

# Off-Flavor 异味分析系统分析皮革制品中 异味物质

## GCMSMS-105

**摘要：**本文利用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样装置结合 Smart Database Off-flavor 数据库建立了皮革制品中 150 种异味物质分析方法，采用校准用标准样品生成的曲线进行半定量分析，将估算出的浓度与臭气阈值进行比较，筛查出 8 种不同皮料及皮制品中的异味物质成分。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合皮料和皮革制品中异味物质的筛查。

**关键词：**异味物质 GCMSMS 皮革制品

近年，皮革制品因用途广泛得到大量使用，随着人们与皮革制品长期的亲密接触，皮革中残留的有毒有害物质通过皮肤或呼吸系统进入人体，严重影响人类的健康。皮革的质量问题也越来越受到检测机构及消费者的重视。

目前，皮革异味仍采用传统的嗅味法来分辨其异味，依据的标准为 QB/T2725-2005《皮革气味的测定》，

实际操作中，因不同的人员嗅觉感官和嗅辨经验不同，可能导致结果不一致，且嗅味法无法识别主要的嗅味物质并提供判断依据，而常用的仪器分析方法也只能对已经确定的嗅味物质进行定量。因此，迫切需要一种能快速筛查皮革制品中异味成分的检测方法。本文利用岛津 GCMS-TQ8040 和 AOC-6000 自动进样器，结合异味分析系统，筛查出 8 种皮料和皮革样品中的异味成分。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-TQ8040 三重四级杆气质联用仪

AOC-6000 多功能自动进样器

### 1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：10 mm FIB-P-30/10 PDMS

老化温度：250℃

老化时间（萃取前）：15 min

平衡温度：80℃

平衡时间：5 min

萃取时间：10 min

进样口温度：250℃

解吸时间：2 min

老化时间（萃取后）：5 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap Pure-Wax, 30 m × 0.25 mm  
×0.25 μm

柱温程序：50℃ (5 min) \_10℃ /min\_250℃ (10 min)

载气压力：83.5 kPa

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200℃

接口温度：250℃

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

采集方式：MRM

### 1.3 样品前处理

称取皮革样品各 0.1 g，置于顶空瓶中密封，采用 AOC-6000 固相微萃取 (SPME) 进样，GCMS-TQ8040 检测。

## 结果讨论

### 2.1 异味分析方法建立流程

采用异味分析方法包中的 TQ\_MS\_Wax\_AART 方法采集 C9~C30 正构烷烃标准品，用于调整目标组分的保留时间。正构烷烃标品色谱图见图 1。使用 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，内标物标准品色谱图见图 2。

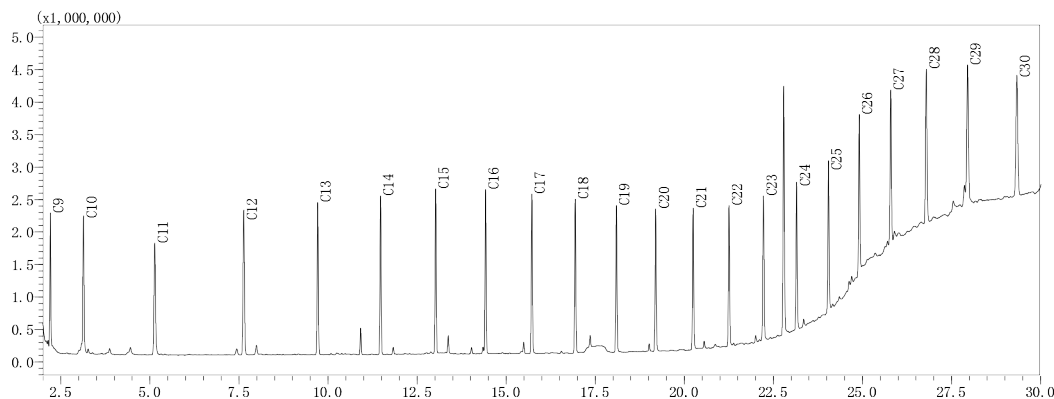


图1 正构烷烃色谱图

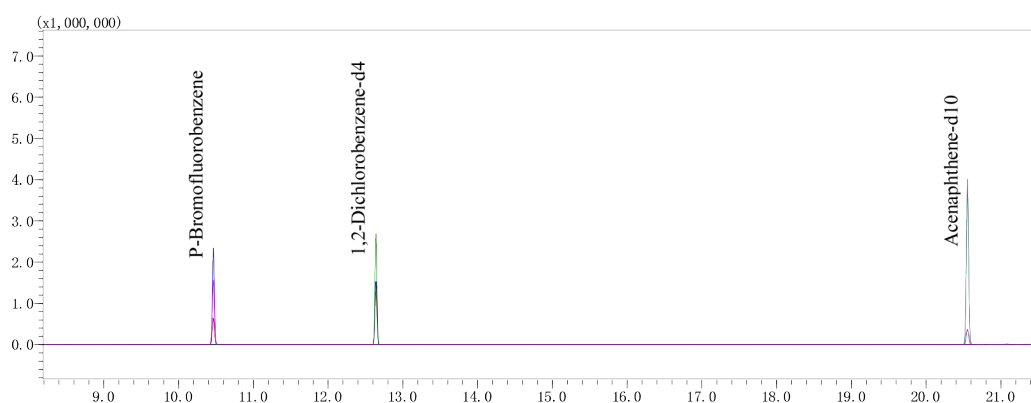


图2 校正内标样品色谱图

利用以上所得数据及 SmartDatabase Off-flavor 数据库自动创建 150 种异味物质分析方法。在无目标组分标准品的情况下，使用软件自动计算，得到测定目标组分的半定量结果。Smart Database Off-flavor 数据库创建方法界面和方法创建完成界面见图 3。

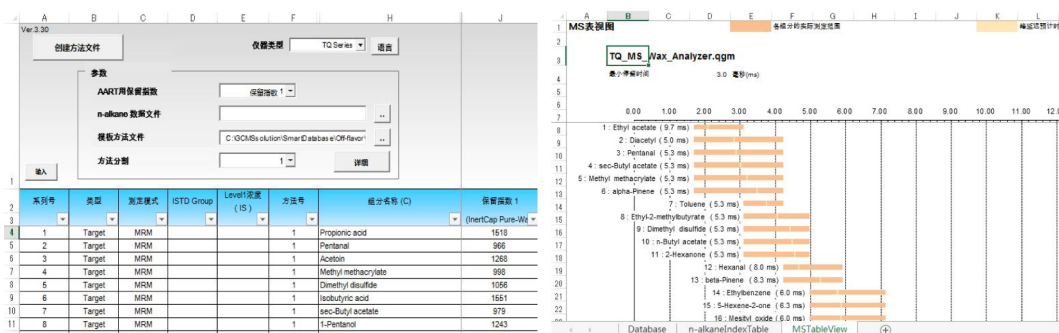


图3 Smart Database Off-flavor数据库界面

## 2.2 皮革样品检测结果

采用创建的 150 种异味物质分析方法检测 8 个样品，包括 4 个皮料及 4 个皮制品，通过估算出的浓度与臭气阈值进行比较，找到异味物质。各样品测试色谱图如图 4~11 所示，部分异味物质筛查 MRM 图见图 12 所示，样品测试结果见表 1~8 所示。

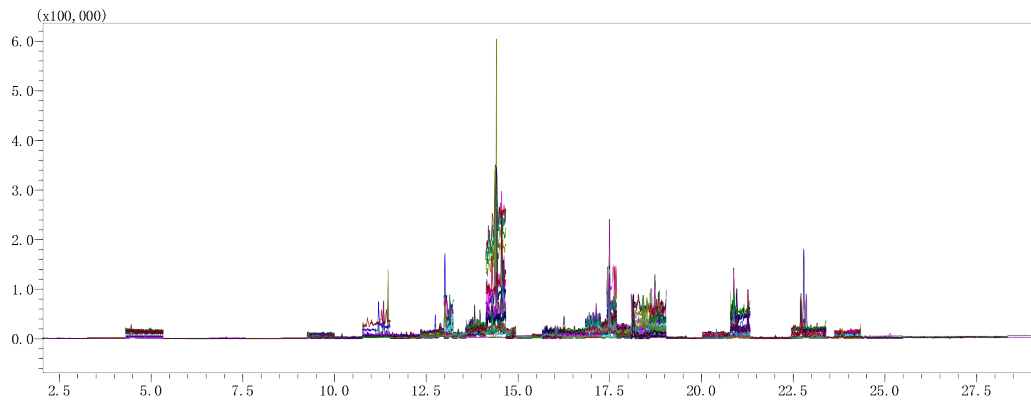


图4 1#皮料样品谱图

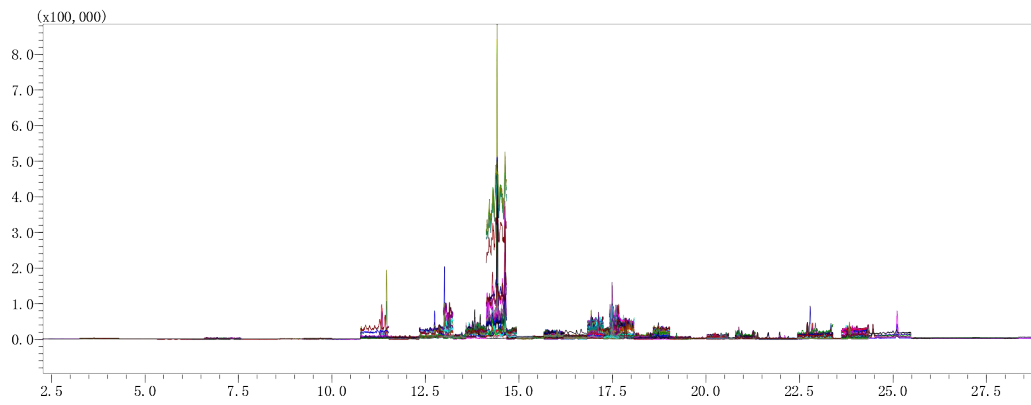


图5 2#皮料样品谱图

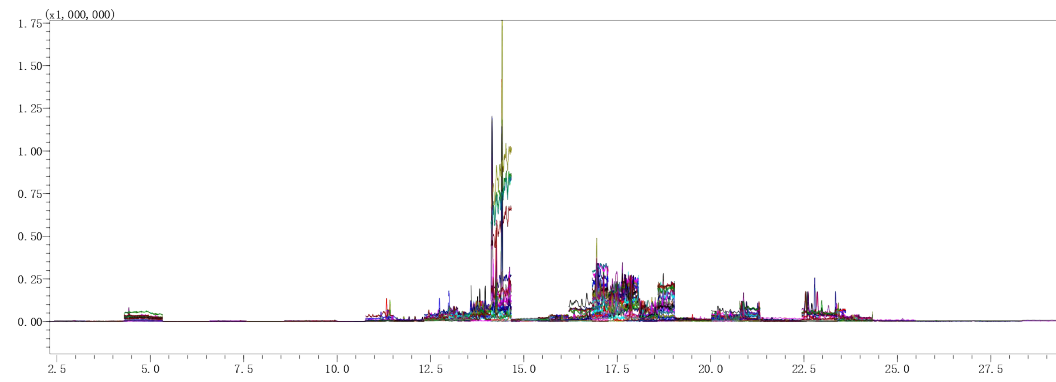


图6 3#皮料样品谱图

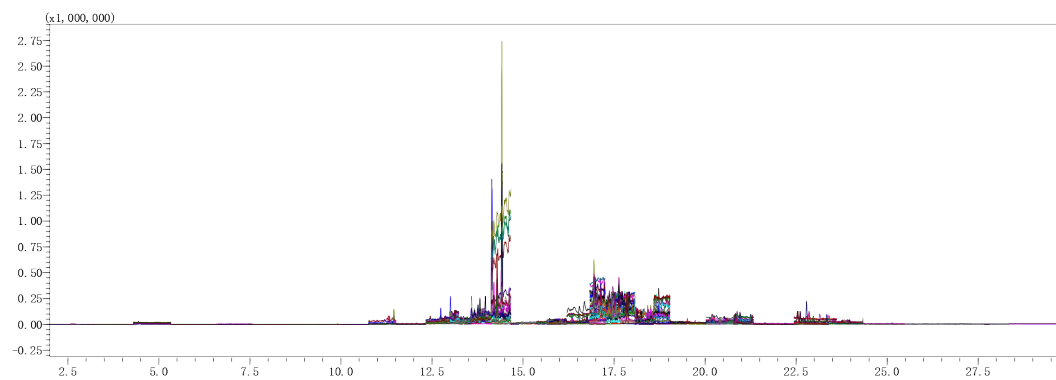


图7 4#皮料样品谱图

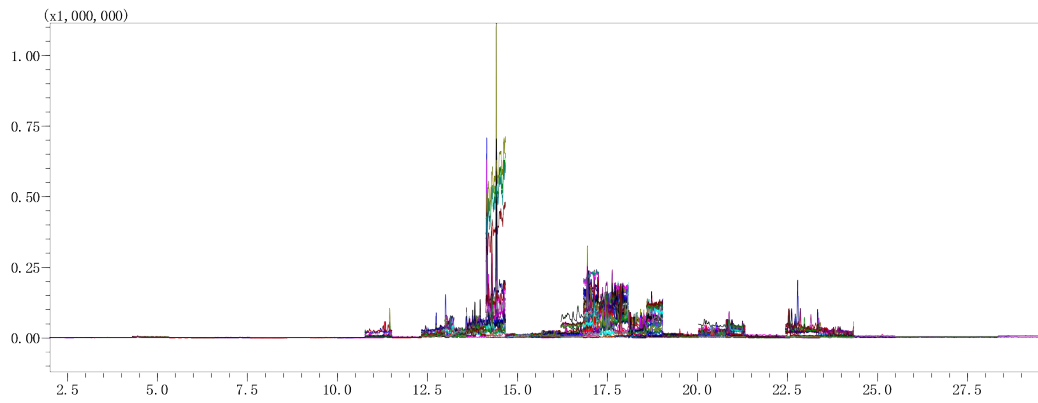


图8 5#皮带样品谱图

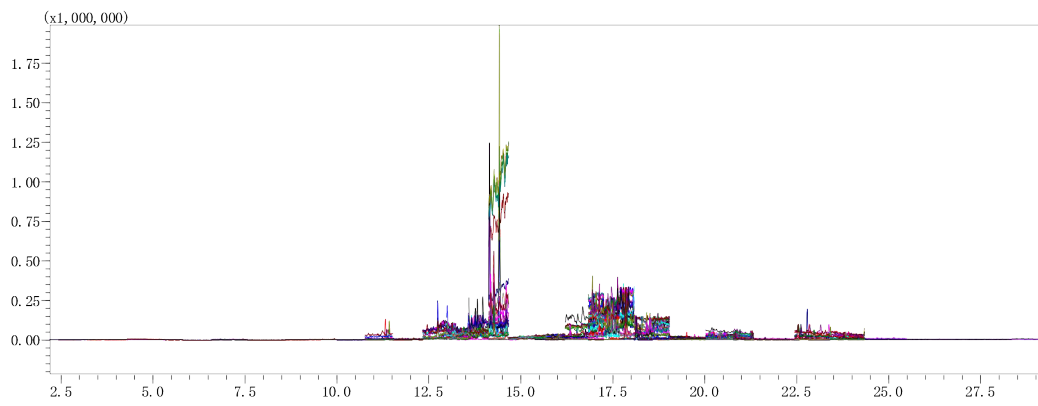


图9 6#公文包样品谱图

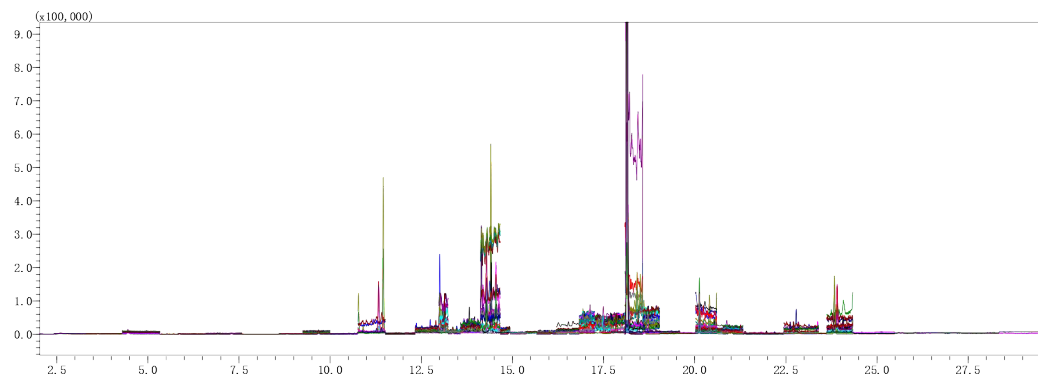


图10 7#皮鞋样品谱图

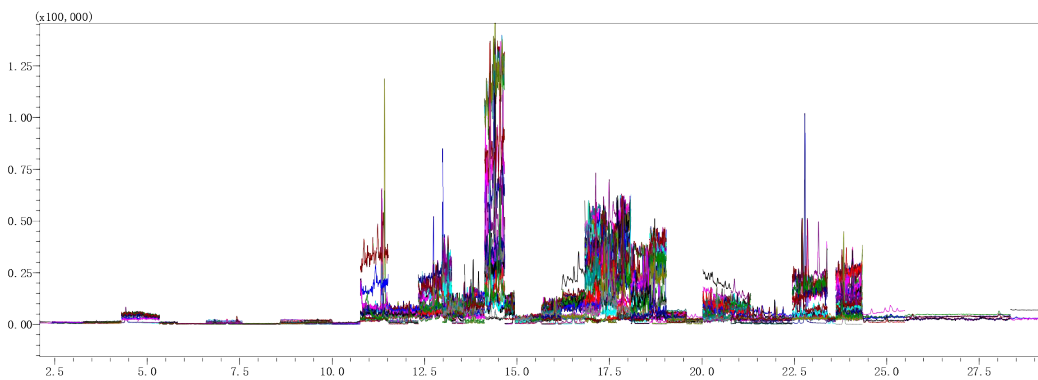
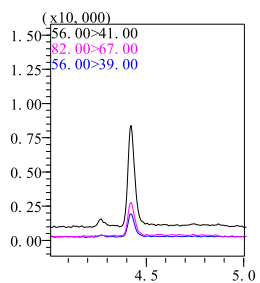
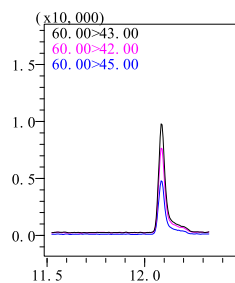


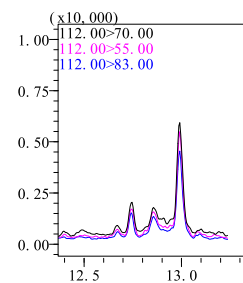
图11 8#女包样品谱图



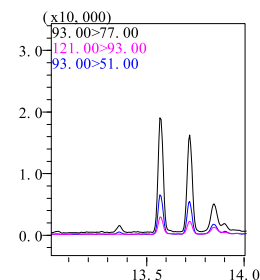
Hexanal



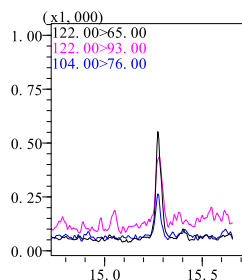
Acetic acid



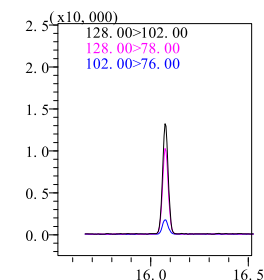
N-Decanal



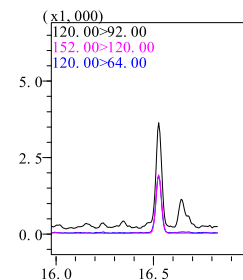
Linalool



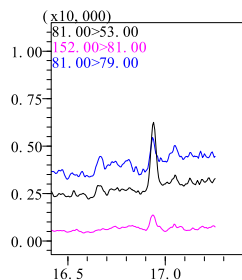
Salicylaldehyde



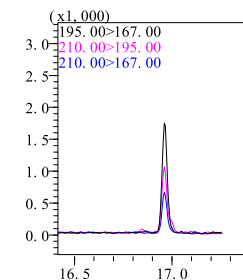
Naphthalene



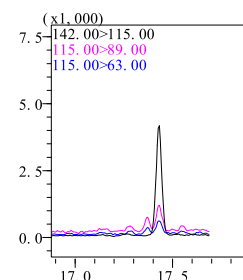
Methyl salicylate



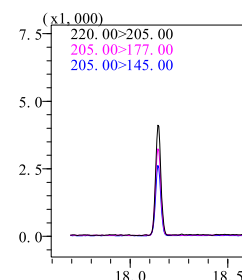
trans, trans-2, 4-Decadienal



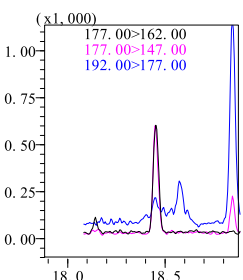
2, 4, 6-Trichloroanisole



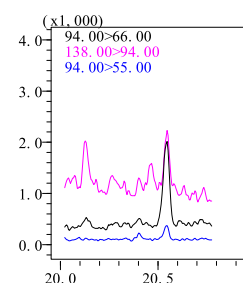
2-Methylnaphthalene



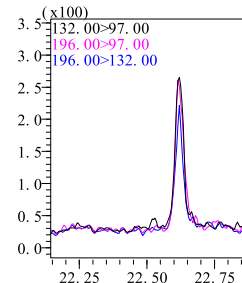
Dibutylhydroxytoluene



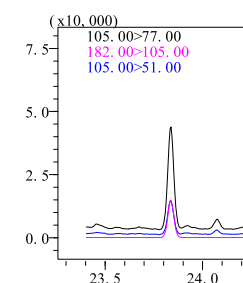
beta-Ionone



2-Phenoxyethanol



2, 4, 6-Trichlorophenol



Benzophenone

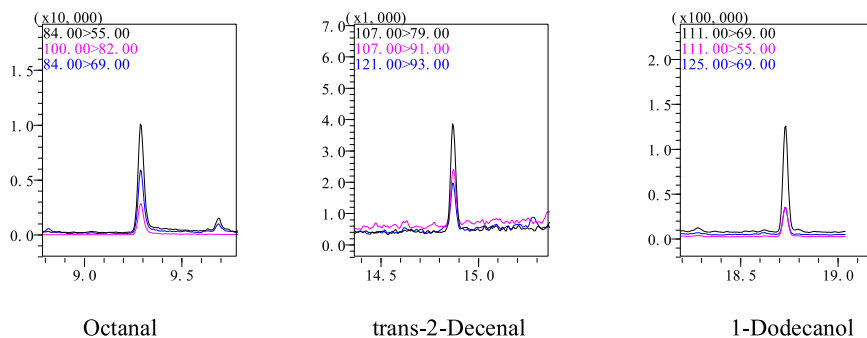


图12 部分筛查异味物质MRM图

表1 1#皮料样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	167.4	1	Fat, Tallow, Grass
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	1947.1	1000	Sour
3	Salicylaldehyde	水杨醛	90-02-8	7.9	1	Herbal, Stable, Roasted bread
4	Naphthalene	萘	91-20-3	53.4	10	Tar
5	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	7.4	1	Peppermint
6	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	114.8	0.001	Earth, Musty
7	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	49.9	1	Sweet, Rancid
8	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	103.3	10	Phenol
9	beta-Ionone	紫罗酮	8013-90-9	4.0	0.1	Flower, Violet, Raspberry, Seaweed
10	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	150.8	10	Gasoline, Rubber
11	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	1664.0	1	Fat, Wax
12	Capric acid	癸酸	334-48-5	45.2	10	Fat, Rancid
13	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	457.5	100	Lodine, Medicinal
14	Coumarin	香豆素	91-64-5	9.8	1	Sweet, Green
15	Vanillin	香草醛	121-33-5	15.9	1	Vanilla

表2 2#皮料样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	173.6	1	Fat, Tallow, Grass
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2490.9	1000	Sour
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	390.5	1	Soap, Tallow, Orange peel
4	Verbenol	马鞭草烯醇	1196-01-6	174.7	10	Sweet, Mint
5	Naphthalene	萘	91-20-3	66.1	10	Tar
6	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	717.4	0.001	Earth, Musty
7	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	91.2	1	Sweet, Rancid
8	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	417.7	10	Phenol
9	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	232.4	10	Gasoline, Rubber
10	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	103.0	100	Green, Fat
11	Caprolactam	己内酰胺	105-60-2	1096.3	1000	Almond, Burnt sugar

13	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	850.8	100	Lodine, Medicinal
14	gamma-Dodecalactone	γ-癸内酯	706-14-9	23.6	1	Sweet, Flower, Fruit
15	Coumarin	香豆素	91-64-5	13.3	1	Sweet, Green
16	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	47.8	10	Almond, Burnt sugar

表3 3#皮料样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	1870.7	1	Fat, Tallow, Grass
2	Octanal	辛醛	124-13-0	428.4	100	Green, Fat, Soap, Lemon
3	Acetic acid	乙酸	64-19-7	3379.1	1000	Sour
4	n-Decanal	癸醛	112-31-2	42.9	1	Soap, Tallow, Orange peel
5	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	2-甲氧基-3-异丁基吡嗪	24683-00-9	2.9	0.01	Earth, Spice, Green pepper
6	2-Nonenal	2-壬烯醛	2463-53-8	614.8	1	Paper
7	Salicylaldehyde	水杨醛	90-02-8	9.6	1	Herbal, Stable, Roasted bread
8	trans,trans-2,4-Nonadienal	反-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	81.3	10	Green, Fat, Wax
9	Naphthalene	萘	91-20-3	63.8	10	Tar
10	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	8.7	1	Peppermint
11	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	266.8	0.001	Earth, Musty
12	Caproic acid	癸酸	334-48-5	145.9	100	Sweat
13	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	69.5	1	Sweet, Rancid
14	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	111.1	10	Phenol
15	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	203.9	10	Gasoline, Rubber
16	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	2983.2	1	Fat, Wax
17	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	138.9	100	Green, Fat
18	1-Tetradecanol	十四醇	112-72-1	1756.4	1000	Coconut
19	Caprolactam	己内酰胺	105-60-2	1384.4	1000	Almond, Burnt sugar
20	Capric acid	癸酸	334-48-5	57.7	10	Fat, Rancid
21	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	1649.4	100	Lodine, Medicinal
22	Coumarin	香豆素	91-64-5	15.8	1	Sweet, Green
23	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	44.2	10	Almond, Burnt sugar
24	Vanillin	香草醛	121-33-5	14.0	1	Vanilla

表4 4#皮料样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Diacetyl	二乙酰	431-03-8	57.2	10	Butter
2	Hexanal	己醛	66-25-1	815.1	1	Fat, Tallow, Grass
3	Octanal	辛醛	124-13-0	137.0	100	Green, Fat, Soap, Lemon
4	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2677.4	1000	Sour
5	2-Nonenal	2-壬烯醛	2463-53-8	459.0	1	Paper
6	Salicylaldehyde	水杨醛	90-02-8	8.2	1	Herbal, Stable, Roasted bread
7	Naphthalene	萘	91-20-3	62.0	10	Tar
8	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	8.9	1	Peppermint
9	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	244.6	0.001	Earth, Musty
10	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	60.5	1	Sweet, Rancid
11	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	195.0	10	Phenol
12	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	197.1	10	Gasoline, Rubber
13	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	4277.3	1	Fat, Wax
14	Caprolactam	己内酰胺	105-60-2	1867.3	1000	Almond, Burnt sugar
15	Capric acid	癸酸	334-48-5	45.1	10	Fat, Rancid
16	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2	1173.4	100	Lodine, Medicinal
17	Coumarin	香豆素	91-64-5	15.4	1	Sweet, Green
18	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	34.6	10	Almond, Burnt sugar

表5 5#皮带样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	786.5	1	Fat, Tallow, Grass
2	n-Hexyl acetate	乙酸己酯	142-92-7	180.2	100	Fruit, Herb
3	Octanal	辛醛	124-13-0	1332.5	100	Green, Fat, Soap, Lemon
4	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2446.4	1000	Sour
5	n-Decanal	癸醛	112-31-2	738.0	1	Soap, Tallow, Orange peel
6	2-Nonenal	2-壬烯醛	2463-53-8	233.0	1	Paper
7	trans-2-Decenal	反-2-癸烯醛	3913-81-3	367.7	1	Orange
8	Naphthalene	萘	91-20-3	82.3	10	Tar
9	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	8.5	1	Peppermint
10	Geraniol	香叶醇	106-24-1	40.8	1	Geranium, Rose
11	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	27.7	1	Sweet, Rancid
12	1-Undecanol	十一醇	112-42-5	256.9	10	Mandarin
13	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	251.6	10	Phenol
14	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	13.5	10	Gasoline, Rubber
15	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	2232.8	1	Fat, Wax
16	gamma-Decalactone	γ-癸内酯	706-14-9	78.6	1	Fat, Peach
17	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	105.4	100	Green, Fat
18	1-Tetradecanol	十四醇	112-72-1	2116.9	1000	Coconut

19	Capric acid	癸酸	334-48-5	54.39	10	Fat, Rancid
20	gamma-Dodecalactone	丙位十二内酯	2305-5-7	44.39	1	Sweet, Flower, Fruit
21	Lauric acid	月桂酸	143-07-7	264.7	100	Metal
22	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	23.1	10	Almond, Burnt sugar
23	Vanillin	香草醛	121-33-5	19.7	1	Vanilla

表6 6#公文包样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	16.9	1	Fat, Tallow, Grass
2	Octanal	辛醛	124-13-0	110.6	100	Green, Fat, Soap, Lemon
3	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2414.7	1000	Sour
4	n-Decanal	癸醛	112-31-2	522.4	1	Soap, Tallow, Orange peel
5	Naphthalene	萘	91-20-3	85.5	10	Tar
6	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	11.1	1	Peppermint
7	Geraniol	香叶醇	106-24-1	365.0	1	Geranium, Rose
8	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	80.3	1	Sweet, Rancid
9	beta-Ionone	紫罗酮	8013-90-9	13.0	0.1	Flower, Violet, Raspberry, Seaweed
10	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	666.0	1	Fat, Wax
11	gamma-Decalactone	γ-癸内酯	706-14-9	20.5	1	Fat, Peach
12	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	80.8	10	Almond, Burnt sugar
13	Vanillin	香草醛	121-33-5	14.4	1	Vanilla

表7 7#皮鞋样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	362.9	1	Fat, Tallow, Grass
2	Octanal	辛醛	124-13-0	128.5	100	Green, Fat, Soap, Lemon
3	Acetic acid	乙酸	64-19-7	1830.4	1000	Sour
4	2-Nonenal	2-壬烯醛	2463-53-8	314.2	1	Paper
5	Salicylaldehyde	水杨醛	90-02-8	7.7	1	Herbal, Stable, Roasted bread
6	Naphthalene	萘	91-20-3	40.6	10	Tar
7	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	25.9	1	Peppermint
8	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	4.8	0.001	Earth, Musty
9	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	12.9	1	Sweet, Rancid
10	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	15161.7	10	Phenol
11	beta-Ionone	紫罗酮	8013-90-9	6.5	0.1	Flower, Violet, Raspberry, Seaweed
12	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	251.0	10	Gasoline, Rubber
13	m-Cresol	间甲酚	108-39-4	88.1	0.1	Plastic, Fecal
14	gamma-Decalactone	γ-癸内酯	706-14-9	24.9	1	Fat, Peach
15	Coumarin	香豆素	91-64-5	1.9	1	Sweet, Green
16	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	304.9	10	Almond, Burnt sugar

表8 8#女包样品异味数据筛查结果 (浓度单位: pg)

No.	英文名称	化合物	CAS 号	估算浓度	阈值	气味特征
1	Hexanal	己醛	66-25-1	158.3	1	Fat, Tallow, Grass
2	Acetic acid	乙酸	64-19-7	2342.7	1000	Sour
3	n-Decanal	癸醛	112-31-2	77.9	1	Soap, Tallow, Orange peel
4	Linalool	沉香醇	78-70-6	148.4	10	Flower, Lavender
5	Salicylaldehyde	水杨醛	90-02-8	6.8	1	Herbal, Stable, Roasted bread
6	Naphthalene	萘	91-20-3	41.1	10	Tar
7	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	7.8	1	Peppermint
8	trans,trans-2,4-Decadienal	反-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	24.9	1	Fat, Wax, Fried
9	2,4,6-Trichloroanisole	2,4,6-三氯苯甲醚	87-40-1	5.8	0.001	Earth, Musty
10	2-Methylnaphthalene	2-甲基萘	91-57-6	13.8	1	Sweet, Rancid
11	Dibutylhydroxytoluene	二丁基羟基甲苯	128-37-0	13.3	10	Phenol
12	beta-Ionone	紫罗酮	8013-90-9	4.0	0.1	Flower, Violet, Raspberry, Seaweed
13	Benzothiazole	苯并噻唑	95-16-9	87.8	10	Gasoline, Rubber
14	Pelargonic acid	壬酸	112-05-0	102.9	100	Green, Fat
15	Capric acid	癸酸	334-48-5	50.5	10	Fat, Rancid
16	Benzophenone	苯甲酮	41295-28-7	66.9	10	Almond, Burnt sugar

## 结论

本文使用岛津 GCMS-TQ8040 三重四极杆气质联用仪结合 Off-flavor 异味分析数据库对皮料和皮革制品中异味物质进行测定。通过采集正构烷烃和内标物数据, 利用 Off-flavor 异味分析数据库自动创建 150 种异味物质的检测方法, 在无测定目标组分标准品的情况下, 使用软件自动计算, 得到测定目标组分的半定量结果。结果表明, 岛津 GCMS-TQ8040 和 Off-flavor 异味分析数据库操作简便, 分析速度快, 满足皮料和皮革制品中异味物质的检测。