

全国中文核心期刊 《中国学术期刊网络出版总库》、美国《CHEMICAL ABSTRACTS》收录期刊

食品工业

THE FOOD INDUSTRY

ISSN 1004-471X

CN31-1532/TS

4
2016

广告



太太乐喊你 回家吃饭

生活自然十全食美



太太乐全力赞助中央电视台《回家吃饭》栏目



选购更多美味 请点击

<http://totole.tmall.com>



太太乐天猫商城公众号 太太乐微信公众号

- 白兰地挥发性香气成分分析的研究进展 何晓蒙, 孔繁东, 刘兆芳 (237)
Progress in the Analysis of Volatile Aroma Components of Brandy
He Xiao-meng, Kong Fan-dong, Liu Zhao-fang
- Pickering 乳化技术及其在食品中的应用 杜冠华, 王稳航 (241)
Pickering Emulsion and Its Applications in Food Processing Du Guan-hua, Wang Wen-hang
- 海洋贝类糖蛋白研究进展 宋慧波, Josef. Voglmeir (245)
Advances on Studies of Glycoprotein from Marine Shellfish Song Hui-bo, Josef. Voglmeir
- 基于“90后”学生特点的商科类食品专业实践教学改革 崔琳琳, 周一鸣, 白晨, 等 (249)
Practical Teaching Reform for Food Specialty of Business Schools with the Generation after 90s
Cui Lin-lin, Zhou Yi-ming, Bai Chen, et al.
- 蜂蜜品种鉴别方法的研究进展 申永波, 田怀香, 陈臣 (251)
Research on Identification Methods of Varieties of Honey Shen Yong-bo, Tian Huai-xiang, Chen Chen
- 我国桶装饮用水标准的发展状况 王琴, 杨爱静 (255)
Development Situation of Standards of Barreled Drinking Water in China Wang Qin, Yang Ai-jing
- 质量管理工具 JQA 在食品企业的推行研究 王顺新, 张红雨 (259)
Research on Implementation of the Quality Administration Tool JQA in the Food Industry
Wang Shun-xin, Zhang Hong-yu
- 浅谈我国食品安全问题的原因及对策 何春梅, 蔡春生, 陈冠林, 等 (263)
The Causes and Countermeasures of Food Safety Problems in China He Chun-mei, Cai Chun-sheng, Chen Guan-lin, et al.

分析检测

- HS-SPME/GC-MS 对五常大米中挥发性成分分析 黄亚伟, 徐晋, 王若兰, 等 (266)
Analysis on HS-SPME/GC-MS Technology in Volatile Components of Wuchang Rice
Huang Ya-wei, Xu Jin, Wang Ruo-lan, et al.
- 珍珠粉与珍珠层粉的氨基酸组成分析 何锦锋, 邓旗, 蒲月华, 等 (270)
Amino Acids Composition Analysis of Pearl Powder and Pearl Layer Powder
He Jin-feng, Deng Qi, Pu Yue-hua, et al.
- 高效液相色谱法测定常见食物中 β -胡萝卜素含量 赖晓芳, 朱丽, 肖伟敏, 等 (273)
Determination of β -Carotene in Common Foods by High Performance Liquid Chromatography
Lai Xiao-fang, Zhu Li, Xiao Wei-min, et al.
- 夏桑菊凉茶中多成分含量测定方法的研究 孙鹏, 李贵节, 朱凯, 等 (278)
Determination of Active Components in Xisangju Herbal Tea Beverage
Sun Peng, Li Gui-jie, Zhu Kai, et al.
- 离子色谱法检测蜂蜜中淀粉糖浆 陈伟, 乔勇升, 袁华峰 (281)
Ion Chromatography Detect Starch Syrup in the Honey
Chen Wei, Qiao Yong-sheng, Yuan Hua-feng
- 火焰原子吸收光谱法测定贝类锌含量 吕娜, 汪月俊, 沈明浩 (284)
Determination of Zinc in Shellfish by Flame Atomic Absorption Spectrometry
Lü Na, Wang Yue-jun, Shen Ming-hao
- 海南牛大力营养成分分析 陈晨, 刘积光, 罗宁, 等 (287)
The Analysis of Nutrient Components in *Millettia speciosa* Champ. in Hainan Province
Chen Chen, Liu Ji-guang, Luo Ning, et al.
- 间接竞争 ELISA 检测核桃制品中核桃蛋白含量 赖心田, 冯荣虎, 张世伟, 等 (291)
Detection and Quantification of Walnut Protein in Walnut Products by an Indirect Competitive
Enzyme Linked Immunosorbent Assay Lai Xin-tian, Feng Rong-hu, Zhang Shi-wei, et al.
- 顶空-GC/MS 法测定水产品中 6 种含硫类致嗅物质 蒋玲波, 薛超波, 王萍亚, 等 (294)
Determination of 6 Odorous Sulfur Compounds in Aquatic Products by Headspace Gas
Chromatography-mass Spectrometry Jiang Ling-bo, Xue Chao-bo, Wang Ping-ya, et al.

顶空-GC/MS法测定水产品中6种含硫类致嗅物质

蒋玲波, 薛超波, 王萍亚, 戴意飞, 赵巧灵

浙江省海洋水产品质量检验中心, 舟山市食品药品检验检测研究院 (舟山 316021)

摘要 建立了自动顶空-气质联用技术同时测定水产品中6种挥发性含硫类致嗅物质含量的分析方法。水产品经过正己烷超声提取后, 提取液用自动顶空-气质检测分析。结果表明, 水产品中6种含硫类致嗅物质的检测限低: 除甲硫醚为1 ng/mL之外, 其他5种含硫类致嗅物质为2 ng/mL, 加标回收率为78%~108%, 相对标准偏差小于10%; 在10~1 000 ng/mL线性范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.995。该方法快速简单、灵敏度高, 可应用于水产品中6种挥发性含硫类致嗅物质的实际检测分析。

关键词 顶空-气质联用; 水产品; 含硫类致嗅物质

Determination of 6 Odorous Sulfur Compounds in Aquatic Products by Headspace Gas Chromatography-mass Spectrometry

Jiang Ling-bo, Xue Chao-bo, Wang Ping-ya, Dai Yi-fei, Zhao Qiao-ling

Zhejiang Ocean Food Quality Inspection Center, Zhoushan Institute for Food and Drug Control (Zhoushan 316021)

Abstract A method was developed for the determination of 6 odorous sulfur compounds in aquatic products by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC/MS). The analytes in aquatic products were extracted with hexane by ultrasonic extraction, then the extract solution was directly analysed by HS-GC/MS. The results showed that low detection limits (DMS: 1 ng/mL, the others: 2 ng/mL), and the average recoveries of 6 odorous sulfur compounds in aquatic products were 78%~108% and relative standard deviations were less than 10%. The 6 analytes behaved linearly in the wide-range of 10~1 000 ng/mL with the correlation coefficients more than 0.995. This method could be applied to the analysis of the 6 odorous sulfur compounds in aquatic products due to its fastness, simplicity and relatively high sensitivity.

Keywords headspace gas chromatography-mass spectrometry; aquatic products; odorous sulfur compounds

含硫类致嗅物质多为挥发性含硫化合物 (Volatile sulfur compounds, VSC), 主要包括硫化氢 (Hydrogen disulfide, H_2S)、甲硫醇 (Methanethiol, MT)、羰基硫 (Carbonyl sulfide, COS)、甲硫醚 (Dimethyl

sulfide, DMS)、二硫化碳 (Carbon disulfide, CS_2)、二甲二硫 (Dimethyl disulfide, DMDS)、二甲三硫 (Dimethyl trisulfide, DMTS) 和二甲四硫 (Dimethyl tetrasulfide, DMTeS), 其嗅阈值 (Odor

成商品化试剂盒的潜力。目前, 市场上核桃蛋白定量的试剂盒仍是空白, 试验能够为核桃制品的监督提供一种高效稳定的检测方法, 为广大消费者提供保障。

参考文献:

- [1] ERCISLI S, SAYINCI B, KARA M, et al. Determination of size and shape features of walnut (*Juglans regia* L) cultivars using image processing[J]. Scientia Horticulturae, 2012(133): 47-55.
- [2] SZE-TAO KWC, SATHE SK. Walnuts (*Juglans regia* L): Proximate composition protein solubility, protein amino acid composition and protein *in vitro* digestibility[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2000, 80(9): 1393-1401.
- [3] MAO XY, HUA YF. Chemical composition, molecular weight distribution, secondary structure and effect of NaCl on functional properties of walnut (*Juglans regia* L) protein isolates and concentrates[J]. Journal of Food Science Technology, 2012(13): 1561-1581.
- [4] LI Y, HAN CZ. Analysis on present situation and strategies of walnut industry in Yunnan province[J]. Nonwood Forest Research, 2012, 4(30): 163-167.
- [5] HAIDER S, BATTOOL Z, TABASSUM S, et al. Effects of walnuts (*Juglans regia*) on learning and memory functions[J]. Plant Foods for Human Nutrition, 2011, 66(4): 335-340.
- [6] 张庆祝, 丁晓雯, 陈宗道, 等. 核桃蛋白质研究进展[J]. 粮食与油脂, 2003(5): 21-23.
- [7] 毛晓英, 华欲飞, 卢伟. 核桃蛋白质的研究进展[J]. 食品工业科技, 2009(30): 328-330.
- [8] 邢玮玮, 王榕妹, 王俊卿, 等. 酶联免疫吸附分析法测定水产品中孔雀石绿和无色孔雀石绿[J]. 化学研究与应用, 2010(1): 42-46.
- [9] 彭方毅, 姜海蓉, 陈远翔, 等. 吡虫啉的酶联免疫吸附分析方法研究[J]. 分析化学, 2010, 38(12): 1737-1741.

threshold concentration, OTC) 一般都很低, 即使以很低的浓度存在于环境及水生动物体内也会产生臭味问题。当含硫类致嗅物质通过食物链被水产动物摄食而进入体内, 并蓄积达到一定限量后, 会导致水产品产生明显的异味, 引起消费者明显的不适应。另外, 大部分含硫类致嗅物质有较强的毒性, 即使很低的浓度, 也能造成对人呼吸系统的损害, 在高浓度条件下暴露危害最大, 可以导致昏迷。此外, 硫化氢可与人体内细胞色素、氧化酶及该类物质的二硫键作用, 影响细胞氧化过程, 造成细胞组织缺氧, 危及人类的生命。

目前对水中含硫类致嗅物质已报道的方法包括采用气质联用方法 (GC/MS) [1-2]、气相色谱与火焰光度检测器法 (GC/FPD) [3-4]、气相色谱与硫化学发光检测器法 (GC/SCD) [5]、化学衍生气相色谱 [6]、离子色谱 [7-9]、分光光度法 [10]、阴极溶出示波极谱 [11]、微库仑滴定 [12] 和高效液相色谱 [13] 等方法。这些方法所需的分析时间长且定性能力不强, 不适合含硫类致嗅物质的快速定性和定量分析要求。自动顶空进样器自动化程度高, 进样准确, 而气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用法具备色谱定量和质谱定性的强大功能, 目前, 自动顶空-气相色谱-质谱仪联用已成为分析低沸点有机物的重要方法, 具有样品用量少、快速、简单、灵敏和特异性强等优点。

试验采用自动顶空-气质联用技术, 建立水产品中含硫类致嗅物质快速、高效、灵敏的检测方法, 目前还未有相关报道。该方法操作简单, 可达到满意的回收率, 有效地去除杂质干扰, 其灵敏度高, 检测限低, 适用于水产品中挥发性含硫类致嗅物质的残留含量的检测工作。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS): Agilent GC7890A/MS5975C, 美国Agilent公司, 配备顶空进样器、增强型化学工作站; 高速组织捣碎机: DS-1, 上海标本模型厂; 高速冷冻离心机: SER JSE09L31, USA; 数控超声波清洗器: KQ5200DE, 昆山市超声仪器有限公司; 数显型漩涡混合器: 美国Talboys。

1.1.2 试剂

正己烷: 色谱纯; 标准品: 含硫类致嗅物质 (纯度98.0%); 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫、二甲三硫: 由上海安谱公司提供。

1.2 试验方法

1.2.1 顶空条件

平衡温度110℃, 平衡时间15 min; 进样针温度120℃, 传输线温度130℃; 顶空瓶压力172 kPa, 加

压时间3 min, 进样时间0.05 min, 干吹2 min, 分流进样, 分流比5:1。

1.2.2 色谱条件

色谱柱: DB-1, 60 m×0.4 mm×0.32 μm; 升温程序: 起始温度40℃, 保持3 min, 以10℃/min升温至110℃, 再以15℃/min升温至200℃, 再以40℃/min升温至240℃; 进样口温度: 250℃; 载气: He (纯度>99.999%); 隔垫吹扫流量: 3 mL/min; 进样模式: 不分流进样; 进样量1.0 μL。

1.2.3 质谱条件

离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 接口温度: 240℃; 电离方式: 电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量: 70 eV; 电子倍增器电压: 1 671 V; SIM采集模式, 扫描质量范围: 40~350 m/z; 阈值: 150; 采样频率: 2; 溶剂延迟: 4 min。

上述条件下, 6种含硫类致嗅物质的保留时间和定性定量离子如表1所示。

表1 6种含硫类致嗅物质的保留时间和定性定量离子表

序号	名称	GC/MS.CAS号	保留时间/min	定性定量离子
1	硫化氢	7783-06-4	9.671	42, 43, 74
2	甲硫醇	74-93-1	10.775	42, 44, 56, 102
3	甲硫醚	75-18-3	12.405	43, 70, 113, 130
4	二硫化碳	75-15-0	14.137	41, 84, 116, 158
5	二甲二硫	624-92-0	14.389	42, 55, 56, 114
6	二甲三硫	3658-80-8	14.658	41, 42, 68, 100

注: *下划线标注的为定量离子。

1.2.4 标准溶液制备

分别准确称取6种含硫类致嗅物质标准品0.1 g (精确到0.000 1 g), 用正己烷定容至50 mL, 得到含硫类致嗅物质标准储备液, 质量浓度为2.0 mg/mL。准确移取上述标准储备液, 以正己烷逐级稀释配制含硫类致嗅物质: 10, 50, 100, 200和1 000 ng/mL系列混合标准工作溶液。

1.2.5 样品制备

称取粉碎的水产品样品5.0 g (精确至0.01 g), 置于50 mL具塞离心管中, 加入5 mL正己烷, 于混合器上涡旋混匀1 min, 超声提取30 min (保持温度在30℃以下), 低温条件下离心10 min, 分出有机相, 再提取2次, 每次5 mL正己烷, 合并有机溶剂相放入顶空瓶。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的优化

试验考察了不同极性的气相色谱柱: DB-5MS (30 m×0.250 mm×0.25 μm)、强极性柱DB-WAX (30 m×0.250 mm×0.25 μm) 和非极性柱DB-1 (60 m×0.4 mm×0.32 μm) 对6种待测含硫类致嗅物质分离的影响。结果表明, 选用非极性柱和极性柱时, 含硫类致嗅物质的色谱峰与溶剂峰分不开, 其它待测物

质色谱峰分离度也欠好；而选用非极性柱DB-1时，获得的色谱峰峰形对称、定量准确、重现性好、分离效果好。因此，试验选用DB-1作为色谱柱。

2.2 柱温升温速率的优化

由于硫化氢、甲流醇出峰时间比较接近，同时为了排除溶剂峰对分离的影响，因此需要优化柱温的升温速率，以获得最佳分离效果。选择柱温起始温度为40℃，分别比较了升温速率为15、10和5℃/min时分离效果，试验结果显示，当升温速率为15℃/min时，溶剂峰与硫化氢的色谱峰分离不明显；当升温速率为10℃/min时，能够有效分离，而继续降低升温速率为5℃/min时，色谱峰的分离效果没有明显改善，因此，选择升温速率为10℃/min。当柱温升高到110℃时，硫化氢的色谱峰已出峰，因此，为了提高分析速度，将升温速率提高为15℃/min。当柱温升高到200℃时，待测物质均已出峰，因此将柱温升温速率提高到40℃/min。因此，最终选择柱温为：起始温度40℃，保持3 min，以10℃/min升温至110℃，之后以15℃/min升温至200℃，再以40℃/min升温至240℃。

按照上述优化条件，选择电子轰击（EI）离子源，电子能量为70 eV，采集模式为SIM，对6种含硫类致嗅物质混合标样分析，得到标准品的保留时间和特征离子如表1所示，气相色谱-质谱总离子流图如图1所示（质量浓度为200 ng/mL）。

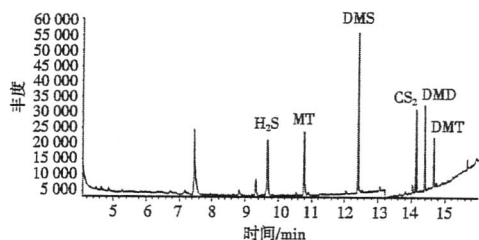


图1 6种含硫类致嗅物质标准品的气相色谱-质谱总离子流图（质量浓度为200 ng/mL）

2.3 前处理条件的选择

分别选用正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯对样品进行前处理，试验结果表明，正己烷提取效果最好，因此，选择正己烷提取样品中的含硫类致嗅物质。

2.4 标准曲线和灵敏度

该方法采用外标法定量，取配制好的含硫类致嗅物质系列混合标准工作溶液，按照1.2.3节和1.2.4节条件进行GC/MS测定分析。每个质量浓度的样品测定3次，利用定量离子峰面积绘制标准曲线，以目标物的峰面积（Y）对其质量浓度（X，ng/mL）进行线性回归，得到各含硫类致嗅物质的线性方程、相关系数和线性范围见表2。6种含硫类致嗅物质的选择性离子色谱图和扫描质谱图见图2~7。

由表2可知，该方法重现性好，线性范围广，相关系数达0.995以上，其灵敏度高，检测限低，达到

10⁻⁹级。

表2 6种挥发性含硫类致嗅物质线性方程、相关系数、线性范围及检测限

含硫类化合物名称	线性回归方程	相关系数	线性范围/ ng · mL ⁻¹	检测限/ ng · mL ⁻¹
H ₂ S	$y=93.65x+5.680 \times 10^2$	0.996 5	10~1 000	2.0
MT	$y=61.16x+3.111 \times 10^2$	0.996 7	10~1 000	2.0
DMS	$y=36.73x+1.488 \times 10^2$	0.999 8	10~1 000	1.0
CS ₂	$y=55.98x+2.401 \times 10^2$	0.999 9	10~1 000	2.0
DMDs	$y=36.47x+3.524 \times 10^2$	0.995 6	10~1 000	2.0
DMTS	$y=17.62x+0.913 \times 10^2$	0.998 9	10~1 000	2.0

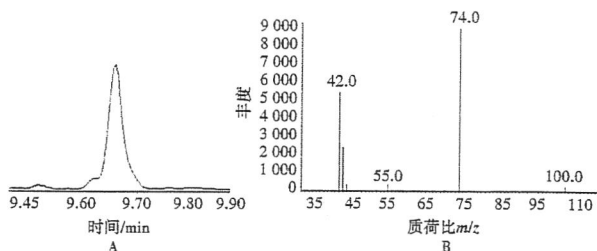


图2 H₂S选择性离子色谱图A和扫描质谱图B（9.671 min）

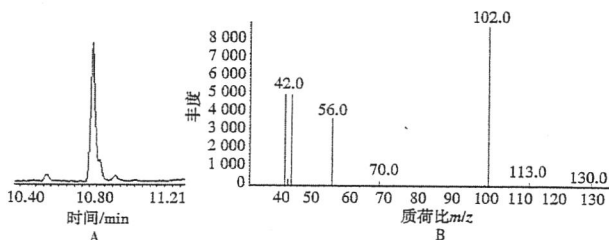


图3 MT选择性离子色谱图A和扫描质谱图B（10.775 min）

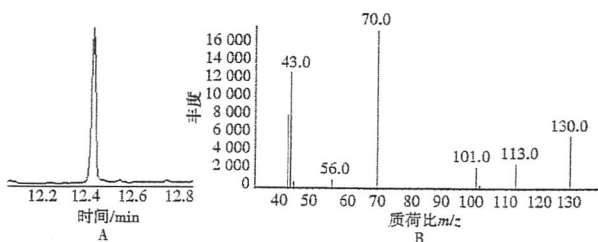


图4 DMS选择性离子色谱图A和扫描质谱图B（12.405 min）

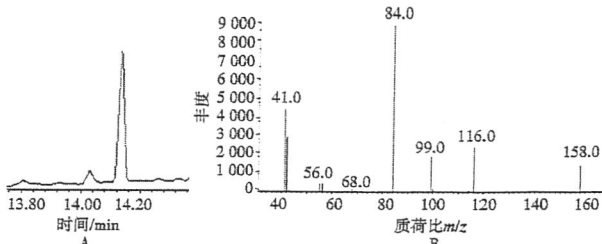


图5 CS₂选择性离子色谱图A和扫描质谱图B（14.137 min）

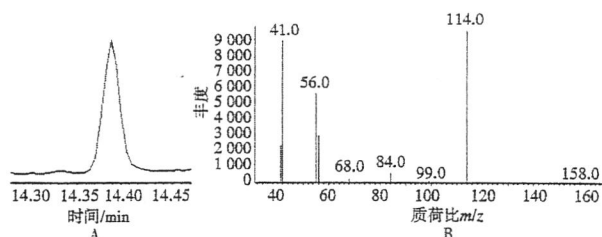


图6 DMDS选择性离子色谱图A和扫描质谱图B
(14.389 min)

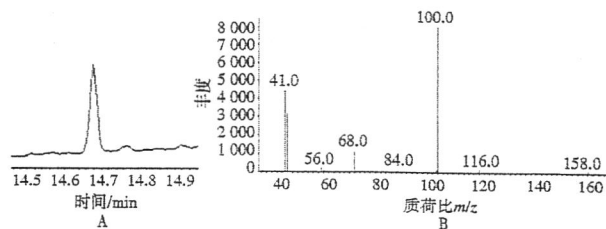


图7 DMTS选择性离子色谱图A和扫描质谱图B
(14.658 min)

2.5 回收率及精密度试验

表3 回收率及精密度 ($n=6$)

含硫类名称	本底值/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$	检测值/ $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$						回收率/%	RSD/%
		1	2	3	4	5	6		
H_2S	N.D.	178.54	198.52	193.54	194.22	195.24	186.56	89.27~99.26	7.30
MT	N.D.	185.54	207.42	188.67	188.87	189.77	198.67	92.77~103.71	8.27
DMS	N.D.	183.22	186.78	188.98	190.45	193.72	187.98	91.61~96.86	3.53
CS_2	N.D.	179.78	187.09	189.56	192.2	190.86	185.88	88.89~96.10	4.47
DMDS	N.D.	156.84	168.98	167.78	162.5	178.67	182.34	78.42~91.25	9.61
DMTS	N.D.	193.85	194.10	206.09	199.14	188.57	215.63	94.28~107.81	4.93

注: N.D.代表检测的浓度低于定量限。

取鱼样品进行加标回收试验,加混合标样200 ng/mL,各进行6次样品测定,同时做空白样试验,检测其本底成分,结果见表3。

由表3可知,试验采用的样品处理方法,能够达到国家标准规定的要求。

3 结论

试验建立了自动顶空-气质联用技术测定水产品中挥发性含硫类致嗅物质含量的分析方法,比较了不同提取方法、不同色谱柱的影响,优化了试验分析条件。试验表明,以正己烷作为提取溶剂,采用超声振荡法提取,选用DB-1 (60 m $\times$ 0.40 mm $\times$ 0.32 μm) 色谱柱,利用自动顶空-气质联用技术,可有效地测定水产品中的硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、二甲二硫和二甲三硫6种化合物,该方法重现性好,线性范围广,相关系数达0.995以上,其灵敏度高,检测限低:除甲硫醚为1 ng/mL之外,其他5种含硫类致嗅物质为2 ng/mL,达到 10^{-9} 级。该方法前处理简单快速,对于批量样品分析检测含硫类致嗅物质具有良好的应用前景,且易于操作,重现性好,灵敏度高,回收率可观。

参考文献:

- [1] ROBERT G, RIDGEWAY JR, DONALD C, et al. Determination of trace aqueous dimethylsulfoxide concentrations by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry: Application to rain and sea waters[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1992, 14(1): 53-60.
- [2] CENTENO J A, TOMILLO J, FERNANDEZ-GARCIA E, et al. Effect of wild strain of *Lactococcus lactis* on the volatile profile and the sensory characteristics of ewes raw milk

cheese[J]. Dairy Science, 2002(85): 3164-3172.

- [3] 李宁, 刘杰民, 温美娟. 吹扫捕集-气相色谱联用测定城市河流中的挥发性硫化物[J]. 分析实验室, 2004, 23(6): 16-18.
- [4] RICHARDS SR, RUDD JW M, KELLY CA. Organic volatile sulfur in lakes ranging in sulfate and dissolved salt concentration over five orders of magnitude[J]. Limnol Oceanogr, 1994, 39(3): 562-572.
- [5] SHARMA S, BARRIE LA, HASTIE DR, et al. Dimethylsulfide emissions to the atmosphere from Lakes of the Canadian boreal region[J]. J Geophys Res, 1999, 104(D9): 11585-11592.
- [6] 周玉敏, 胡大钊. 气相色谱法测定污水中的硫醇混合物[J]. 通化师范学院学报, 2005, 26(2): 52-54.
- [7] 王玉平, 郑玉兰, 艾有平, 等. 废水中有机硫的测定[J]. 中国环境监测, 1994.
- [8] 王玉平, 张伯松, 胡枢. 水中可吸附有机硫(AOS)的测定——离子色谱法[J]. 环境保护科学, 1998, 24(3): 31-34.
- [9] CHITRE SA, LOBO GAM, RATHOD SM, et al. Bromide sulfur inter change: Ionchromatographic determination of total reduced thiol levels in plasma[J]. J Chromatogr B, 2008, 864(1P2): 173-177.
- [10] 苏界殊, 龙云飞, 唐彩霞. 分光光度测溴法定量分析二甲基硫(DMS)的含量[J]. 沈阳化工学院学报, 2004, 18(4): 313-316.
- [11] 邹清国. 阴极溶出示波极谱法测定大气中痕量甲硫醇[J]. 四川环境, 1989, 8(2): 59-64.
- [12] 罗立斌, 王玉平, 窦志强, 等. 水中可吸附有机硫的测定——库仑滴定法[J]. 中国环境监测, 2006, 22(1): 21-23.
- [13] GRU C, SARRADIN PM, LEGOFF H, et al. Determination of reduced sulfur compounds by high-performance liquid chromatography in hydrothermal sea water and body fluids from *Riftia pachyptila*[J]. Analyst, 1998, 123(6): 1289-1293.