

GC-MS/MS 结合岛津气味数据库分析牛油中风味物质

GCMSMS-143

摘要：本文利用岛津 GCMS-TQ8040 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 气味数据库建立了牛油中 147 种气味物质分析方法，采用三种内标物数据对曲线进行校正，利用校正后曲线对筛查出的气味物质进行半定量分析，比较样品的半定量结果与人类的气味阈值，从而筛查牛油中特征风味成分。

关键词：三重四极杆气质联用仪 气味数据库 风味物质 牛油

牛油经过一系列生产工艺处理而成，其成品风味纯正，色泽美观，有提香加味的作用，广泛用于火锅底料、乳制品、起酥油、烘焙制品、香精香料以及调味包等制作。牛肉脂肪受热分解为游离脂肪酸，再进一步分解成醛、酮、酸等挥发性有机物，这些化合物也可作为中间物继续与蛋白质、肽、氨基酸等发生反应得到具有某些特殊气味的杂环化合物。牛油在熬制过程中会产生大量的风味物质，风味物质检测已成为相关行业的热点应用

岛津公司气味分析系统是由数据库(SmartDatabase)结合 GCMS 单级质谱仪或 GCMSMS 三重四极杆串级质

谱仪构成的系统，也可以同时连接 Sniffer 嗅辨仪。数据库登录有对气味影响的主要成分（约 150 种化合物）和进行分析时所需的参数和感官信息（气味特征和气味阈值等）。因此，即使是在气味分析方面知识和经验尚浅的分析人员，也可马上开始进行气味成分的分析。

本文利用 SPME-GC-MS/MS 结合岛津气味数据库，可实现在无标准品的情况下快速建立牛油中 147 种风味物质的筛查方法，对牛油中风味物质进行半定量分析，从而鉴定出对牛油风味产生影响的化合物种类。

实验部分

1.1 仪器

AOC-6000 自动进样器

GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：FIB-P-100/10 PDMS

老化温度：270°C

样品平衡温度：80°C

样品平衡时间：10 min

解吸时间：2 min

萃取时间：15 min

GCMSMS 分析条件：

色谱柱：InertCap 17MS, 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
(10 min)

载气控制方式：恒压控制，83.5 kPa

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200°C

接口温度：250°C

采集模式：MRM/SCAN

1.3 样品前处理

将待测牛油样品精确称取 1.6 g 装入 20 mL 顶空瓶中，压盖密封后按 1.2 条件上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 风味物质筛查方法建立流程

使用方法包中正构烷烃采集方法 TQ_MS_17MS_AART 测定正构烷烃标样，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃 (C8-C30) 标样质量色谱图见图 1。使用方法包中 TQ_MS_17MS_Correct_MRM 方法采集 3 种校准曲线补正用内标物质 (4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苧 -d10)，3 种内标 MRM 图见图 2。利用生成的内标数据，结合 smart MRM 气味物质数据库，在无标准品的情况下生成 147 种气味物质的半定量方法。图 3 为 smart MRM 气味物质数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。利用该方法对未知牛油样品进行定性和半定量筛查分析。

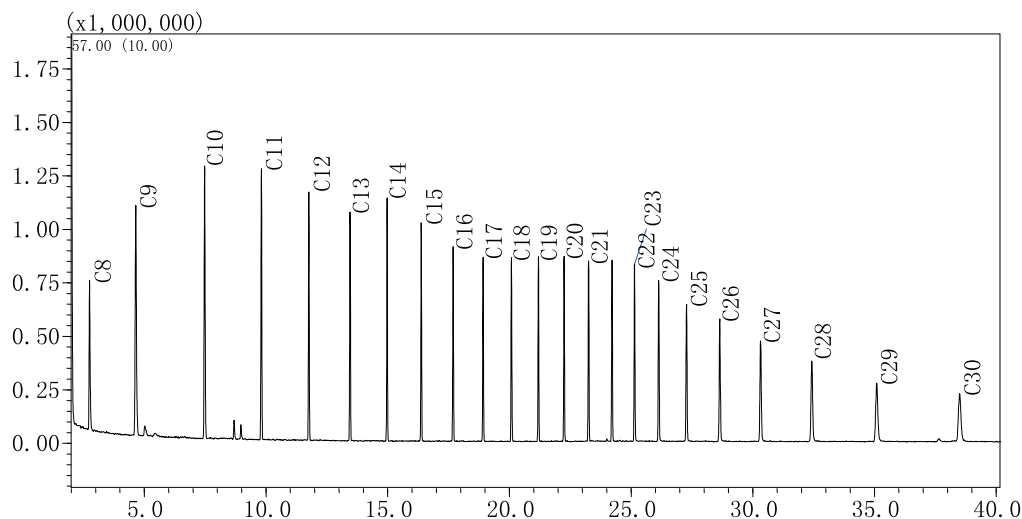


图1 正构烷烃 (C8-C30) 质量色谱图

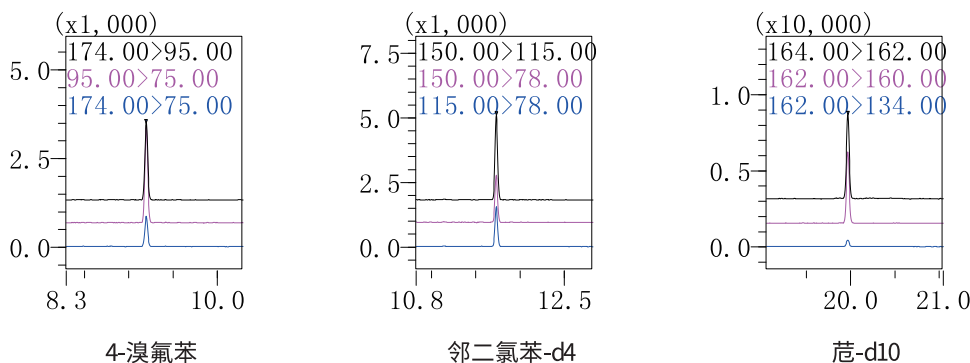


图2 校正用内标物质MRM图

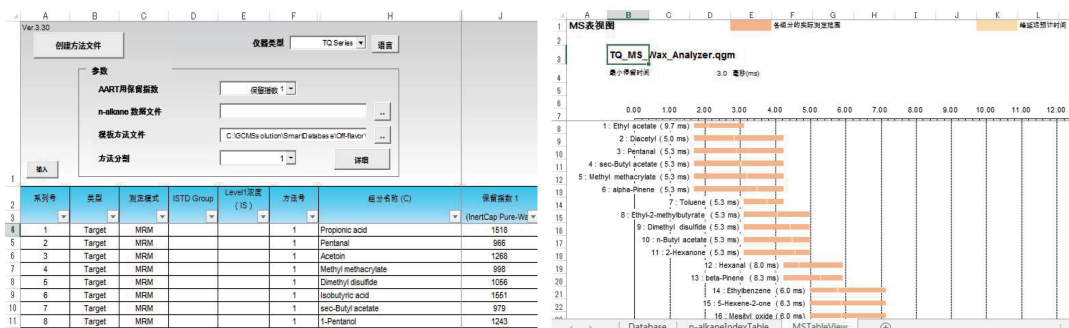


图3 Smart MRM 气味数据库创建方法界面

2.2 空瓶测试结果

将空白顶空瓶上机分析，其 TIC 图见图 4 所示，结果未有 147 种气味物质检出。

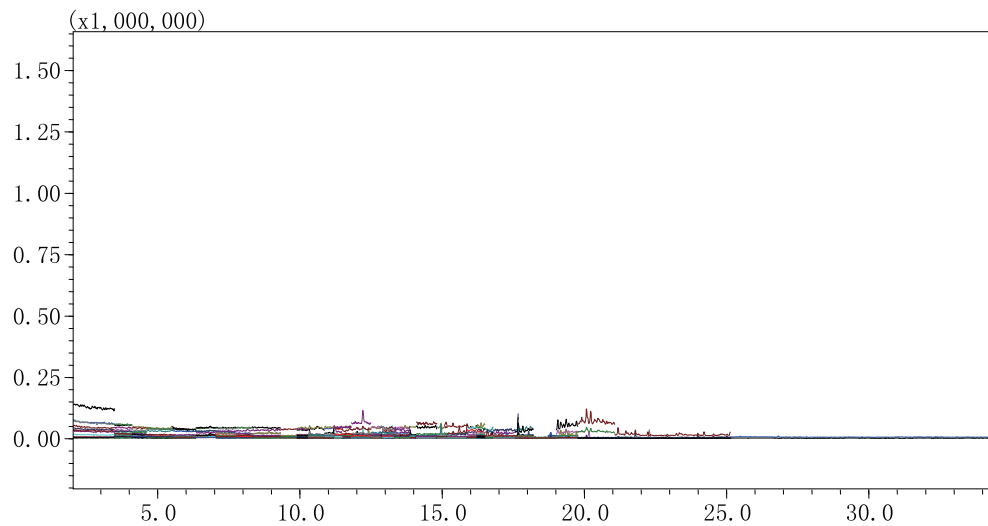


图4 空白顶空瓶MRM图

2.3 牛油样品测试结果

牛油样品的 MRM 图见图 5，牛油样品共筛查出 36 个化合物，如表 1 所示。其中半定量结果接近或大于气味阈值的风味物质有 11 种。图 6 给出了此 11 种风味物质的质量色谱图。

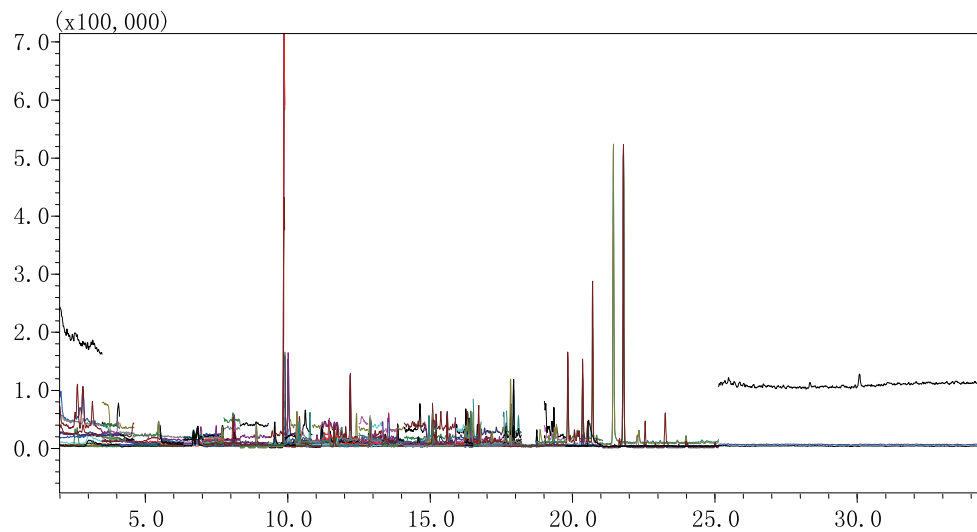


图5 牛油样品MRM图

表1 牛油样品中风味物质筛查和半定量结果

No.	英文名称	中文名称	CAS 号	半定量结果 (pg/mg)	气味阈值 (pg/mg)	气味特征
1	Hexanal	正己醛	66-25-1	0.77	1	生的油脂味
2	alpha-Pinene	α -蒎烯	80-56-8	0.014	10	松菇特有的气味
3	beta-Pinene	β -蒎烯	127-91-3	0.052	100	树脂和松脂香味
4	Limonene	柠檬烯	138-86-3	4.08	1000	柠檬味
5	trans-2-Heptenal	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	1.23	10	脂肪香
6	2-Octanone	2-辛酮	111-13-7	0.031	10	皂味
7	alpha-Methylstyrene	α -甲基苯乙烯	98-83-9	0.008	10	香油味
8	Octanal	正辛醛	124-13-0	1.49	100	脂蜡香
9	Phenol	苯酚	108-95-2	0.018	1000	燃烧味
10	Benzaldehyde	苯甲醛	100-52-7	0.054	1000	杏仁味、焦糖味
11	trans,trans-2,4-Heptadienal	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	0.12	2000	炒油味
12	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	0.05	0.1	塑料味
13	Phenylacetaldehyde	苯乙醛	122-78-1	0.044	10	甜味、蜂蜜味
14	Acetophenone	苯乙酮	98-86-2	0.009	1000	金合欢似甜香味
15	2-Nonenal	反式-2-壬醛	18829-56-6	0.48	1	纸味
16	n-Decanal	癸醛	112-31-2	0.12	1	脂蜡香、橙皮香
17	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	0.68	100	油脂香味
18	trans-2-Decenal	反式-2-癸烯醛	3913-81-3	0.31	1	橙子香味
19	Geraniol	香叶醇	106-24-1	0.27	1	天竺葵、玫瑰香
20	Naphthalene	萘	91-20-3	0.008	10	焦油味
21	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	0.003	1	薄荷味
22	2-Undecanone	2-十一酮	112-12-9	0.24	10	柑橘类、油脂味
23	Capric acid	正癸酸	334-48-5	0.13	10	油脂味
24	trans,trans-2,4-Decadienal	反式-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	0.21	1	脂蜡味, 油炸味
25	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	0.007	10	汽油味
26	gamma-Octalactone	丙位辛内酯	104-50-7	0.037	1	椰子香气
27	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	0.01	1	甜味, 腐臭味
28	n-Dodecanal	十二醛	112-54-9	0.28	10	脂肪香气
29	1-Methylnaphthalene	1-甲基萘	90-12-0	0.007	100	甜味, 腐臭味
30	4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	4,5-环氧-(E)-2-癸烯醛	134454-31-2	0.089	0.01	青香味
31	Indole	吲哚	120-72-9	0.015	10	橙子、茉莉花香
32	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂 264	128-37-0	0.012	10	苯酚气味
33	Lauric acid	月桂酸	143-05-2	0.71	100	金属气味
34	Skatole	3-甲基吲哚	83-34-1	0.005	1	粪便、樟脑球味
35	Vanillin	香兰素	121-33-5	0.051	1	香草味
36	gamma-Dodecalactone	丙位十二内酯	2305-05-7	1.86	1	奶油、桃子味

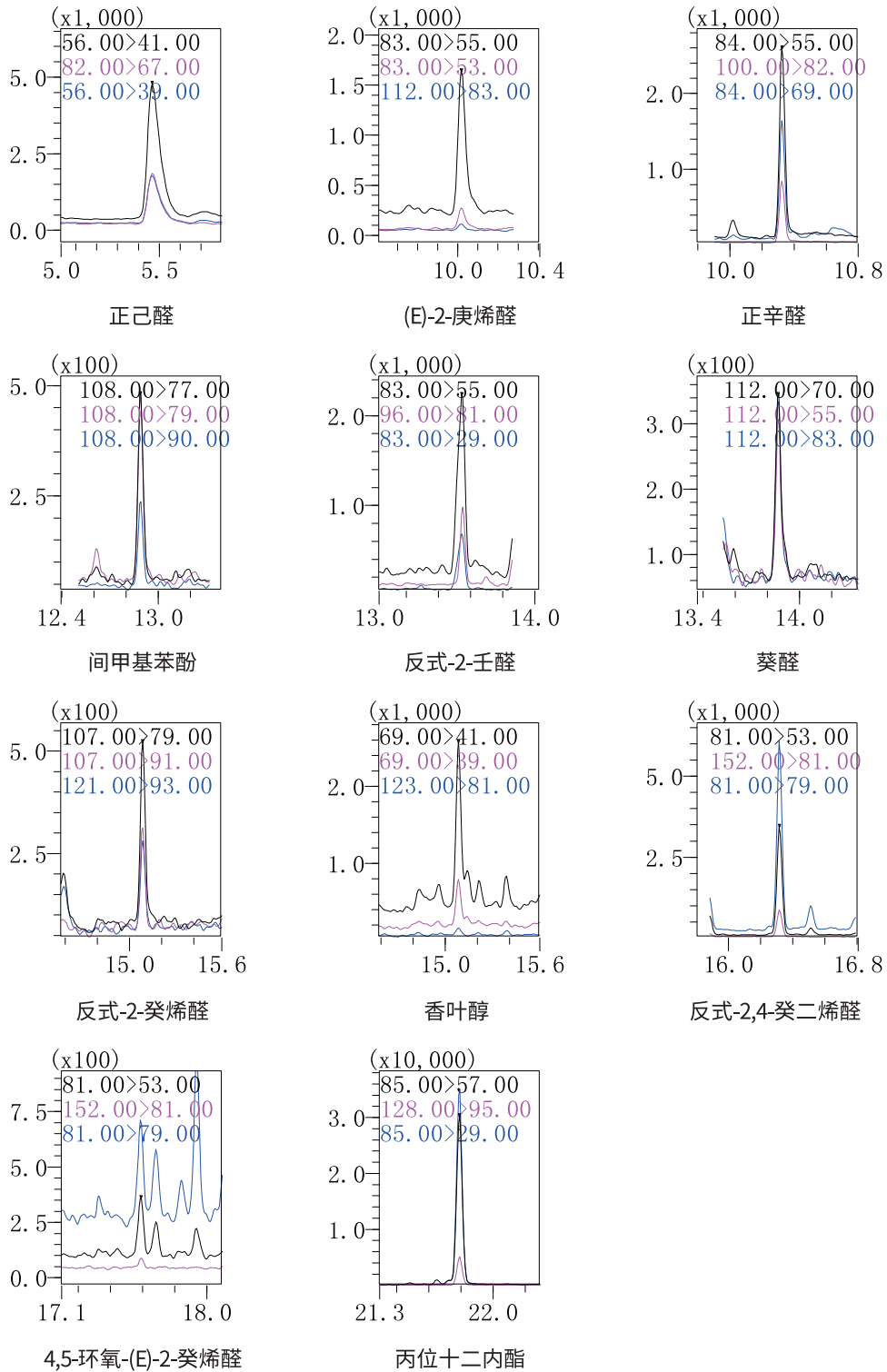


图6 牛油样品中半定量结果接近或大于风味阈值的目标物质质谱图

■ 结论

使用岛津气味分析系统对熬制牛油样品进行分析，采用 Smart MRM 数据库建立了 147 种风味物质筛查方法，利用 AOC-6000 SPME 进样，GCMS-TQ8040 MRM 模式进行样品采集，筛查结果见表 1。根据半定量结果与气味阈值的比值，给出了可能对牛油气味影响较大的 11 种风味物质。因此，岛津的气味分析系统可用于牛油中风味物质的分析，为牛油的质量控制提供参考。