

SPME-GCMS 结合岛津香味数据库分析咖啡豆中气味成分

GCMS-563

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器的 SPME 进样模式，结合岛津 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 498 种气味成分分析方法，分别对三种不同品牌咖啡豆中的气味成分进行分析测定，并对检测结果进行统计学分析。三种咖啡豆样品中共检测到 127 种香气成分并分别采用不同的统计学方法对数据结果进行分析。结果表明，该方法操作简便，分析快速，可用于咖啡豆样品中气味成分的快筛鉴定与定量分析。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 香味数据库 咖啡豆 气味成分

技术特点：

- ❖ 三重四极杆气质联用仪结合香味数据库，快速建立 498 种气味化合物的定量分析方法。
- ❖ 运用韦恩图、PCA 图等统计学分析方法，通过数据降维可直观查看不同品种咖啡豆之间的风味成分差异。

咖啡豆是咖啡植物的种子部分，也是咖啡的来源。最出名的咖啡豆多是产自巴西，它们的口感香醇，中性温和，可以直接煮食，也可与其它种类的咖啡豆相混合组成综合咖啡。世界三大知名咖啡分别为蓝山咖啡、琥爵咖啡、猫屎咖啡，这些咖啡豆种都由阿拉比卡种、罗布斯塔种以及利比里卡种这三大原种而来。

在咖啡豆品质的鉴定中，咖啡风味一直是评价咖啡豆优劣的重要指标之一。本研究中，分别获取三

个品牌的咖啡豆共计 9 份。利用 SPME-GCMS 结合岛津香味数据库，建立了咖啡豆中 498 种气味化合物的定量分析方法，利用此方法，筛选出三个品牌的咖啡豆中特征性风味化合物共计 127 种。运用韦恩图、PCA 图等统计学分析方法，通过数据降维可直观查看不同品牌咖啡豆之间的风味成分差异，并为进一步研究不同咖啡豆的风味组分特点提供了科学数据。

■ 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（配有 SPME 进样单元）

1.2 标准品

保留时间校正标准品：正构烷烃（C9-C33）混合标准品
半定量校正标准品：4- 溴氟苯、1, 2- 二氯苯 -d4、蒎 -d10 混合标准品

1.3 分析条件

SPME 参数：

SPME 纤维：SUPELCO.™ 50/30 μm DVB/CAR/PDMS

老化温度：250℃

平衡温度：80℃

老化时间：5 min

平衡时间：10 min

（萃取前）

萃取时间：25 min

老化时间：5 min

解吸时间：3 min

（萃取后）

GC-MS/MS 参数:

色 谱 柱 : InertCap Pure-Wax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱 温 程 序 : 50°C (5 min)_10°C/min_250°C (15 min)

进 样 口 温 度 : 250°C

离子源温度 : 200°C

载 气 控 制 : 恒压模式, 83.5 kPa

接 口 温 度 : 250°C

进 样 方 式 : 分流进样

检测器电压 : 调谐电压+0.2 kV

分 流 比 : 5:1

采 集 方 式 : SCAN 模式

1.4 样品前处理

取各咖啡豆样品粉碎过筛后, 分别准确称量 1.0 g 置于 20 mL 顶空瓶中, 压紧瓶盖密封后, 按 1.3 中分析条件下上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 气味系统方法建立流程

岛津香味数据库 (Smart Aroma Database) 包括模板方法、质谱库等文件。首先使用 Aroma_TQ_IC-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。正构烷烃样品色谱图见图 1。

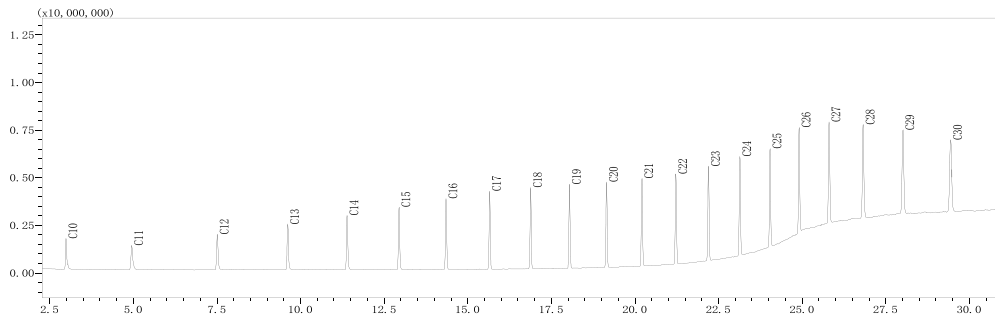


图 1 正构烷烃色谱图

利用采集得到的正构烷烃数据、Aroma_TQ_IC-Wax_Template 模板方法以及香味数据库建立 498 种气味成分的测定方法, GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对样品中的气味成分进行定量筛查。图 2 为香味数据库的创建方法界面。

化合物 (C)	保留时间 (min)	相对强度 (%)	分子式	分子量	CAS号	SMILES	IUPAC名称
2-Methylfuran	82.1	100.00	C ₆ H ₈ O	96.1	108-99-9	CC1=CC=C(C)OC1	2-Methylfuran
Ethyl formate	74.1	100.00	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	109-94-4	CCOC=O	Ethyl formate
Butanal	72.1	100.00	C ₄ H ₈ O	72.1	109-89-7	CCCC=O	Butanal
Ethyl acetate	43.0	100.00	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	109-87-3	CC(=O)OCC	Ethyl acetate
Acetal	103.1	100.00	C ₄ H ₁₀ O	86.1	109-86-2	CCOC(C)C	Acetal
2-Butanone	72.1	100.00	C ₄ H ₈ O	72.1	109-89-7	CCC(=O)C	2-Butanone
Diethyl sulfide	90.1	100.00	C ₆ H ₁₄ S	114.2	109-86-2	CCSCC	Diethyl sulfide
2-Methylbutanal	86.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O	86.1	109-89-7	CCC(C)C=O	2-Methylbutanal
3-Methylbutanal	71.0	100.00	C ₅ H ₁₀ O	86.1	109-89-7	CC(C)CC=O	3-Methylbutanal
Methyl isobutyrate	102.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O ₂	100.1	109-89-7	CC(C)C(=O)OC	Methyl isobutyrate
2-Methyl-2-butanone	86.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O	86.1	109-89-7	CC(C)(C)C(=O)C	2-Methyl-2-butanone
2-Ethylfuran	96.1	100.00	C ₆ H ₁₀ O	98.1	109-89-7	CCOC1=CC=C(C)C1	2-Ethylfuran
Ethyl propionate	102.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O ₂	100.1	109-89-7	CCC(=O)OCC	Ethyl propionate
Ethyl isobutyrate	116.1	100.00	C ₆ H ₁₂ O ₂	114.2	109-89-7	CC(C)C(=O)OCC	Ethyl isobutyrate
Diethyl ether	66.0	100.00	C ₄ H ₁₀ O	74.1	109-89-7	CCOCC	Diethyl ether
2-Pentanone	86.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O	86.1	109-89-7	CCC(=O)CC	2-Pentanone
Valerolaldehyde	86.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O	86.1	109-89-7	CCCCC=O	Valerolaldehyde
3-Pentanone	86.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O	86.1	109-89-7	CCC(=O)CC	3-Pentanone
1,1-Dimethyl-2-methylpropyl acetate	103.1	100.00	C ₆ H ₁₂ O ₂	114.2	109-89-7	CC(C)C(C)C(=O)OC	1,1-Dimethyl-2-methylpropyl acetate
Propyl acetate	73.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O ₂	100.1	109-89-7	CCC(=O)OC	Propyl acetate
Methyl butanoate	87.1	100.00	C ₅ H ₁₀ O ₂	100.1	109-89-7	CCCC(=O)OC	Methyl butanoate
2-Methyl-2-pentanone	103.1	100.00	C ₆ H ₁₂ O	100.1	109-89-7	CC(C)(C)C(=O)CC	2-Methyl-2-pentanone
Methyl isobutyl ketone	100.1	100.00	C ₆ H ₁₂ O	100.1	109-89-7	CC(C)CC(=O)C	Methyl isobutyl ketone
Methyl 2-methylbutyrate	101.1	100.00	C ₆ H ₁₂ O ₂	114.2	109-89-7	CC(C)C(C)C(=O)OC	Methyl 2-methylbutyrate
Isobutyl acetate	73.0	100.00	C ₅ H ₁₀ O ₂	100.1	109-89-7	CC(C)C(=O)OC	Isobutyl acetate

图 2 岛津香味数据库界面截图

2.2 三个品牌咖啡豆样品检测结果

分别对三个品牌的咖啡豆样品进行测定，各样品色谱图见图3。三种样品中共检测出127种气味成分，具体结果见表1。部分共有组分质量色谱图见图4。

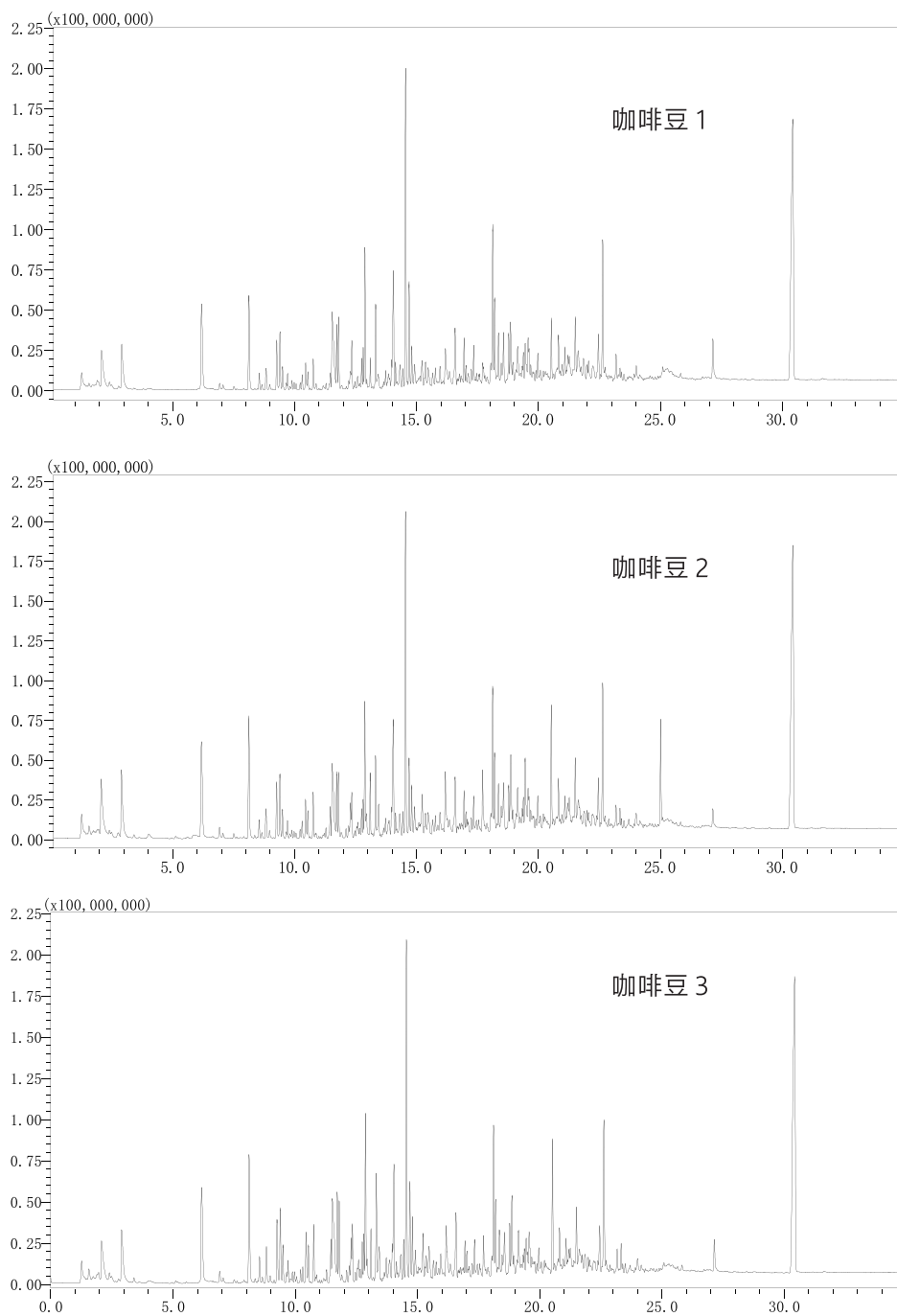


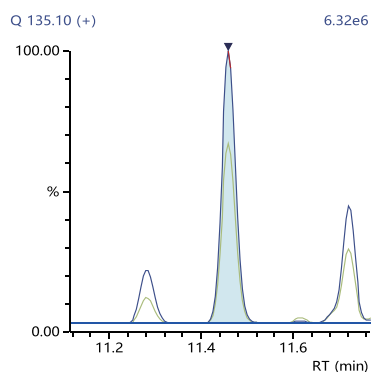
图3 三种不同品牌咖啡豆色谱图

表 1 三种咖啡豆样品检测出气味物质信息

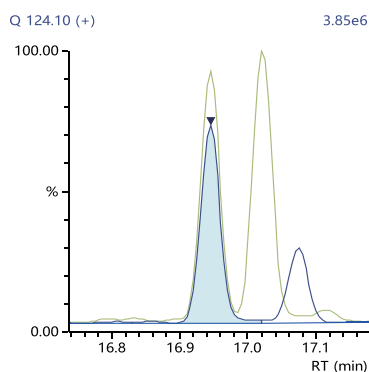
No.	化合物名称	气味物质含量 (ng/g)			气味描述
		咖啡豆 1	咖啡豆 2	咖啡豆 3	
1	2- 甲基呋喃	8.60	38.81	28.42	巧克力味、可可味
2	2- 甲基丁醛	--	48.28	65.58	可可味、杏仁味
3	异丁酸甲酯	1.73	--	2.43	花香味
4	丙酸乙酯	0.75	--	1.09	水果味
6	2- 戊酮	36.16	46.16	54.30	乙醚味、水果味
7	2- 甲基 -3- 戊酮	--	--	1.92	薄荷味
10	甲基丁烯醇	--	1.06	2.65	草本植物味
11	3- 己酮	1.54	1.37	2.13	乙醚味、葡萄味
12	2, 3- 戊二酮	15.21	13.58	21.07	奶油味、黄油味
13	二甲基二硫	--	8.86	10.16	洋葱味、卷心菜味、腐烂味
16	异丁醇	--	--	4.79	酒味, 溶剂味, 苦味
18	(E)-2- 戊烯醛	0.59	--	0.58	草莓味、水果味、番茄味
19	间二甲苯	0.10	--	0.23	塑料味
20	α - 松油烯	--	0.17	0.17	柠檬味
21	柠檬烯	--	1.29	1.44	柠檬味、橙子味
23	异戊醇	2.55	4.97	3.62	威士忌味、麦芽味、烧焦味
24	2- 甲基吡啶	10.11	9.86	11.25	汗味
26	苯乙烯	--	0.62	0.69	香醋味、汽油味
27	乙酸异戊二烯酯	--	7.72	10.25	香蕉味, 绿色植物味
28	1- 戊醇	1.29	1.48	2.79	香醋味
29	对伞花烃	--	--	0.12	溶剂味、汽油味、柑橘味
30	2- 乙基吡啶	1.89	1.78	2.34	青草味
31	4- 甲基噻唑	3.41	--	6.02	烤肉味
32	乙偶姻	300.69	345.30	499.23	黄油味、奶油味
33	3- 巯基 -2- 丁酮	--	--	1.32	洋葱味
35	2, 5- 二甲基吡嗪	174.25	207.01	220.97	可可味、烤坚果味、烤肉味、药物味
36	2- 庚醇	10.67	10.26	2.79	蘑菇味
37	2- 乙基吡嗪	87.03	111.56	133.88	花生酱味、木头味
38	6- 甲基 -5- 庚烯 -2- 酮	--	--	3.64	胡椒味、蘑菇味、橡胶味
39	2, 3- 二甲基吡嗪	25.01	28.96	34.39	坚果味、花生酱味、可可味、肉味
40	1- 己醇	--	--	7.31	树脂味、花香味、绿色植物味
41	二甲基三硫醚	--	--	5.32	硫磺味、鱼味、卷心菜味
42	2- 乙基 -5- 甲基吡嗪	70.21	106.15	122.57	水果味, 甜味
43	3- 辛醇	0.51	--	0.52	苔藓味、坚果味、蘑菇味

44	壬醛	3.63	3.02	1.97	脂肪味、柑橘味、绿色植物味
45	2, 3, 5- 三甲基吡嗪	86.84	135.13	159.32	土豆味, 烤肉味
46	2- 乙基 -3- 甲基吡嗪	63.18	106.74	131.24	烤肉味
47	2- 环己烯 -1- 酮	7.36	7.23	9.68	农药味
48	2- 乙基 -3, 6- 二甲基吡嗪	16.34	34.47	43.68	花生味、坚果味、可可味、土豆味
49	(Z)- 芳樟醇氧化物	6.51	--	16.20	花香味
51	顺式柠檬烯氧化物	18.81	36.87	47.66	柑橘味
52	乙酸	15282.67	14267.13	16834.07	酸味
54	2- 乙基 -3, 5- 二甲基吡嗪	114.00	231.31	289.80	土豆味, 烤肉味
55	2, 3- 二甲基 -5- 乙基吡嗪	15.46	31.78	38.29	烧焦味, 爆米花味
57	(E)- 芳樟醇氧化物	7.51	12.25	16.56	花香味
59	壬酸甲酯	--	--	0.98	椰子味
60	2- 乙酰呋喃	201.33	198.55	249.65	香醋味
62	苯甲醛	55.49	28.10	32.04	杏仁味、焦糖味
63	2- 甲基四氢噻吩 -3- 酮	--	10.62	13.95	卷心菜味, 洋葱味
64	糠基乙酸酯	507.20	558.71	618.79	绿色植物味
65	丙酸	--	--	3807.26	辛辣味、腐臭味、大豆味
68	芳樟醇	--	12.80	10.95	花香味, 薰衣草味
70	2- 乙酰吡啶	14.11	--	16.67	爆米花味
71	(E)-2- 辛烯 -1- 醇	--	53.42	62.01	肥皂味、塑料味
72	5- 甲基 -6, 7- 二氢 -5H- 环戊二烯 [b] 吡嗪	15.28	21.19	23.11	烤肉味, 坚果味
73	γ - 丁内酯	1708.58	1652.84	1544.61	焦糖味, 甜味
75	乙酰吡嗪	--	37.64	35.32	烤肉味
76	苯乙酮	2.37	2.53	2.78	花香味、杏仁味
77	3- 巯基 -3- 甲基 -1- 丁醇	--	--	21.41	植物味
78	辛酸异戊酯	5.71	6.79	8.17	果味、橙子味、梨味、甜瓜味
80	α - 松油醇	--	6.81	6.86	茴香味、薄荷味
82	香叶草	15.10	--	19.19	柠檬味、薄荷味
84	1- 癸醇	--	--	10.51	脂肪味
86	异丙苯醛	--	6.34	5.40	酸味
87	对乙酰甲苯	2.68	2.83	3.20	苦杏仁味
88	乙酸香芹酯	--	11.21	14.17	绿色植物味、留兰香味
89	2- 乙酰噻吩	--	10.70	10.79	硫磺味
90	水杨酸甲酯	--	--	6.23	薄荷味
92	甲基糠基二硫化物	16.29	16.05	16.74	烟草味
95	愈创木酚	122.49	106.24	90.57	烟草味、甜味、药草味

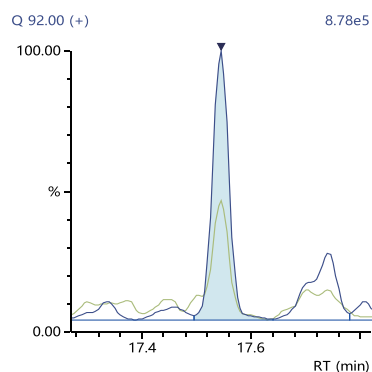
97	苯乙醇	--	4.33	22.75	甜蜜味、花香味
98	异戊酸橙花酯	--	--	248.56	果香味
100	丁基羟基甲苯	15.99	5.45	12.12	发霉味
101	异戊酸香叶酯	127.74	120.56	119.06	水果味、玫瑰味、苹果味
102	2-乙酰吡咯	312.80	308.79	293.90	坚果味、核桃味、面包味
103	苯酚	130.87	108.77	85.90	药皂味
104	4-乙基-2-甲氧基苯酚	96.74	90.78	67.93	香料味、丁香味
105	2-丙酰吡咯	26.18	--	23.62	烤肉味, 爆米花味
106	对甲酚	--	--	11.10	药物味、烟草味
107	高呋喃醇	--	0.50	0.30	焦糖味
109	壬酸	14.19	6.64	5.42	植物味、脂肪味
111	棕榈酸甲酯	46.98	45.84	42.72	植物味
112	酱油酮	0.10	0.05	0.02	香料味
113	棕榈酸乙酯	6.90	18.90	17.37	酸味味
116	1-十六醇	7.20	5.15	4.41	酸味味、花香味
117	γ -十二内酯	120.43	89.18	72.88	甜味、水果味、花香味
118	苯甲酸	206.12	157.54	160.22	尿味
119	硬脂酸甲酯	1.75	2.01	2.20	脂肪味
120	3-甲基吡啶	11.67	26.46	23.02	樟脑丸味, 烧焦味
121	香豆素	3.02	2.00	1.93	绿色植物味、甜味
122	硬脂酸乙酯	--	0.80	0.65	脂肪味
124	5-羟甲基糠醛	--	107.40	163.79	纸张味
126	乙酰香草酮	13.90	8.73	7.90	香草味
127	苯甲酸苄酯	--	--	0.33	香味、油脂味、香草味



2, 3- 二甲基 -5- 乙基吡嗪



愈创木酚



苯乙醇

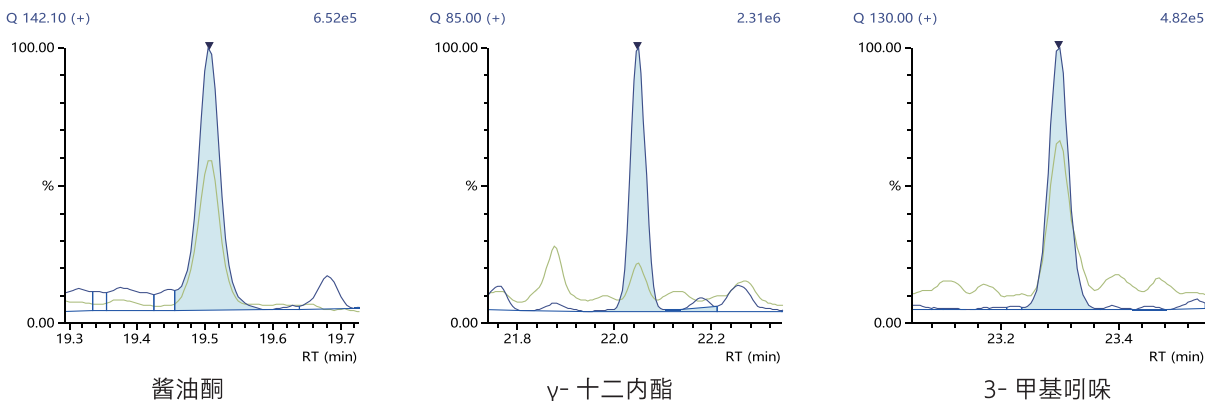


图4 部分共有组分质量色谱图（咖啡豆1样品）

2.3 数据统计分析

2.3.1 韦恩图

统计采用韦恩图（Venn Diagram）是显示元素集合重叠区域的图示，可用于统计不同对比组别中共有和独有的物质数目。将筛选出的气味物质进行统计分析，绘制韦恩图如图5所示。三种咖啡豆样品所共有的气味组分50种，三种咖啡豆中独有的气味组分分别为12种、16种、15种。

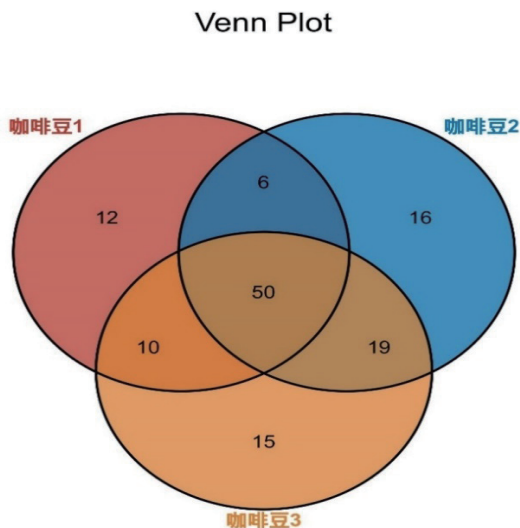


图5 三种咖啡豆样品气味组分韦恩图

注：不同颜色区域代表特有组分，重叠区域代表共有组分。

2.3.2 PCA 图

PCA 分析即主成分分析（Principal Component Analysis）是一种将大量数据进行降维处理的数学统计分析方法，该方法将原来变量重新组合成一组新的互相无关的几个综合变量，同时根据实际需要从中取出几个较少的综合变量尽可能多地反映原来变量的信息。以新变量中对样品间方差贡献最大的两个作为 x 轴与 y 轴，在该坐标轴上标注各样品的位置就可得到能够直观反映样品间差异的 PCA 图。三种咖啡豆样品的 PCA 分析结果如图6所示，可见不同品牌咖啡豆样品的气味组分存在较为明显的差异。

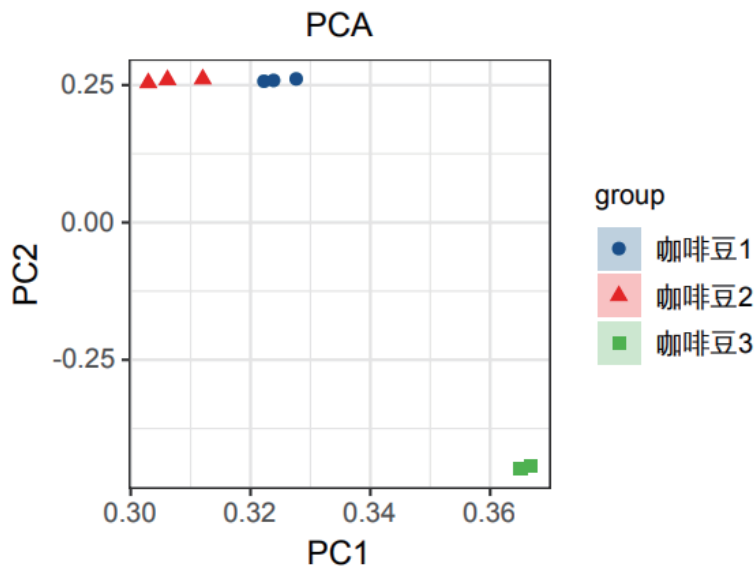


图 6 三种咖啡豆样品 PCA 分析图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器的 SPME 进样模式，结合 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 498 种气味成分的定量分析方法，分别对三种不同品牌咖啡豆中的气味成分进行分析测定，并对检测结果进行统计学分析。三种咖啡豆样品中共检测到 127 种香气成分，韦恩图显示了三种咖啡豆样品所共有的气味组分和特有的气味组分；PCA 图显示了三种咖啡豆样品在气味组分上具有一定的区分度。本方法操作简便，分析快速，可用于咖啡、茶叶等样品中气味成分的快速筛查鉴别与定性定量分析。

岛津应用云

