

GC-MS/MS 结合岛津气味分析数据库测定液态奶中的风味物质

GCMSMS-138

摘要: 本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪结合 AOC-6000 多功能自动进样装置的 SPME 进样方式, 并利用岛津 Smart MRM 气味数据库建立了液态奶(原奶、调味奶及酸奶)中 150 种气味物质分析方法, 采用校准用标准样品生成的曲线进行半定量分析, 使用样品中估算出的浓度与气味阈值进行比较, 筛查出特征风味成分。该方法操作简单便捷, 分析速度快, 适合液态奶样品中风味物质的筛查。

关键词: GC-MS/MS 气味数据库 风味物质 液态奶

风味是一些物质刺激嗅觉神经通过鼻子或口腔而被感知。能产生风味的化学物质叫风味物质, 它包括香味物质和臭味物质, 一般这些物质具有挥发性。风味也是判断某些物质或产品好坏的重要指标, 乳制品作为一种商品, 稳定且良好的风味不仅是消费者对某一品牌忠诚度的体现, 而且也是企业在国际竞争中占有绝对优势的最佳保证。因此, 乳制品风味物质的研究, 不仅对了解乳制品的化学组成有着重要意义, 而且对乳制品生产及其质量控制也有重大的实践意义。

岛津公司推出的气味分析系统是由数据库(SmartDatabase)结合 GCMS 单级质谱仪或 GCMSMS 串

级质谱仪构成的系统, 也可以同时连接 Sniffer 嗅辨仪。数据库登录有对气味影响的主要成分(约 150 种化合物)和分析时所需的参数和感官信息(气味特征和气味阈值等)。因此, 即使是在气味分析方面知识和经验尚浅的分析人员, 也可马上开始进行气味成分的分析。

本文利用 SPME-GC-MS/MS 结合岛津气味数据库, 可实现在无标准品的情况下快速建立液态奶样品中 150 种风味物质的筛查方法, 为乳品企业的生产及其质量控制提供借鉴。

实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器 +GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

SPME 参数:

SPME 纤维: 60 μm Carboxen/PDMS

老化温度: 260 $^{\circ}\text{C}$

样品平衡温度: 80 $^{\circ}\text{C}$

样品平衡时间: 20 min

解吸时间: 2 min

萃取时间: 15 min

GCMSMS 分析条件:

色谱柱: InertCapPure-Wax (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

柱温程序: 50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) $_10^{\circ}\text{C}/\text{min}_250^{\circ}\text{C}$ (10 min)

载气控制方式: 恒压控制, 83.5 kPa

进样方式: 分流进样

分流比: 5:1

离子源温度: 200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

采集模式: MRM(MRM 离子对见气味系统数据库)。

1.3 样品前处理

将顶空瓶置于烘箱中 120℃烘烤 30 min，将待测样品精确称取 1.5 g 装入顶空瓶，封瓶后按 1.2 条件上机分析。

结果与讨论

2.1 气味系统方法建立流程

岛津气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 4- 溴氟苯、1, 2- 二氯苯 -d4、苊 -d10 等 3 个内标物标准品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分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。

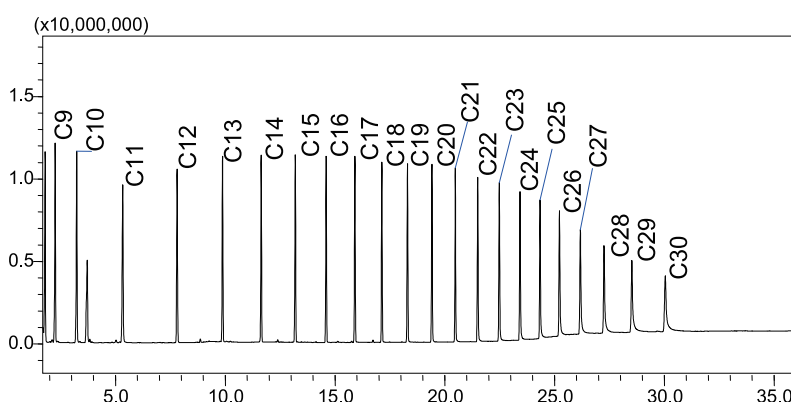


图1 正构烷烃色谱图

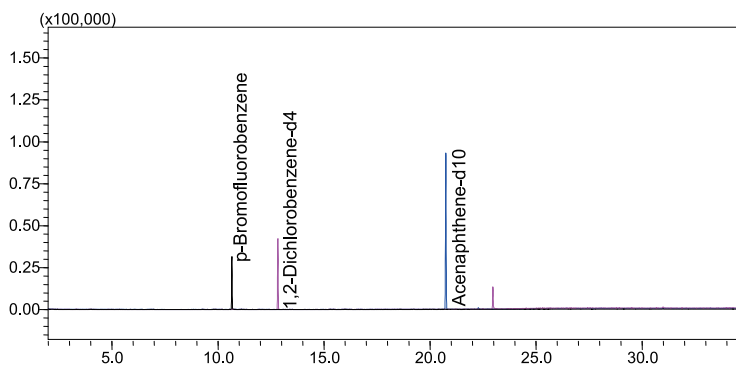


图2 校正内标样品色谱图

然后利用所得数据及气味系统 Smart Database 数据库建立筛查方法文件。GCMS-TQ8040 可利用该方法对 150 种气味物质进行筛查。图 3 为 Smart Database 数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

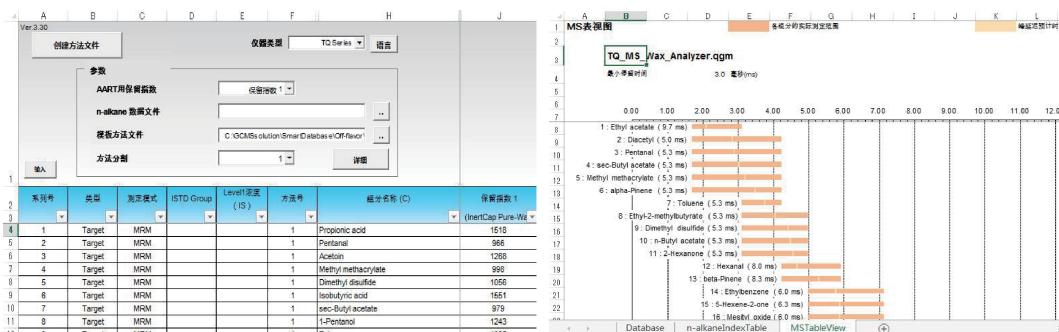


图3 气味物质Smart Database数据库界面

2.2 空瓶测试结果

将空白顶空瓶于烘箱中 120℃ 烘烤 30 min 后，上机分析，其色谱图见图 3 所示。其样品中未有测定的 150 种气味物质。

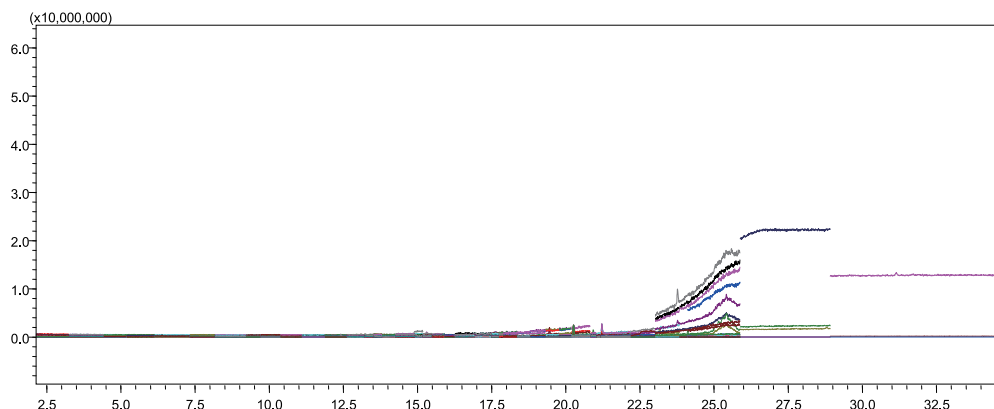


图4 空瓶样品MRM图

2.3 纯奶样品测试结果

纯奶样品测定的色谱图见图 5，纯奶样品利用气味系统检出的化合物共计 38 个化合物，如表 1 所示，其中蓝色标注了测定结果比气味阈值高的化合物共计 23 个化合物。按照半定量结果除以气味阈值得出对该样品气味物质影响最大的前五化合物（以红色标注）分别是：乙二醇苯醚、2-壬酮、苄硫醇、2-苄酮及 2, 6-二溴-4-甲基苯酚。图 6 给出检出的前五个影响较大化合物的定量色谱图。

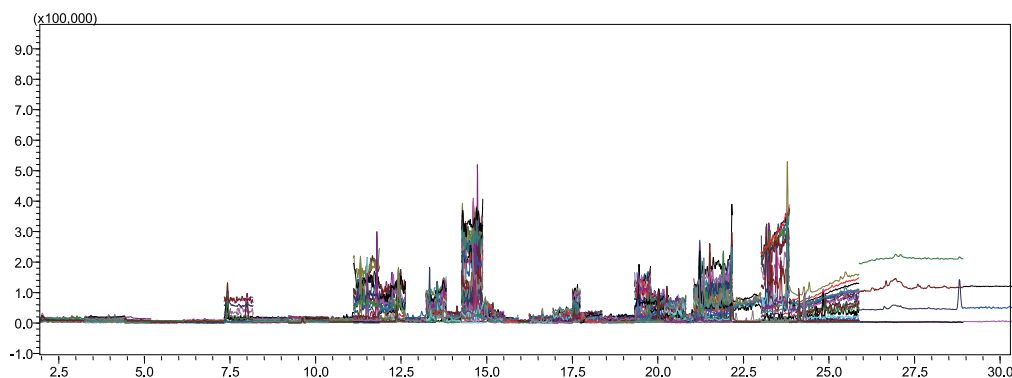


图5 纯奶样品MRM图

表1 纯奶样品定性和半定量结果

No.	化合物	半定量结果 (pg/mg)	气味阈值 (pg/mg)	气味特征
1	2,3-丁二酮	57.700	10.000	黄油香味
2	二甲基二硫	8.121	100.000	白菜味，洋葱味，腐烂味
3	2-庚酮	137.084	10.000	皂香
4	仲辛酮	13.235	10.000	皂味，汽油味
5	正辛醛	64.037	100.000	青辛尖锐而有力的脂蜡香，带果香茉莉气息
6	2-壬酮	17.277	0.100	青香，皂香，热奶香

7	乙二醇单丁醚	363.056	10.000	甜味, 醚味
8	(E,E)-2,4-庚二烯醛	3110.444	1000.000	烧油味
9	山梨酸乙酯	7.437	1000.000	似水果, 醚的香气
10	2-苄酮	54.409	1.000	樟脑味
11	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	67.497	1000.000	土味、香料味、青椒味
12	5-甲基呋喃醛	7.445	100.000	杏仁味, 焦糖味
13	丁酸	4.455	0.100	腐臭味, 奶酪味, 汗味
14	苜硫醇	569.434	10.000	不愉快的气味
15	苯乙醛	253.612	1000.000	甜味, 蜂蜜味,
16	苯乙酮	38.121	10.000	芳香味, 发霉味, 杏仁味
17	异戊酸	34.864	1.000	腐臭味, 汗水味, 酸味
18	马鞭烯醇	13.040	1000.000	甜味, 薄荷味
19	2-羟基苯甲醛	95.686	100.000	草药味, 烤面包味
20	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5.449	1.000	青香, 蜡脂香
21	2-氯-6-甲酚	107.492	1000.000	碘味, 药味
22	水杨酸甲酯	1.301	10.000	薄荷味
23	香叶醇	151.625	100.000	天竺葵香气, 玫瑰香气
24	1-甲基萘	12.250	10.000	甜味, 腐臭味
25	2,4-二氯苯甲醚	3.017	100.000	土味, 发霉味
26	2-溴苯酚	280.518	10.000	酚味, 碘味
27	十二醇	0.846	10.000	蜡脂香气
28	苯酚	29.635	1.000	特殊的臭味和燃烧味
29	甲基丁香酚	102.336	1000.000	呈香辛料和丁香油香气
30	4,6-二氯甲酚	608.604	1000.000	碘仿味
31	乙二醇苯醚	46.844	0.100	甜味, 花香味
32	丁香酚	11.187	1.000	有干甜的花香和辛香, 又似丁香油香气
33	4-乙基苯酚	377.381	100.000	苯酚味, 香料味
34	己内酰胺	5.755	100.000	杏仁味, 焦糖味
35	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	451.559	10.000	芳香气味
36	2,6-二溴-4-甲基苯酚	51.660	1.000	碘味, 药味
37	苯乙酸	830.288	100.000	花香味, 蜂蜜味
38	肉桂酸	448.984	10.000	有桂皮香气

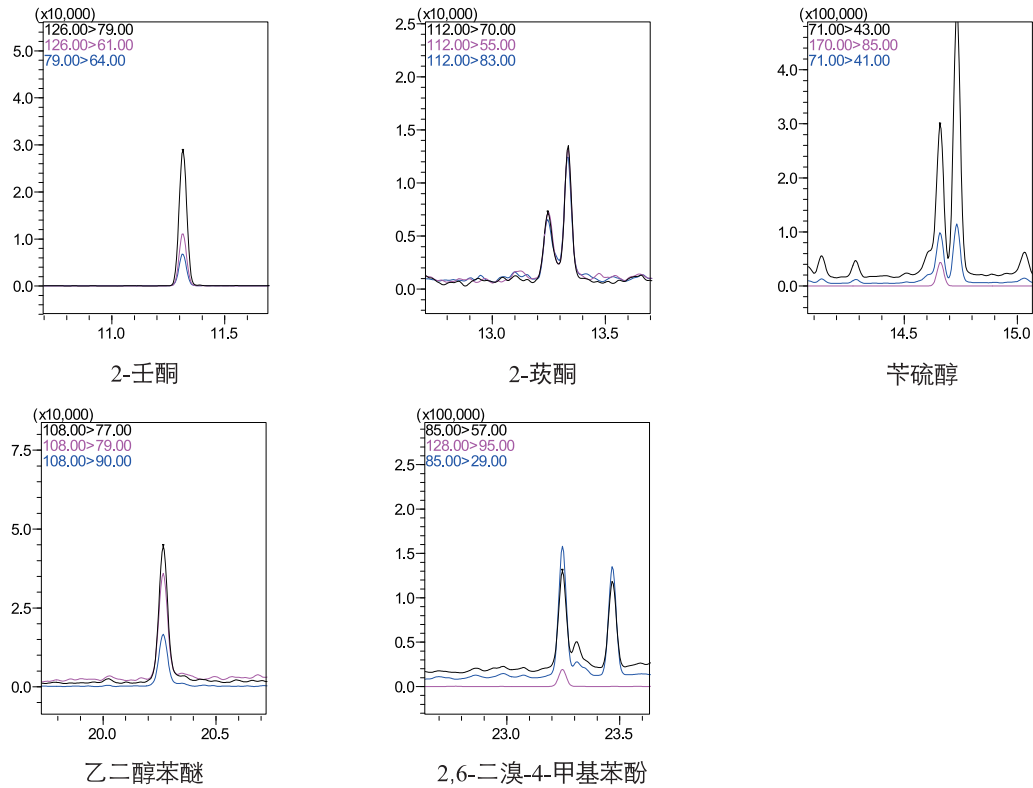


图6 纯奶样品中影响最大的前五化合物的MRM图

2.4 调味奶样品测试结果

调味奶样品测定的色谱图见图7。调味奶样品利用气味系统检出的化合物共计50个化合物，如表2所示，其中蓝色标注了测定结果比气味阈值高的化合物共计30个化合物。其中按照半定量结果除以气味阈值得出对该样品气味物质影响最大的前五的化合物(以粗体标注)分别是2-甲基丁酸乙酯、丁香酚、乙二醇苳醚、2-壬酮和二苳基二硫；其中2-甲基丁酸乙酯、丁香酚及1-戊醇因含量高而导致检测器饱和，计算结果会有偏差。图8给出检出的影响较大化合物的定量色谱图。

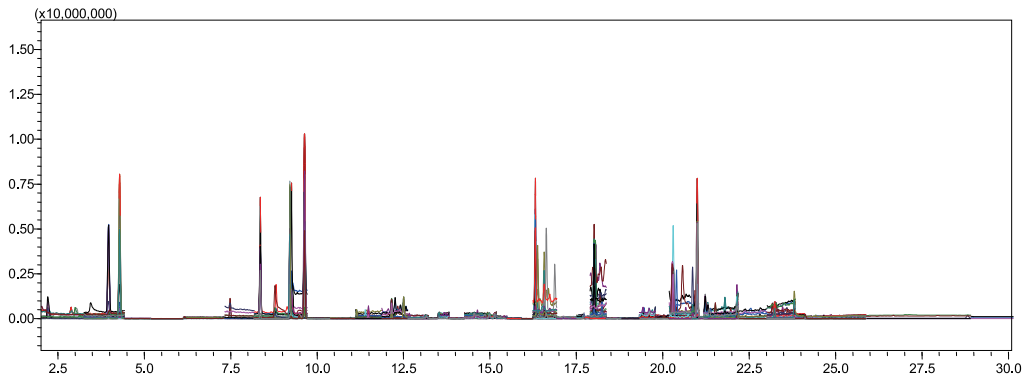
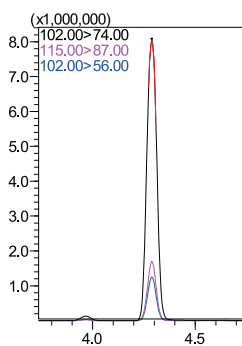


图7 调味奶样品MRM图

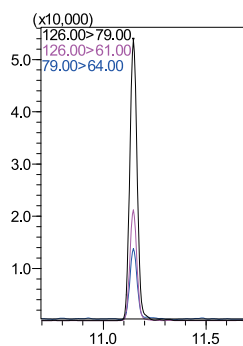
表2 调味奶样品定性和半定量结果

No.	化合物	半定量结果 (pg/mg)	气味阈值 (pg/mg)	气味特征
1	乙酸乙酯	4992.035	1000.000	菠萝香味
2	2,3-丁二酮	130.834	10.000	黄油香味
3	2-甲基丁酸乙酯	4712.267	1.000	苹果香气
4	二甲基二硫	7.586	100.000	白菜味, 洋葱味, 腐烂味
5	正己醛	25.343	1.000	呈生的油脂和青草气及苹果香味
6	2-庚酮	114.164	10.000	皂香
7	丙二醇甲醚醋酸酯	535.208	100.000	甜味, 酯味
8	苯乙烯	7.389	100.000	汽油味、香油味
9	乙酸己酯	2080.308	100.000	水果味, 香草味
10	1-戊醇	5761.415	100.000	香油味
11	仲辛酮	10.676	10.000	皂味, 汽油味
12	正辛醛	87.087	100.000	青辛尖锐而有力的脂蜡香, 带果香茉莉气息
13	乙二醇乙醚醋酸酯	337.159	100.000	甜味, 酯味
14	3-羟基-2-丁酮	737.668	500.000	奶油香气
15	2-壬酮	33.221	0.100	青香, 皂香, 热奶香
16	乙二醇单丁醚	319.577	10.000	甜味, 醚味
17	(E,E)-2,4-庚二烯醛	5701.531	1000.000	烧油味
18	2-茨酮	176.311	1.000	樟脑味
19	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	98.576	1000.000	土味、香料味、青椒味
20	3-乙基-4-甲基吡啶	774.655	1000.000	坚果味, 甜味
21	异佛尔酮	399.423	1000.000	带有薄荷香或樟脑样味
22	2-甲基异冰片	48.679	1000.000	土味, 发霉味
23	丁酸	3.735	0.100	腐臭味, 奶酪味, 汗味
24	苯乙醛	526.466	1000.000	甜味, 蜂蜜味,
25	马鞭烯醇	33.664	1000.000	甜味, 薄荷味
26	(E,E)-2,4-壬二烯醛	9.384	1.000	青香, 蜡脂香
27	2-氯-6-甲酚	165.084	1000.000	碘味, 药味
28	香叶醇	318.580	100.000	天竺葵香气, 玫瑰香气
29	愈创木酚	19.908	1.000	甜味, 药味, 烟味
30	2-甲基萘	0.704	1.000	甜味, 腐臭味

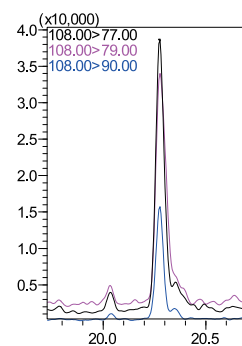
31	2,4-二氯苯甲醚	2504.926	100.000	土味, 发霉味
32	庚酸	0.090	10.000	青香、橙香, 皂香、汽油味
33	2-溴苯酚	297.398	10.000	酚味, 碘味
34	十二醇	0.928	10.000	蜡脂香气
35	苯酚	43.580	1.000	特殊的臭味和燃烧味
36	甲基丁香酚	114.161	1000.000	呈香辛料和丁香油香气
37	4,6-二氯甲酚	876.156	1000.000	碘仿味
38	乙二醇苯醚	39.299	0.100	甜味, 花香味
39	丙位癸内酯	2.462	1000.000	脂肪和桃子香气
40	正癸酸	351.770	1000.000	油脂味, 陈腐味
41	丁香酚	3476.904	1.000	有干甜的花香和辛香, 又似丁香油香气
42	4-乙基苯酚	318.567	100.000	苯酚味, 香料味
43	己内酰胺	5.836	100.000	杏仁味, 焦糖味
44	双(2-甲基-3-呋喃基)二硫	1.996	1.000	烤肉香味
45	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	1094.863	10.000	芳香气味
46	2,6-二溴-4-甲基苯酚	43.314	1.000	碘味, 药味
47	4-溴-2,6-二甲基苯酚	2.816	1.000	碘味, 药味
48	苯乙酸	1563.341	100.000	花香味, 蜂蜜味
49	肉桂酸	455.351	10.000	有桂皮香气
50	二苄基二硫	204.371	1.000	醚味



2-甲基丁酸乙酯



2-壬酮



乙二醇苯醚

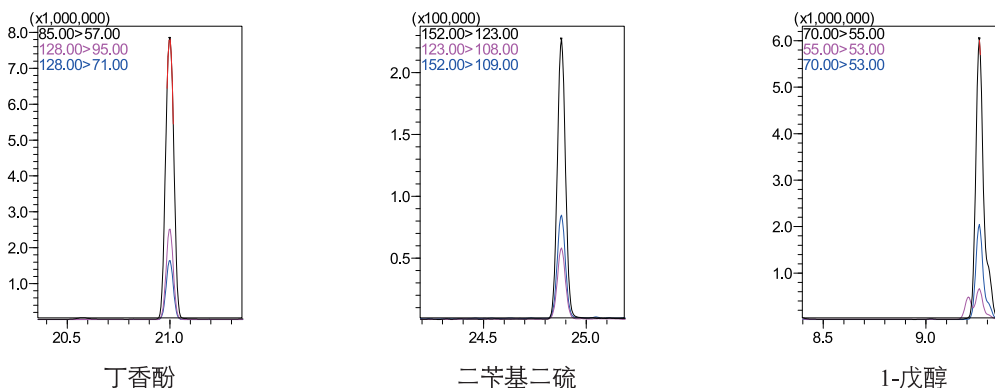


图8 调味奶样品中影响风味的化合物的MRM图

2.5 酸奶样品测试结果

酸奶样品测定的色谱图见图 9。酸奶样品利用气味系统检出的化合物共计 45 个化合物，如表 2 所示，其中蓝色标注了测定结果比气味阈值高的化合物共计 29 个化合物。其中按照半定量结果除以气味阈值得出对该样品气味物质影响最大的前五化合物（以粗体标注）分别是二苳基二硫、乙二醇苯醚、2-壬酮、4-丙烯基-2-甲氧基苯酚及 2,3-丁二酮；其中 (E, E)-2,4-庚二烯醛因含量太高，在检测器中饱和，导致计算结果会有较大偏差。图 10 给出检出的前六个影响较大化合物的定量色谱图。

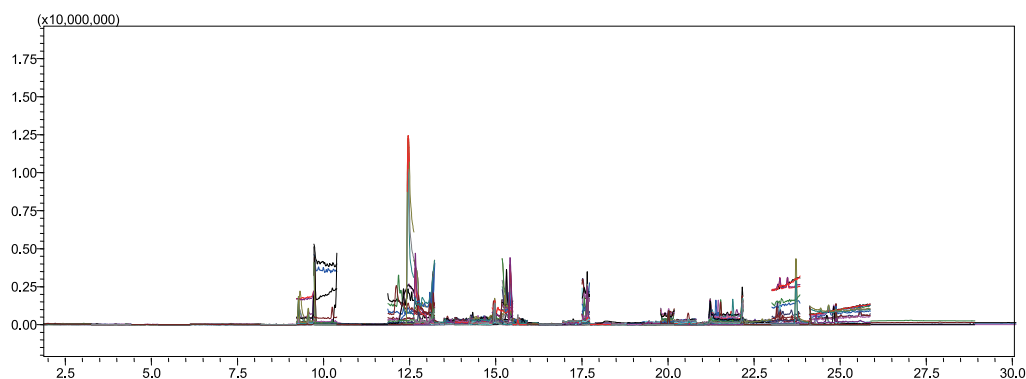


图9 酸奶样品MRM图

表2 酸奶样品定性和半定量结果

No.	化合物	半定量结果 (pg/mg)	气味阈值 (pg/mg)	气味特征
1	乙酸乙酯	192.592	1000.000	菠萝香味
2	2,3-丁二酮	1346.315	10.000	黄油香味
3	2-甲基丁酸乙酯	29.593	1.000	苹果香气
4	二甲基二硫	15.925	100.000	白菜味, 洋葱味, 腐烂味
5	正己醛	70.803	1.000	呈生的油脂和青草气及苹果香味
6	2-庚酮	90.900	10.000	皂香
7	苯乙烯	2.618	100.000	汽油味、香味
8	乙酸己酯	42.471	100.000	水果味, 香草味
9	2-甲基吡嗪	41.919	1000.000	爆米花的香味
10	仲辛酮	7.132	10.000	皂味, 汽油味
11	正辛醛	108.150	100.000	青辛尖锐而有力的脂蜡香, 带果香茉莉气息

12	3-羟基-2-丁酮	31845.443	500.000	奶油香气
13	2-壬酮	29.069	0.100	青香, 皂香, 热奶香
14	乙二醇单丁醚	150.716	10.000	甜味, 醚味
15	(E,E)-2,4-庚二烯醛	35551.726	1000.000	烧油味
16	山梨酸乙酯	5.975	1000.000	似水果, 醚的香气
17	2-蒎酮	77.208	1.000	樟脑味
18	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	105.561	1000.000	土味、香料味、青椒味
19	3-乙基-4-甲基吡啶	2123.857	1000.000	坚果味, 甜味
20	2-甲基异冰片	2667.431	1000.000	土味, 发霉味
21	苜硫醇	136.279	10.000	不愉快的气味
22	苯乙醛	2509.949	1000.000	甜味, 蜂蜜味,
23	苯乙酮	92.631	10.000	芳香味, 发霉味, 杏仁味
24	马鞭烯醇	31.639	1000.000	甜味, 薄荷味
25	(E,E)-2,4-壬二烯醛	14.188	1.000	青香, 蜡脂香
26	2-氯-6-甲酚	189.760	1000.000	碘味, 药味
27	水杨酸甲酯	0.364	10.000	薄荷味
28	香叶醇	2935.784	100.000	天竺葵香气, 玫瑰香气
29	2-甲基萘	1.035	1.000	甜味, 腐臭味
30	2,4-二氯苯甲醚	6.777	100.000	土味, 发霉味
31	2-溴苯酚	376.492	10.000	酚味, 碘味
32	十二醇	0.457	10.000	蜡脂香气
33	苯酚	35.282	1.000	特殊的臭味和燃烧味
34	邻甲酚	0.499	1.000	苯酚气味
35	甲基丁香酚	139.286	1000.000	呈香辛料和丁香油香气
36	4,6-二氯甲酚	3279.940	1000.000	碘仿味
37	乙二醇苯醚	76.220	0.100	甜味, 花香味
38	丁香酚	76.722	1.000	有干甜的花香和辛香, 又似丁香油香气
39	4-乙基苯酚	453.455	100.000	苯酚味, 香料味
40	己内酰胺	12.428	100.000	杏仁味, 焦糖味
41	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	2564.342	10.000	芳香气味
42	2,6-二溴-4-甲基苯酚	66.999	1.000	碘味, 药味
43	苯乙酸	3671.157	100.000	花香味, 蜂蜜味
44	肉桂酸	542.612	10.000	有桂皮香气
45	二苄基二硫	1409.536	1.000	醚味

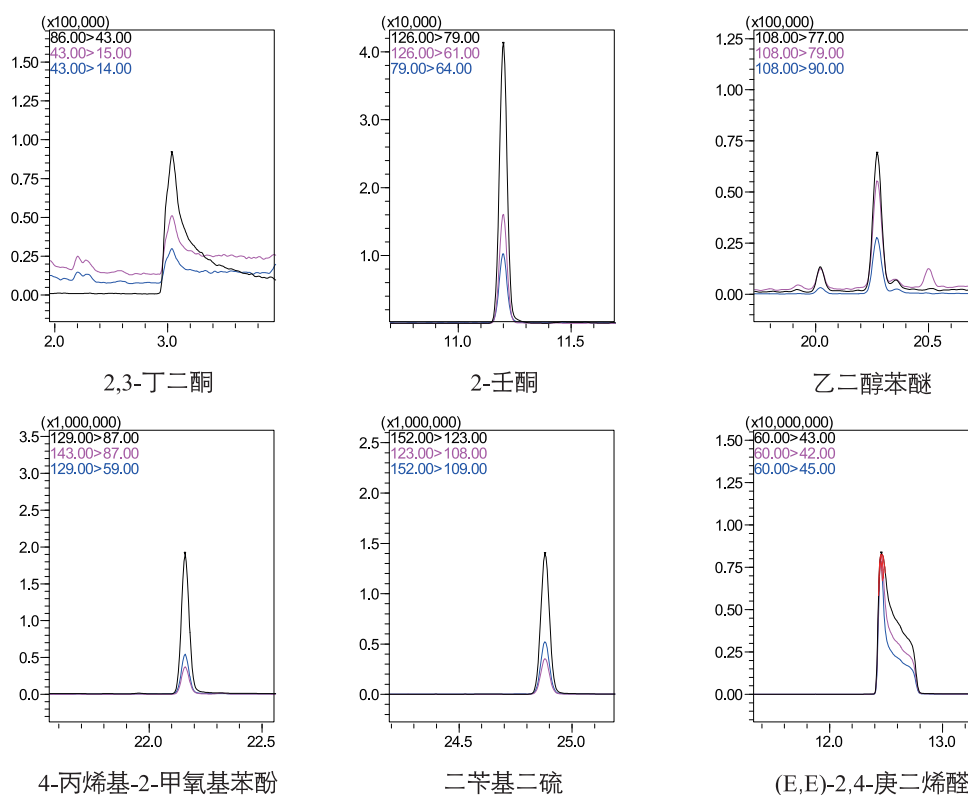


图10 酸奶样品中影响最大的化合物的MRM图

结论

使用岛津气味分析系统对液态奶样品进行分析，采用 Smart Database 数据库建立筛查方法，利用 AOC-6000 SPME 进样，GCMS-TQ8040 MRM 采集方式进行样品分析，样品筛查结果见表 1~3，本文根据半定量结果与气味阈值的比值给出每种液态奶影响最大的物质，分析三个液态奶样品可以看出，乙二醇苯醚及 2-壬酮两种物质在三个液态奶中均在影响气味的前几之列，其这两种物质对液态奶的风味有重要的影响因素。因此可以得出，岛津的气味分析系统可用于液态奶中风味物质的分析，为液态奶的质量控制提供借鉴。