

岛津气味分析系统检测水果中香气成分

GCMSMS-227

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器结合气味分析数据库建立了 150 种气味物质的检测方法，并用该方法对市售苹果、冻干草莓、芒果等水果中的气味物质进行定性和半定量分析。本方法操作简便，分析速度快，能够有效检测水果中的各种香气成分。

关键词： 气味分析系统 水果 香气成分

水果香气是水果及相关产品最重要的质量指标之一，香气物质种类繁多，主要由酯、醇、醛、酮、内酯、萜类组成。保持天然风味、改善香气、提高产品品质一直是水果及相关加工行业追求的目标，同时准确全面分析水果中的香气物质至关重要。

由于水果基质复杂，香气化合物含量低，特别是一些关键香气物质极微量或不稳定，所以对水果香气成分的准确分析是一项复杂且困难的工作。

香气主要通过气相色谱 - 质谱联用仪检测，香气的提取和分离是分析的基础，固相微萃取是一种新型

非溶剂型选择性萃取法，因其成本低、精度高、重现性好、操作简便等特点而广泛应用于食品、环境行业。

本文利用岛津 AOC-6000 多功能自动进样器和 GCMS-TQ8050 NX 结合岛津气味分析数据库，在无需标准品的情况下，创建出 150 种挥发性物质 MRM 和 SCAN 同时扫描的分析方法，不仅可以简单快速地筛查水果及水果制品中的各种香气成分，给出半定量结果，还可以得到数据库以外香气成分的信息。可为水果香气成分的研究提供帮助。

■ 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX
AOC-6000 多功能自动进样器

1.2 分析条件

1.2.1 SPME 参数

SPME 纤维：50/30 μm DVB/C-WR/PDMS (10 mm)	平衡时间：15 min
老化温度：250 $^{\circ}\text{C}$	萃取时间：30 min
平衡温度：60 $^{\circ}\text{C}$	解吸时间：9 min

1.2.2 GC-MS/MS 参数

色谱柱：InertCap Pure-Wax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm	分流比：5:1
柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) _10 $^{\circ}\text{C}$ /min_250 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)	离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$
进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$	接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$
载气压力：83.5 kPa	检测器电压：调谐电压 +0.3 kv
进样方式：分流进样	采集方式：FASST (SCAN+MRM 同时采集)

■ 样品的前处理

称取 1.0 g 粉碎均匀的三份水果样品（新鲜苹果、包装水果制品：冻干草莓、芒果），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-TQ8050 NX 进行检测。

■ 结果讨论

3.1 气味分析方法建立流程

采用气味分析方法包中的 TQ_MS_Wax_AART 方法采集 C9~C30 正构烷烃标品，用于计算气味物质的保留时间。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。

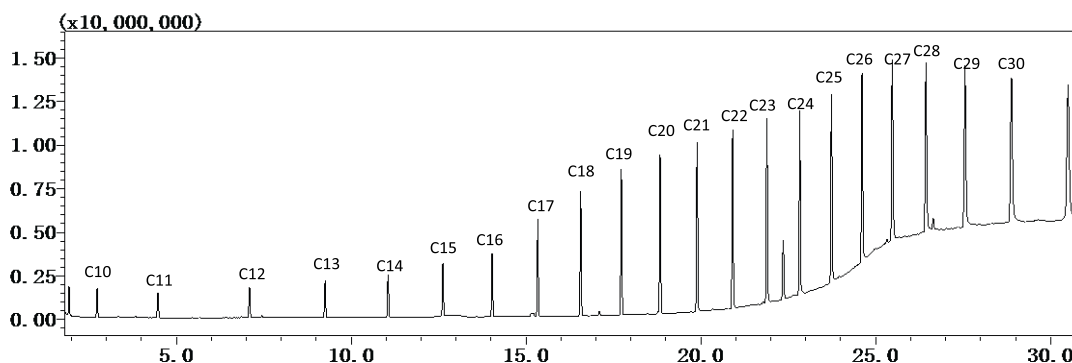


图 1 正构烷烃标品色谱图

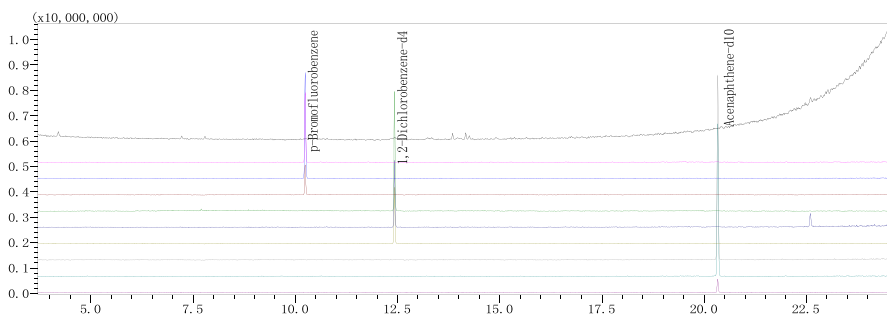


图 2 校正内标标品色谱图

利用以上所得数据及气味分析数据库自动创建 150 种气味物质的定性半定量方法。气味分析数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 3。

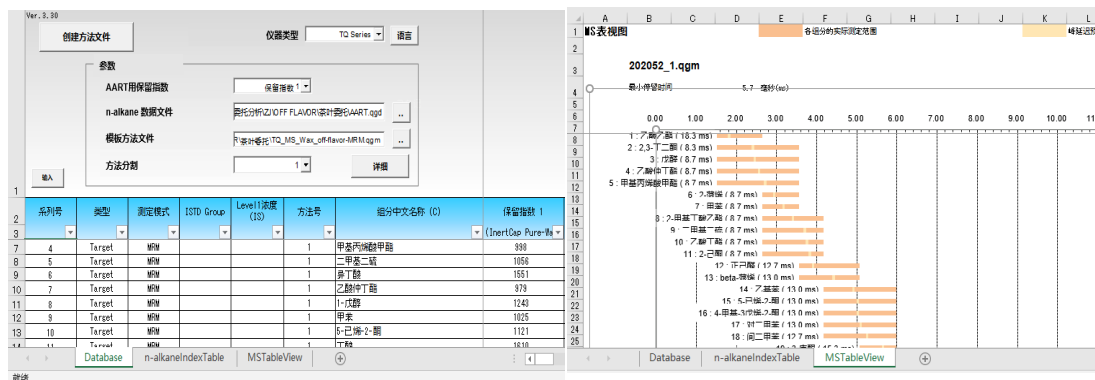


图 3 气味分析数据库方法创建界面

3.2 样品测试

通过岛津气味分析系统，利用创建的方法对市售的新鲜苹果、冻干水果（草莓、芒果）样品进行检测，分析在 FASST 模式下（一针进样实现 SCAN 与 MRM 方式同时采集）数据结果，可以同时获得 MRM 图谱及 SCAN 图谱，MRM 图谱结果可以更好的检出低浓度化合物，SCAN 图谱可以更好的进行定性分析，通过内标的校正可以获得检出化合物的半定量结果，检测结果中包含了详细的化合物信息以及气味特征的描述。样品色谱图和筛查结果如下。另外，对 150 种挥发性物质外的主要未知化合物通过 NIST 谱库定性分析。

3.2.1 新鲜苹果样品测试结果

分别称取样品 1.0 g 至 20 mL 的顶空瓶中，加盖密封。按照 1.2 方法进行处理并测试，得到测试结果如下。

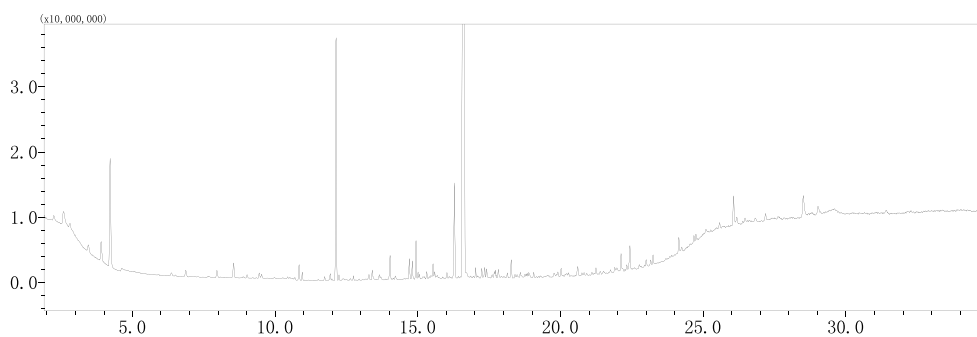


图 4 新鲜苹果样品色谱图

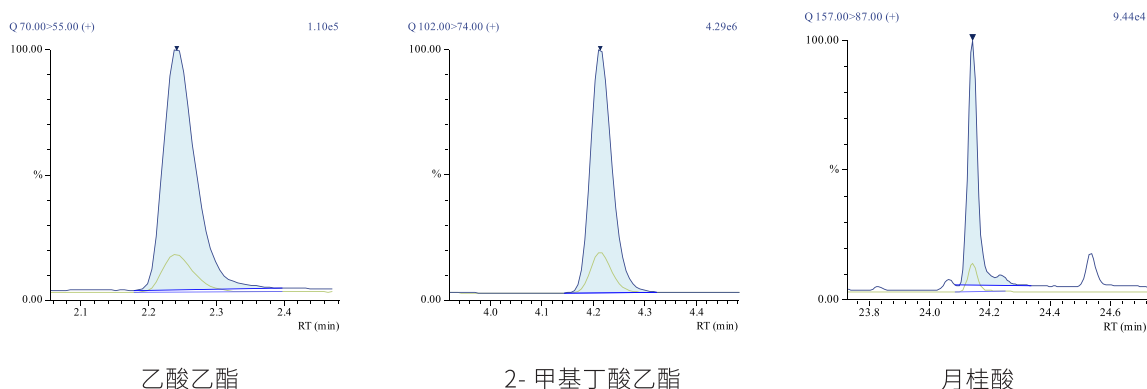


图 5 苹果样品中部分组分 MRM 图

表 1 苹果样品气味分析系统筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	浓度 (ng/g)	气味特征
1	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141 - 78 - 6	2.24	15.80	菠萝香味
2	2- 甲基丁酸乙酯	Ethyl-2-methylbutyrate	7452 - 79 - 1	4.21	41.82	苹果香气
3	苯乙烯	Styrene	100 - 42 - 5	8.86	0.07	汽油味、香油味
4	乙酸己酯	n-Hexyl acetate	142 - 92 - 7	9.34	0.22	水果味, 香草味
5	3- 羟基 -2- 丁酮	Acetoin	513 - 86 - 0	9.44	8.86	奶油香气
6	乙二醇单丁醚	Butyl cellosolve	111 - 76 - 2	12.13	2.37	甜味, 醚味
7	乙酸	Acetic acid	64 - 19 - 7	12.36	9.04	酸味
8	癸醛	n-Decanal	112 - 31 - 2	13.29	1.41	皂味、脂蜡香
9	芳樟醇	Linalool	78 - 70 - 6	13.88	0.09	花香, 薰衣草香
10	苯乙酮	Acetophenone	98 - 86 - 2	15.23	0.13	芳香味, 杏仁味
11	马鞭烯醇	Verbenol	473 - 67 - 6	15.30	0.29	甜味, 薄荷味
12	萘	Naphthalene	91 - 20 - 3	16.41	0.15	焦油味
13	香叶醇	Geraniol	106 - 24 - 1	17.82	1.91	玫瑰香气
14	抗氧化剂 264	Dibutylhydroxytoluene	128 - 37 - 0	18.47	0.08	苯酚气味
15	beta- 紫罗酮	beta-Ionone	79 - 77 - 6	18.81	0.02	紫罗兰香气
16	壬酸	Pelargonic acid	112 - 05 - 0	21.12	1.02	青香味, 油脂香味
17	丁香酚	Eugenol	97 - 53 - 0	21.15	0.13	干甜的花香味
18	1- 十四醇	1-Tetradecanol	112 - 72 - 1	21.24	1.85	椰子香气
19	月桂酸	Lauric acid	143 - 07 - 7	24.14	12.94	金属气味

表 2 苹果样品 SCAN 筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	相似度
1	丁酸乙酯	Ethyl butyrate	105-54-4	3.90	92
2	(Z)-2- 丁烯酸乙酯	(Z)-2-Butenoic acid ethyl ester	6776-19-8	6.87	95
3	S-(-)-2- 甲基 -1- 丁醇	(S)-(-)-2-Methyl-1-butanol	1565-80-6	7.96	91
4	正己醇	1-Hexanol	111-27-3	10.84	96
5	丁酸己酯	Hexyl butyrate	2639-63-6	11.93	91
6	巴豆酸正丁酯	Butyl crotonate	7299-91-4	14.03	93
7	己酸己酯	Hexyl hexanoate	6378 - 65 - 0	14.93	90
8	4- 甲氧基苯乙烯	4-Methoxystyrene	637-69-4	15.59	93
9	法尼醇	Farnesol	4602-84-0	23.00	92
10	肉豆蔻酸	Myristic acid	544-63-8	26.06	91
11	棕榈酸	Palmitic acid	57-10-3	28.51	91

通过气味分析系统共筛查出 19 种与香气相关化合物，通过 NIST 谱库对 SCAN 图谱进行检索得到相似度大于 90 并且与香气相关化合物 11 个（除去在气味筛查结果中已识别结果），供试苹果果实香气物质种类出现最多的是酯类，共 8 种酯类物质，其中检出的 2- 甲基丁酸乙酯、丁酸己酯等物质的检出与文献报道一致，是苹果的主要特征香气物质^[1]。

3.2.2 冻干草莓样品测试结果

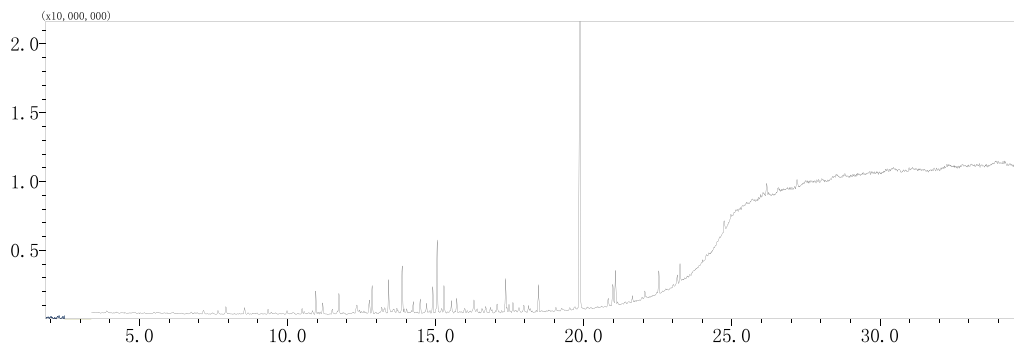


图 6 冻干草莓样品色谱图

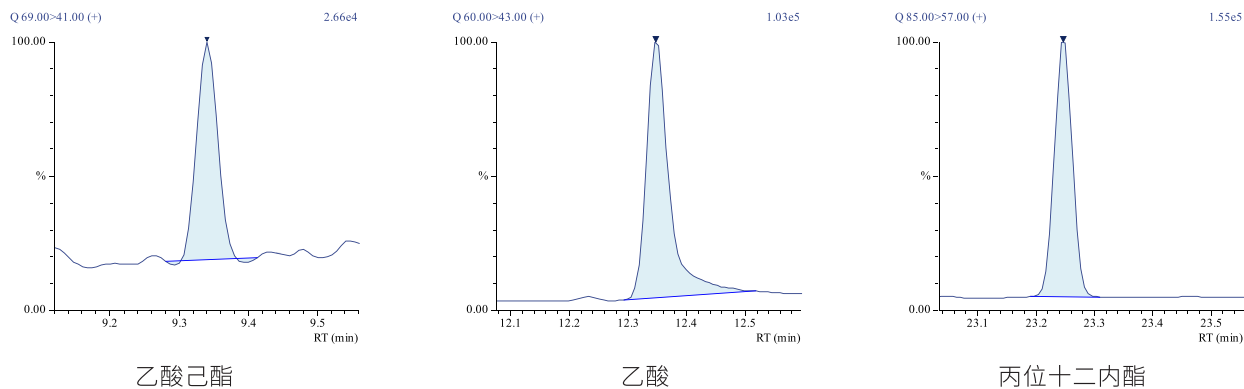


图 7 冻干草莓样品中部分组分 MRM 图

表 3 冻干草莓样品气味分析系统筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	浓度 (ng/g)	气味特征
1	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141 - 78 - 6	2.236	1.38	菠萝香味
2	2- 甲基丁酸乙酯	Ethyl-2-methylbutyrate	7452 - 79 - 1	4.239	0.22	苹果香气
3	乙酸丁酯	n-Butyl acetate	123 - 86 - 4	4.659	0.19	梨的香味
4	双戊烯	Limonene	138 - 86 - 3	7.653	0.12	薄荷味、柑橘味
5	1- 戊醇	1-Pentanol	71 - 41 - 0	8.663	0.62	香油味
6	乙酸己酯	n-Hexyl acetate	142 - 92 - 7	9.34	0.93	水果味, 香草味
7	乙酸	Acetic acid	64 - 19 - 7	12.349	12.62	酸味
8	2- 甲氧基 -3- 异丁基吡嗪	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	24683 - 00 - 9	13.432	0.03	土味、香料味、青椒味
9	反式 -2- 壬醛	2-Nonenal	18829 - 56 - 6	13.689	0.71	纸味
10	芳樟醇	Linalool	78 - 70 - 6	13.872	8.77	花香, 薰衣草香
11	丁酸	Butyric acid	107 - 92 - 6	14.902	1.60	腐臭味, 奶酪味
12	α - 松油醇	alpha-Terpineol	98 - 55 - 5	15.878	0.11	薄荷味、茴香味、油味
13	己酸	Caproic acid	142 - 62 - 1	17.618	1.41	汗臭味
14	苯甲醇	Benzyl alcohol	100 - 51 - 6	17.977	1.03	甜味, 芳香味
15	抗氧化剂 264	Dibutylhydroxytoluene	128 - 37 - 0	18.471	2.52	苯酚气味
16	beta- 紫罗酮	beta-Ionone	79 - 77 - 6	18.809	0.16	紫罗兰香气
17	丙位癸内酯	gamma-Decalactone	706 - 14 - 9	20.977	4.38	脂肪和桃子香气
18	丁香酚	Eugenol	97 - 53 - 0	21.144	0.28	干甜的花香味
19	己内酰胺	Caprolactam	105 - 60 - 2	20.977	0.25	杏仁味, 焦糖味
20	丙位十二内酯	gamma-Dodecalactone	2305 - 05 - 7	23.246	2.97	甜的花香, 水果香气

表 4 冻干草莓样品 SCAN 筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	相似度
1	醋酸辛酯	Acetic acid octyl ester	112-14-1	12.85	92
2	2- 甲基丁酸辛酯	Octyl 2-methylbutanoate	29811-50-5	15.05	92
3	异戊酸正辛酯	Butanoic acid,3-methyl-, octyl ester	7786-58-5	15.28	91
4	十二醇	1-Dodecanol	112-53-8	15.71	90
5	α - 衣兰油烯	α -muurolene	10208-80-7	16.29	92
6	2,4- 二叔丁基苯酚	2,4-Di-tert-butylphenol	96-76-4	22.53	91

冻干草莓样品通过气味分析系统共筛查出 20 种与香气相关化合物, 通过 NIST 谱库对 SCAN 图谱进行检索得到相似度大于 90 并且与香气相关化合物 6 个 (除去在气味筛查结果中已识别结果), 根据文献报道^[2], 酯类及呋喃类是决定草莓香味的主要物质, 酯类在草莓果实中占主要的挥发性成分, 酸类次之。本次数据共筛查出 9 种酯类化合物, 其中如: 2- 甲基丁酸乙酯、乙酸己酯、丙位癸内酯等为文献报道中影响草莓香气的重要香气物质^[2]。

3.2.3 冻干芒果样品测试结果

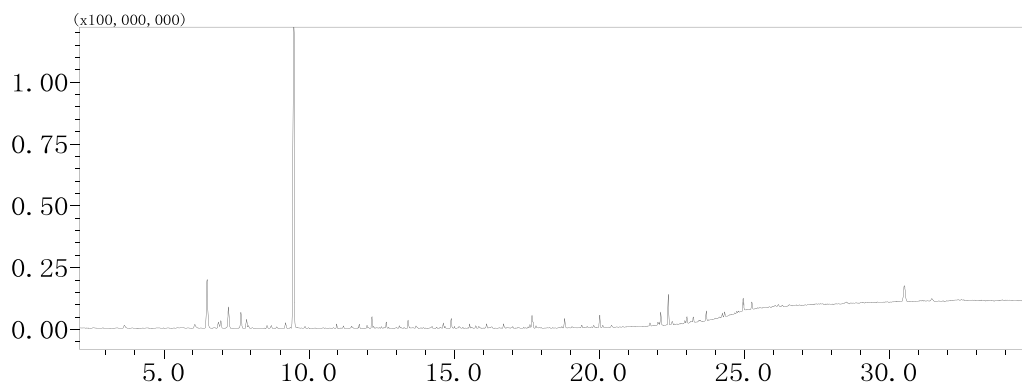


图 8 冻干芒果样品色谱图

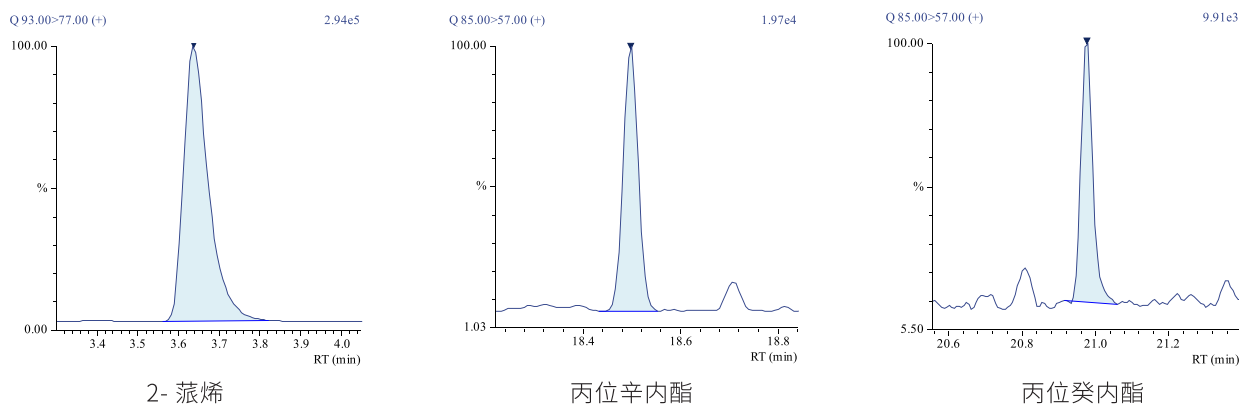


图 9 芒果样品中部分组分 MRM 图

表 5 冻干芒果样品气味分析系统筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	浓度 (ng/g)	气味特征
1	alpha- 蒎烯	alpha-Pinene	80 - 56 - 8	3.64	3.96	溶剂味
2	beta- 蒎烯	beta-Pinene	127 - 91 - 3	5.43	0.34	有松脂、树脂、松节油香气
3	双戊烯	Limonene	138 - 86 - 3	7.65	11.60	薄荷味、柑橘味
4	乙酸	Acetic acid	64 - 19 - 7	12.35	9.77	酸味
5	(E,E)-2,4- 庚二烯醛	trans,trans-2,4-Heptadienal	4313-03-5	13.02	1.80	烧油味
6	癸醛	n-Decanal	112 - 31 - 2	13.29	0.69	皂味、脂蜡香、橙皮香
7	苯甲醛	Benzaldehyde	100 - 52 - 7	13.43	0.52	杏仁味，焦糖味
8	丁酸	Butyric acid	107 - 92 - 6	14.90	1.15	腐臭味，奶酪味
9	萘	Naphthalene	91 - 20 - 3	16.40	18.72	焦油味
10	己酸	Caproic acid	142 - 62 - 1	17.61	0.15	汗臭味
11	苯乙醇	2-Phenylethanol	60-12-8	18.40	5.96	玫瑰，丁香花香气
12	丙位辛内酯	gamma-Octalactone	104 - 50 - 7	18.50	0.16	椰子香气
13	抗氧化剂 264	Dibutylhydroxytoluene	128 - 37 - 0	18.47	0.26	苯酚气味
14	beta- 紫罗酮	beta-Ionone	79 - 77 - 6	18.81	0.13	紫罗兰香气
15	庚酸	Enanthic acid	111 - 14 - 8	18.84	6.79	青香、橙香，皂香

16	丙位癸内酯	gamma-Decalactone	706 - 14 - 9	20.98	0.68	脂肪和桃子香气
17	壬酸	Pelargonic acid	112 - 05 - 0	21.11	0.16	青香味, 油脂香味
18	正癸酸	Capric acid	334 - 48 - 5	22.12	1.20	油脂味, 陈腐味
19	月桂酸	Lauric acid	143 - 07 - 7	24.14	0.95	金属气味
20	苯乙酸	Phenylacetic acid	103 - 82 - 2	24.79	3.76	花香味, 蜂蜜味

表 6 冻干芒果样品 SCAN 筛查结果

No.	名称	英文名称	CAS	保留时间 (min)	相似度
1	3- 蒎烯	3-Carene	13466-78-9	6.48	93
2	水芹烯	Alpha-phellandrene	99-83-2	6.88	91
3	蒎品油烯	Terpinolene	586-62-9	7.22	93
4	桉烯	Sabinene	3387-41-5	7.84	93
5	γ- 松油烯	Gamma-terpinene	99-85-4	8.70	92
6	4- 异丙基甲苯	p-Cymene	99-87-6	9.19	95
7	1,5,8-p-Menthatriene	1,5,8-p-Menthatriene	21195-59-5	12.00	93
8	异丙烯基甲苯	2-Isopropenyltoluene	7399-49-7	12.17	95
9	Alpha- 胡椒烯	(-)-Alpha-Copaene	3856-25-5	13.11	90
10	(-)- 大根香叶烯 D	(-)-Germacrene D	23986-74-5	16.12	92
11	(-)- 异喇叭烯	(-)-Isoledene	95910-36-4	16.71	90
12	二氢猕猴桃内酯	(2,6,6-Trimethyl-2-hydroxycyclohexylidene) acetic acid lactone	17092-92-1	23.02	93

冻干芒果样品通过气味分析系统共筛查出 20 种与香气相关化合物, 通过 NIST 谱库对 SCAN 图谱进行检索得到相似度大于 90 并且与香气相关化合物 12 种 (除去在气味筛查结果中已识别结果), 其中烯类在种类和含量上是最多的, 共检出 11 种烯类物质, Alpha- 蒎烯、Beta- 蒎烯、γ- 松油烯、蒎品油烯是主要的香气贡献物质, 与国内芒果香气成分研究结果相一致^[3]。

■ 结论

本文使用岛津 AOC-6000 多功能自动进样器和 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪结合气味分析数据库对水果中的香气成分进行测定。通过测定正构烷烃和校正用内标, 在无需标准品的情况下, 创建出一针进样进行 150 种挥发性物质 MRM 和 SCAN 同时扫描的分析方法, 对水果中的气味物质进行定性和半定量分析。市售的苹果、冻干草莓、冻干芒果样品中均筛查和定性出多种香气成分, 该方法能有效用于水果香气成分的检测, 可为研究水果香气成分提供帮助。

<参考文献>

- [1] 田晓宁. 苹果属果实香气物质的初步研究 [D]. 陕西省: 西北农林科技大学, 2015
- [2] 王娟, 孙瑞, 等. 8 个草莓品种 (系) 果实特征香气成分比较分析 [J]. 果树学报, 2018, 35 (8) : 967-976
- [3] 刘华南, 江虹锐, 等. 顶空固相微萃取 - 气质联用分不同芒果品种香气成分差异 [J]. 食品工业科学, 2021, 42 (11) : 211-216

岛津应用云

