

GCMSMS 结合香味数据库分析牛奶中气味成分

GCMSMS-253

摘要： 本文使用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX，匹配全自动多功能进样器 AOC-6000 的 SPME 进样方式，结合 Smart Aroma Database 香味数据库建立了牛奶中 503 种气味成分的分析方法。使用此方法检测了不同厂家的四种常温牛奶，分析得到了它们气味组分的异同，该方法操作简单，易于分析，适用于牛奶气味成分的筛查分析。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 香味数据库 牛奶 气味成分

牛奶是日常生活常见饮品，它含有丰富的营养成分，如蛋白脂、脂肪、钙元素等，因此对于多数正常人群而言，喝牛奶有许多益处。除了能给机体提供能量，还可以促进睡眠、补充钙质使骨骼强健等。牛奶的种类多种多样，在考虑营养成分的基础上，人们还会选择不同风味的牛奶，真正经过均质加工的纯牛奶，口感稀薄，乳香清淡。牛奶呈现的不同风味主要是由它里面的气味组分的化合物共同决定的，这些化合物有酯类、醇类、醛类、酮类、酸类、含硫化合物等等。因此分析牛奶中的这些化合物组成是研究其风味来源

一个重要方法。

Smart Aroma Database 是一款含有超过五百种化合物的专用气味分析数据库，可以实现气味组分的靶向分析，能够最大限度地减少分析时间成本和经济成本。本文利用 Smart Aroma Database 数据库建立 503 种气味成分的分析方法（FASST,SCAN 和 MRM 同时采集），对四种来自不同厂家的常温全脂牛奶进行了分析。该方法方便快捷，可以考虑作为牛奶风味分析的参考方法。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪
AOC-6000 自动进样器

1.2 标准品

保留时间校正用标品：正构烷烃（C7-C30）混合标准品

1.3 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：DVB/CAR/PDMS 80 μ m

老化温度：260 $^{\circ}$ C

老化时间（萃取前）：3 min

老化时间（萃取后）：3 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：

SH-Polar Wax,60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m

进样口温度：250 $^{\circ}$ C

柱温程序：

40 $^{\circ}$ C (5 min)_3 $^{\circ}$ C /min_250 $^{\circ}$ C (15 min)

载气控制：恒线速度模式，25.5 cm/s

平衡温度：50 $^{\circ}$ C

平衡时间：5 min

萃取时间：20 min

解吸时间：3 min

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200 $^{\circ}$ C

接口温度：250 $^{\circ}$ C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV

采集方式：FASST

1.4 样品前处理

将顶空瓶置于 90°C 烘箱中烘烤 60 min, 准确移取 5 mL 牛奶样品于烘烤后的 20 mL 顶空瓶中, 加入 1 g 氯化钠, 密封后按 1.3 条件上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 气味系统方法建立流程

岛津香味数据库 (Smart Aroma Database) 包含一系列分析方法、质谱库等文件。使用 Aroma_TQ_SH-PolarWax_AART 方法测定正构烷烃标准样品, 用于预测目标组分的保留时间并结合数据库生成目标物检测的方法文件。正构烷烃标准样品 TIC 图见图 1。

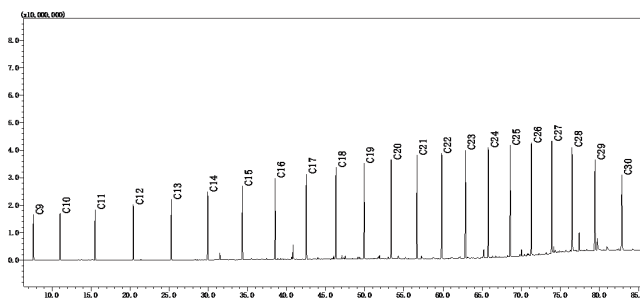


图 1 正构烷烃 TIC 图

利用正构烷烃数据以及 Smart Aroma Database 香味数据库建立 503 种气味成分的 FASST 模式采集方法, GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法在没有目标组分标准品的情况下对这些组分进行定性筛查。图 2 为香味数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

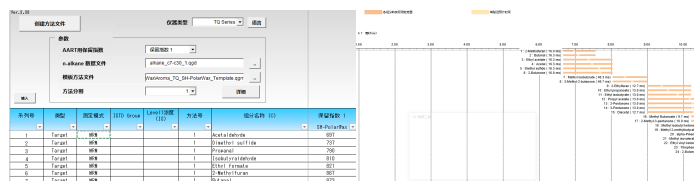


图 2 香味数据库界面

2.2 牛奶样品检测结果

对 4 种牛奶样品 (以 A/B/C/D 表示) 进行了测定, 以 A 样品为例, TIC 图见图 3。

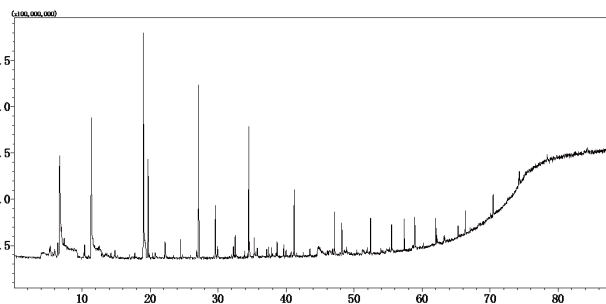


图 3 牛奶样品 A 的 TIC 图

2.2.1 牛奶样品的呈味组分的筛查结果

4 种牛奶样品共筛查出 70 种组分, 结果如表 1 所示。

表1 牛奶样品气味成分筛查结果

No.	化合物	化合物 (英文名)	保留时间	峰面积				CAS 号	气味特征
				1	2	3	4		
1	二甲基硫	Dimethyl sulfide	4.999	2319872	N.D.	2267937	1241632	75-18-3	卷心菜味、 硫磺味、汽油味
2	正丁醛	Butanal	7.084	139014	216700	92141	79366	123-72-8	绿植味
3	乙酸乙酯	Ethyl acetate	7.366	921733	1360987	947607	1019689	141-78-6	菠萝香味
4	1,1-二乙氧基乙烷	Acetal	7.466	543476	585188	566777	555180	105-57-7	水果味, 奶油味
5	2-丁酮	2-Butanone	7.695	2840002	26412156	7623142	7699881	78-93-3	醚味
6	2-乙基呋喃	2-Ethylfuran	9.398	625860	439359	198586	167571	3208-16-0	可可, 面包, 咖啡, 坚果味
7	丙酸乙酯	Ethyl propanoate	9.569	36482	52373	46185	19976	105-37-3	水果味
8	异丁酸乙酯	Ethyl isobutyrate	9.841	50325	44892	39307	24749	97-62-1	甜味, 橡胶味
9	2-戊酮	2-Pentanone	10.250	12166963	14622103	10359391	12267032	107-87-9	醚味, 水果味
10	3-戊酮	3-Pentanone	10.250	6095387	7657183	5352387	6274934	96-22-0	醚味
11	2,3-丁二酮	Diacetyl	10.284	955900	1163779	811828	976748	431-03-8	黄油味
12	正戊醛	Valeraldehyde	10.352	16796650	17680063	12884093	15426934	110-62-3	杏仁味, 大麦味
13	α -蒎烯	alpha-Pinene	11.841	1200190	982207	650223	362722	80-56-8	松木, 松脂味
14	丁酸乙酯	Ethyl butanoate	12.694	2444332	2480199	2408270	2382800	105-54-4	苹果味
15	乙酸丁酯	Butyl acetate	14.354	123946	177850	384457	112772	123-86-4	梨子味
16	二甲基二硫	Dimethyl disulfide	14.399	547080	685301	744495	644837	624-92-0	洋葱味, 卷心菜 味, 腐烂味
17	2-己酮	2-Hexanone	14.713	797265	1012282	928527	1016951	591-78-6	醚味
18	正己醛	Hexanal	14.803	2076537	1481026	1839770	656841	66-25-1	脂肪味, 青草味
19	乙酸异戊酯	Isoamyl acetate	16.694	175537	204609	40217	47360	123-92-2	香蕉味
20	对二甲苯	p-Xylene	17.232	633252	407109	494942	400138	106-42-3	甜味
21	戊酸乙酯	Ethyl valerate	17.330	616575	664982	916065	689562	539-82-2	酵母味, 水果味
22	间二甲苯	m-Xylene	17.525	1174487	801874	895995	733356	108-38-3	塑料味
23	δ -3-萜烯	delta-3-Carene	17.818	N.D.	41714	N.D.	N.D.	13466-78-9	柠檬味, 树脂味
24	2-庚酮	2-Heptanone	19.627	39940287	42851482	37131066	38747293	110-43-0	肥皂味
25	邻二甲苯	o-Xylene	19.725	704839	530700	542284	536181	95-47-6	天竺葵味
26	庚醛	Heptanal	19.823	3268666	3354457	1835350	1052749	111-71-7	脂肪味, 柑橘味
27	2-甲基丁醇	2-Methyl-1-butanol	20.701	1400708	1381604	1240211	929064	137-32-6	酒味, 洋葱味
28	异戊醇	Isoamyl alcohol	20.701	1452697	1424375	1244572	963608	123-51-3	威士忌, 麦芽味
29	2-正戊基呋喃	2-Pentylfuran	22.059	1709322	685118	683507	258290	3777-69-3	绿豆味, 黄油味
30	正己酸乙酯	Ethyl hexanoate	22.156	12499576	10845573	10273788	6860794	123-66-0	苹果皮, 水果味
31	1-戊醇	1-Pentanol	22.836	597239	603039	494505	311815	71-41-0	香脂味
32	苯乙烯	Styrene	23.370	2223543	1825426	2122209	1696864	100-42-5	香脂味, 汽油味
33	2-甲基吡嗪	2-Methylpyrazine	23.661	67977	91432	114760	181024	109-08-0	爆米花味
34	4-异丙基甲苯	p-Cymene	23.903	78252	113977	61621	35392	99-87-6	溶剂味, 汽油味, 柑橘味
35	1,2,4-三甲基苯	1,2,4-Trimethylbenzene	24.486	446619	335914	178925	111528	95-63-6	塑料味
36	3-羟基-2-丁酮	Acetoin	24.728	272009	374512	300078	302802	513-86-0	奶油味

37	仲辛酮	2-Octanone	24.777	269135	305270	232224	280757	111-13-7	肥皂味, 汽油味
38	乙酸叶醇酯	(3Z)-3-Hexenyl acetate	26.194	N.D.	287211	N.D.	N.D.	3681-71-8	绿植, 香蕉
39	异戊烯醇	3-Methyl-2-buten-1-ol	26.287	252076	366840	304389	317558	556-82-1	草本味
40	正己醇	1-Hexanol	27.731	968330	995650	983292	591975	111-27-3	树脂, 花, 绿植
41	二甲基三硫	Dimethyl trisulfide	29.268	775160	551287	625882	751675	3658-80-8	硫磺味, 鱼腥味, 卷心菜味
42	2-壬酮	2-Nonanone	29.594	10611031	10727452	6899478	7737822	821-55-6	热牛奶, 肥皂味, 绿植味
43	醋酸	Acetic acid	32.617	3267231	3125398	1714644	1772023	64-19-7	酸味
44	糠醛	Furfural	33.147	144205	91328	107170	45472	98-01-1	面包, 杏仁, 甜味
45	2-乙基己醇	2-Ethylhexanol	33.899	1878515	1585742	879321	1803798	104-76-7	玫瑰, 绿植
46	2-乙酰基呋喃	2-Acetylfuran	34.886	114029	95606	108065	109339	1192-62-7	香油味
47	苯甲醛	Benzaldehyde	35.725	6646085	7439335	5062463	4452462	100-52-7	杏仁, 焦糖味
48	2-甲硫基乙醇	2-(Methylthio)ethanol	35.808	8399	16071	14235	19099	5271-38-5	含硫肉类
49	甲基壬基甲酮	2-Undecanone	38.613	3282653	3431143	2133340	2274157	112-12-9	橙子, 绿植味
50	苯甲腈	Benzonitrile	39.171	256359	338666	347039	407029	100-47-0	哈喇味
51	苯甲酸甲酯	Methyl benzoate	39.768	176014	92998	N.D.	N.D.	93-58-3	西梅, 莴苣, 草本, 甜味
52	丁酸	Butyric acid	39.927	7175892	9795785	1271448	4070388	107-92-6	哈喇味, 芝士味, 汗味
53	癸酸乙酯	Ethyl decanoate	40.166	364300	292533	225667	164328	110-38-3	葡萄
54	苯乙酮	Acetophenone	40.962	774957	967574	712809	601641	98-86-2	霉味, 花香, 杏仁
55	糠醇	Furfuryl alcohol	41.161	615721	308588	343009	1139398	98-00-0	焦味
56	正戊酸	Valeric acid	44.144	1415762	906595	383663	573472	109-52-4	汗味
57	萘	Naphthalene	44.523	238388	191091	216996	148763	91-20-3	柏油味
58	4'-甲基苯乙酮	p-Acetyltoluene	45.735	121410	101999	53864	103242	122-00-9	苦杏仁
59	己酸	Capronic acid	48.145	18181629	11367534	4208177	8259444	142-62-1	汗味
60	苯甲醇	Benzyl alcohol	49.338	207694	199634	209376	165317	100-51-6	甜味, 花香
61	2, 6-二叔丁基对甲酚	Butylated hydroxytoluene	50.571	41625	61007	126460	18342	128-37-0	霉味
62	苯并噻唑	Benzothiazole	52.295	923356	839651	627622	693360	95-16-9	汽油, 橡胶
63	苯酚	Phenol	53.859	238291	248440	199163	195302	108-95-2	酚
64	反式肉桂醛	trans-Cinnamaldehyde	55.179	1443322	1605263	1376890	1373016	14371-10-9	肉桂, 涂料
65	辛酸	Caprylic acid	55.410	2368987	776371	454110	611937	124-07-2	汗味, 芝士
66	壬酸	Nonanoic acid	58.847	5157761	1188939	1630534	1201277	112-05-0	绿植, 脂肪
67	3-乙基苯酚	3-Ethylphenol	59.574	55646	52251	38908	64749	620-17-7	霉味
68	丁位癸内酯	delta-Decalactone	60.161	2826437	1251666	3417028	1208991	705-86-2	椰子
69	正癸酸	Capric acid	62.133	2144802	740327	544991	615494	334-48-5	脂肪
70	苯甲酸	Benzoic acid	66.985	2103626	1237571	808879	962792	65-85-0	尿味

注: N.D. 表示未检出

2.2.2 牛奶样品的气味组分的成分类别统计结果

按筛查结果中化合物的所属类别进行统计，得出四种牛奶中不同类别化合物数量，结果如图 4 所示。

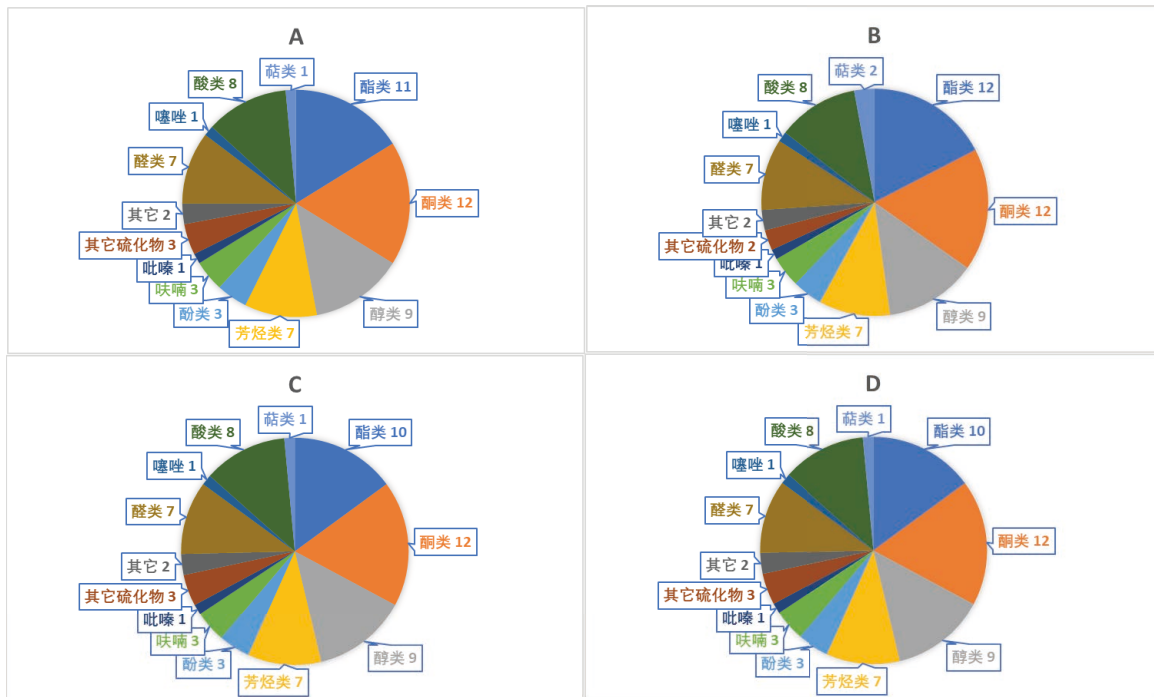


图 4 四种牛奶中气味组分的分类统计

由图可见，四种牛奶中定性分析得到的组分里，酮类和酯类物质种类均最多，醇类、酸类和醛类次之，四种牛奶呈现一定的相似性。

2.2.3 牛奶样品的气味组分的分析

韦恩图是一种关系型图表，通过图形之间的重叠来反映数据集之间的相交关系，图 5 牛奶气味成分结果的韦恩图展示了 A、B、C、D 四种牛奶的共有气味组分及各牛奶中的特有气味组分。图 5 可直观地展现四种牛奶中共有组分是 66 种，除此之外，仅 A 和 B 共有组分 1 种，仅 A、C 和 D 共有组分为 1 种，B 特有组分为 2 种。

A、C、D 共有组分为二甲基硫，二甲基硫呈卷心菜味、硫磺味、汽油味，是一种令人不愉快的气味，但是它的适量存在赋予许多牛奶重要而有益香味和风味。A 和 B 共有组分为苯甲酸甲酯，苯甲酸甲酯呈西梅，莴苣，草本，甜味。 δ -3- 萜烯呈柠檬味，树脂味。B 特有组分为 δ -3- 萜烯和乙酸叶醇酯。乙酸叶醇酯呈绿植，香蕉味。共有组分含量区别及特有组分共同建构了牛奶的不同风味。

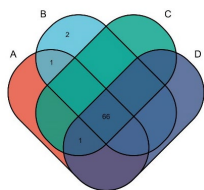


图 5 牛奶气味成分结果的韦恩图

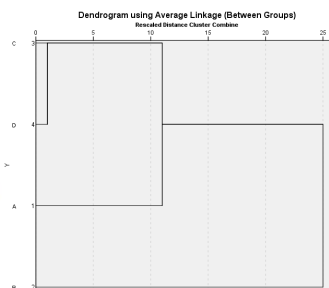


图 6 聚类分析

聚类分析是通过数据建模简化数据的一种方法，它是将数据分类到不同的类或者簇这样的一个过程，所以同一个簇中的对象有很大的相似性，而不同簇间的对象有很大的相异性。图 6 为基于风味物质测定结果得到的四种常温奶样品的聚类分析图（用 IBM SPSS Statistics 26 分析），样品 B 牛奶（进口）区别于 A（国产）、B（国产）、C（国产），自成一类，C 和 D 相较于 A，风味成分更加接近。

■ 结论

本文采用岛津三重四极杆气相色谱质谱联用仪 GCMS-TQ8050 NX，结合 AOC-6000 多功能自动进样器 SPME 进样模式和 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 503 种气味成分的 FASST(SCAN+MRM) 分析方法。使用此方法检测了不同品牌的四种常温牛奶，共检出 70 种气味成分，其中共有组分 66 种，检出组分的类型均为酮类、酯类、醇类、酸类和醛类等，但根据峰面积判定的检出量有一定差别，经过分析可以到四种牛奶风味的异同关系。该方法简单、易操作，可以对牛奶气味组分进行靶向分析，减化了分析流程，可以参考作为牛奶风味分析的一个方法。

岛津应用云

