

GCMSMS 结合 Off-Flavor 异味分析系统 检测文胸及原材料中异味化合物

GCMSMS-356

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 多功能自动进样器顶空进样模式，利用 Off-Flavor 异味数据库建立了 150 种异味成分的检测方法。对 8 个品牌的文胸布料、压胶、海绵、成品，棉衬空白及阴性样品共计 23 份样品进行检测，共检出 39 种异味成分。经 Labsolution insight 软件对数据进行预处理后，采用 Metaboanalyst 数据分析平台，对空白阴性样品组及阳性样品组进行主成分、火山图、偏最小二乘法判别及韦恩图分析，筛选出了 11 个文胸及其原材料中需重点关注的异味化合物，有利于文胸产品进一步的异味溯源研究。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 文胸 Off-Flavor 异味分析系统 异味成分

技术特点：

- ❖ 利用 HS-GCMSMS 技术，结合 Off-Flavor 异味数据库，高效检测 150 个异味成分。
- ❖ 采用 Metaboanalyst 数据分析平台，可实现大批量数据全面快速的统计学分析。

目前，嗅觉法是当前国内外文胸等纺织品异味检测的主要方法，结果受人为因素影响较大。在 GB 18401-2010《国家纺织产品基本安全技术规范》标准中，明确规定不得有霉味、高沸程石油味、鱼腥味、芳香烃气味等异味，而在 OEKO-TEX Standard100 和 GB/T 18885-2020《生态纺织品技术要求》标准中，除了要求纺织品不得有上述 4 类异味外，还不得有香味。文胸乃至纺织品的异味问题近年来引起了人们的广泛关注。因异味的来源不明确，也无公认的客观评价方法，由此引起的争议事件越来越多，因此建立一种基于异味数据库的科学检测方法具有重要意义。

由于文胸产品通常含有海绵等填充物且使用膜压定型工艺，因此，其产生异味的可能性较高。除

了 GB 18401 规定的霉味、高沸程石油味、鱼腥味、芳香烃气味外，还可能产生其他不适的气味。基于 Off-Flavor 异味分析系统的异味成分检测，可以帮助分析文胸异味的产生来源，如织物、海绵、助剂等，以便合理选用原材料，优化生产工艺，解决异味引起的相关争议。

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 Off-Flavor 异味数据库，实现文胸中气味成分快速检测。并利用 Labsolution insight 软件对数据进行峰积分与识别结果确认后，采用 Metaboanalyst 数据分析平台，对该数据进行聚类热图、主成分、火山图及韦恩图等统计学分析，实现差异气味成分的筛选。

■ 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

顶空进样参数：

平衡温度：60℃

平衡时间：30 min

进样体积：1 mL

GC-MS/MS 参数:

色谱柱: SH-Polar Wax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度: 250°C

柱温程序: 50°C (5 min)_10°C /min_250°C (15 min)

载气控制: 恒压, 83.5 KPa

离子源温度: 200°C

进样方式: 分流进样

接口温度: 250°C

分流比: 5:1

检测器电压: 调谐电压 +0.1 kV

离子化方式: EI

采集方式: SIM

■ 样品前处理

根据样品密度及样品供应量称取 0.4~0.8 g 样品 (海绵取 0.4 g, 其它均取 0.8 g), 剪成 2 mm×2 mm 放入 20 mL 顶空瓶中, 密封后上机分析。

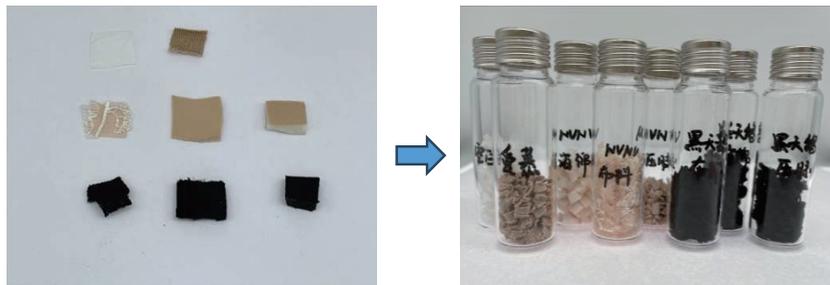


图 1 样品处理方式

■ 结果与讨论

3.1 气味系统方法建立流程

Off-Flavor 异味数据库包括模板方法、质谱库等文件。首先使用 TQ_MS_Wax_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。

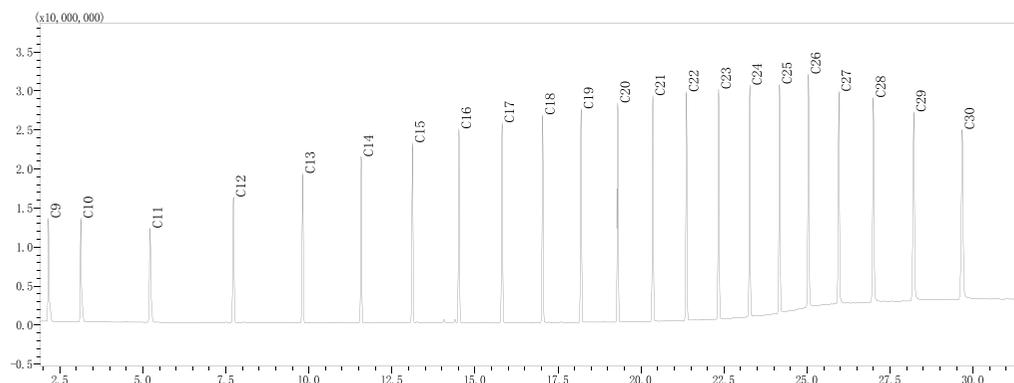


图 2 C₉-C₃₀ 正构烷烃标准溶液色谱图 (50 μg/mL)

利用采集得到的正构烷烃数据、TQ_MS_Wax_Template 模板方法以及 Off-Flavor 异味数据库建立 150 种异味成分的筛查方法文件, GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对样品中的异味成分进行检测。

3.2 文胸检测结果

利用前述建立的 150 种异味成分筛查方法，对 8 个不同品牌的文胸布料、压胶、海绵、成品，棉衬空白及阴性样品共计 23 份样品，分为空白及阴性样品组、阳性样品组进行检测。使用 Labsolutions Insight GCMS 对采集的数据进行定性分析，综合所有样品结果，共计获得 39 个异味成分，可用于后续的分析，部分结果如图 3 所示。

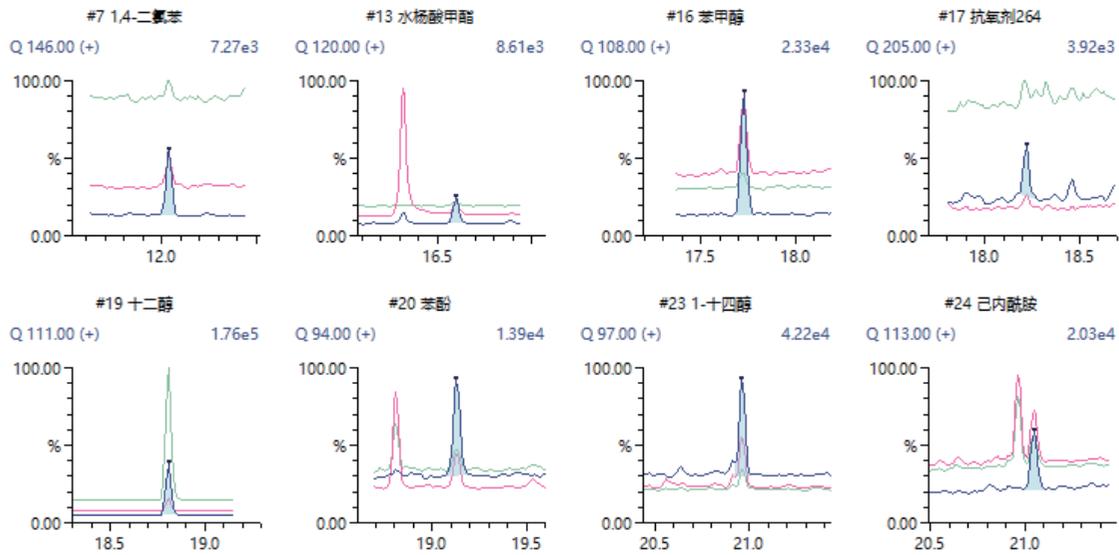


图 3 某品牌布料中检测得到的异味成分色谱图

3.3 组间差异异味成分分析

3.3.1 数据归一化处理

数据的归一化是特征缩放 (feature scaling) 的方法，是数据预处理的关键步骤。在进行主成分分析 (PCA)、火山图等统计分析之前，需对原始数据进行归一化处理，结果如图 4 所示，处理之后，数据基本呈现正态分布，各指标处于同一数量级，适合进行综合对比评价。

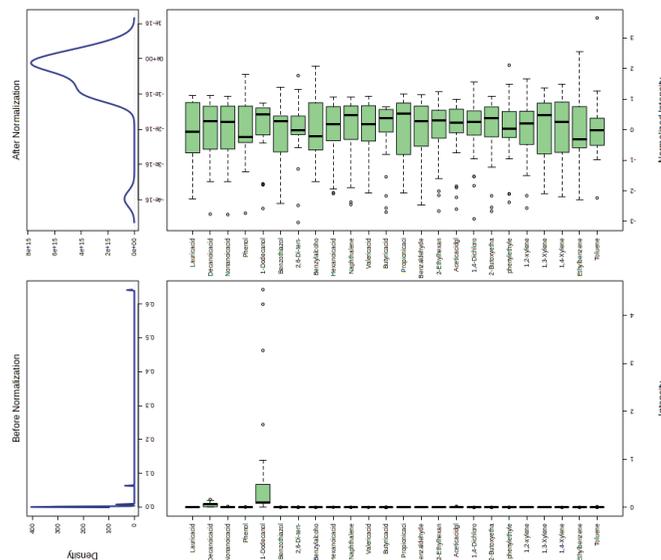


图 4 数据归一化结果

3.3.2 主成分分析

主成分分析 (Principal Component Analysis, PCA), 将多个变量通过线性变换以选出较少个数重要变量的无监督分析方法, 是一种多变量统计分析方法, 又称主分量分析。可以初步了解各组样本之间的总体化合物差异和组内样本之间的变异度大小。

为研究差异异味成分, 对上述 3 组数据进行 PCA 分析, 如图 5 所示, 空白组与阴性样品组相似度高, 与阳性样品组差异显著, 存在进一步寻找差异的物质基础。

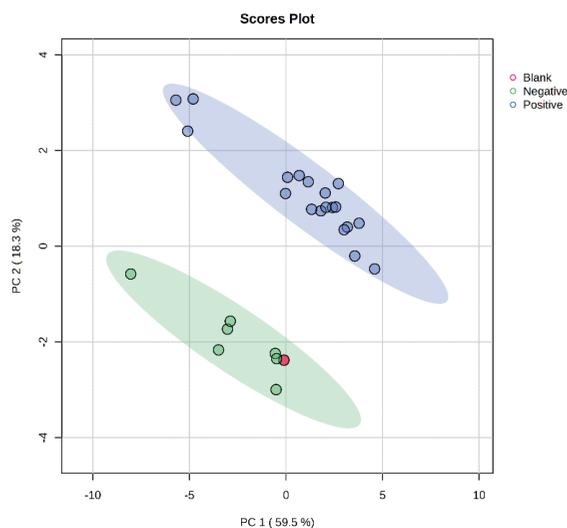


图 5 PCA 分析结果图

3.3.3 火山图分析

火山图 (Volcano plot) 是散点图的一种, 它将统计测试中的统计显著性量度 (如 p-value) 和变化幅度相结合, 从而能够帮助快速直观地识别那些变化幅度较大且具有统计学意义的数据点。是一种单变量统计分析方法, 常应用于少量样本数据的差异成分分析。将空白阴性样品组与阳性样品组数据进行组间火山图分析, 设置 $FC \geq 2$, $p \leq 0.05$, 结果如图 6 所示, 可筛选出 10 个差异显著的异味成分, 见表 1。

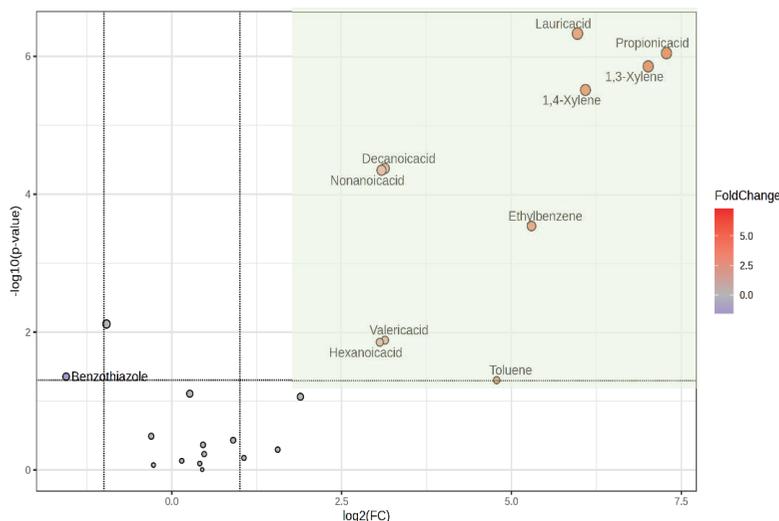


图 6 空白阴性样品组与阳性样品组组间火山图分析结果

表 1 筛选出的差异化合物

序号	差异化合物	FC	log ₂ (FC)	raw.pval
1	月桂酸	62.879	5.9745	4.59E-07
2	丙酸	155.77	7.2832	8.81E-07
3	间 - 二甲苯	129.36	7.0152	1.37E-06
4	对 - 二甲苯	68.22	6.0921	3.02E-06
5	正癸酸	8.8322	3.1428	4.15E-05
6	壬酸	8.5431	3.0948	4.41E-05
7	乙基苯	39.372	5.2991	0.000284
8	正戊酸	8.8509	3.1458	0.012874
9	己酸	8.3962	3.0697	0.013778
10	甲苯	27.605	4.7869	0.048929

3.3.4 偏最小二乘法判别分析

偏最小二乘法判别分析 (PLS-DA) 是一种有监督的判别分析方法, 旨在最大化组间的差异, 用于分类数据。利用此模型对空白及阴性样品组与阳性样品组进行差异分析, 寻找潜在的差异异味成分。结果如图 7 所示。PLS-DA 分析结果显示, 两组之间差异显著; 模型验证、交叉验证结果显示该统计分析模型所得结果准确可靠。VIP > 1 的差异组分共计 10 个, 见表 2。

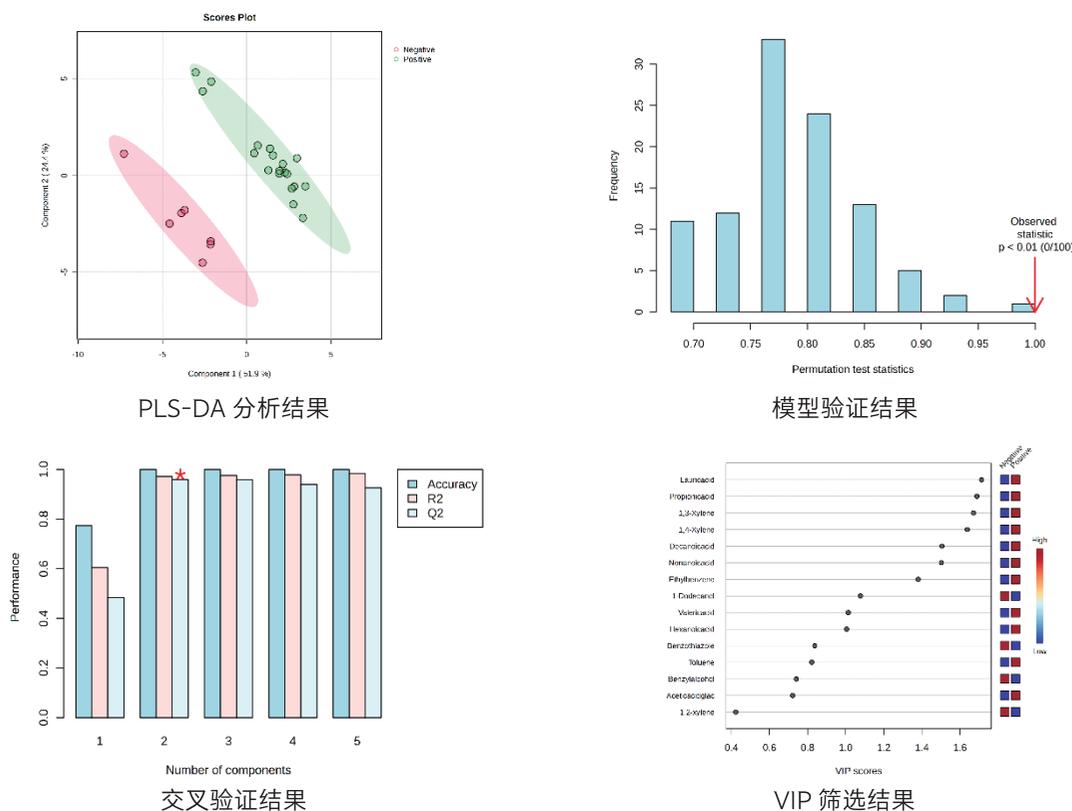


图 7 PLS-DA 分析及模型验证结果

表 2 筛选出的差异化合物 (VIP > 1)

序号	差异化合物	VIP 值
1	月桂酸	1.7133
2	丙酸	1.689
3	间 - 二甲苯	1.6716
4	对 - 二甲苯	1.6385
5	正癸酸	1.506
6	壬酸	1.5026
7	乙基苯	1.3804
8	十二醇	1.0774
9	正戊酸	1.014
10	己酸	1.0054

3.3.5 不同模型筛选的差异化合物韦恩图分析

韦恩图 (Venn Diagram) 是显示元素集合重叠区域的图示, 可用于统计不同筛选模型之间共有和独有的差异代谢物。对上述火山图、PLS-DA 模型分析得到的组间差异化合物进行韦恩图分析, 如图 8 所示, 详细结果见表 3。

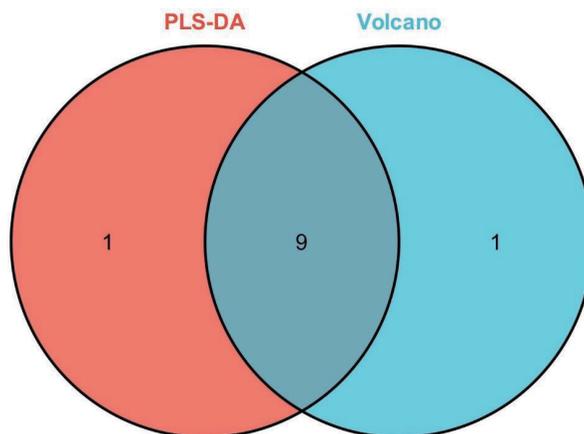


图 8 不同筛选模型差异化合物韦恩图

表 3 韦恩图分析结果

PLS-DA	Volcano	集合	异味化合物
TRUE	TRUE	PLS-DA \cap Volcano	月桂酸
			丙酸
			间 - 二甲苯
			对 - 二甲苯
			癸酸
			壬酸
			乙基苯
			戊酸
			己酸
			FALSE
TRUE	FALSE	(PLS-DA) \ (Volcano)	十二醇

3.3.6 文胸异味化合物筛选结果

综合两个差异化合物筛选模型结果, 共计筛选出 11 个文胸产品及原材料中需重点关注的异味化合物, 见表 4。

表 4 两个差异化合物筛选模型所得差异化合物汇总结果

异味化合物	气味	化学属性	一般用途
月桂酸	金属气味	天然脂肪酸, 无毒	化工原料、添加剂
丙酸	腐臭味, 辛辣味, 酱油	中毒	防腐剂; 防霉剂; 香料
间 - 二甲苯	塑料味	对人体 III 级危害	溶剂
对 - 二甲苯	天竺葵味	危化品, 皮肤接触有害	溶剂
正癸酸	油脂味, 陈腐味	不属于有毒有害, 但对皮肤有刺激性	助剂或后整理剂
壬酸	青香味, 油脂香味	有腐蚀性	化工原料、添加剂
乙基苯	汽油味	危化品、可疑致癌物	溶剂
十二醇	蜡脂香气	低毒	化工原料、添加剂
正戊酸	汗味, 臭袜子气味	中毒	化工原料、添加剂
己酸	汗臭味	危化品, 造成严重皮肤灼伤和眼损伤	助剂或后整理剂
甲苯	油漆味	易制毒、3 类危险品	溶剂

■ 结论

本文基于 Off-Flavor 异味分析系统结合火山图分析、偏小二乘法判别分析模型, 完成了文胸及原材料异味成分的筛选研究, 可以帮助分析文胸异味产生的来源, 如织物、海绵、助剂等, 以便合理选用原材料, 优化生产工艺, 解决异味引起的相关争议。但本研究的样本数量及异味类型有限, 存在一定的局限性, 研究结果仅供参考。

岛津应用云

