

# GCMSMS 结合岛津香味数据库分析浓香型白酒中的气味成分

## GCMSMS-271

**摘要：** 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，利用 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 503 种气味成分的 Scan 分析方法。使用此方法筛查 8 种浓香型白酒样品气味成分，共检出 110 种成分，包括醇类化合物 20 种、醛类化合物 16 种、酸类化合物 12 种、酮类化合物 7 种、酯类化合物 48 种、酚类化合物 5 种、其他化合物 2 种。数据分析结果表明，正交偏最小二乘法能够较好的区分不同类别浓香型白酒，筛选出样品间差异贡献 VIP>1 的 15 种气味成分。本方法可有效区分浓香型白酒，适用于浓香型白酒气味成分分析，筛选差异性贡献气味成分。

**关键词：** 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 白酒 香味数据库 气味成分

### 技术特点：

- ❖ 利用 SPME Arrow-GCMS 技术，结合香味数据库，建立了浓香型白酒中 503 种气味成分筛查方法。
- ❖ 本方法利用保留时间、质量色谱图、质谱图 3 种信息准确、高效地检测气味化合物。

白酒是以谷粮为主要原料，经历蒸馏、陈酿、勾调而成的酒精饮料。香气是评价白酒品质的重要感官因素，也是决定白酒香型的主要依据。浓香型作为白酒四大香型之一，独特的“泥窖窖池、续糟配料、混蒸混烧”发酵工艺赋予了酒体“窖香浓郁、绵软甘冽、香味协调、尾净余长”的典型风格特征，其香气特征差异主要由酒中气味成分的类型及含量不同所致，因此准确全面解析浓香型白酒的气味成分，分析样品间差异贡献成分，可为改善浓香型白酒品质提供理论基础。

Smart Aroma Database 香味数据库预先收录有气味成分化合物信息 503 种重要气味成分的基本信息、SCAN 方法、SIM 方法和 MRM 方法，无需标准品可实现重要气味成分的快速定性筛查。

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器，利用 Smart Aroma Database 香味数据库，实现白酒气味成分快速筛查，结合正交偏最小二乘法数据统计分析可有效区分浓香型白酒等级。

## ■ 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 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：	DVB/CWR/PDMS 120 μm/20 mm	平衡时间：	5 min
老化温度：	240°C	萃取温度：	50°C
老化时间(萃	3 min	萃取时间：	15 min
取前/后)		解吸时间：	2 min

平衡温度：50°C

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：SH-Polar Wax, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度：250°C

分流比：5:1

柱温程序：40°C (5 min) \_3°C /min\_250°C (15 min)  
载气控制：恒线速度模式, 25.5 cm/s      离子源温度：200°C  
进样方式：分流进样      接口温度：250°C  
采集方式：Scan 35~400      检测器电压：调谐电压 +0.1 kV

## ■ 样品前处理

样品前处理流程图如下图所示。

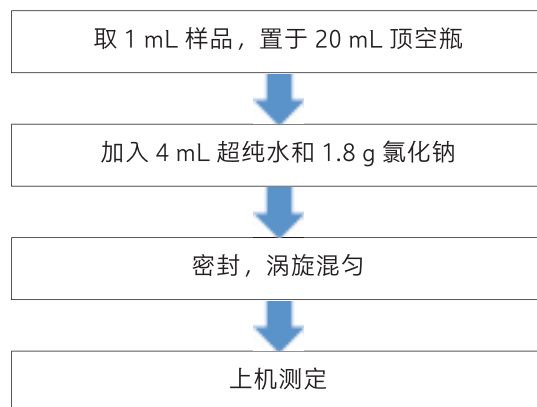


图 1 前处理流程图

## ■ 结果与讨论

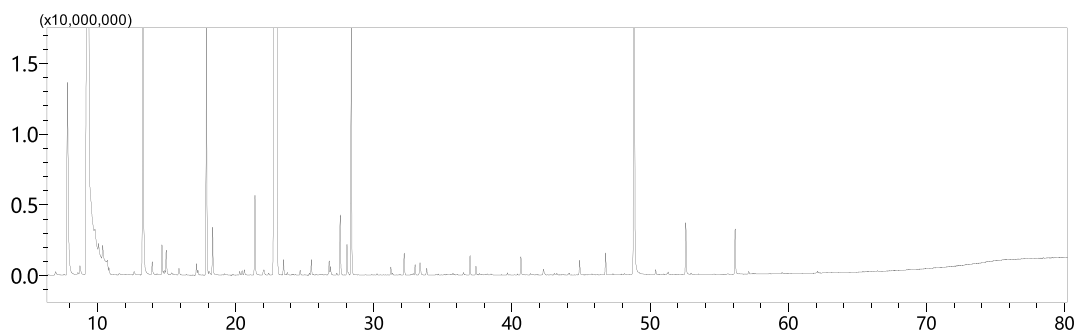
### 3.1 气味系统方法建立流程

岛津香味数据库 (Smart Aroma Database) 包括模板方法、质谱库等文件。首先使用 Aroma\_TQ\_SH-PolarWax\_AART 方法文件测定正构烷烃标品，通过 AART 功能 (自动调整化合物的保留时间) 利用保留指数和正构烷烃的保留时间自动调整目标化合物的保留时间。

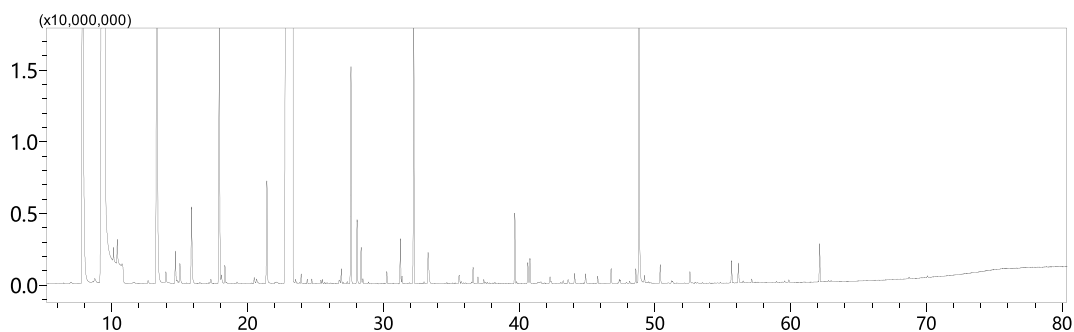
利用采集得到的正构烷烃数据、Aroma\_TQ\_SH-PolarWax\_Template 模板方法以及香味数据库建立 503 种气味成分的筛查方法文件，GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对样品中的气味成分进行筛查。

### 3.2 白酒样品检测结果

利用前述建立的 503 种气味成分筛查方法，对两个品牌 (GZ 和 SJF) 不同等级 (GZ: 1、2、4、8, SJF: 9、10、11、12) 共八份白酒样品进行检测，部分白酒样品 TIC 如下图 2 所示。



GZ 浓香型白酒 (谱图来源为 1 号样品)



SJF 浓香型白酒 (谱图来源为 11 号样品)

图 2 部分白酒样品 TIC 图

统计测定化合物种类, 8 种浓香型白酒样品中合计检出 110 种气味成分, 包括醇类化合物 20 种、醛类化合物 16 种、酸类化合物 12 种、酮类化合物 7 种、酯类化合物 48 种、酚类化合物 5 种、其他化合物 2 种。白酒样品共有组分 58 种, 其中己酸乙酯 (水中阈值 0.0022 mg/kg)、乙酸乙酯 (水中阈值 0.005 mg/kg)、丁酸乙酯 (水中阈值 0.000013 mg/kg)、乳酸乙酯 (水中阈值 0.128083 mg/kg)、己酸 (水中阈值 0.89 mg/kg) 等气味成分峰面积最高, 气味阈值较低对浓香型白酒的气味特性有显著贡献。表 1 列出了白酒样品气味成分筛查结果。

表 1 浓香型白酒样品气味成分筛查结果

序号	保留时间 / min	化合物	CAS 号	平均峰面积 (n=3)								气味描述
				GZ1	GZ2	GZ4	GZ8	SJF9	SJF10	SJF11	SJF12	
1	12.87	仲丁醇	78-92-2	1277424	1454629	3766079	1200295	851192	488600	1426164	2735541	酒香
2	13.45	2-甲基-3-丁烯-2-醇	115-18-4	35378774	50313035	51198747	48624945	114024294	92014433	87371689	61868381	草本
3	15.97	异丁醇	78-83-1	23823925	6824197	5123306	-	6325737	-	7217362	8238773	酒味, 溶剂味
4	17.19	2-戊醇	6032-29-7	2600252	4996524	4470755	5582913	1865274	-	-	585001	青草香
5	18.38	正丁醇	71-36-3	42006149	51396823	34915976	17179491	19036087	4136718	16207377	8938974	药味, 水果味
6	21.44	异戊醇	123-51-3	29477178	34689225	32667814	191566	30458619	18060242	32404238	36410252	威士忌, 麦芽
7	28.7	正己醇	111-27-3	67793802	34721414	67156134	-	11737468	6611584	13030402	22875541	树脂, 花, 绿植
8	30.7	(E)-2-己烯醇	928-95-0	28956	132821	127112	598252	570736	58674	218785	390273	绿植, 叶子, 核桃味
9	32.89	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	12461	78141	175688	-	252727	43939	237301	28256	蘑菇味
10	33.1	正庚醇	111-70-6	9452313	6779986	10158152	16286303	2983611	924704	1632858	3131987	药香, 青草香
11	34.32	2-乙基己醇	104-76-7	343424	140342	124692	143224	68697	7906	15324	18373	玫瑰, 绿植
12	35.77	2-壬基醇	628-99-9	2416871	6387201	6764087	-	524686	225615	2185404	2106670	黄瓜味
13	37.41	辛醇	111-87-5	14830137	11199356	13004001	-	6773051	1816245	2894561	4597373	试剂味, 金属味, 焦味
14	38.07	2,3-丁二醇异构体-2	513-85-9	36590	24081	30377	168688	71051	27064	37679	64257	果味, 洋葱
15	41.59	1-壬醇	143-08-8	669961	1301442	1090795	1856405	2425404	4226464	2060013	2390632	脂肪, 青草香
16	41.75	糠醇	98-00-0	204284	302424	390285	683360	102478	97529	248113	285402	燃烧
17	45.46	1-癸醇	112-30-1	15496	30047	9041	98939	10595	39722	4816	-	脂肪

18	49.23	十一醇	112-42-5	127938	201599	320324	478608	247910	604190	421359	299000	柑橘味
19	50.03	苯甲醇	100-51-6	30654	43773	29506	-	23959	14171	18347	24018	甜味, 花香
20	51.25	苯乙醇	60-12-8	1517389	2266904	1472977	-	1686755	1329803	1646089	1833476	蜂蜜, 香料, 玫瑰, 丁香
醇类化合物 20种												
21	4.99	乙醛	75-07-0	2316866	6623265	3617716	6147	6868846	4609751	5158086	7623497	辛辣, 乙醚
22	6.28	异丁醛	78-84-2	370285	783966	470470	2226558	678265	182384	382114	584978	辛辣, 麦芽, 青草
23	7.49	2-甲基呋喃	534-22-5	-	-	-	-	27602	14364	23114	24404	巧克力、 可可
24	8.63	2-甲基丁醛	96-17-3	95838	135666	258650	2574	79326	48113	82745	67545	可可, 杏仁
25	8.79	3-甲基丁醛	590-86-3	1816555	2127533	1524879	921585	637240	680190	975233	13044	麦芽
26	15.42	正己醛	66-25-1	133539	99181	281250	544862	120372	11950	-	-	脂肪味, 青草味
27	30.69	壬醛	124-19-6	303965	193818	218217	-	466930	195886	269642	-	脂肪, 柑橘, 青草
28	31.96	(E)-2-辛烯醛	2548-87-0	686313	590188	-	-	-	309033	-	-	绿色, 坚果, 脂肪
29	33.83	糠醛	98-01-1	4678891	9096610	4579077	62127	1370625	118891	1945193	337061	面包, 杏仁, 甜味
30	34.91	癸醛	112-31-2	81009	296647	-	-	-	75867	-	-	肥皂, 橙皮, 牛脂
31	36.53	苯甲醛	100-52-7	2022406	2894708	2166201	3519133	1613642	759470	855090	1776122	杏仁, 焦糖味
32	38.53	5-甲基呋喃醛	620-02-0	11163	8956	4126	21125	42166	32586	55181	45871	杏仁、 焦糖、 烧糖
33	41.26	(Z)-2-癸醛	2497-25-8	-	-	-	-	20181	24638	13729	3224	油脂
34	41.43	苯乙醛	122-78-1	159563	345736	146342	3284277	666071	545714	681457	660936	霍桑, 蜂蜜, 甜
35	45.45	(E)-2-十一烯醛	53448-07-0	-	-	-	-	32640	-	8984	-	肥皂, 脂肪
36	49.23	12-甲基十三醛	75853-49-5	-	-	-	-	454233	48576	962156	547124	熟肉、 牛脂、 脂肪、 肉汤、 汗水
醛类化合物 16种												
37	33.24	醋酸	64-19-7	4970006	9558852	5869442	18886356	7379769	6102787	7583368	9232301	酸
38	38.14	异丁酸	79-31-2	398873	633973	212496	194412	607362	81164	163917	226077	哈喇味, 黄油芝 士味
39	40.54	丁酸	107-92-6	14878761	17271748	16546311	20128	15819807	12590369	15407933	19895325	哈喇味, 芝士味, 汗味
40	42.18	异戊酸	503-74-2	32477	2034936	36009	-	4197511	3178146	1224305	4004410	汗味, 酸味, 哈喇味
41	42.21	2-甲基丁酸	116-53-0	208495	324560	613982	252088	2215509	1678347	1922450	2068468	起司, 汗味

42	44.79	正戊酸	109-52-4	6079199	4903887	5449145	515025	6712542	2394059	3186001	6473568	汗味
43	48.77	己酸	142-62-1	102987067	94009521	102595545	43730118	125543998	84201549	102928711	105595944	汗味
44	50.91	异庚酸	628-46-6	66618	64488	64276	11115	7231	-	21200	-	臭, 腥气
45	56.08	辛酸	124-07-2	20220673	10956782	12208128	41578	3811343	4445487	4485640	3690891	汗味, 芝士
46	59.48	壬酸	112-05-0	1159250	834720	730425	-	103463	239036	149350	115795	绿植, 脂肪
47	62.73	正癸酸	334-48-5	957248	1203778	1000031	242683	249164	390902	354030	361952	脂肪
48	67.8	苯甲酸	65-85-0	152485	170388	121026	-	41762	42106	48883	65447	/
酸类化合物 12种												
49	8.04	2- 丁酮	78-93-3	-	-	-	-	93873	62756	49712	81118	醚
50	10.56	2- 戊酮	107-87-9	269330	368720	314723	103668	479100	-	-	23278	醚、果味
51	10.69	2,3- 丁二酮	431-03-8	10456	16533	22925	-	-	6619	9944	23278	黄油
52	20.31	2- 庚酮	110-43-0	638201	864311	1260743	10399	212047	150289	340830	355469	肥皂味
53	26.16	1- 辛烯-3- 酮	4312-99-6	8026	4083	3317	3935	874235	501321	52539	2058425	蘑菇, 金属
54	30.48	2- 壬酮	821-55-6	1615566	965585	802713	330999	3723110	2771016	3955074	4993437	热牛奶, 肥皂味, 绿植味
55	39.1	甲基壬基甲 酮	112-12-9	328322	684413	546373	-	-	350162	199488	204565	橙子, 清新, 绿植
酮类化合物 7种												
56	6.53	甲酸乙酯	109-94-4	159357	400894	145149	387572	471297	239803	345981	362330	刺激性
57	7.97	乙酸乙酯	141-78-6	166045145	202762673	178660071	3027934	162388683	185424869	184609417	219055139	菠萝 香味
58	10.29	丙酸乙酯	105-37-3	1885184	3093219	2942156	1676393	1293200	1046565	1300580	1408062	水果味
59	10.55	异丁酸乙酯	97-62-1	3763851	5459100	4323895	1036203	3071402	2360924	3246419	4430303	甜味, 橡胶味
60	10.55	乙酸丙酯	109-60-4	2260256	3438055	2919240	3025571	2243356	1667112	2307464	3242556	甜味, 芳香味
61	11.29	乙酸仲丁酯	105-46-4	-	-	-	-	43221	10062	42311	19945	香蕉、 甜
62	12.36	乙酸异丁酯	110-19-0	194437	282963	153692	395217	319641	81477	194139	94766	果香, 苹果, 香蕉
63	13.53	丁酸乙酯	105-54-4	156219083	176181774	144882649	136767117	99087407	132884978	137202191	115997341	苹果味
64	13.53	丁酸异丙基 酯	638-11-9	6595730	11041308	11606831	10422291	47684989	42880644	50322428	55654938	辛辣, 水果
65	14.04	2- 甲基丁酸 乙酯	7452-79-1	12246388	14854253	12611884	7616023	5762089	4623551	7263298	8924909	苹果味
66	14.72	异戊酸乙酯	108-64-5	28545198	35087904	29302935	17638928	11124976	12775373	18256207	23225085	水果味
67	14.93	乙酸丁酯	123-86-4	8873951	11558799	12719410	1140244	3541545	1942960	2475222	3074087	梨
68	17.12	2- 甲基丁基 乙酸酯	624-41-9	870797	3712659	2614200	-	-	2418147	2127659	4289357	果香
69	17.17	乙酸异戊酯	123-92-2	27269	93908	442398	84004	-	280314	353084	670936	香蕉
70	17.94	戊酸乙酯	539-82-2	16978025	51956343	48211199	142157401	14154283	23425355	32729466	35339780	酵母味, 水果味
71	19.8	乙酸戊酯	628-63-7	143903	193797	552961	46022	65136	34884	30258	66603	香蕉
72	20.47	己酸甲酯	106-70-7	207851	231535	547224	426200	277803	335145	355416	337052	水果味, 清新的, 甜味

73	20.63	异己酸乙酯	25415-67-2	584310	574917	1977528	2919331	301991	648520	773834	1080352	果香
74	23.42	正己酸乙酯	123-66-0	178406177	123988611	190873315	60076628	138764785	170030997	166562670	184202512	苹果皮, 水果味
75	25.54	乙酸己酯	142-92-7	4798348	9198357	5731425	-	58860143	61350007	62544239	58812323	水果味, 草本味
76	27.4	己酸丙酯	626-77-7	40352664	33453286	50245452	4165895	16123756	7588118	10692268	7338873	水果味
77	28.17	庚酸乙酯	106-30-9	108630262	112664533	105410005	1324523	46412147	32613429	40691894	47735704	水果味
78	28.3	乳酸乙酯	97-64-3	65017240	126034260	213757950	580269970	65832253	42902800	64671869	74773252	水果
79	29.34	乙酸庚酯	112-06-1	77802	119124	120052	8308	-	29018	-	-	梨, 果味, 芳香, 甜香
80	29.69	醋酸-2-乙基己酯	103-09-3	-	-	-	-	104273	174778	88978	144556	水果
81	31.51	己酸丁酯	626-82-4	61584554	91687232	85612415	121388	43537344	23181835	31066060	41514852	果香
82	31.58	丁酸己酯	2639-63-6	13708414	36095058	19390743	40899235	10468604	6087717	7470656	9654525	菠萝香味
83	32.6	辛酸乙酯	106-32-1	64851430	89352463	87543506	83433952	31469311	36895959	38617707	42578452	水果味, 脂肪味
84	33.48	己酸异戊酯	2198-61-0	9471212	9717325	9364069	39568788	6675702	4825629	5809455	6355266	脂肪酸, 果香味的
85	34.09	醋酸辛酯	112-14-1	136072	385351	289693	-	412789	8971	252687	26982	椰子, 植物油
86	36.66	壬酸乙酯	123-29-5	1379460	3460973	3513434	864914	3887138	4391906	3547093	3376516	水果味, 玫瑰, 坚果味的
87	36.99	DL-2-羟基-4-甲基戊酸乙酯	10348-47-7	9630235	12039205	12178568	412699	11515072	967948	5446065	935537	/
88	38.33	乙酸正壬酯	143-13-5	-	-	-	-	20355	9728	3076	15503	甜香, 水果
89	39.77	辛酸正丁酯	589-75-3	502326	2385382	2509077	9630034	782044	1956364	1675785	1191596	果香
90	39.77	己酸己酯	6378-65-0	32165220	54498649	78806119	1632609	38181126	43652762	46747089	11435003	菠萝香, 桃子
91	40.81	癸酸乙酯	110-38-3	764357	3929928	3188390	421483	4634154	5751919	5294672	5560225	葡萄
92	41.6	辛酸异戊酯	2035-99-6	76361	403104	359527	2228662	381911	1045838	726168	411381	果味, 橙子, 梨子, 甜瓜
93	42.25	苯甲酸乙酯	93-89-0	804257	1379984	1149760	-	1208192	353657	636253	1203882	甘菊, 花, 芹菜, 水果味
94	42.34	丁二酸二乙酯	123-25-1	413587	421250	500367	1310376	2318277	1081490	1490884	2103335	酒, 水果
95	42.51	3-羟基己酸乙酯	2305-25-1	40201	66211	30986	-	34824	-	-	-	清新
96	46.55	水杨酸甲酯	119-36-8	-	-	-	-	46734	276318	287799	363002	薄荷
97	46.74	苯乙酸乙酯	101-97-3	18188198	21534190	22433206	21688	11802334	4988324	7042335	9348823	水果, 甜味
98	47.7	辛酸己酯	1117-55-1	-	-	-	-	398284	1596060	1111746	512073	草本, 绿色, 油
99	47.86	乙酸苯乙酯	103-45-7	1000643	2968238	2277032	-	1744882	1382723	1103678	1165613	玫瑰, 蜂蜜, 烟草
100	50.38	3-苯丙酸乙酯	2021-28-5	9486270	14055084	12466454	10419	6358985	4594952	5640517	6949322	花香

101	55.53	丙位壬内酯	104-61-0	114726	386215	-	-	353040	504477	493853	434902	椰香, 桃香
102	55.61	十四酸乙酯	124-06-1	114114	790012	623699	4309	420809	1257900	706318	575155	酯味
103	62.09	棕榈酸乙酯	628-97-7	10817	54255	462900	260774	557688	1793292	959638	694831	蜡脂
酯类化合物 48种												
104	54.42	邻甲酚	95-48-7	24372	25745	-	-	13160	-	17396	-	酚香
105	54.55	苯酚	108-95-2	399784	414188	375844	580750	387966	348874	517672	507090	酚香
106	57.06	对甲酚	106-44-5	3085994	1959380	2288494	-	1312552	2797829	2810386	1778792	药香, 酚香, 烟熏
107	60.01	4-乙基苯酚	123-07-9	51690	61218	-	11331	43950	26036	43338	43027	苯酚, 香料
108	60.2613-	乙基苯酚	620-17-7	131873	1359468	484700	1314217	2288	9709	9236	6471	霉味
酚类化合物 5种												
109	45.31	萘	91-20-3	154054	645239	647997	624546	1138410	2691	499918	978300	焦油
110	71.57	香兰素	121-33-5	-	-	-	-	29133	8281	13126	-	香草
其他化合物 2种												

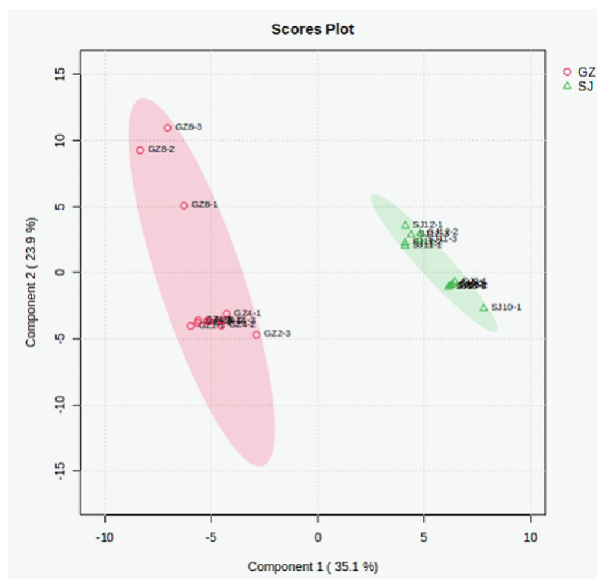
注：“-”代表未检出

### 3.3 数据统计分析

#### 3.3.1 正交偏最小二乘法分析 (OPLS-DA)

正交偏最小二乘法 (Orthogonal projections to latent structures (OPLS)) 是一种有监督的判别分析统计方法。OPLS-DA 可以去除自变量 X 中与分类变量 Y 无关的数据变异, 使分类信息主要集中在一个主成分中, 从而使模型简单易于解释, 判别效果及主成分得分图的可视化效果更加明显, 实现对样本类别的预测。OPLS-DA 得分图的横坐标表示拟合过程中的主要成分的得分值 (Tp), 从横坐标的方向可以看到组间的差异; 而纵坐标表示拟合过程中的正交成分的得分值 (TO), 从纵坐标上看出组内的差异 (组内样本间的差异)。

为研究不同类别浓香型白酒气味差异, 以上述所检出的 110 种化合物作为因变量, 类别作为自变量, 通过 OPLS-DA 图, 实现浓香型白酒样品间有效区分。



浓香型白酒 OPLS-DA 图

图 3 不同类别浓香型白酒 OPLS-DA

由图 3 中浓香型白酒 OPLS-DA 图可知平行样品间分部紧密聚集，说明实验结果稳定性好。根据横坐标判断两种品牌白酒组间差异明显；纵坐标可以判断出白酒样品组内差异，GZ 酒样中 2 号和四号样本点较为集中，说明这两组白酒间气味成分较为相似，8 号样本点和 1、2、4 号样本点表现出具有一定的独立性，说明 8 号样品气味成分具有显著差异，分析结果符合 GZ 白酒品级差异。

SJF 样本点相对分部较为集中，组内差异没有 GZ 样品明显，说明四种白酒间气味成分相似性比较高。

采用变量权重重要性排序 (VIP) 对 OPLS-DA 模型中差异性较大的气味成分进行筛选，通常 VIP 值大于 1 的组分在不同样本组之间的区分中起重要作用，通过 VIP > 1 筛选出差异较大的 15 种气味成分，见图 4。

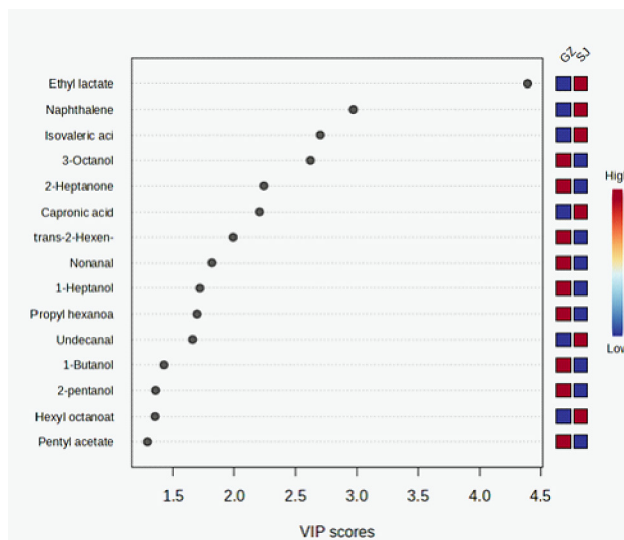


图 4 VIP > 1 的化合物

## ■ 结论

本文采用岛津 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 Smart Aroma Database 香味数据库对两种品牌不同等级浓香型白酒中的气味成分进行测定，并对检测结果进行统计学分析。8 种白酒合计检测到 110 种气味成分，OPLS-DA 图可明显区分白酒品牌，实现等级划分，筛选出样本间差异性比较大的 38 种气味成分，其中酯类 21 种、醇类 6 种、酸类 5 种、醛类 4 种、酚类和酮类各 1 种。结果表明，该方法使用香味数据库无需标品即可定性气味成分，分析速度快，可用于白酒样品中气味成分的快速筛查。

岛津应用云

