纸谱图

表1 包装纸样品筛查结果对比(浓度单位: pg)

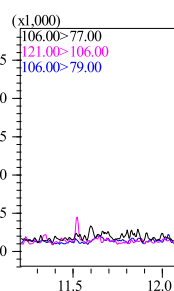
No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度		气味 阈值	气味特征
				正常样品	异味样品		
1	n-Butyl acetate	醋酸正丁酯	123 - 86 - 4	43.18	475.34	1000	Pear
2	5-Ethyl-2-methyl-pyridine	5-乙基-2-甲基吡啶	104 - 90 - 5	ND	4.57	1	Popcorn
3	Acetic acid	乙酸	64 - 19 - 7	10470.73	32991.16	1000	Sour
4	Butyric acid	丁酸	107 - 92 - 6	541.82	1070.38	1000	Rancid, Cheese, Sweat
5	n-Dodecanal	十二醛	112 - 54 - 9	1717.40	23310.23	10	Fat, Citrus, Lily
6	n-Valeric acid	戊酸	109 - 52 - 4	1053.22	2828.97	1000	Sweat
7	Caproic acid	己酸	142 - 62 - 1	1233.20	4037.12	100	Sweat
8	Benzyl alcohol	苯甲醇	100 - 51 - 6	127.44	314.99	100	Sweet, Flower
9	Dibutylhydroxy-toluene	二叔丁基对甲酚	128 - 37 - 0	48.86	182.66	10	Phenol
10	Benzothiazole	苯并噻唑	95 - 16 - 9	36.29	106.87	100	Gasoline, Rubber



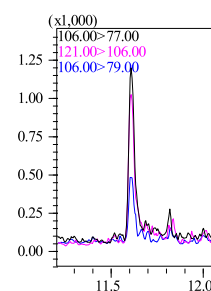
正常样品



异味样品



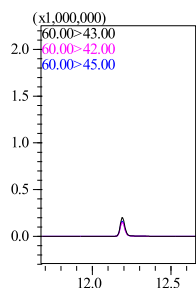
正常样品



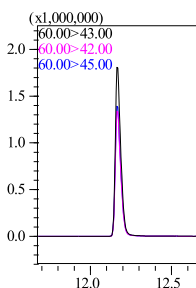
异味样品

醋酸正丁酯

5-乙基-2-甲基吡啶

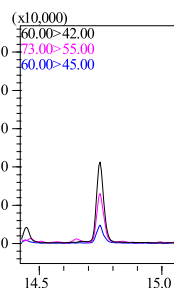


正常样品

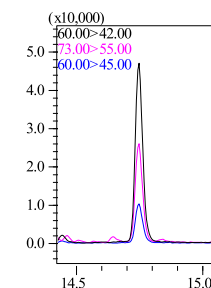


异味样品

乙酸



正常样品



异味样品

丁酸

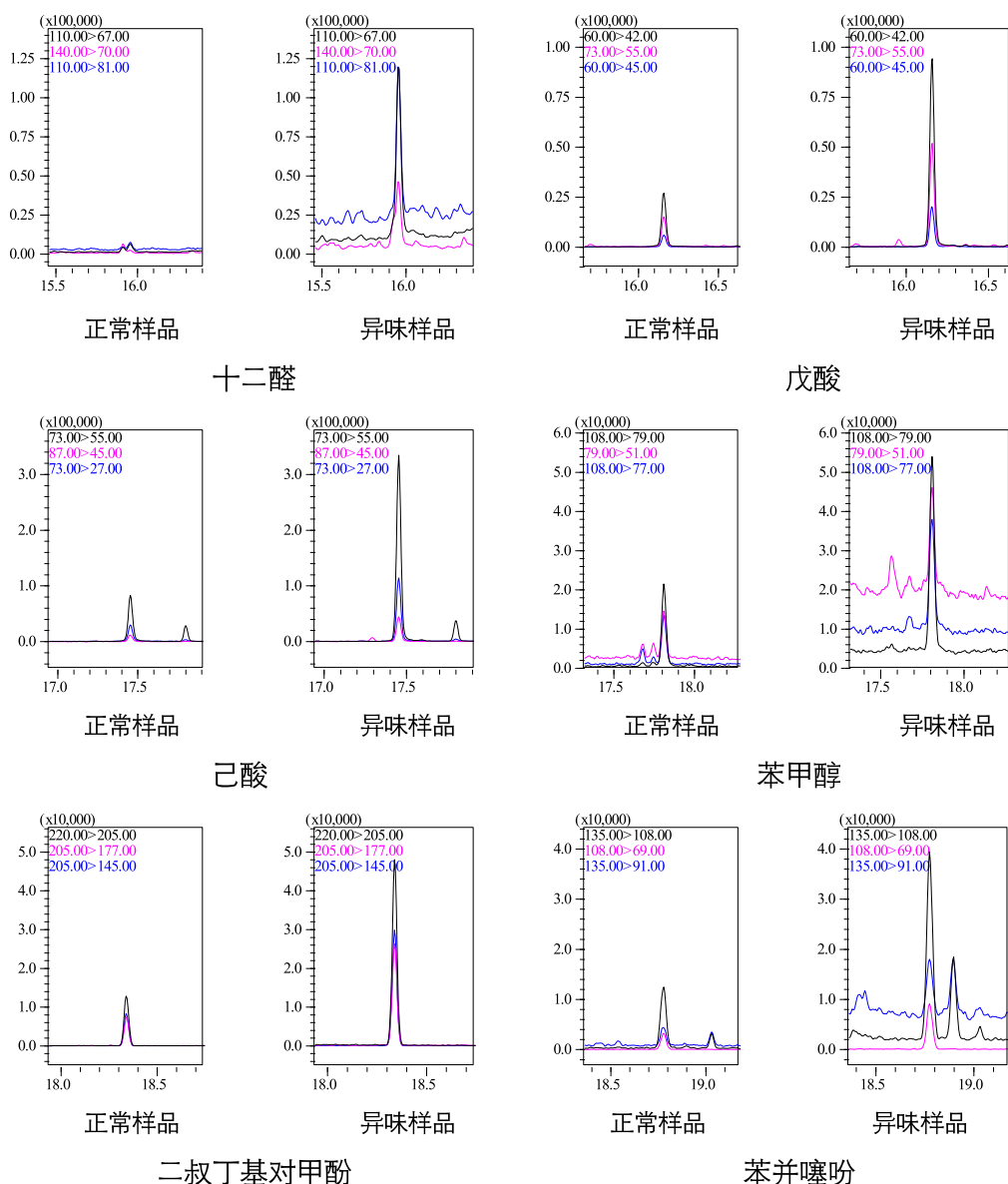


图6 包装纸检出组分MRM谱图对比

结论

本文利用岛津异味分析系统对食品包装纸中异味物质进行测定。方法利用 AOC-6000 自动 SPME 进样, GCMS-TQ8040 进行 MRM 分析。通过对比正常包装纸样品和异味包装纸样品的筛查结果, 在异味包装纸样品中检测到多种明显含量高于正常包装纸的异味物质。岛津异味分析系统操作简单, 分析速度快, 结合包含多种采集方式、多种色谱柱相关方法信息和内置标准曲线的数据库, 在没有标准品的情况下也可以得到目标组分的半定量浓度, 可在单四极杆气质联用仪或三重四极杆气质联用仪上分析各种样品所含的异味物质。