



Flavor, Fragrance,
and Odor Analysis
(Second Edition)

风味， 香气和气味分析

(第二版)

【美】Ray Marsili 主编
范文来 徐岩 主译

风味,香气和气味分析

(第二版)

Flavor, Fragrance and Odor Analysis
Second Edition

[美]Ray Marsili 主编

范文来 徐岩 主译

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

风味,香气和气味分析(第二版)/[美]马尔西利(Marsili, R.)主编;
范文来,徐岩主译. —北京:中国轻工业出版社,2013. 9
ISBN 978-7-5019-9287-4

I. ①风… II. ①马…②范…③徐… III. ①食品分析…
IV. ①TS207. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 138923 号

Flavor, Fragrance, and Odor Analysis (Second Edition) / by Ray Marsili
/ ISBN: 978-1-4398-4673-5

Copyright© 2012 by CRC Press.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved. 本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下 CRC 出版公司出版,并经其授权翻译出版。版权所有,侵权必究。

China Light Industry Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher. 本书中文简体翻译版授权由中国轻工业出版社独家出版并只限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可,不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal. 本书封面贴有 Taylor & Francis 公司防伪标签,无标签者不得销售。

责任编辑:江 娟

策划编辑:江 娟

责任终审:唐是雯

封面设计:锋尚设计

版式设计:宋振全

责任校对:吴大鹏

责任监印:张 可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印 刷:三河市万龙印装有限公司

经 销:各地新华书店

版 次:2013年9月第1版第1次印刷

开 本:720×1000 1/16 印张:16

字 数:304千字

书 号:ISBN 978-7-5019-9287-4 定价:50.00元

著作权合同登记 图字:01-2013-2668

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网 址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

121016K1X101ZYW

序

在气相色谱-质谱(GC-MS)分析前,首先要从食品中将风味活性和气味活性化合物分离与浓缩出来。这类样品处理技术的不断发展,提供了更低的检测限,且由于仪器自动化程度的提高,更加易于控制。无溶剂萃取技术如固相微萃取(SPME)和搅拌子吸附萃取(SBSE)获得广泛应用,已经成为风味与气味化学家解决问题的重要工具。在第一版《风味,香气和气味分析》中强调 SPME,在当时是一项新技术,这一版关注 SBSE,包括顺序 SBSE 和其他增加检测灵敏性的样品操作技术,这些出奇简单且令人意外的强大技术,具有广泛的应用前景。这就不得不提到仪器的供应商 Gerstel 公司,该公司位于德国鲁尔(Ruhr),这台仪器包括了自动热脱附单元、冷进样系统(CIS)和多功能进样器(MPS),使得 SPME 和 SBSE 真正实现了自动进样。

第二章讨论了 GC-MS 从一维转换到二维的一个简单方法。第五章讨论了测量气味物协同作用的一个技术。从某种程度上说,过去使用的绝大多数 GC-闻香(GC-O)过于简单,因为它们没有考虑气味物之间可能的协同作用。这一一直被研究人员所忽略,但是在未来它将是 GC-O 研究高度关注的领域。

最后一章,第九章,在特征风味化合物上是一个扩展,是第一版《风味,香气和气味分析》类似章节的更新版本。许多研究者已经指出放在本书最后作快速参考的这一章是他们在这一领域看到的最好的论述。这一章,先前出版时为“感官定向风味分析”,在本书中已经由作者进行了更新。

感谢这些章节的优秀著者。这些章节为风味与气味研究人员贡献了有价值的信息。同时,要感谢我的妻子 Deborah 给了我巨大的支持;感谢我的长孙 Charles R. Laskonis 给予实验室工作的支持,过去数年他一直与我工作在一起,作为一个风味学家他有着巨大的潜能。

译者序

2002 年译者之一范文来研究员获得江苏省委组织部、江苏省教育厅的资助,远赴美国俄勒冈州立大学做访问学者,师从 Michael Qian 教授从事风味化学研究工作,主要研究发酵饮料酒的风味。当时,阅读了第一版《风味,香气和气味分析》这本书,立即被其所吸引。一直以来,它指导着译者的风味研究工作。2012 年,获得第二版《风味,香气和气味分析》原著,仔细阅读后产生翻译此书的冲动。

鉴于本书原作者认为德国 Gerstel 公司在仪器分析方面的巨大贡献,译者联系到该公司在大陆的联系人员邱曹华先生(参与第一、第二章翻译),一并参与此书的翻译工作。

本书由范文来研究员、徐岩教授主译第五至第九章,并负责全书统稿工作。苏州市环境监测中心顾海东、秦宏兵和江苏省水文水资源勘测局苏州分局朱兴东主译第一、第二、第三、第四章,江南大学硕士研究生王晓欣、程平言、高文俊、曹长江、孙莎莎和张庄英参与部分章节的翻译工作。

本书的中文版出版将对我国食品风味研究提供最新的技术指导与支撑。本书可作为大专院校食品工程、酿酒工程专业本科生、研究生的参考教材,亦可供从事酿酒生产、科学研究、品质控制等工程技术人员参考。

范文来

二〇一三年二月春节

目 录

1 顺序搅拌子吸附萃取	1
1.1 引言	1
1.2 顺序搅拌子吸附萃取技术	1
1.2.1 仪器	3
1.2.2 顺序搅拌子吸附萃取技术流程	3
1.2.3 热脱附-气相色谱-(氮磷检测器)/质谱	4
1.2.4 气味化合物萃取效率	5
1.2.5 啤酒分析	9
1.3 带有 PDMS 和 EG Silicon 搅拌子顺序 SBSE 法	13
1.3.1 新涂层搅拌子 SBSE	13
1.3.2 有效萃取香味物质	13
1.4 结论	17
致谢	17
参考文献	18
2 选择性一维或二维气相色谱-质谱	20
2.1 引言	20
2.2 中心切割二维气相色谱	21
2.3 可选择一维或二维同时检测的气相色谱-质谱	21
2.3.1 仪器	22
2.3.2 搅拌子吸附萃取(SBSE)	23
2.3.3 大体积全蒸发技术	25
2.3.4 选择性一维或二维同时闻香或特定成分检测 气相色谱-质谱	25
2.3.5 选择性一维或二维同时检测的气相色谱-质谱的评价	28
2.3.6 威士忌中青香化合物搅拌子吸附萃取-热脱附 选择性一维或二维同时闻香的气相色谱-质谱	30
2.3.7 威士忌中硫化物大体积全蒸发技术-热脱附-选择性 一维或二维特定成分同时检测的气相色谱-质谱分析	32

2.4	选择性一维或二维带组分收集的气相色谱-闻香/质谱	38
2.5	结论	41
	致谢	41
	参考文献	41
3	搅拌子吸附萃取前简单衍生化改进亲水性待测组分的 吸附效率和色谱行为:酚类化合物的酰基化	45
3.1	搅拌子吸附萃取测定河水中的烷基酚和双酚 A	46
3.2	SBSE GC-MS 技术鉴别葡萄酒中烟污染化合物	48
3.3	SBSE GC-MS 测定酪蛋白中甲基苯酚类:酰基衍生化 提高 SBSE 回收率	53
	参考文献	58
4	搅拌子吸附萃取分析微生物霉腐臭代谢物	60
4.1	监测 ng/L 级霉腐臭代谢物分析方法	62
4.2	饮用水中土味素的搅拌子吸附萃取	63
4.3	加盐零食中土味素的搅拌子吸附萃取	65
4.4	自来水中富集霉腐臭异嗅的新方法	66
4.5	酪蛋白中卤代茴香醚污染	67
4.6	顶空吸附萃取气相色谱-飞行时间质谱真菌代谢物 化学分类学成分的多变量分析	76
	参考文献	83
5	一种基于气相色谱牛奶挥发性物质闻香分析新方法: 芳香物协同作用实例研究	87
5.1	引言	87
5.2	吸附萃取	88
5.2.1	商业样品富集技术	88
5.2.2	新型多通道样品富集设备	89
5.2.3	多通道聚二甲基硅氧烷(PDMS)橡胶捕集阱	89
5.3	牛奶中芳香物高容量顶空吸附萃取结合 TDS-CIS-GC-FID 技术	91
5.3.1	样品富集	91
5.3.2	标准品	91

5.3.3	仪器	91
5.4	基于气相色谱的中心切割组分收集新方法	92
5.5	单一化合物及其组合物离线中心切割 GCFC 捕集技术	94
5.5.1	由 GCFC 捕集在单个第二次 MCT 上的单一香气成分的缓慢释放	95
5.5.2	第一次 MCT 上吹扫-捕集的牛奶总香气剖面的缓慢释放	96
5.5.3	由 GCFC 中第二次 MCT 捕集的单个化合物中心切割组合物的缓慢释放	97
5.6	结论	98
	致谢	98
	参考文献	99
6	热带水果中香气活性挥发性物质特性	104
6.1	热带水果及其对健康的益处	104
6.2	热带水果风味特征:游离挥发物和糖苷结合挥发物——一种动态局面	105
6.3	香气物质的分离	106
6.4	香气物质对风味的贡献	108
6.5	一些进口热带水果的主要香气成分	110
6.5.1	芒果	110
6.5.2	西番莲果	115
6.5.3	番石榴	116
6.5.4	猕猴桃	116
6.5.5	荔枝	116
6.5.6	红毛丹果	117
6.5.7	菠萝	117
6.5.8	番木瓜	117
6.5.9	巴西番石榴	118
6.5.10	金虎尾	118
6.5.11	刺果番荔枝	118
6.5.12	洋木瓜	118
6.5.13	奎东茄	119
6.6	结论	119

参考文献	120
7 富含吡嗪水溶液配方产品的合成与特性	125
7.1 引言	125
7.2 材料与方法	126
7.2.1 顶空分析	126
7.2.2 自动固相微萃取分析	127
7.2.3 定量气相色谱/选择离子-质谱检测分析	128
7.3 样品制备	129
7.3.1 微波炉级定量,密封容器	129
7.3.2 中试级定量,密闭容器	130
7.3.3 开口容器	130
7.3.4 反应物	130
7.4 结果与讨论	130
7.4.1 定性与相对定量分析,密闭容器中的反应	130
7.4.2 最初的定量分析(吡嗪标准品)和相对定量分析 (环己酮作内标)	141
7.5 模型反应	144
7.5.1 应用多吡嗪标准品定量气相色谱/选择性离子- 质谱分析	150
7.5.2 开口容器反应	152
7.5.3 使用水溶液和含标记反应物悬浮液的研究 (密闭容器)	154
7.6 结论	161
致谢	161
参考文献	161
8 基于质谱解卷积软件使用自动连续二维气相色谱/质谱仪 建立精油化合物质谱库并追踪它们在金酒中的存在	165
8.1 引言	165
8.2 实验	166
8.2.1 样品	166
8.2.2 多维气相色谱/质谱和化合物质谱库建立过程	167
8.2.3 精油和蒸馏液杜松子成分追踪	168

8.2.4 解卷积软件	168
8.3 结果与讨论	169
8.4 结论	183
致谢	184
参考文献	184
 9 食品特征风味与异味	 189
9.1 引言	189
9.2 食品特征风味	190
9.2.1 中草药、香辛料和调味品风味	190
9.2.2 水果风味	195
9.2.3 蔬菜风味	200
9.2.4 美拉德类型、褐变和谷类风味	204
9.2.5 坚果风味	208
9.2.6 肉类和海产品风味	209
9.2.7 奶酪与乳制品风味	212
9.3 异常风味	216
9.4 结论	224
参考文献	224

1 顺序搅拌子吸附萃取

Nobuo Ochiai

1.1 引言

在气味分析中,气相色谱(GC)被看作为最主要的分析手段,原因是绝大多数的气味组分为挥发性化合物。为了测定不同样品基质中的痕量气味化合物,GC分析前需要进行相应的样品前处理。然而,没有一种前处理方式适合于各类不同化合物及样品基质。过去的一段时间,微型化及无溶剂化的前处理方式被认为是最重要的样品前处理方法之一,原因是这种方法灵敏度高,样品量小,快速,高效,低成本,低溶剂使用量。作为该类方法的典型代表,固相微萃取(SPME)(Arthur, Pawliszyn, 1990)及搅拌子吸附萃取(SBSE)(Baltussen 等, 1999)在近段时间内得到了发展。这两种方法非常简单,不用溶剂,使得萃取与富集在一个步骤中完成。该类方法大大提高了检测灵敏度,通过热脱附(TD),萃取组分可以直接引入气相色谱进行分析。尽管 SPME 及 SBSE 都可以实现顶空及浸入两种方式,但在气味组分分析中,SPME 常用顶空方式(HS-SPME),SBSE 常用浸入方式。SBSE 的富集倍数取决于被测物质在萃取涂层上的吸附量,由于搅拌子上的涂层[聚二甲基硅氧烷(PDMS)]吸附量是 SPME 的 50~250 倍,因此,SBSE 的富集倍数较 SPME 高。SBSE 已成功地用于分析不同基质中的气味化合物,如水、饮料、水果、植物、精油、醋(David, Sandra, 2007)。

本章讨论一种新型的 SBSE 方式,命名为顺序 SBSE。该章将传统的 SBSE 与顺序 SBSE 分析水样中的气味组分进行比较。在分析气味化合物时,通过顺序 SBSE 萃取,对于同时测定极性范围宽的多种化合物效果很好。另外,本章中还会介绍新型搅拌子聚乙烯-乙二醇(PEG)改良硅烷化涂层的传统 PDMS 搅拌子。

1.2 顺序搅拌子吸附萃取技术

如果化合物的辛醇-水的分配系数(K_{ow})已知,那么可以估算出水样中的

化合物在 PDMS 搅拌子的回收率。 $K_{o/w}$ 指在特定温度条件下,化合物在辛醇与水中的浓度比例。对于水样中的特定化合物,可以利用 $K_{o/w}$ 表示 SBSE 的应用效果。平衡条件下,PDMS 萃取到的化合物总量可通过下列公式计算出来:

$$K_{o/w} \approx K_{PDMSW} = \frac{C_{PDMS}}{C_w} = \frac{m_{PDMS}}{m_w} \frac{V_w}{V_{PDMS}}$$

C_{PDMS} 表示 PDMS 吸附的化合物浓度, C_w 表示化合物在水中的浓度, m_{PDMS} 表示 PDMS 吸附的化合物质量, m_w 表示化合物在水中的质量, V_w 表示水的体积, V_{PDMS} 表示 PDMS 涂层的体积,若 $V_w/V_{PDMS} = \beta$, 那么得到下式(m_0 表示化合物的总量):

$$\frac{K_{o/w}}{\beta} = \frac{m_{PDMS}}{m_w} = \frac{m_{PDMS}}{m_0 - m_{PDMS}}$$

$$\text{回收率} = \frac{m_{PDMS}}{m_0} = \frac{K_{o/w}/\beta}{1 + K_{o/w}/\beta}$$

疏水性的化合物 $K_{o/w}$ 高,回收率高;亲水性的化合物 $K_{o/w}$ 低,回收率低。例如,极性的化合物,回收率较低(Baltussen 等,1999)。为了使亲水性化合物的回收率提高,可以在样品中加入盐,如 20%~30% NaCl。然而,盐的加入将使得疏水性化合物的回收率降低(Leon 等,2003; Nakamura, Daishima, 2005)。因此,搅拌子同时萃取极性范围较宽的多种化合物时,仅仅加入盐得到的效果不是很好,这种情况下只能对各种化合物采取折中的分析条件。Ochiai 等人(2008)提出新型的顺序 SBSE 方法,利用两个搅拌子,通过两次萃取,对于同时分析水样中的极性范围宽的有机污染物有很好的效果。第一次萃取,样品中不加改进剂,主要萃取 $K_{o/w}$ 高的化合物($\lg K_{o/w} > 4.0$);第二次萃取,加入 30% NaCl,主要萃取中、低 $K_{o/w}$ 的化合物($\lg K_{o/w} < 4.0$);萃取完成后,两个搅拌子放入同一个空吸附管中解吸。该技术解决了同时测定疏水性和亲水性化合物的问题。该方法大大提高了水中 80 种农残($\lg K_{o/w}$: 1.70~8.35)的回收率,回收率:82%~113%(仅有 5 种亲水性化合物回收率小于 80%)。

Marsili 等人(2009)将顺序 SBSE 用于分析气味化合物,分析酪蛋白粉末中的“湿狗(wet dog)”异嗅组分。25mL 水溶液中含有 1g 酪蛋白,通过顺序 SBSE,缓冲液及盐作为改进剂,超过 60 种气味组分包括异嗅化合物(如三卤茴香醚^①)被检出,31 种化合物(如三卤茴香醚、土味素^②、蛋氨酸^③、愈创木酚、吡啶、

① 也译为三卤苯甲醚。

② 也译为土臭素,反-1,10-二甲基-反-9-萜醇。

③ 即 3-甲硫基-1-丙醛。

粪臭素、*E*-2-壬烯醛^①通过加标回收被定量。该方法线性范围宽, 20~6000 ng/g ($r^2 > 0.9905$), 重现性好(相对标准偏差 $RSD < 6.5\%$)。

1.2.1 仪器

带热脱附单元(TDU)的 TD-GC-MS, 装配 MPS2 自动进样器及 CIS4 程序升温(PTV)进样口(Gerstel, 德国鲁尔), 这些装置安装在 Agilent 7890A 气相色谱和 5975 质谱检测器上。氮磷检测器(NPD)安装在 GC-MS 上。

1.2.2 顺序搅拌子吸附萃取技术流程

搅拌子来自 Gerstel 公司(德国鲁尔), PDMS 搅拌子涂层量为 $24\mu\text{L}$, 取乙二醇硅搅拌子涂层容量为 $32\mu\text{L}$ 。第一次 SBSE, 5 mL 水溶液样品放于 10 mL 顶空瓶中, 加入第一个搅拌子后盖好盖子。几个样品同时置于多位点磁力搅拌台(20 位, 日本东京)上, 室温 24°C 搅拌萃取 60 min, 转速 1500 r/min。萃取完后, 用镊子将搅拌子取出, 用 Milli-Q 水冲洗, 无麻纸巾擦拭后放入玻璃 TD 管中。玻璃管临时放置在 MPS2 密封样品盘上。第二次萃取, 将 30% NaCl 溶解在第一次萃取后的样品中, 再放入第二个搅拌子, 盖好盖子, 置于磁力搅拌台上, 采用第一次搅拌萃取的同样条件进行搅拌萃取。萃取完成后, 用镊子将搅拌子取出, 用 Milli-Q 水冲洗, 无麻纸巾擦拭后放入已放第一个搅拌子的玻璃 TD 管中。传统 SBSE 在加入及不加改进剂(如 30% NaCl 或甲醇)中萃取 2 h 作为对比。图 1-1 为顺序 SBSE 的实验示意图。

当用 30% NaCl 作为改进剂时, 顺序 SBSE 可以只用一个搅拌子。但是, 如果当第二次萃取用各种不同的改进剂时, 如有机溶剂(如 20% 甲醇)、衍生化试剂、pH 调节剂, 最好用两个不同的搅拌子, 以免改进剂对第一次吸附产生影响。当然, 顺序 SBSE 也可使用两个不同类型的搅拌子, 如一个使用传统的 PDMS 搅拌子, 另一个用极性强一点的 EG Silicon 搅拌子。

活化搅拌子: 使用 Milli-Q 纯水和二氯甲烷-甲醇(1:1), 分别浸泡 24 h; 从溶剂中取出搅拌子, 放入干净表面皿室温下干燥 1 h。最后, 搅拌子在 250°C (PDMS 搅拌子)或 220°C (EG Silicon 搅拌子)氮气中加热活化 10 min。

^① 此处写为“*E*-”, 本书中有时写成“(*E*)-”, 原文如此, 翻译时没有将各章写法统一。对应的, 有时写成“*Z*-”, 有时写成“(*Z*)-”。

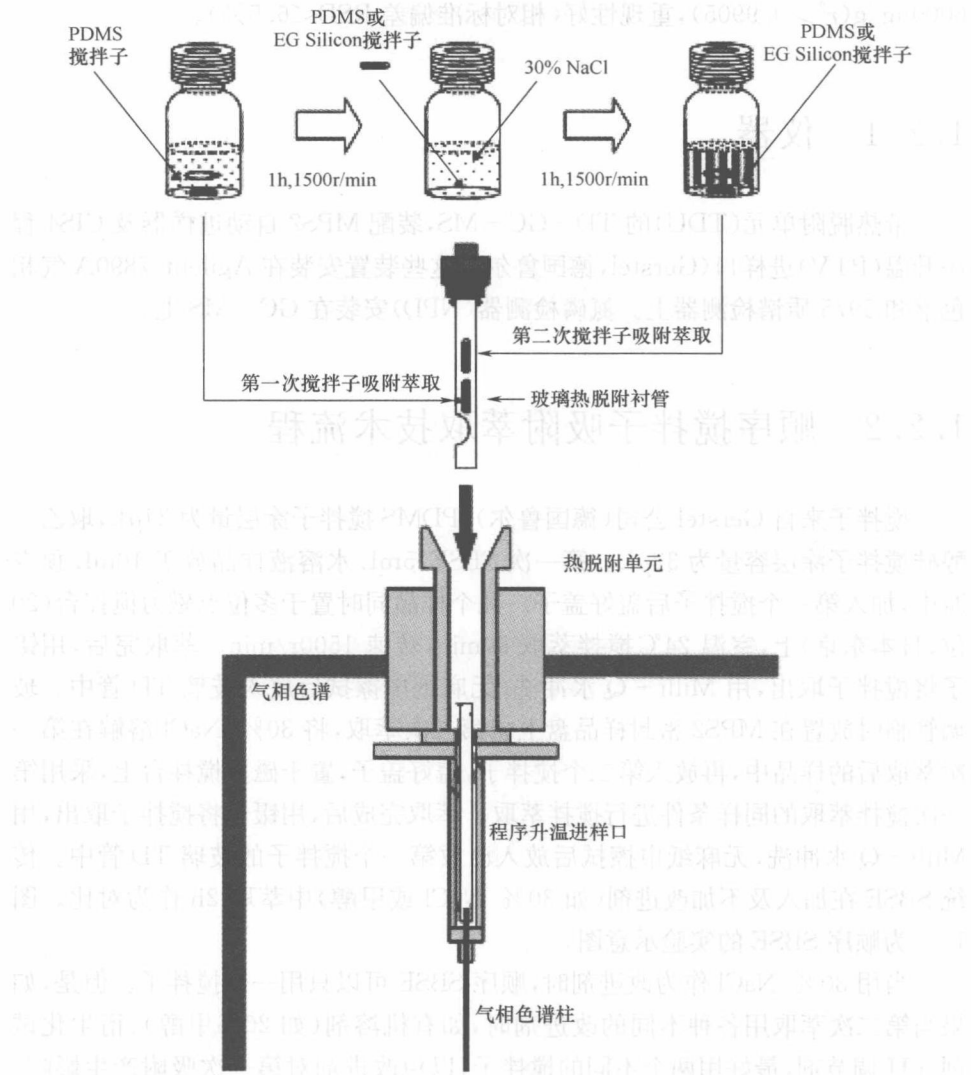


图 1-1 顺序 SBSE 实验示意图

1.2.3 热脱附-气相色谱-(氮磷检测器)/质谱

两个搅拌子的热脱附(TD)通过 TDU 程序升温实现,40℃(保持 1min)以 720℃/min 升温至 220℃(保持 5min),脱附流量 50mL/min。TDU 采用

溶剂放空模式,最初 1min 用 40℃,目的是除去 EG Silicon 搅拌子上的残留水分。欲解吸的化合物在 20℃ 聚焦在进样 PTV 衬管中的 Tenax TA,以便进行 GC-MS 分析。解吸后,进样口 PTV 程序升温,以 720℃/min 从 20℃ 升至 240℃ (保持 5min),Tenax 捕集的化合物进到色谱柱中。进样口采用分流模式,分流比 1:15。用 DB-Wax 熔融硅毛细管色谱柱(30m×0.25mm 内径,0.25μm 膜厚,安捷伦科技有限公司),载气 He,柱温箱程序升温从 40℃ (保持 2min)以 10℃/min 升至 240℃ (保持 10min)。质谱采用电子离子化以扫描模式运行(电压 70V)。扫描范围 m/z 29~300,样品速率 2 次/s,采集速率 2.68 次/s。NPD 与 MS 同时运行,氮磷检测器温度设定 325℃;H₂ 流速 3.0mL/min,He 补偿 5.0mL/min,空气流速 60.0mL/min。MS 与 NPD 分流比为 1:1。

1.2.4 气味化合物萃取效率

为了评价顺序 SBSE 对于水样中气味化合物分析的萃取效率,分析了包括水中各种各样气味化合物(如醇、醛、酯、内酯、单萜、类单萜烯和酚)的 16 种模式化合物,并传统加盐及不加盐的 SBSE 回收率比较。模式化合物的 $\lg K_{o/w}$ 值通过 SRC-KOWWIN 软件包(Syracuse Research, Syracuse, 纽约)按照碎片常数估计法(Meylan, Haward, 1995)计算,范围是 1.34(愈创木酚)~4.83(柠檬油精)。每个模式化合物浓度是 100ng/mL。通过比较搅拌子进样与标准品溶液直接液体进样的峰面积,得到回收率,在玻璃解吸管中的两个搅拌子进入到 TDU 系统。图 1-2 为加标样品萃取后的总离子流图(TIC):(a)传统 SBSE,无改进剂;(b)传统 SBSE,加 30% NaCl;(c)顺序 SBSE。表 1-1 显示 5mL 样品体积和 24μL 容量的 PDMS 的 SBSE 理论回收率、不加改进剂传统 SBSE 的回收率、加 30% NaCl 传统 SBSE 的回收率及顺序 SBSE 的回收率。对于不加盐传统 SBSE,除醇外, $\lg K_{o/w} > 2.8$ 的化合物(如己酸乙酯、壬醛、辛酸乙酯、β-大马酮和柠檬油精)与相应的理论回收率比,显示了较好的萃取效果,但其他化合物(特别是醇和酚,这些化合物含羟基官能团)偏差较大;对于加 30% NaCl 的传统 SBSE, $\lg K_{o/w} < 3.6$ 的化合物萃取回收率由于加盐明显提高,如己醛($\lg K_{o/w}$: 1.80)、γ-壬内酯($\lg K_{o/w}$: 2.08)和里哪醇($\lg K_{o/w}$: 3.38),回收率分别从 15% 增加到 43%、28% 到 62%、41% 到 80%。但对于 $\lg K_{o/w} > 3.8$ 的化合物萃取回收率明显降低,如辛酸乙酯($\lg K_{o/w}$: 3.81)、柠檬油精($\lg K_{o/w}$: 4.83),回收率分别从 100% 下降到 67%、94% 到 28%。与传统加盐或不加盐 SBSE 相反,顺序

SBSE 能够减少盐对 $\lg K_{o/w} > 3.8$ 化合物的负面影响。通过盐的加入,使得亲水性溶质的回收率得以提高,从而使得 $\lg K_{o/w} > 2.5$ 的 9 个化合物有 90%~100% 的高回收率。虽然 $\lg K_{o/w} < 2.5$ 的 7 种化合物回收率在 7.6%~85%,但这 7 种化合物与最初的理论回收率相当甚或超过其理论回收率(如己醛和 γ -壬内酯)。

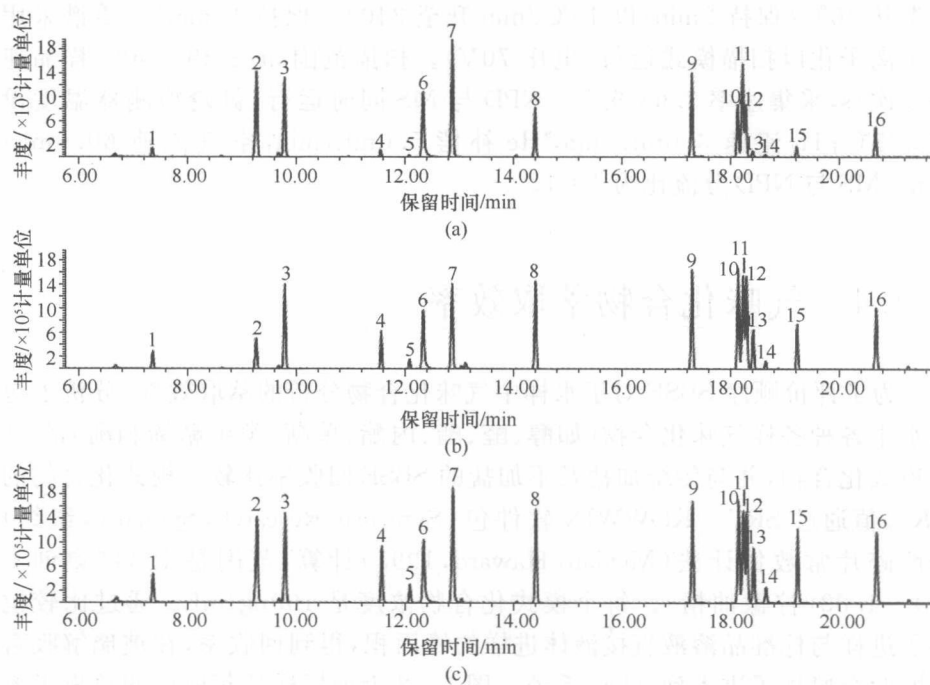


图 1-2 加标样品总离子流图

(a)无改进剂传统 SBSE (b)加盐传统 SBSE(30% NaCl) (c)顺序 SBSE

1—己醛($\lg K_{o/w}$:1.80) 2—柠檬油精($\lg K_{o/w}$:4.83) 3—己酸乙酯($\lg K_{o/w}$:2.83)

4—己醇($\lg K_{o/w}$:1.82) 5—3-己醇($\lg K_{o/w}$:1.61) 6—壬醛($\lg K_{o/w}$:3.27)

7—辛酸乙酯($\lg K_{o/w}$:3.81) 8—里哪醇($\lg K_{o/w}$:3.38) 9—香茅醇($\lg K_{o/w}$:3.56)

10—乙酸-2-苯乙酯($\lg K_{o/w}$:2.57) 11— β -大马酮($\lg K_{o/w}$:4.21)

12—香叶醇($\lg K_{o/w}$:3.47) 13—*p*-伞花-8-醇($\lg K_{o/w}$:2.49)

14—愈创木酚($\lg K_{o/w}$:1.34) 15—苯乙醇($\lg K_{o/w}$:1.57)

16— γ -壬内酯($\lg K_{o/w}$:2.08)

表 1-1 水中模式气味化合物 100ng/mL SBSE 回收率比较

化合物	$\lg K_{o/w}$ ②	回收率/%			
		理论③	PDMS④	PDMS-盐⑤	顺序 SBSE⑥
愈创木酚	1.34	9.5	1.5	5.6	9.3
苯乙醇①	1.57	15	0.9	4.2	7.6
3-己醇	1.61	16	1.2	6.7	12
己醛	1.80	23	15	43	59
己醇	1.82	24	3.3	19	32
γ -壬内酯	2.08	37	28	62	85
<i>p</i> -伞花-8-醇	2.49	60	4.6	34	49
乙酸-2-苯乙酯	2.57	64	40	85	99
己酸乙酯	2.83	76	77	86	97
壬醛	3.27	90	89	80	94
里哪醇	3.38	92	41	80	94
香叶醇	3.47	93	42	82	94
香茅醇	3.56	95	73	89	101
辛酸乙酯	3.81	97	103	67	103
β -大马酮	4.21	99	102	85	90
柠檬油精	4.83	100	94	28	96

注:PDMS=聚二甲基硅氧烷;SBSE=搅拌子吸附萃取。

①浓度:1000ng/mL。

② $\lg K_{o/w}$ 值使用 SRC-KOWWIN 软件包计算。

③理论 SBSE 回收率使用 5mL 样品和 24 μ L 容量的 PDMS。

④不加改进剂传统 SBSE。

⑤加盐传统 SBSE(30% NaCl)。

⑥顺序 SBSE,第一次萃取不加改进剂,第二次萃取加盐(30% NaCl)。

图 1-3 显示了纯麦芽威士忌“B 12 年”(用中性水稀释 5 倍)通过(a)不加改进剂传统 SBSE;(b)加盐传统 SBSE(30% NaCl)及(c)顺序 SBSE 的 TIC 图。非常有趣的是,一些 $\lg K_{o/w} > 4.0$ 的憎水性化合物如壬酸乙酯($\lg K_{o/w}$:4.30)、辛酸异戊酯($\lg K_{o/w}$:5.24)、十二酸乙酯($\lg K_{o/w}$:5.78)、橙花叔醇($\lg K_{o/w}$:5.68)和法呢醇($\lg K_{o/w}$:5.77),它们在色谱图(a)中的保留时间(RT)分别为 14.18min、15.99min、18.23min、20.34min 和 23.70min;在色谱图(b)中,或者峰很小,或者不能检测到;在色谱图(c)中,它们可以再次被清晰地检测到。对于 $\lg K_{o/w} < 3.0$ 的亲水性化合物,如丁酸乙酯(RT: 6.44min, $\lg K_{o/w}$: 1.85)、己醇(RT: