

岛津 Off-Flavor 系统分析食用油中异味成分

GCMSMS-132

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器结合 Off-flavor 异味分析数据库建立了 150 种异味物质分析的方法，并用该方法对食用油中异味成分进行测定。该方法操作简便，分析速度快，适合食用油中异味成分的快速筛查。

关键词：Off-Flavor 食用油 异味成分

食用油是人们生活中不可缺少的烹调原料和健康必需的营养品，食用油在制作或储存过程中会产生不同的气味，在制油过程中，油料经高温蒸炒产生的多种气味物质，会转移到油中，从而构成食用油特殊的气味。在制油过程中也会产生各种不同的异味，如用炒焦的料胚制得的油具有焦糊味，碱炼的油具有“肥皂味”，而浸出的油脂又具有溶剂味。油脂由于储存条件不当会引起酸败的异味，如难闻的哈喇味、恶臭味等。食用油脂的气味直接影响食品的风味质量和食用价值。随着人民生活水平的提高，对油脂质量的要求越来越高。因此建立一种快速有效的检测食用油中气味物质的方法至关重要。

要。

目前，对食用油气味组成的评价主要有感官评价法和仪器评价法，其中仪器评价又包括固相萃取-气相色谱技术、气质联用法、电子鼻、电子舌等技术。感官评价法具有主观性，且面对各式各样的掺伪手段，主观嗅觉根本无法辨别真伪，必须借助现代仪器分析技术对食用油的气味物质进行客观、系统的研究与分析。

本文利用异味分析系统，无需复杂设置，无需异味物质标准品，即可轻松创建 150 种异味物质定性半定量的方法，可对食用油中的异味成分进行快速的筛查。

实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：GCMS-TQ8040

AOC-6000 多功能自动进样器

试剂：正构烷烃混合标准品

对溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苊 -d10 混合标准品

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：SPME FIB-C-WR-100/10, PDMS

老化温度：270℃

老化时间（萃取前）：15 min

平衡温度：80℃

平衡时间：5 min

萃取时间：20 min

进样口温度：250℃

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap Pure-Wax, 30 m × 0.25 mm
× 0.25 μm

柱温程序：50℃ (5 min) _10℃ /min_
250℃ (10 min)

载气压力：83.5 kPa

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200℃

接口温度：250℃

检测器电压：调谐电压 +0.3 kv

采集方式：SCAN/MRM

1.3 样品的制备

称取 2.5 g 食用油样品，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME) 装置按照 1.2 方法进行在线样品前处理，用 GCMS-TQ8040 进行在线检测。

■ 结果与讨论

2.1 异味分析方法建立流程

采用异味分析方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法采集 C9~C30 正构烷烃标品，用于计算异味物质的保留时间。正构烷烃标品色谱图见图 1。使用 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定 4- 溴氟苯、1, 2- 二氯苯 -d4、萘 -d10 等 3 个校正内标，校正内标标品色谱图见图 2。

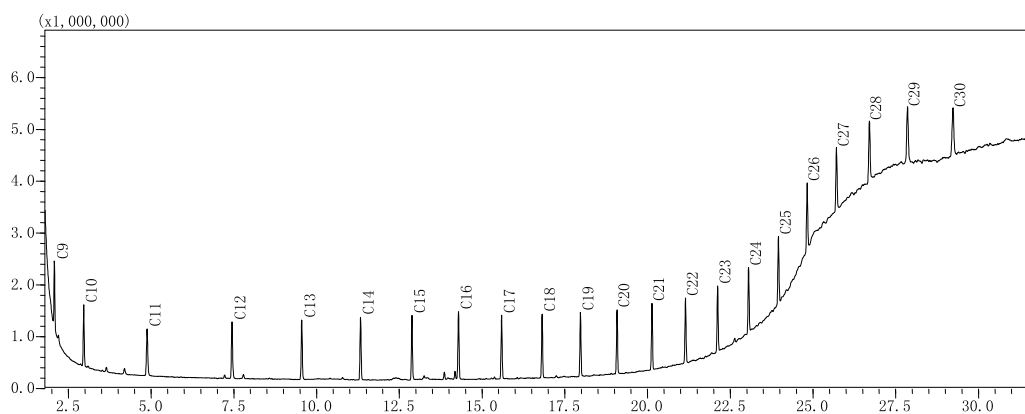


图1 正构烷烃 (C9-C30) 色谱图

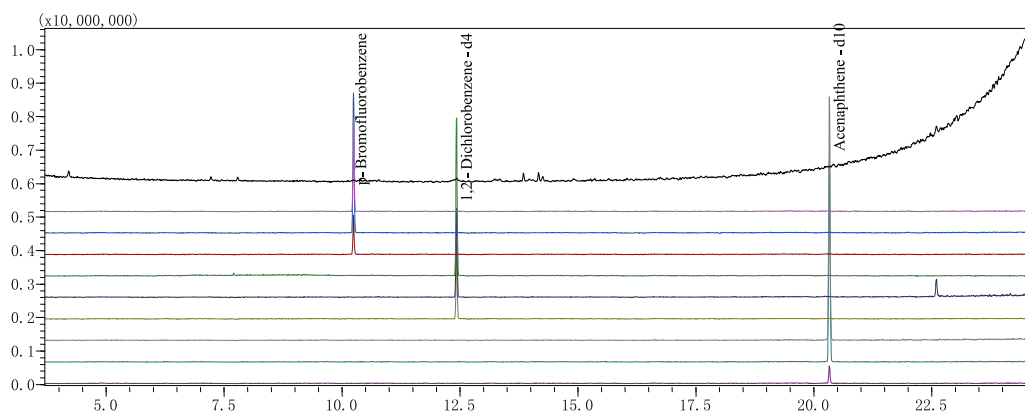


图2 校正内标标品色谱图

利用以上所得数据及 Off-flavor 异味分析数据库自动创建 150 种异味物质的定性半定量方法。Off-flavor 异味分析数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 3、图 4。

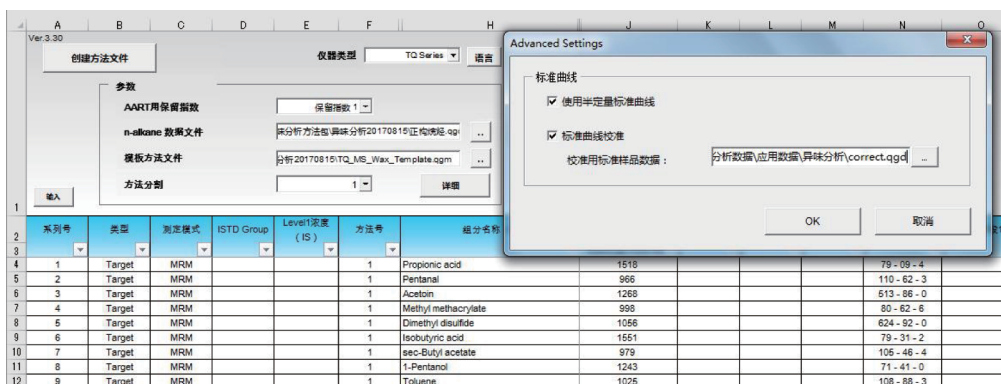


图3 Off-flavor异味分析数据库方法创建界面

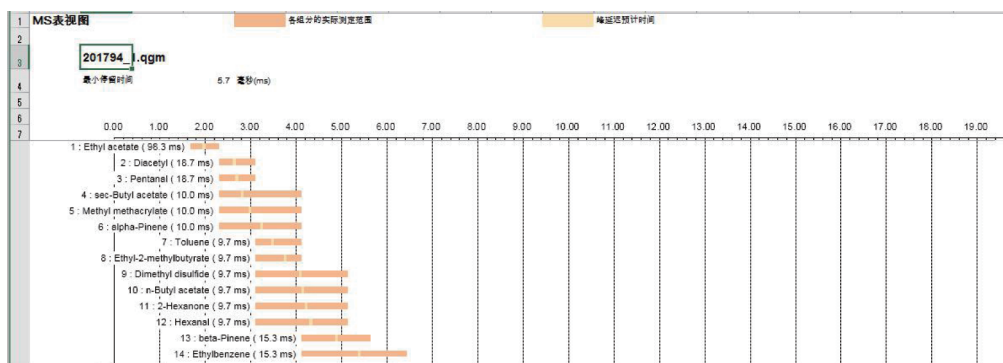


图4 Off-flavor异味分析数据库方法创建完成界面

2.2 异味样品筛查结果

采用创建的 150 种异味物质分析方法对 4 种食用油样品进行检测，得到各样品测试结果如表 1-4 所示。

2.2.1 菜籽油样品测试结果

称取 2.5 g 菜籽油样品，置于顶空瓶中压盖，按照 1.2 方法进行处理并测试，得到菜籽油样品的测试结果：

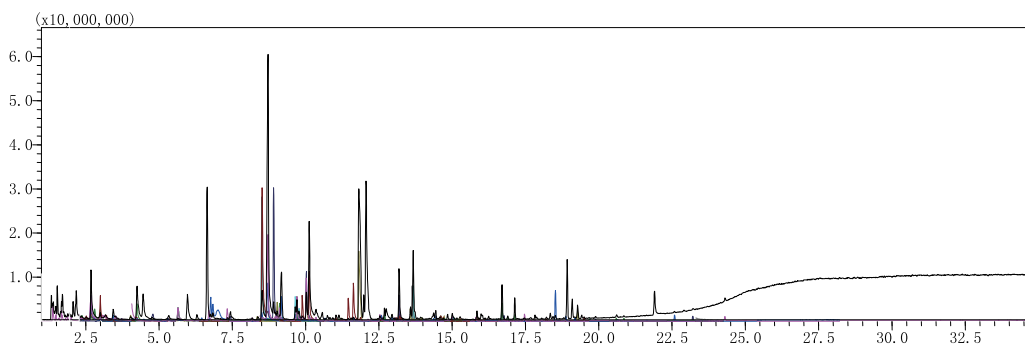


图5 菜籽油样品色谱图

表1 菜籽油样品异味筛查结果(浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Pentanal	戊醛	110-62-3	108.0	100	杏仁味, 辣味, 麦芽味
2	Toluene	甲苯	108-88-3	1.8	2000	油漆味
3	Dimethyl disulfide	二甲基二硫	624-92-0	3.4	100	白菜味, 洋葱味, 腐烂味
4	Hexanal	正己醛	66-25-1	62.9	1	呈生的油脂和青草气
5	2-Heptanone	2-庚酮	110-43-0	1.0	10	皂香
6	2-Methylpyrazine	2-甲基吡嗪	109-08-0	14.6	1000	爆米花的香味
7	2-Octanone	仲辛酮	111-13-7	4.0	10	皂味, 汽油味
8	Octanal	正辛醛	124-13-0	8.7	100	青辛尖锐而有力的脂蜡香, 带果香茉莉气息
9	trans-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	39.5	10	脂肪香, 皂香, 杏仁香
10	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫	3658-80-8	0.5	0.1	卷心菜味, 鱼味, 硫磺味
11	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	1,2,4,5-四甲苯	95-93-2	0.3	10	甜味, 腐臭味
12	Acetic acid	乙酸	64-19-7	68.6	1000	酸味
13	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	24683-00-9	0.1	0.01	土味、香料味、青椒味
14	Propionic acid	丙酸	79-09-4	22.1	1000	腐臭味, 辛辣味, 酱油
15	2-Undecanone	甲基壬基甲酮	112-12-9	27.4	10	青香, 橙子香味
16	trans-2-Decenal	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	5.5	1	橙子香味
17	Isovaleric acid	异戊酸	503-74-2	0.6	100	腐臭味, 汗水味, 酸味
18	p-Dibromobenzene	1,4-二溴苯	106-37-6	3.0	100	有二甲苯的气味

2.2.3 芝麻油样品测试结果

称取 2.5 g 芝麻油样品, 置于顶空瓶中压盖, 按照 1.2 方法进行处理并测试, 得到芝麻油样品的测试结果:

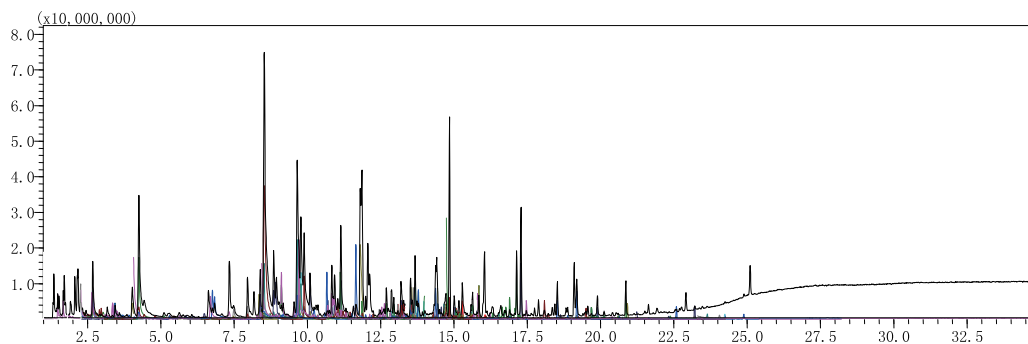


图6 芝麻油样品色谱图

表2 芝麻油样品异味筛查结果(浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Toluene	甲苯	108-88-3	5.6	2000	油漆味
2	Dimethyl disulfide	二甲基二硫	624-92-0	33.3	100	白菜味, 洋葱味, 腐烂味
3	Hexanal	正己醛	66-25-1	175.9	1	呈生的油脂和青草气
4	2-Heptanone	2-庚酮	110-43-0	2.1	10	皂香
5	Styrene	苯乙烯	100-42-5	2.0	100	汽油味、香油味
6	2-Octanone	仲辛酮	111-13-7	1.8	10	皂味, 汽油味
7	Octanal	正辛醛	124-13-0	26.7	100	青辛尖锐而有力的脂蜡香
8	trans-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	75.2	10	脂肪香, 皂香, 杏仁香
9	2-Ethylpyrazine	2-乙基吡嗪	13925-00-3	43.4	100	花生酱香, 木香
10	alpha-Methylstyrene	2-苯基-1-丙烯	98-83-9	0.1	10	汽油味, 香油味
11	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫	3658-80-8	4.0	0.1	卷心菜味, 鱼味, 硫磺味
12	Acetic acid	乙酸	64-19-7	82.7	1000	酸味
13	Benzaldehyde	苯甲醛	100-52-7	8.3	1000	杏仁味, 焦糖味
14	Propionic acid	丙酸	79-09-4	19.5	1000	腐臭味, 辛辣味, 酱油
15	2-Nonenal	反式-2-壬醛	18829-56-6	1.1	1	纸味
16	Isophorone	异佛尔酮	78-59-1	1.7	100	带有薄荷香或樟脑样味
17	2-Undecanone	甲基壬基甲酮	112-12-9	28.4	10	青香, 橙子香味
18	trans-2-Decenal	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	8.5	1	橙子香味
19	Salicylaldehyde	2-羟基苯甲醛	90-02-8	6.5	1	草药味, 烤面包味
20	Naphthalene	萘	91-20-3	0.4	10	焦油味
21	Caproic acid	己酸	142-62-1	0.4	100	汗臭味
22	Benzyl alcohol	苯甲醇	100-51-6	11.0	100	甜味, 芳香味
23	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	2.2	10	汽油味, 橡胶味
24	o-Bromophenol	2-溴苯酚	95-56-7	1.9	1	酚味, 碘味
25	p-Ethylguaiaicol	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	0.4	0.1	呈香辛料和丁香油香气
26	p-Cresol	4-甲基苯酚	106-44-5	0.3	1	呈烟熏、草药气味
27	Eugenol	丁香酚	97-53-0	0.1	1	有干甜的花香和辛香
28	Capric acid	正癸酸	334-48-5	0.2	10	油脂味, 陈腐味
29	Isoeugenol	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	97-54-1	0.3	0.1	芳香气味
30	Indole	吲哚	120-72-9	0.7	10	灼烧味, 樟脑球味

2.2.4 变质花生油样品测试结果

称取 2.5 g 变质花生油样品, 置于顶空瓶中压盖, 按照 1.2 方法进行处理并测试, 得到变质花生油样品的测试结果:

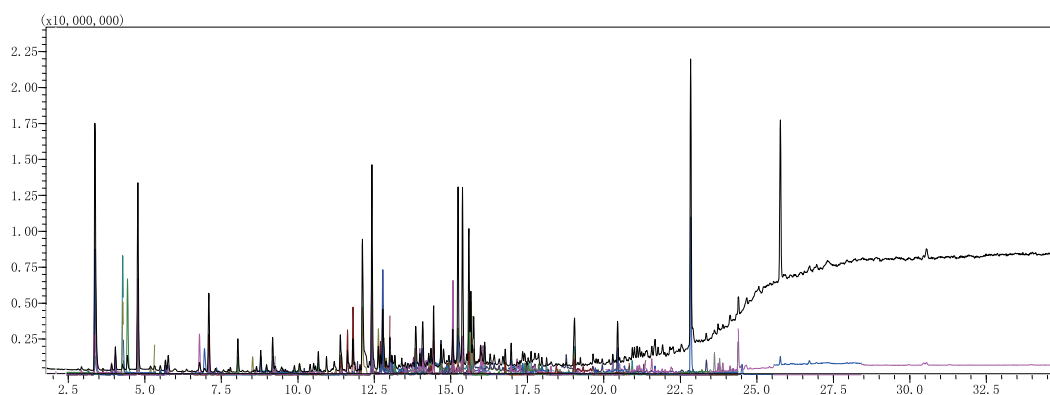


图7 变质花生油样品色谱图

表3 变质花生油样品异味筛查结果(浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Ethyl acetate	乙酸乙酯	141-78-6	11.1	1000	菠萝香味
2	Pentanal	戊醛	110-62-3	44.6	100	杏仁味, 辣味, 麦芽味
3	sec-Butyl acetate	乙酸仲丁酯	105-46-4	1.9	100	甜味, 化学味
4	alpha-Pinene	2-蒎烯	80-56-8	0.2	10	溶剂味
5	Toluene	甲苯	108-88-3	8.3	2000	油漆味
6	Hexanal	正己醛	66-25-1	342.6	1	呈生的油脂和青草气
7	Ethylbenzene	乙基苯	100-41-4	1.1	100	汽油味
8	m-Xylene	间二甲苯	108-38-3	2.6	2000	塑料味
9	2-Heptanone	2-庚酮	110-43-0	1.6	10	皂香
10	Styrene	苯乙烯	100-42-5	1.2	100	汽油味、香油味
11	2-Octanone	仲辛酮	111-13-7	6.5	10	皂味, 汽油味
12	Octanal	正辛醛	124-13-0	113.6	100	青辛尖锐而有力的脂蜡香
13	trans-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	87.4	10	脂肪香, 皂香, 杏仁香
14	Acetic acid	乙酸	64-19-7	54.7	1000	酸味
15	n-Decanal	癸醛	112-31-2	2.8	1	皂味、脂蜡香、橙皮香
16	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	24683-00-9	0.2	0.01	土味、香料味、青椒味
17	Propionic acid	丙酸	79-09-4	15.0	1000	腐臭味, 辛辣味, 酱油
18	2-Nonenal	反式-2-壬醛	18829-56-6	6.4	1	纸味
19	1-Octanol	正辛醇	111-87-5	0.2	100	金属味, 烧焦味, 化学味
20	2-Methylisoborneol	2-甲基异冰片	2371-42-8	32.5	0.1	土味, 发霉味
21	trans-2-Decenal	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	7.8	1	橙子香味
22	p-Dibromobenzene	1,4-二溴苯	106-37-6	32.9	100	有二甲苯的气味
23	Caproic acid	己酸	142-62-1	1.2	100	汗臭味
24	Benzyl alcohol	苯甲醇	100-51-6	14.2	100	甜味, 芳香味
25	1-Methylnaphthalene	1-甲基萘	90-12-0	0.2	100	甜味, 腐臭味
26	p-Ethylguaiacol	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	13.2	0.1	呈香辛料和丁香油香气
27	p-Cresol	4-甲基苯酚	106-44-5	0.2	1	呈烟熏、草药气味
28	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	0.1	0.1	塑料, 粪便气味
29	2,3-Xylenol	2,3-二甲酚	526-75-0	0.9	1	汽油味
30	gamma-Decalactone	丙位癸内酯	706-14-9	0.2	1	脂肪和桃子香气
31	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	1.3	100	青香味, 油脂香味
32	Eugenol	丁香酚	97-53-0	0.1	1	有干甜的花香和辛香
33	p-Ethylphenol	4-乙基苯酚	123-07-9	1.5	100	苯酚味, 香料味
34	Capric acid	正癸酸	334-48-5	0.2	10	油脂味, 陈腐味
35	Phenylacetic acid	苯乙酸	103-82-2	1.5	10	花香味, 蜂蜜味

2.2.5 某一餐厅食用油样品测试结果

称取 2.5 g 某一餐厅食用油样品，置于顶空瓶中压盖，按照 1.2 方法进行处理并测试，得到某一餐厅食用油样品的测试结果：

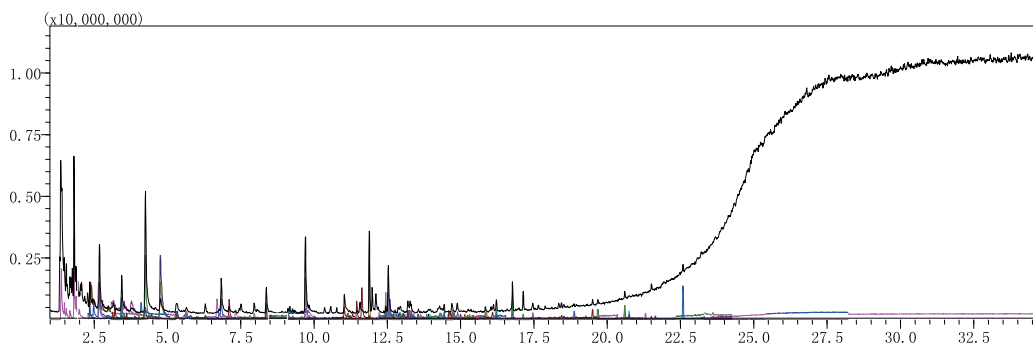


图8 某餐厅食用油样品色谱图

表4 某餐厅食用油样品异味筛查结果(浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Pentanal	戊醛	110-62-3	15.6	100	杏仁味, 辣味, 麦芽味
2	Toluene	甲苯	108-88-3	2.0	2000	油漆味
3	Hexanal	正己醛	66-25-1	40.4	1	呈生的油脂和青草气
4	Ethylbenzene	乙基苯	100-41-4	0.3	100	汽油味
5	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	0.1	1000	天竺葵味
6	m-Xylene	间二甲苯	108-38-3	0.3	2000	塑料味
7	o-Xylene	邻二甲苯	95-47-6	0.1	2000	天竺葵味
8	Octanal	正辛醛	124-13-0	2.5	100	青辛尖锐而有力的脂蜡香
9	trans-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	53.5	10	脂肪香, 皂香, 杏仁香
10	Acetic acid	乙酸	64-19-7	13.4	1000	酸味
11	trans,trans-2,4-Heptadienal	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	5.3	2000	烧油味
12	Propionic acid	丙酸	79-09-4	3.4	1000	腐臭味, 辛辣味, 酱油
13	2-Nonenal	反式-2-壬醛	18829-56-6	0.3	1	纸味
14	trans-2-Decenal	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	1.6	1	橙子香味
15	alpha-Terpineol	α -松油醇	98-55-5	0.5	100	薄荷味、茴香味、油味
16	Benzyl alcohol	苯甲醇	100-51-6	1.0	100	甜味, 芳香味
17	o-Bromophenol	2-溴苯酚	95-56-7	1.8	1	酚味, 碘味
18	p-Cresol	4-甲基苯酚	106-44-5	0.1	1	呈烟熏、草药气味
19	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	0.1	0.1	塑料, 粪便气味
20	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	0.4	100	青香味, 油脂香味
21	Eugenol	丁香酚	97-53-0	0.1	1	有干甜的花香和辛香

■ 结论

本文使用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪结合 Off-flavor 异味分析数据库对食用油中异味物质进行测定。通过采集正构烷烃和校正内标数据，利用 Off-flavor 异味分析数据库自动创建 150 种异味物质的检测方法，无需异味物质标准品，即可对食用油中异味物质进行定性半定量。结果表明，岛津 GCMS-TQ8040 和 Off-flavor 异味分析数据库操作简便，可用于食用油中异味物质的快速筛查。