

GC-MS/MS 结合岛津气味分析系统测定果酒中的气味物质

GCMSMS-237

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 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 气味数据库建立了发酵青梅酒和调制青梅酒中 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，筛查出特征气味成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合果酒样品中气味物质的筛查。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 果酒 气味物质

果酒是指以新鲜水果或果汁为原料，经调糖、调酸等工艺，全部或部分发酵而成的酒类饮料。果酒中含有丰富的维生素、矿物质、有机酸、酚类等营养物质和功能成分。相较白酒等高度酒，果酒酒精度要低很多，一般在 5%~14% 范围内，且酒液颜色明快，果香浓郁，深受年轻人的喜爱。目前我国果酒市场具有良好的发展态势。

根据酿造方式的不同，果酒可分为三类：发酵型果酒、调制型果酒和蒸馏型果酒。挥发性气味成分是

果酒风味质量的重要决定因素，是果酒气味的物质来源。不同类型的果酒风味有一定差异，分析气味物质的种类、含量和形成途径，对果酒质量鉴定、改善果酒加工工艺都有积极的意义。

本文利用 SPME-GC-MS/MS 结合岛津气味数据库，在无标准品的情况下快速建立果酒样品中 150 种气味物质的筛查方法，测定了发酵青梅酒和调制青梅酒中的气味物质，为果酒企业的生产及其质量控制提供参考。

■ 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：120 μm Carboxen/PDMS/DVB

老化温度：250 $^{\circ}\text{C}$

样品平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$

样品平衡时间：15 min

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)。

解吸时间：5 min

萃取时间：25 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，83.5 kPa

1.3 样品前处理

将顶空瓶置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤 30 min，精确称取待测样品 2.0 g 装入顶空瓶，封瓶后按 1.2 条件上机分析。

结果

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，用于校正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、 萘 -d10 等 3 个内标物标准品，利用此内标样品的数据，在没有目标组分标准品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。

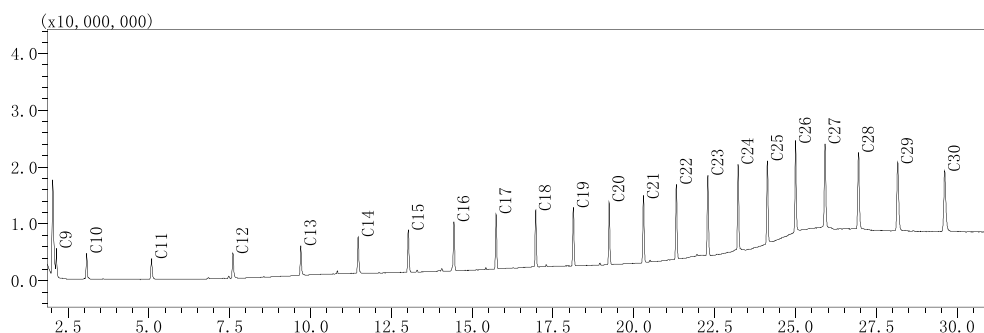


图 1 正构烷烃色谱图

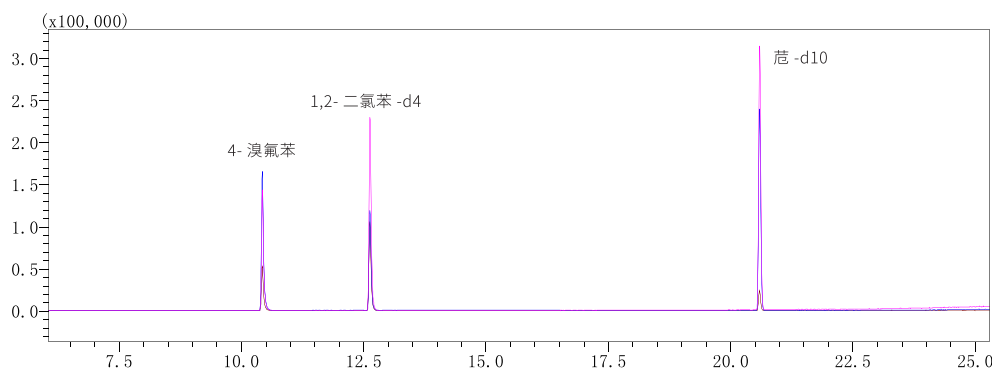


图 2 校正内标样品色谱图 (100 ng/mL)

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-TQ8050 NX 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。

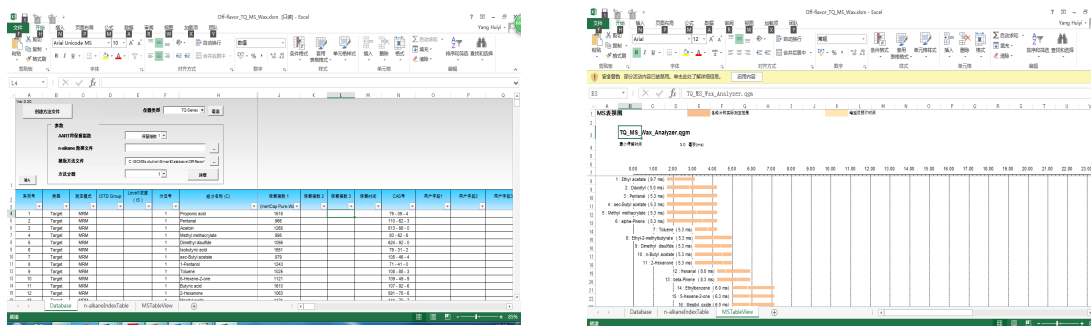


图 3 气味物质 Smart Database 数据库界面

2.2 调制青梅酒样品测试结果

测定的调制青梅酒样品色谱图见图 4，利用气味系统共检出 22 种化合物，如表 1 所示。半定量结果大于阈值的化合物有 4 种，分别是乙酸乙酯、2- 甲基丁酸乙酯、丙位癸内酯和丁香酚。图 5 是检出的部分化合物的质量色谱图。

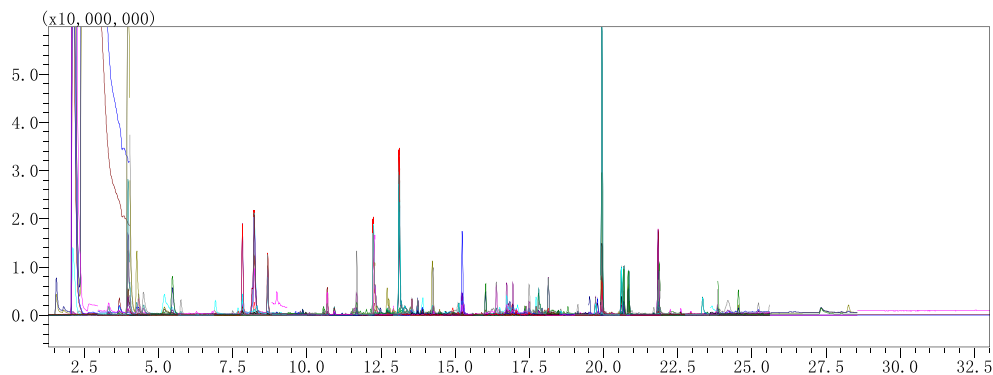


图4 调制青梅酒样品 MRM 图

表1 调制青梅酒样品半定量结果

| No. | 中文名称 | 半定量结果 (ng/g) | 气味阈值 (ng/g) | 气味特征 |
|-----|-----------|-------------------|-------------|---------------|
| 1 | 乙酸乙酯 | 1267 ^注 | 1000 | 菠萝香味 |
| 2 | 2- 甲基丁酸乙酯 | 8.75 | 1 | 苹果香气 |
| 3 | 3- 庚酮 | 0.25 | 1000 | 醚味 |
| 4 | 乙酸己酯 | 2.55 | 100 | 水果味, 香草味 |
| 5 | 乙酸 | 45.36 | 1000 | 酸味 |
| 6 | 苯甲醛 | 33.52 | 1000 | 杏仁味, 焦糖味 |
| 7 | 正辛醇 | 2.52 | 100 | 金属味, 烧焦味, 化学味 |
| 8 | 丁酸 | 0.93 | 1000 | 腐臭味, 奶酪味, 汗味 |
| 9 | 2- 甲基丁酸 | 7.98 | 10 | 奶酪味, 汗气味 |
| 10 | 己酸 | 0.66 | 100 | 汗臭味 |
| 11 | 苯甲醇 | 0.15 | 100 | 甜味, 芳香味 |
| 12 | 苯乙醇 | 3.32 | 100 | 具有蜂蜜、玫瑰、丁香花香气 |
| 13 | beta- 紫罗酮 | 0.058 | 0.1 | 有紫罗兰、海藻香气 |
| 14 | 苯酚 | 0.10 | 1000 | 特殊的臭味和燃烧味 |
| 15 | 辛酸 | 2.29 | 1000 | 奶酪味, 汗味 |
| 16 | 丙位癸内酯 | 7.30 | 1 | 脂肪和桃子香气 |
| 17 | 壬酸 | 2.53 | 100 | 青香味, 油脂香味 |
| 18 | 丁香酚 | 4.08 | 1 | 有干甜的花香和辛香味 |
| 19 | 正癸酸 | 1.50 | 10 | 油脂味, 陈腐味 |
| 20 | 月桂酸 | 4.83 | 100 | 金属气味 |
| 21 | 香兰素 | 0.54 | 1 | 香草味 |
| 22 | 肉桂酸 | 0.87 | 100 | 有桂皮香气 |

注：乙酸乙酯含量是在称样量为 0.1 g 条件下测得。

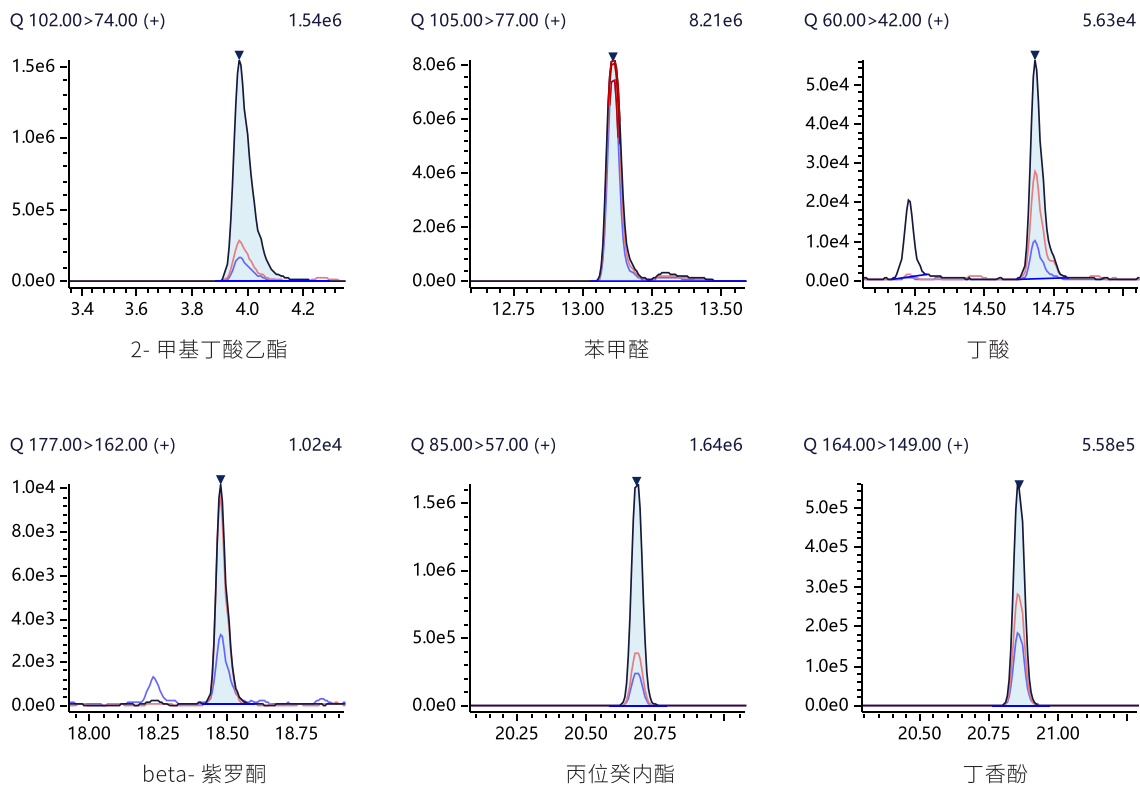


图 5 调制青梅酒样品中部分气味物质的质量色谱图

2.4 发酵青梅酒样品测试结果

测定的发酵青梅酒样品色谱图见图 6。利用气味系统共检出 25 种化合物，如表 2 所示。半定量结果大于阈值的化合物共计 10 种，分别是 2- 甲基丁酸乙酯、癸醛、山梨酸乙酯、水杨酸甲酯、beta- 紫罗酮、4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚、丙位癸内酯、4- 丙烯基 -2- 甲氧基苯酚、丁香酚和香兰素。图 7 是检出的部分化合物的质量色谱图。

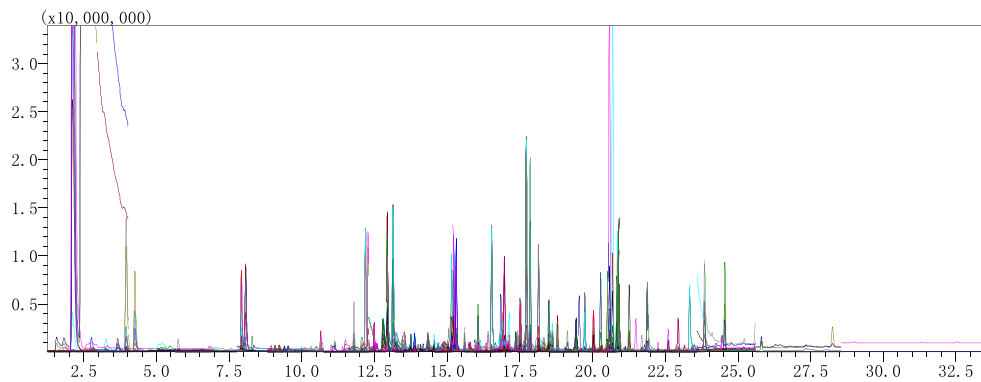
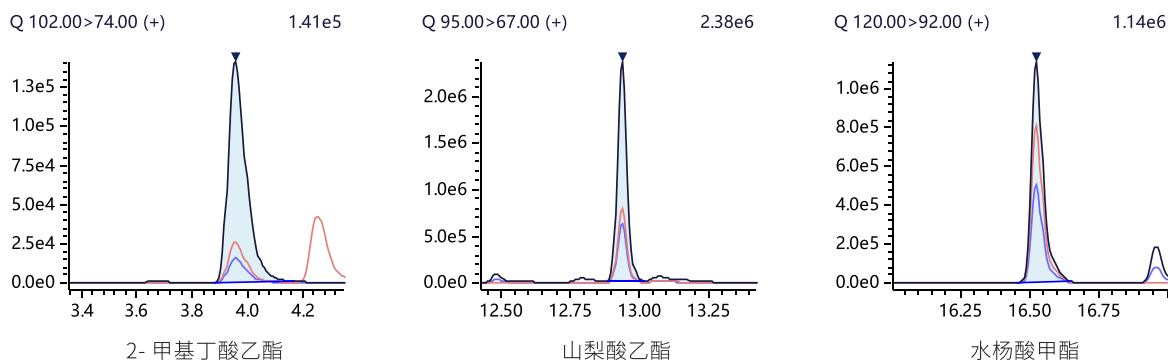


图 6 发酵青梅酒样品 MRM 图

表 2 发酵青梅酒样品半定量结果

| No. | 中文名称 | 半定量结果 (ng/g) | 气味阈值(ng/g) | 气味特征 |
|-----|------------------|------------------|------------|---------------|
| 1 | 乙酸乙酯 | 336 ^注 | 1000 | 菠萝香味 |
| 2 | 2- 甲基丁酸乙酯 | 1.08 | 1 | 苹果香气 |
| 3 | 乙酸 | 36.91 | 1000 | 酸味 |
| 4 | 癸醛 | 8.09 | 1 | 皂味、脂蜡香、橙皮香 |
| 5 | 山梨酸乙酯 | 10.85 | 10 | 似水果, 醚的香气 |
| 6 | 苯甲醛 | 4.54 | 1000 | 杏仁味, 焦糖味 |
| 7 | 丁酸 | 1.20 | 1000 | 腐臭味, 奶酪味, 汗味 |
| 8 | α - 松油醇 | 0.38 | 100 | 薄荷味、茴香味、油味 |
| 9 | 水杨酸甲酯 | 3.08 | 1 | 薄荷味 |
| 10 | 己酸 | 1.73 | 100 | 汗臭味 |
| 11 | 愈创木酚 | 0.16 | 1 | 甜味, 药味, 烟味 |
| 12 | 苯甲醇 | 15.84 | 100 | 甜味, 芳香味 |
| 13 | 苯乙醇 | 6.19 | 100 | 具有蜂蜜、玫瑰、丁香花香气 |
| 14 | beta- 紫罗酮 | 0.29 | 0.1 | 有紫罗兰、海藻香气 |
| 15 | 4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚 | 1.81 | 0.1 | 呈香辛料和丁香油香气 |
| 16 | 辛酸 | 4.54 | 1000 | 奶酪味, 汗味 |
| 17 | 丙位癸内酯 | 2.07 | 1 | 脂肪和桃子香气 |
| 18 | 壬酸 | 1.77 | 100 | 青香味, 油脂香味 |
| 19 | 丁香酚 | 7.13 | 1 | 有干甜的花香和辛香味 |
| 20 | 4- 乙基苯酚 | 1.15 | 100 | 苯酚味, 香料味 |
| 21 | 正癸酸 | 4.59 | 10 | 油脂味, 陈腐味 |
| 22 | 4- 丙烯基 -2- 甲氧基苯酚 | 0.35 | 0.1 | 芳香气味 |
| 23 | 丙位十二内酯 | 0.15 | 1 | 甜的花香, 水果香气 |
| 24 | 月桂酸 | 8.34 | 100 | 金属气味 |
| 25 | 香兰素 | 1.30 | 1 | 香草味 |

注: 乙酸乙酯含量是在称样量为 0.2 g 条件下测得。



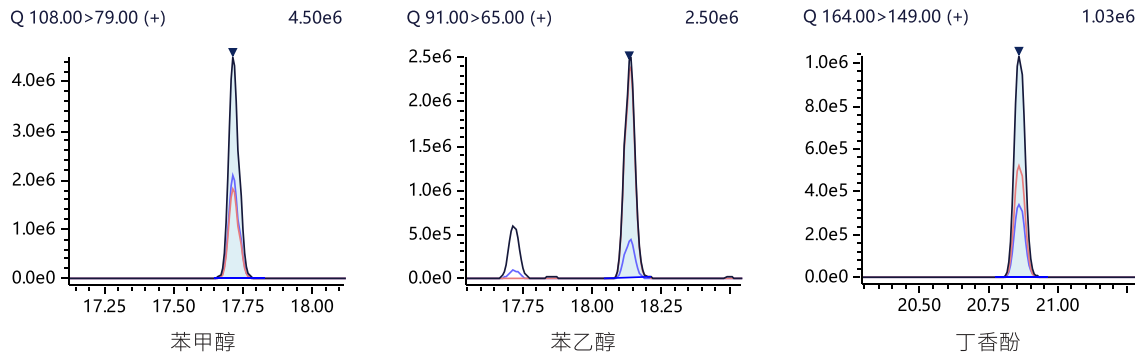


图 7 发酵青梅酒样品中部分气味物质的质量色谱图

2.5 结果比对

表 3 是调制青梅酒和发酵青梅酒半定量对比结果表。结果表明两种酒中 2- 甲基丁酸乙酯、丙位癸内酯、丁香酚半定量结果均超过阈值，推测这些物质对青梅酒的基本风味有较大影响。此外，不同的酿造工艺使两种青梅酒中产生了特有的气味成分，例如调制酒中的 2- 甲基丁酸，发酵酒中癸醛、水杨酸甲酯等，这些不同的气味成分可能是造成两种青梅酒香气差异的重要原因。

表 3 两种青梅酒中代表性组分定性和半定量结果 (ng/g)

| No. | 组分名称 | 调制青梅酒 | 发酵青梅酒 | 气味阈值 | 气味特征 |
|-----|-----------------|-------|-------|------|-------------|
| 1 | 乙酸乙酯 | 1267 | 336 | 1000 | 菠萝香味 |
| 2 | 2- 甲基丁酸乙酯 | 8.75 | 1.08 | 1 | 苹果香气 |
| 3 | 3- 庚酮 | 0.25 | -- | 1000 | 醚味 |
| 4 | 乙酸己酯 | 2.55 | -- | 100 | 水果味，香草味 |
| 5 | 乙酸 | 45.36 | 36.91 | 1000 | 酸味 |
| 6 | 癸醛 | -- | 8.09 | 1 | 皂味、脂蜡香、橙皮香 |
| 7 | 山梨酸乙酯 | -- | 10.85 | 10 | 似水果，醚的香气 |
| 8 | 苯甲醛 | 33.52 | 4.54 | 1000 | 杏仁味，焦糖味 |
| 9 | 正辛醇 | 2.52 | -- | 100 | 金属味，烧焦味，化学味 |
| 10 | 丁酸 | 0.93 | 1.20 | 1000 | 腐臭味，奶酪味，汗味 |
| 11 | 2- 甲基丁酸 | 7.98 | -- | 10 | 奶酪味，汗气味 |
| 12 | α - 松油醇 | -- | 0.38 | 100 | 薄荷味、茴香味、油味 |
| 13 | 水杨酸甲酯 | -- | 3.08 | 1 | 薄荷味 |
| 14 | 己酸 | 0.66 | 1.73 | 100 | 汗臭味 |
| 15 | 愈创木酚 | -- | 0.16 | 1 | 甜味，药味，烟味 |
| 16 | 苯甲醇 | 0.15 | 15.84 | 100 | 甜味，芳香味 |
| 17 | 苯乙醇 | 3.32 | 6.19 | 100 | 蜂蜜、玫瑰、丁香花香气 |
| 18 | beta- 紫罗酮 | 0.058 | 0.29 | 0.1 | 有紫罗兰、海藻香气 |
| 19 | 苯酚 | 0.10 | -- | 1000 | 特殊的臭味和燃烧味 |
| 20 | 4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚 | -- | 1.81 | 0.1 | 呈香辛料和丁香油香气 |
| 21 | 辛酸 | 2.29 | 4.54 | 1000 | 奶酪味，汗味 |
| 22 | 丙位癸内酯 | 7.30 | 2.07 | 1 | 脂肪和桃子香气 |

| | | | | | |
|----|------------------|------|------|-----|------------|
| 23 | 壬酸 | 2.53 | 1.77 | 100 | 青香味, 油脂香味 |
| 24 | 丁香酚 | 4.08 | 7.13 | 1 | 有干甜的花香和辛香味 |
| 25 | 4- 乙基苯酚 | -- | 1.15 | 100 | 苯酚味, 香料味 |
| 26 | 正癸酸 | 1.50 | 4.59 | 10 | 油脂味, 陈腐味 |
| 27 | 4- 丙烯基 -2- 甲氧基苯酚 | -- | 0.35 | 0.1 | 芳香气味 |
| 28 | 丙位十二内酯 | -- | 0.15 | 1 | 甜的花香, 水果香气 |
| 29 | 月桂酸 | 4.83 | 8.34 | 100 | 金属气味 |
| 30 | 香兰素 | 0.54 | 1.30 | 1 | 香草味 |
| 31 | 肉桂酸 | 0.87 | -- | 100 | 有桂皮香气 |

■ 结论

使用岛津气味分析系统对青梅果酒样品进行分析, 采用 Smart Database 数据库建立筛查方法, 利用 AOC-6000 SPME 进样, GCMS-TQ8050 NX 建立 MRM 采集方法进行样品分析。样品筛查结果见表 1~2, 调制青梅酒和发酵青梅酒中分别检出 22 种和 25 种气味物质。其中, 两种酒中 2- 甲基丁酸乙酯、丙位癸内酯、丁香酚半定量结果均超过阈值, 对青梅酒风味有较大的影响。结果表明, 利用岛津气味分析系统, 可简单快速地分析果酒中气味物质, 为果酒的质量控制和工艺改善提供借鉴。

岛津应用云

