

岛津 GCMSMS 气味系统分析香肠中风味物质成分

GCMSMS-142

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-5000 多功能自动进样器结合气味数据库建立了 150 种挥发性组分分析的方法，并用该方法对香肠中风味物质成分进行测定。该方法操作简便，分析速度快，适合香肠中风味物质成分的快速筛查。

关键词： GC-MS/MS 气味数据库 香肠 风味物质成分

风味物质是影响发酵肉制品的最重要因素。在发酵的过程中，微生物和环境外界因素共同作用，产生多种挥发性的有机化合物，如醇、醛、酮、酯、羧酸、内酯、吡啶、呋喃以及某些含硫的化合物。风味物质的提取包括蒸馏萃取技术、顶空技术、固相萃取技术、热脱附仪和固相微萃取技术等。

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-5000 多功能自动进样装置结合气味数据库分析香肠中的风味物质成分，无需复杂设置，无需标准品，即可轻松创建 150 种挥发性组分定性及半定量的方法，可对香肠中的风味物质成分进行快速的筛查。

实验部分

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器：

GCMS-TQ8050 三重四级杆气质联用仪
AOC-5000 多功能自动进样器

1.1.2 标准样品：

保留时间修改标液：正构烷烃混合标准品
装置性能评价标液：苯乙酮、萘、2, 6- 二氯苯酚、2、4、6- 三氯苯甲醚混标
校准曲线校正标液：对溴氟苯、1, 2- 二氯苯 -d4、萘 -d10 混合标准品

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：SPME PDMS/DVB 65 μm
老化温度：240 $^{\circ}\text{C}$
老化时间（萃取前）：20 min
平衡温度：80 $^{\circ}\text{C}$
平衡时间：10 min
萃取时间：20 min
进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$
解吸时间：2 min
老化时间（萃取后）：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap 5MS/Sil, 30 m \times 0.32 mm \times 0.50 μm
柱温程序：50 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) _10 $^{\circ}\text{C}$ /min_250 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)
载气压力：44.5 kPa
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 $^{\circ}\text{C}$
检测器电压：调谐电压 +0.3 kV
采集方式：SCAN/MRM

1.3 样品的制备

精确称取 1.0 g 香肠样品至 20 mL 的顶空瓶中，加盖密封。采用 AOC-5000 固相微萃取进样，GCMS-TQ8050 检测。利用岛津气味数据库对香肠中风味物质成分进行快速筛查。

■ 结果与讨论

2.1 分析方法建立流程

使用分析方法包中的 TQ_MS_5MS_AART 方法采集 C7~C30 正构烷烃标品，用于推算挥发性组分的保留时间。正构烷烃标品色谱图见图 1。使用 TQ_MS_5MS_QC 方法采集含苯乙酮、萘、2, 6- 二氯苯酚、2、4、6- 三氯苯甲醚 4 个组分的装置性能评价标液，性能评价标液色谱图见图 2。使用 TQ_MS_Wax_Correct_MRM 方法测定含 4- 溴氟苯、1, 2- 二氯苯 -d4、萘 -d10 3 个组分的校正内标标品，校正内标标品色谱图见图 3。

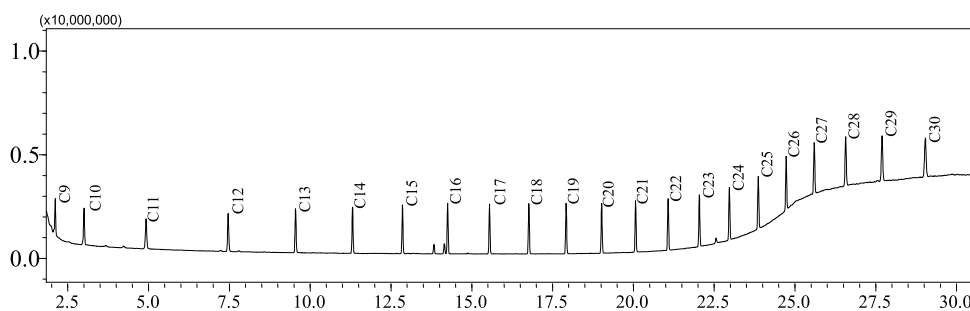


图1 正构烷烃(C9-C30)色谱图

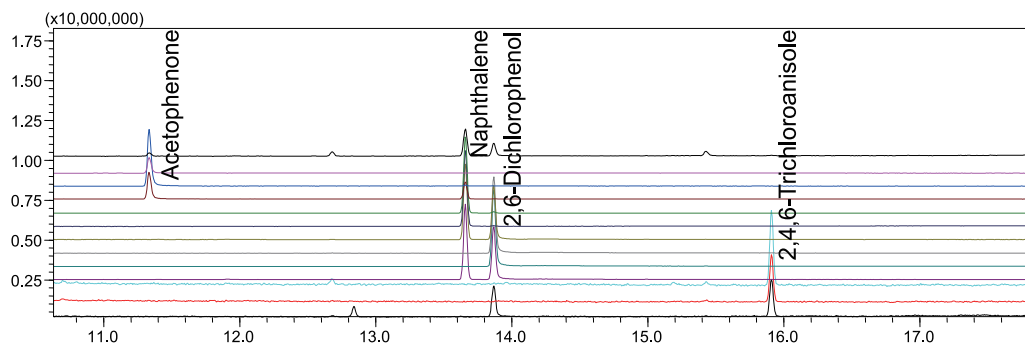


图2 性能评价标液色谱图

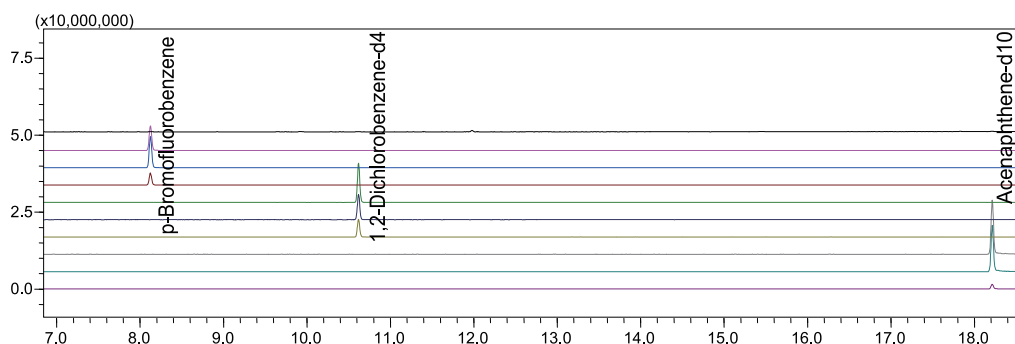


图3 校正内标标品色谱图

利用以上所得的内标数据及气味数据库自动创建 150 种挥发性组分的定性及半定量方法。气味数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 4、图 5。

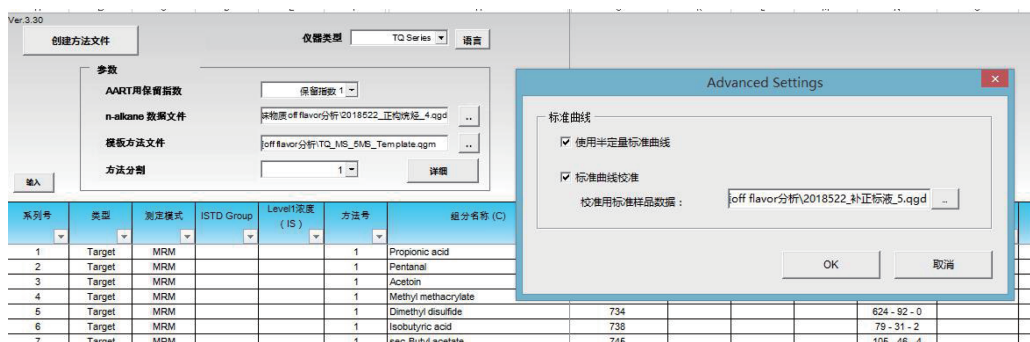


图4 气味数据库方法创建界面

MS视图

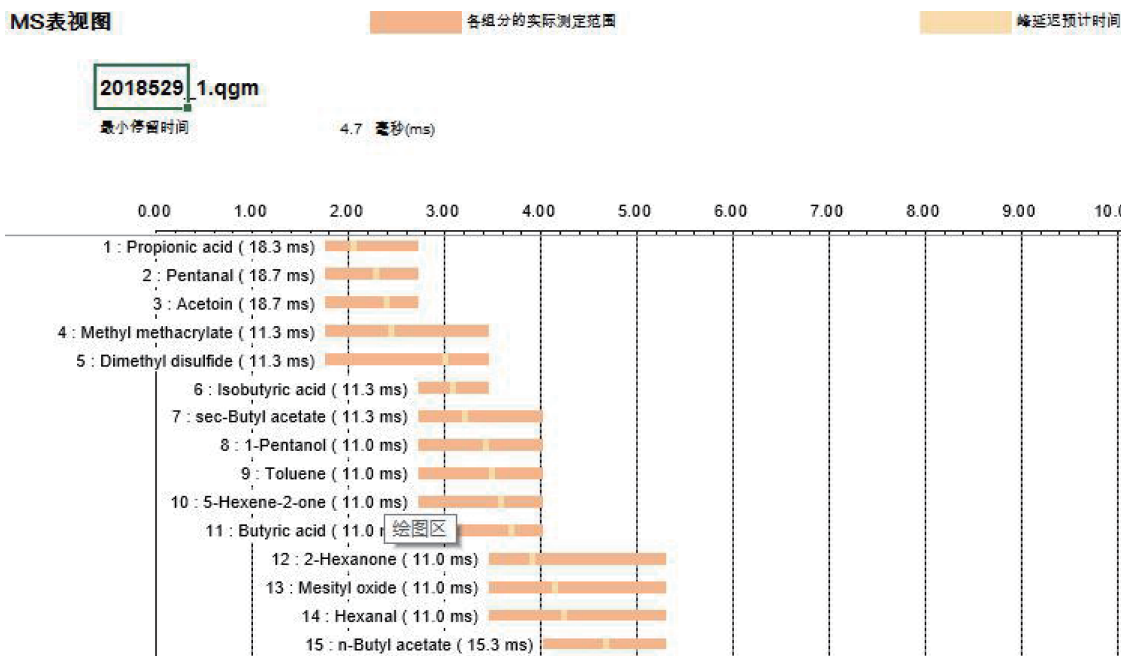


图5 气味数据库方法创建完成界面

2.2 香肠样品筛查结果

采用创建的 150 种挥发性组分分析方法对 2 种市售香肠样品进行检测，得到各样品测试结果如表 1、表 2 所示。

2.2.1 香肠样品 a 的测试结果

精确称取 1.0 g 样品至 20 mL 的顶空瓶中，加盖密封，按照 1.3 方法进行处理并测试，得到样品 a 的测试结果：

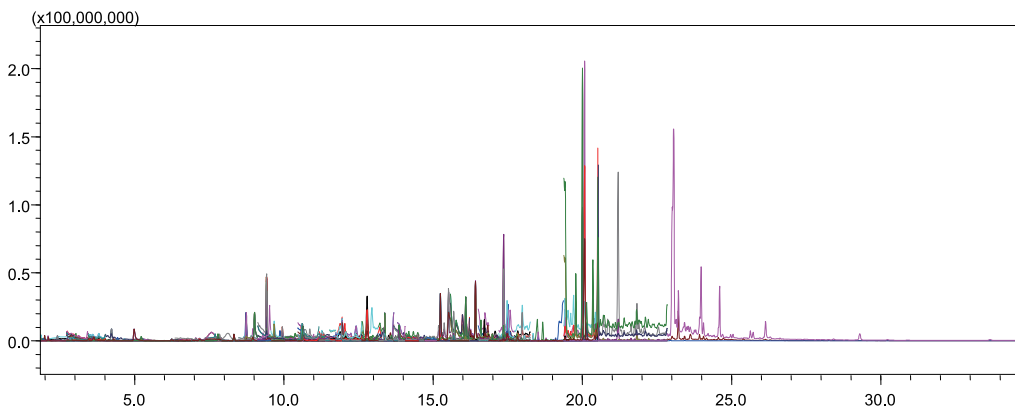


图6 香肠样品a的谱图

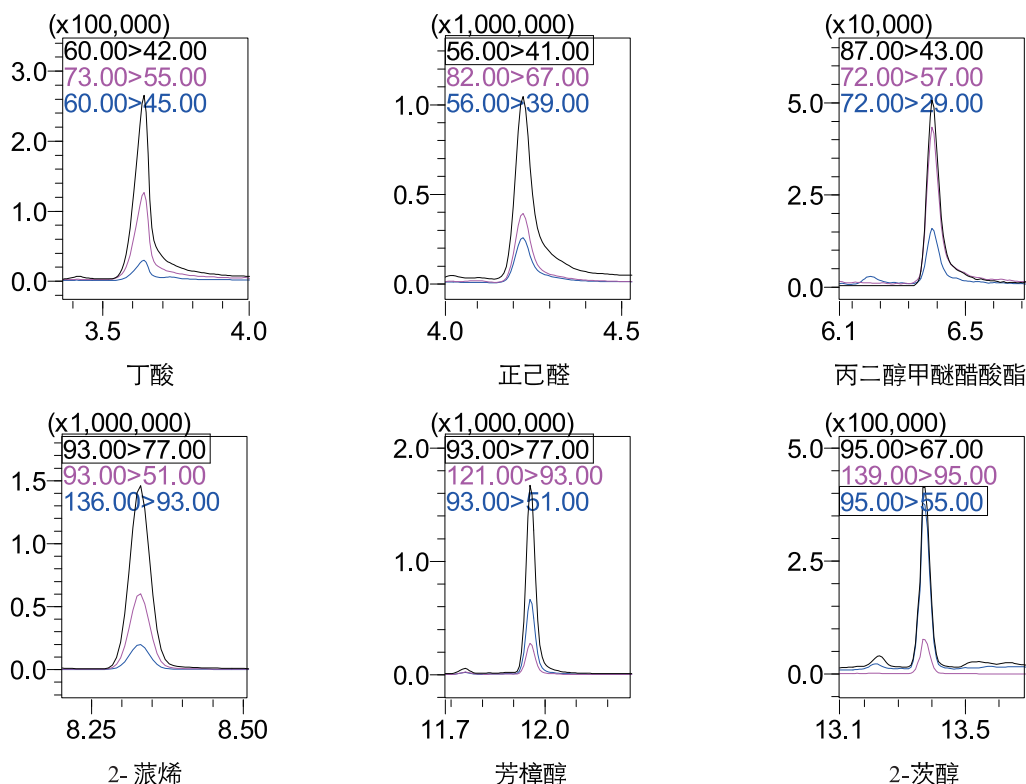


图7 香肠样品a中部分风味物质成分MRM图

表1 香肠样品a的风味物质成分筛查结果(浓度单位: pg/mg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	浓度	阈值	气味特征
1	Propionic acid	丙酸	79-09-4	11596.49	1000	腐臭味, 辛辣味, 酱油
2	Dimethyl disulfide	二甲基二硫	624-92-0	1385.06	100	白菜味, 洋葱味, 腐烂味
3	Butyric acid	丁酸	107-92-6	13579.40	1000	腐臭味, 奶酪味, 汗味
4	2-Hexanone	2-己酮	591-78-6	973.09	10	醚味
5	Hexanal	正己醛	66-25-1	59257.23	1	呈生的油脂和青草气及苹果香味
6	2-Methylpyrazine	2-甲基吡嗪	109-08-0	54735.52	1000	爆米花的香味
7	Isovaleric acid	异戊酸	503-74-2	1264.13	100	腐臭味, 汗水味, 酸味
8	2-Methyl butyric acid	2-甲基丁酸	116-53-0	1098.56	10	奶酪味, 汗气味
9	Ethylbenzene	乙基苯	100-41-4	377.21	100	汽油味
10	1-Methoxy-2-propyl acetate	丙二醇甲醚醋酸酯	108-65-6	3670.54	100	甜味, 酯味
11	p-Xylene	对二甲苯	106-42-3	1765.60	1000	天竺葵味
12	n-Valeric acid	正戊酸	109-52-4	3815.05	1000	汗味
13	Styrene	苯乙烯	100-42-5	430.85	100	汽油味、香油味
14	Butyl cellosolve	乙二醇单丁醚	111-76-2	760.15	100	甜味, 醚味
15	2-Ethylpyrazine	2-乙基吡嗪	13925-00-3	1844.86	100	花生酱香, 木香
16	alpha-Pinene	2-萜烯	80-56-8	11371.08	10	溶剂味
17	Benzaldehyde	苯甲醛	100-52-7	14926.29	1000	杏仁味, 焦糖味
18	Caproic acid	己酸	142-62-1	5865.79	100	汗臭味
19	2-Octanone	仲辛酮	111-13-7	621.85	10	皂味, 汽油味

20	Octanal	正辛醛	124-13-0	29337.08	100	青辛尖锐而有力的脂蜡香,
21	p-Dichlorobenzene	1,4-二氯苯	106-46-7	13842.27	1000	甜味
22	Guaiacol	愈创木酚	90-05-1	3277.56	1	甜味, 药味, 烟味
23	Linalool	芳樟醇	78-70-6	28456.52	10	花香, 薰衣草香
24	Borneol	2-茨醇	507-70-0	5355.27	1	土味, 发霉味
25	Naphthalene	萘	91-20-3	27510.80	10	焦油味
26	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	521.98	1	薄荷味
27	alpha-Terpineol	α -松油醇	98-55-5	6343.35	100	薄荷味、茴香味、油味
28	p-Dibromobenzene	1,4-二溴苯	106-37-6	254.91	100	有二甲苯的气味
29	n-Decanal	癸醛	112-31-2	21207.87	1	皂味、脂蜡香、橙皮香
30	trans,trans-2,4-Nonadienal	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	3963.94	10	青香, 蜡脂香
31	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	423.64	10	汽油味, 橡胶味
32	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	7324.91	100	青香味, 油脂香味
33	p-Ethylguaiacol	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	5331.12	0.1	呈香辛料和丁香油香气
34	1-Methylnaphthalene	1-甲基萘	90-12-0	19691.22	100	甜味, 腐臭味
35	Capric acid	正癸酸	334-48-5	20473.51	10	油脂味, 陈腐味
36	Vanillin	香兰素	121-33-5	1003.08	1	香草味
37	Coumarin	香豆素	91-64-5	136.99	1	甜味, 青香味
38	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	15767.68	1	蜡脂香气
39	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂 264	128-37-0	789.57	10	苯酚气味
40	Bis(2-methyl-3-furyl)disulfide	双(2-甲基-3-呋喃基)二硫	28588-75-2	688.73	0.1	烤肉香味
41	Benzophenone	二苯甲酮	119-61-9	2696.284	10	杏仁味, 焦糖味

2.2.2 香肠样品 b 的测试结果

精确称取 1.0 g 样品至 20 mL 的顶空瓶中, 加盖密封, 按照 1.3 方法进行处理并测试, 得到香肠样品 b 的测试结果:

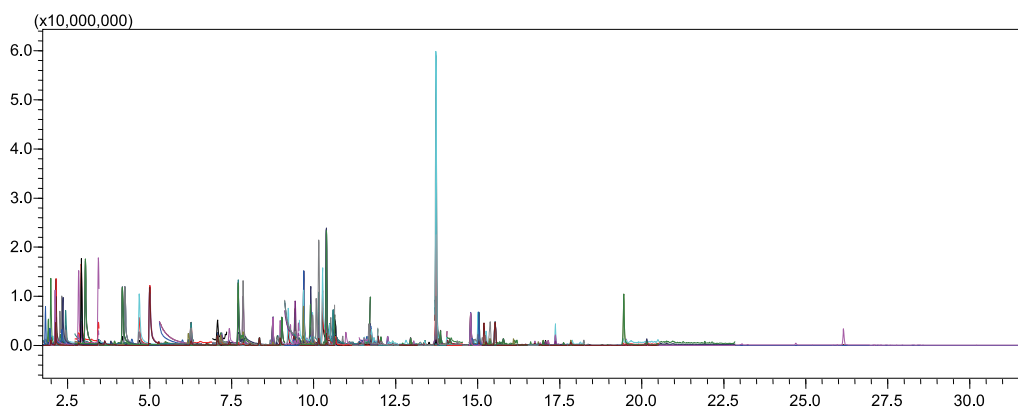


图8 香肠样品b的谱图

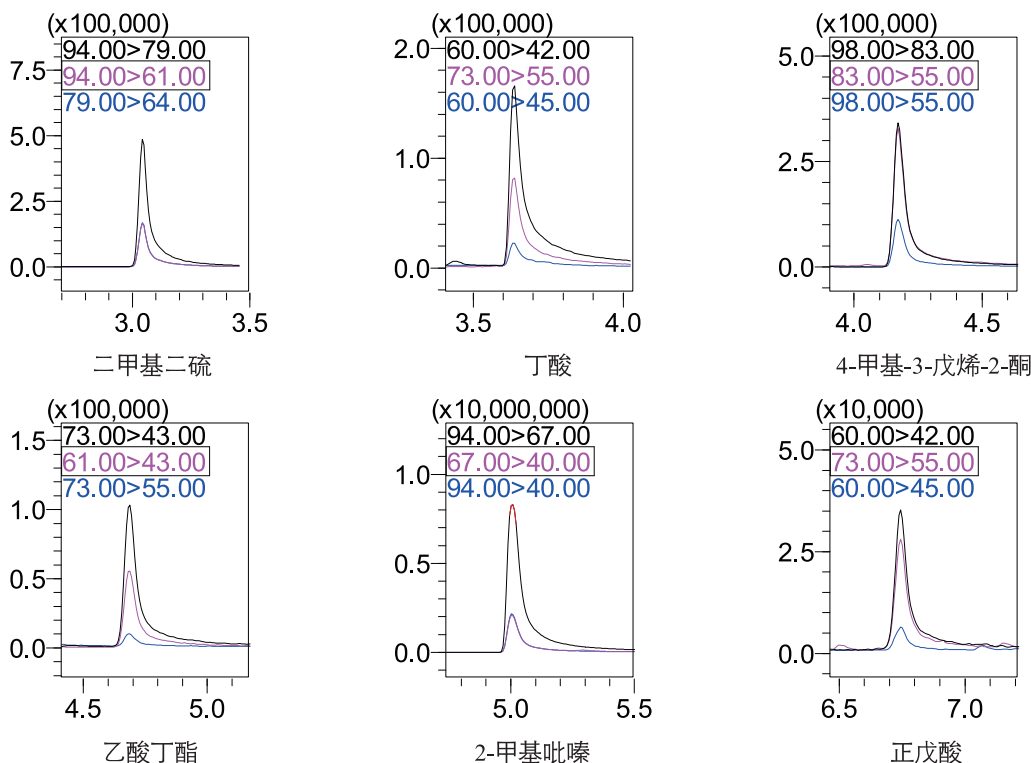


图9 香肠样品b中部分风味物质成分MRM色谱图

表2 香肠样品b的风味物质成分筛查结果(浓度单位: pg/mg)

No.	英文名	化合物	CAS 号	浓度	阈值	气味 (直接翻译)
1	Dimethyl disulfide	二甲基二硫	624-92-0	11288.495	100	白菜味, 洋葱味, 腐烂味
2	1-Pentanol	1-戊醇	71-41-0	6576.176	100	香油味
3	Butyric acid	丁酸	107-92-6	8671.356	1000	腐臭味, 奶酪味, 汗味
4	Mesityl oxide	4-甲基-3-戊烯-2-酮	141-79-7	6009.463	10	甜味, 化学味
5	n-Butyl acetate	乙酸丁酯	123-86-4	5354.286	1000	梨的香味
6	2-Methylpyrazine	2-甲基吡嗪	123-86-4	71010.748	1000	爆米花的香味
7	Ethylbenzene	乙基苯	100-41-4	366.415	100	汽油味
8	n-Valeric acid	正戊酸	109-52-4	3764.528	1000	汗味
9	Styrene	苯乙烯	100-42-5	252.905	100	汽油味、香油味
10	alpha-Pinene	2-蒎烯	80-56-8	1331.21	10	溶剂味
11	5-Methyl furfural	5-甲基呋喃醛	620-02-0	3336.577	1000	杏仁味, 焦糖味
12	Benzaldehyde	苯甲醛	100-52-7	14795.853	1000	杏仁味, 焦糖味
13	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫	3658-80-8	2760.557	0.1	卷心菜味, 鱼味, 硫磺味
14	Caproic acid	己酸	142-62-1	5234.812	100	汗臭味
15	Phenol	苯酚	108-95-2	2289.719	1000	特殊的臭味和燃烧味
16	2-Octanone	仲辛酮	111-13-7	1600.517	10	皂味, 汽油味
17	Octanal	正辛醛	124-13-0	20232.814	100	青辛尖锐而有力的脂蜡香, 带果香茉莉气息
18	p-Dichlorobenzene	1,4-二氯苯	106-46-7	2242.264	1000	甜味
19	2-Ethyl-1-hexanol	2-乙基己醇	104-76-7	1441.72	1000	青香, 玫瑰花香

20	Limonene	双戊烯	138-86-3	20342.151	1000	薄荷味、柑橘味
21	Phenylacetaldehyde	苯乙醛	122-78-1	282.199	10	甜味, 蜂蜜味,
22	Salicylaldehyde	2-羟基苯甲醛	90-02-8	100.669	1	草药味, 烤面包味
23	1-Octanol	正辛醇	111-87-5	1966.966	100	金属味, 烧焦味, 化学味
24	p-Cresol	4-甲基苯酚	106-44-5	2966.434	1	呈烟熏、草药气味
25	m-Cresol	间甲基苯酚	108-39-4	4251.515	0.1	塑料, 粪便气味
26	Guaiacol	愈创木酚	90-05-1	16053.416	1	甜味, 药味, 烟味
27	Linalool	芳樟醇	78-70-6	3505.008	10	花香, 薰衣草香
28	Camphor	2-萘酮	76-22-2	448.683	100	樟脑味
29	Caprylic acid	辛酸	124-07-2	2335.837	1000	奶酪味, 汗味
30	Borneol	2-茨醇	507-70-0	1043.853	1	土味, 发霉味
31	Naphthalene	萘	91-20-3	1997.554	10	焦油味
32	trans,trans-2,4-Nonadienal	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	5457.06	10	青香, 蜡脂香
33	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	122.293	10	汽油味, 橡胶味
34	p-Propylphenol	4-丙基苯酚	645-56-7	1366.277	1000	苦味, 湿毛发味
35	p-Ethylguaiacol	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	14745.733	0.1	呈香辛料和丁香油香气
36	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	8280.58	1	甜味, 腐臭味
37	1-Methylnaphthalene	1-甲基萘	90-12-0	1592.838	100	甜味, 腐臭味
38	Eugenol	丁香酚	97-53-0	85.647	1	有干甜的花香和辛香, 又似丁香油香气
39	Skatole	3-甲基吲哚	83-34-1	37.761	1	粪便, 樟脑球气味
40	Vanillin	香兰素	121-33-5	429.126	1	香草味
41	alpha-Ionone	alpha-紫罗酮	8013-90-9	54.023	0.1	呈暖的木香和具有较强的紫罗兰香气
42	Coumarin	香豆素	91-64-5	57.59	1	甜味, 青香味
43	Dibutylhydroxytoluene	抗氧化剂 264	128-37-0	44.826	10	苯酚气味
44	Benzophenone	二苯甲酮	119-61-9	229.763	10	杏仁味, 焦糖味

结论

本文利用岛津 GCMS-TQ8050 三重四极杆气质联用仪和 AOC-5000 多功能自动进样器结合气味数据库对香肠中的风味物质成分进行测定。通过采集正构烷烃和校正内标数据, 利用气味数据库自动创建 150 种挥发性组分的检测方法, 对香肠中的风味物质成分进行定性及半定量分析。香肠样品 a 中筛查出 41 种风味成分, 香肠样品 b 中筛查出 44 种风味成分。结果表明, 该方法操作简便, 分析速度快, 可用于香肠中风味物质成分的快速筛查。