

GC-MS/MS 结合岛津香味数据库分析宠物食品中的气味成分

GCMSMS-278

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 SPME 进样模式，利用 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 483 种气味成分的 MRM 分析方法。使用此方法筛查 5 种宠物食品气味成分，共检出 256 种成分。数据分析结果表明，使用偏最小二乘判别分析法可以区分猫粮和狗粮样品，并筛选出样品间差异贡献 VIP>1 的 110 种气味成分。本方法适用于宠物食品气味成分分析，使用 PLS-DA 可有效区分不同类型宠物食品，筛选差异性贡献气味成分。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 宠物食品 香味数据库 气味成分

技术特点：

- ❖ 利用 SPME Arrow-GCMS 技术，结合香味数据库，建立了宠物食品中 483 种气味成分筛查方法。
- ❖ 本方法利用保留时间、质量色谱图、质谱图 3 种信息准确、高效地检测气味化合物。

宠物食品的适口性是指宠物进行采食取食之前对食品的一种判断与选择，目前已引起越来越多宠物食品制造企业的高度重视，而气味是影响适口性的重要因素。宠物食品气味中的醛类化合物是脂肪酸氧化生成的小分子物质，同时也是氨基酸美拉德反应中 Strecker 降解的产物，其中 (E, E)-2, 4- 癸二烯醛在一定浓度范围内呈现出愉悦的脂肪味，曾在鸡肉、鸡汤中被检测出，是调配鸡肉香精常用的原料；一些短链脂肪酸可由脂质氧化和脂质氧化产物的二次分解产生，会在犬粮的整体风味中增加一些酸香，如乙酸和己酸；醇类主要是脂肪酸氧化所得到的降

解产物，一般呈现出水果味和青草香；而吡嗪类化合物通常具有烤香味和坚果香。

Smart Aroma Database 香味数据库预先收录有气味成分化合物信息 483 种重要气味成分的基本信息、SCAN 方法、SIM 方法和 MRM 方法，无需标准品即可实现重要气味成分的快速定性筛查。

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 Smart Aroma Database 香味数据库，实现宠物食品气味成分快速筛查，结合偏最小二乘判别分析可有效区分不同类型宠物食品，筛选差异性贡献气味成分。

■ 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

SPME 参数：

SPME 纤维：	DVB/CWR/PDMS 120 μm/20 mm	平衡时间：	5 min
老化温度：	260°C	萃取温度：	60°C
老化时间：	3 min	萃取时间：	40 min
(萃取前/后)		解吸时间：	2 min
平衡温度：	60°C		

GC-MS/MS 参数:

色 谱 柱 : SH-Polar Wax,60 m × 0.25 mm× 0.25 μm

进样口温度 : 250°C

柱 温 程 序 : 40°C (5 min) _3°C /min_250°C (15 min)

载 气 控 制 : 恒线速度模式, 25.5 cm/s

接 口 温 度 : 250°C

进 样 方 式 : 分流进样

检 测 器 电 压 : 调谐电压 +0.3 kV

分 流 比 : 5:1

采 集 方 式 : MRM

离子源温度 : 200°C

■ 样品前处理

称取 2.0 g 粉碎均匀的宠物食品样品, 置于顶空瓶中, 密封后采上机测定。

■ 结果与讨论

3.1 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_SH-PolarWax_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。

利用采集得到的正构烷烃数据、Aroma_TQ_SH-PolarWax_Template 模板方法以及香味数据库建立 483 种气味成分的筛查方法文件, GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对样品中的气味成分进行筛查。

3.2 宠物食品样品检测结果

利用前述建立的 483 种气味成分筛查方法, 对 5 个宠物食品 (猫粮 - 乳鸽、猫粮 - 猎鸟乳鸽、猫粮 - 兔肉、狗粮 - 鹿肉 + 鳕鱼和狗粮 - 牛肉 + 三文鱼) 进行检测, 部分宠物食品样品 TIC 如下图 1 所示。

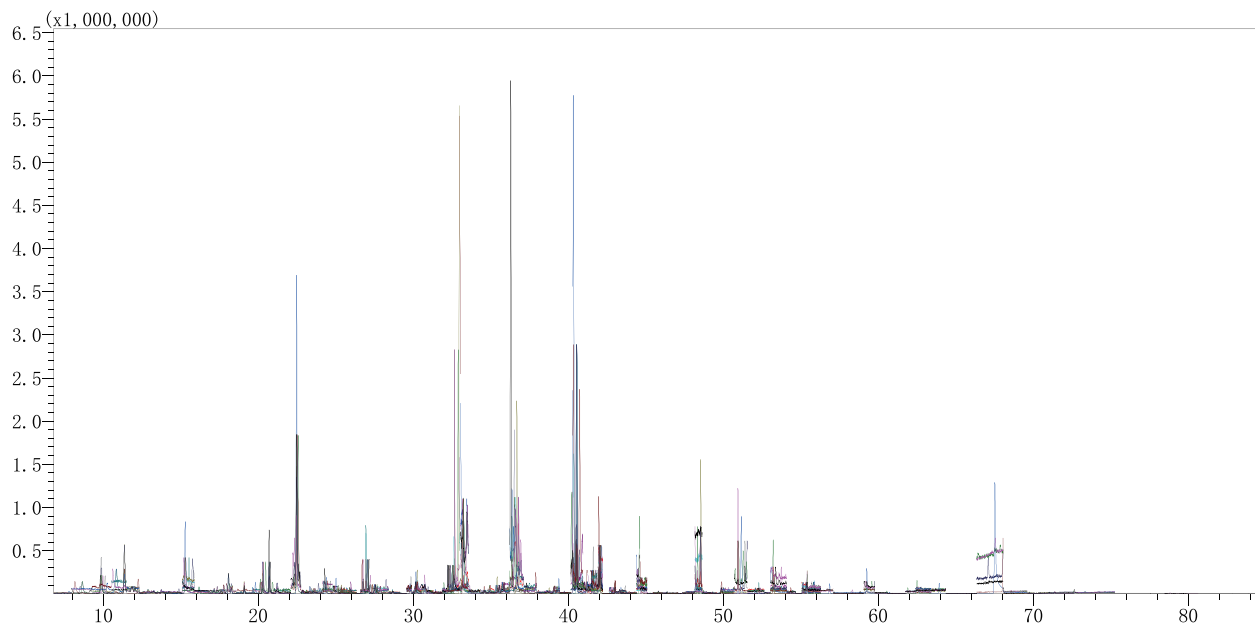


图 1 部分宠物食品样品 (狗粮 - 鹿肉 + 鳕鱼) TIC 图

统计测定化合物种类, 5种宠物食品样品中合计检出256种气味成分, 包括醇类化合物39种、醛类化合物29种、酮类化合物28种、酸类化合物15种、酯类化合物61种、吡嗪类化合物14种、其他化合物70种。宠物食品样品共有组分212种, 可以发现不同类型的宠物食品气味较相近; 其中正己醛、庚醛、2-正戊基呋喃、2-甲基吡嗪、2,5-二甲基吡嗪、1-辛烯-3-醇、醋酸、苯甲醛、丙酸、丁酸、异戊酸等气味成分峰面积最高。表1列出了宠物食品样品气味成分筛查结果。

表1 宠物食品气味成分筛查结果

序号	保留时间 /min	化合物	CAS号	平均峰面积 (n=3)					气味描述
				猫粮 - 猎鸟乳鸽	猫粮 - 兔肉	猫粮 - 乳鸽	狗粮 - 鹿肉 + 鳕鱼	狗粮 - 牛肉 + 三文鱼	
1	7.436	2- 甲基呋喃	534-22-5	13039	14104	4760	11615	5065	巧克力味, 可可味
2	7.600	丁醛	123-72-8	44180	34193	22556	28340	20575	刺激气味, 绿植味
3	7.843	乙酸乙酯	141-78-6	197861	206171	75561	137345	57080	菠萝香味
4	8.226	2- 丁酮	78-93-3	1446071	719432	422120	650944	285485	醚味
5	9.881	2- 乙基呋喃	3208-16-0	93207	50229	17524	116706	35104	化学品, 豆, 可可, 面包, 麦芽, 咖啡, 坚果
6	10.025	丙酸乙酯	105-37-3	24138	115996	23932	38233	16087	水果味
7	10.312	异丁酸乙酯	97-62-1	3797	-	-	-	-	甜味, 橡胶味
8	10.570	乙酸丙酯	109-60-4	-	71977	23268	-	-	甜味, 芳香味
9	10.795	2- 戊酮	107-87-9	42813	41145	18838	26626	15767	醚味, 水果味
10	10.849	3- 戊酮	96-22-0	63785	44180	22740	43557	24490	醚味
11	10.895	二乙酰	431-03-8	214659	95004	109544	145512	112588	黄油味
12	11.070	丁酸甲酯	623-42-7	91245	-	-	9122	11400	醚味, 水果味, 甜味
13	11.917	4- 甲基 -2- 戊酮	108-10-1	45013	10122	84779	8428	77738	清漆, 指甲油, 甜瓜, 杏子
14	12.298	α - 蒎烯	80-56-8	661534	88362	128493	635535	444655	松木, 松脂, 松节油味
15	12.398	异戊酸甲酯	556-24-1	9917	-	-	-	10396	苹果味
16	12.625	仲丁醇	78-92-2	6778	7697	8420	7727	10135	酒味
17	13.314	正丙醇	71-23-8	92156	31382	90005	11814	69626	酒精味, 刺激气味
18	13.160	丁酸乙酯	105-54-4	128055	8896	8008	111801	22042	苹果味
19	13.313	2- 甲基 -3- 丁烯 -2- 醇	115-18-4	652571	242460	855493	86534	549047	草本味
20	13.157	丁酸异丙基酯	638-11-9	78206	-	-	49993	25975	刺激气味, 水果味

21	13.841	2- 甲基丁酸乙酯	7452-79-1	5864	-	-	4301	4361	苹果味
22	14.209	茨烯	79-92-5	22023	2735	4364	16585	12115	樟脑味
23	14.595	异戊酸乙酯	108-64-5	3386	-	-	4872	9617	水果味
24	14.891	二甲基二硫	624-92-0	120637	329252	109428	199750	100705	洋葱味, 卷心菜味, 腐烂味
25	15.224	2- 己酮	591-78-6	74059	84832	33713	38065	30970	醚味
26	15.315	正己醛	66-25-1	2117851	1388631	869917	1894157	1209805	脂肪味, 青草味
27	15.581	异丁醇	78-83-1	68170	44395	28182	27414	37701	酒味, 溶剂味, 苦味
28	15.785	2- 甲基噻吩	554-14-3	5843	4489	-	13588	6257	硫磺味
29	16.197	β - 蒎烯	127-91-3	213526	57889	58673	238485	170259	松木, 松脂, 松节油味
30	16.934	桉烯	3387-41-5	16096	17615	21341	32208	25397	胡椒味, 松节油、木头味
31	17.173	2- 甲基丁基乙酸酯	624-41-9	66230	-	-	216249	204450	水果味
32	17.180	乙酸异戊酯	123-92-2	76815	-	-	234424	230654	香蕉味
33	17.736	4- 甲基 -3 戊烯 -2- 酮	141-79-7	36618	7474	11504	32047	22111	甜味, 化学品味
34	17.792	对二甲苯	106-42-3	279693	297610	343252	263195	295696	甜味
35	17.776	戊酸乙酯	539-82-2	22789	2559	1112	16846	7724	酵母味, 水果味
36	18.103	间二甲苯	108-38-3	519464	522307	722699	534054	606388	塑料味
37	18.276	δ -3- 蒎烯	13466-78-9	10935	4202	11339	141952	99091	柠檬味, 树脂味
38	19.119	水芹烯	99-83-2	56013	13981	82813	208730	132769	松节油味, 薄荷味, 香料味
39	19.120	月桂烯	123-35-3	50348	12517	75654	197953	122948	香油味, 香料味, 霉味
40	19.662	乙酸戊酯	628-63-7	69320	55474	24531	124476	91395	香蕉味
41	19.836	α - 松油烯	99-86-5	5186	1173	1853	15509	7770	柠檬味, 树脂味
42	20.151	2- 庚酮	110-43-0	771260	1326549	576220	454001	381247	肥皂味
43	20.262	邻二甲苯	95-47-6	325645	403609	384821	368817	331577	天竺葵味
44	20.308	庚醛	111-71-7	1084110	858649	549225	1085347	705432	脂肪味, 柑橘味, 哈喇味
45	20.328	己酸甲酯	106-70-7	271867	9362	27499	56368	120310	水果味, 清新的, 甜味
46	20.483	异己酸乙酯	25415-67-2	1191	-	-	4341	2618	水果味

47	20.783	双戊烯	138-86-3	57070	6977	35825	45759	43557	柠檬味, 橙子味
48	20.781	乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯	5205-07-2	130974	24859	84926	106416	100447	水果味
49	21.190	桉叶油醇	470-82-6	7146	-	1638	3107	3295	薄荷味, 甜味
50	21.222	2-甲基丁醇	137-32-6	332650	117218	154568	594209	750968	酒味, 洋葱味, 麦芽味
51	21.223	异戊醇	123-51-3	340120	119783	154871	619444	758214	威士忌, 麦芽, 焦味
52	21.819	2-甲基吡啶	109-06-8	26134	23299	23849	26691	31148	汗味
53	22.047	2-己烯醛	6728-26-3	35968	15458	19343	25422	25448	苹果味, 绿植味
54	22.485	2-正戊基味喃	3777-69-3	8865422	9203190	3043138	9633767	4495309	绿豆味, 黄油味
55	23.116	(Z)- β -罗勒烯	3338-55-4	39403	4839	12288	37050	25923	柑橘味, 草本味, 花香
56	23.117	γ -松油烯	99-85-4	41725	5368	12713	37816	26887	汽油味, 松节油味
57	23.320	1-戊醇	71-41-0	577967	314575	277431	519425	436006	香脂的
58	23.447	(E)- β -罗勒烯	3779-61-1	11517	-	9299	3373	9191	甜味, 草本味
59	23.665	3-辛酮	106-68-3	37294	42701	30176	112840	41097	草本味, 奶油味, 树脂味
60	23.895	苯乙烯	100-42-5	298418	236896	276309	387740	250227	香脂的, 汽油味
61	24.276	2-甲基吡嗪	109-08-0	2683966	6236057	5439765	987522	1154937	爆米花味
62	24.399	4-异丙基甲苯	99-87-6	204383	19972	60235	311045	131637	溶剂味, 汽油味, 柑橘味
63	24.484	乙酸己酯	142-92-7	9505	3714	2610	10956	11918	水果味, 草本味
64	25.000	2-乙基吡啶	100-71-0	67577	27386	33400	75771	79641	青草味
65	25.027	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	325487	42739	204717	368439	224495	塑料味
66	24.928	δ -萜品油烯	586-62-9	29035	1712	5932	27378	23305	松木味, 塑料味
67	25.276	3-羟基-2-丁酮	513-86-0	35806	11304	13507	43422	52853	奶油味
68	25.165	仲辛酮	111-13-7	92952	156430	72211	86178	74852	肥皂味, 汽油味
69	25.370	正辛醛	124-13-0	192453	182656	143303	243934	162993	脂肪, 肥皂, 柠檬, 绿植
70	25.974	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	387353	415600	360007	376811	256313	蘑菇味, 金属味

71	26.740	(E)-2-戊烯-1-醇	1576-96-1	21492	10221	10057	13744	15964	蘑菇味
72	26.718	乙酸叶醇酯	3681-71-8	93802	15982	14942	68208	73813	绿植, 香蕉
73	26.617	2-庚醇	543-49-7	19294	5005	8192	11568	25056	蘑菇味
74	26.785	异戊烯醇	556-82-1	61742	28208	72870	75904	99041	草本味
75	26.644	己酸丙酯	626-77-7	-	-	-	3154	-	水果味
76	26.942	2,5-二甲基吡嗪	123-32-0	3320126	18488732	14542361	1260494	2061603	可可味, 烤坚果味, 烤牛肉味, 药味
77	27.155	(E)-2-庚烯醛	18829-55-5	341203	149366	133668	224913	144485	肥皂, 脂肪, 杏仁味
78	27.227	2,6-二甲基吡嗪	108-50-9	1037750	2925457	2379917	358804	581123	可可味, 烤坚果味, 烤牛肉味
79	27.507	2-乙基吡嗪	13925-00-3	218931	390819	441983	118091	112301	花生酱, 木头
80	27.359	庚酸乙酯	106-30-9	4908	2960	1977	18936	7526	水果味
81	27.672	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	217151	146987	195465	161128	202039	胡椒, 蘑菇, 橡胶
82	27.873	乳酸乙酯	97-64-3	51690	30366	26288	33606	20181	水果
83	28.114	2,3-二甲基吡嗪	5910-89-4	326929	448604	496605	255096	246052	坚果, 花生酱, 可可, 肉
84	28.221	正己醇	111-27-3	1134468	332425	290734	631483	687520	树脂, 花, 绿植
85	28.335	2,6-二甲基-5-庚烯醛	106-72-9	-	-	-	25792	-	水果, 绿植, 甜瓜味
86	29.393	4,5-二甲基噻唑	3581-91-7	-	-	-	4687	3654	烧烤, 油烟
87	29.216	乙酸庚酯	112-06-1	-	-	-	15028	14185	梨, 水果的, 香气的, 甜味
88	29.502	2,4,5-三甲基噻唑	13623-11-5	-	-	-	2235	1752	土味
89	29.737	叶醇	928-96-1	20108	-	-	-	-	青草味
90	29.810	二甲基三硫	3658-80-8	177082	423311	191988	309492	273863	硫磺味, 鱼腥味, 卷心菜味
91	29.667	醋酸-2-乙基己酯	103-09-3	-	-	13459	10766	31762	水果味
92	29.851	2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	403803	997219	1063686	284236	274066	水果味, 甜味
93	29.981	辛酸甲酯	111-11-5	50643	-	5923	13029	39000	橙子味
94	30.037	2-壬酮	821-55-6	118435	244951	157818	94314	105094	热牛奶, 肥皂味, 绿植味
95	30.065	3-辛醇	589-98-0	72021	8468	5503	22626	23413	苔藓, 坚果, 蘑菇味

96	30.263	壬醛	124-19-6	283861	252609	336594	570301	468370	脂肪味, 柑橘味, 绿植味
97	30.730	2,3,5- 三甲基吡嗪	14667-55-1	644847	1421146	1513833	441054	509649	焙烤, 土豆味, 霉味
98	30.761	2- 乙基 -3- 甲基吡嗪	15707-23-0	54681	151473	204955	37156	34990	焙烤
99	30.764	2- 异丁基噻唑	18640-74-9	1580	4113	2570	5024	3498	西红柿叶子, 绿植味
100	30.962	(E)-3- 辛烯 -2- 酮	1669-44-9	211379	395668	196591	243371	166277	坚果味,
101	31.230	仲辛醇	123-96-6	6324	4957	8017	5866	11186	蘑菇味, 脂肪味
102	31.763	1,2,4,5- 四甲苯	95-93-2	19117	37038	28404	10740	23350	哈喇味, 甜味
103	32.008	(E)-2- 辛烯醛	2548-87-0	93151	72154	58964	73245	69746	绿植, 坚果, 脂肪
104	31.978	辛酸乙酯	106-32-1	277122	383553	214611	218707	155088	水果味, 脂肪味
105	32.323	1- 甲基 -4-(1- 甲基乙烯基) 苯	1195-32-0	85922	57861	68355	120755	114069	柑橘味, 松木味
106	32.373	(Z)- 氧化芳樟醇	5989-33-3	23978	6900	14215	19485	27166	花香
107	32.522	2- 乙基 -3,6- 甲基吡嗪	13360-65-1	411263	1511022	1944459	384778	337545	土豆, 可可, 烤坚果
108	32.612	1- 辛烯 -3- 醇	3391-86-4	1276387	610129	618609	1236757	1598443	蘑菇味
109	32.877	正庚醇	111-70-6	306004	215787	223134	398844	347281	化学品味, 绿植味
110	32.994	醋酸	64-19-7	12308298	9471322	10793032	12209360	14904133	酸味
111	33.230	3- 甲硫基丙醛	3268-49-3	699503	485563	673078	1300990	1630336	烤土豆味
112	33.253	2- 乙基 -3,5- 甲基吡嗪	13925-07-0	38057	35754	56695	33777	31189	土豆, 焙烤味
113	33.159	2- 正戊基噻吩	4861-58-9	14134	24555	9030	13364	13354	甜味, 水果味
114	33.256	2,3- 二甲基 -5- 乙基吡嗪	15707-34-3	44829	41002	58977	41162	36171	焦味, 爆米花味
115	33.650	糠醛	98-01-1	121239	80038	104176	290618	148072	面包, 杏仁, 甜味
116	33.652	E)- 氧化芳樟醇	34995-77-2	16047	5006	9284	10591	14047	花香
117	34.121	香茅醛	106-23-0	3056	-	-	-	-	脂肪
118	34.425	2- 乙基己醇	104-76-7	70828	90551	320859	83924	224373	玫瑰, 绿植
119	34.577	2,3- 二乙基 -5- 甲基吡嗪	18138-04-0	32050	42530	83505	36281	29736	土豆, 肉, 烧烤
120	34.959	(E,E)-2,4- 庚二烯醛	4313-03-5	30392	24053	25223	31771	25921	坚果, 脂肪

121	34.913	癸醛	112-31-2	7017	4309	8889	8041	13529	肥皂味, 橙皮味, 动物油
122	35.419	2-乙酰基咪喃	1192-62-7	440093	747609	626419	490898	598981	香油味
123	35.855	合成樟脑	76-22-2	16731	10415	23416	135502	106458	樟脑味
124	35.751	3-羟基丁酸乙酯	5405-41-4	2379	-	-	2060	2309	棉花糖味
125	36.297	苯甲醛	100-52-7	6882652	8341784	7592773	10752198	8654361	杏仁, 焦糖味
126	36.416	2-甲硫基乙醇	5271-38-5	1550	1846	1245	6330	8318	含硫肉类
127	36.353	4-甲硫基-2-丁酮	34047-39-7	-	-	-	15612	-	水果味
128	36.408	二氢-2-甲基-3-(2H)-噻吩酮	13679-85-1	1395	2795	1250	3302	1813	卷洗菜, 洋葱, 霉味的
129	36.371	壬酸乙酯	123-29-5	6526	10507	8131	13867	9475	水果味, 玫瑰, 坚果味的
130	36.548	乙酸糠酯	623-17-6	25710	13339	13524	47193	38902	酯味, 绿植, 香蕉皮, 金盏花
131	36.715	丙酸	79-09-4	1544097	9864651	11131946	4786556	5631906	刺鼻的, 哈喇味, 豆腥味
132	36.789	芳樟醇	78-70-6	51170	13176	55655	38823	81539	花香, 薰衣草味
133	37.311	辛醇	111-87-5	145960	119190	120916	195270	152409	试剂味, 金属味, 焦味
134	37.905	异丁酸	79-31-2	591218	553765	701634	641627	737963	哈喇味, 黄油芝士味
135	38.076	2-戊基吡啶	2294-76-0	74280	43910	33698	75993	163387	脂肪味
136	38.378	5-甲基咪喃醛	620-02-0	18131	10046	13019	50874	47150	杏仁味, 焦糖,
137	38.847	癸酸甲酯	110-42-9	24974	3041	4128	7375	28347	酒味
138	39.106	β -石竹烯	87-44-5	32649	6814	41047	5359	24641	木头, 香料
139	39.285	4-萜烯醇	562-74-3	38097	6943	15960	57502	43442	松脂油, 肉豆蔻, 霉味
140	39.540	2-乙酰基吡啶	1122-62-9	35544	61790	70203	32417	45138	爆米花味
141	39.716	(E)-2-辛烯-1-醇	18409-17-1	27895	11999	13459	26800	23358	肥皂味, 塑料味
142	39.760	苯甲腈	100-47-0	40572	88302	86074	85750	85776	哈喇味
143	40.176	5-甲基-6,7-二氢-5H-环戊并吡嗪	23747-48-0	4462	2267	3832	4294	4324	烤, 坚果味
144	40.303	苯甲酸甲酯	93-58-3	32319	7906	18608	15695	32374	西梅, 莴苣, 草本, 甜味
145	40.343	丁酸	107-92-6	9667416	6113985	4502432	14331241	14669393	哈喇味, 芝士味, 汗味

146	40.524	2-乙酰基吡嗪	22047-25-2	43040	54729	91253	92508	105341	烧烤
147	40.560	癸酸乙酯	110-38-3	1873833	2575765	1998644	577031	573733	葡萄
148	41.225	苯乙醛	122-78-1	438769	515321	640612	1193637	1323958	山楂树, 蜂蜜, 甜味
149	41.325	2-乙酰基噻唑	24295-03-2	133469	116594	80403	128305	119105	烧烤, 坚果, 硫磺味
150	41.544	苯乙酮	98-86-2	267377	376662	506394	539341	501985	霉味, 花香, 杏仁
151	41.373	辛酸异戊酯	2035-99-6	54872	63560	52804	10249	10530	果味, 橙子, 梨子, 甜瓜
152	41.630	糠醇	98-00-0	1234294	624886	699240	982401	690737	焦味
153	41.638	(E)- β -金合欢烯	18794-84-8	13233	-	-	-	-	木头, 甘菊, 甜味
154	42.047	苯甲酸乙酯	93-89-0	8613	6017	41842	16929	37963	甘菊, 花, 芹菜, 水果味
155	41.969	异戊酸	503-74-2	2715087	2765020	3166297	2968420	5541544	汗味, 酸味, 哈喇味
156	41.998	2-甲基丁酸	116-53-0	459560	358349	426298	564132	757154	芝士, 汗味
157	41.925	乙酸二氢葛缕酯	20777-49-5	8729	7209	5442	4119	4764	薄荷, 樟脑, 药味
158	42.053	α -律草烯	6753-98-6	80448	60598	599447	33944	318018	木头
159	42.121	甲基(2-甲基-3-咪喃基)二硫	65505-17-1	-	7428	5179	8361	12035	硫铵
160	42.098	4-烯丙基苯甲醚	140-67-0	-	-	-	21947	16893	甘草, 茴芹
161	42.137	丁二酸二乙酯	123-25-1	-	-	-	9194	-	酒, 水果
162	42.384	(Z)-柠檬醛	106-26-3	31156	17357	30026	11503	22283	柠檬
163	42.489	丁酸-1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯基酯	78-36-4	11156	6302	9749	7248	4977	梨子, 甜味
164	42.881	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯酸甲酯	1189-09-9	-	-	23026	-	18767	花香, 绿植, 水果
165	43.028	α -乙酸松油酯	80-26-2	215735	28496	72187	159023	119876	蜡脂
166	43.029	α -松油醇	98-55-5	338834	44123	132971	250181	191355	石油, 茴芹, 薄荷
167	43.315	2-噻吩甲醛	98-03-3	26005	53254	44573	44905	42563	硫磺味
168	43.027	γ -松油醇	586-81-2	217286	27542	69857	157884	117575	松油醇, 丁香
169	43.341	冰片	507-70-0	169309	24757	45560	102573	95058	樟脑
170	43.439	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	8078	5206	4519	11919	8047	脂肪, 石蜡, 绿植

171	43.683	γ -己内酯	695-06-7	384884	465084	390521	271039	344178	香豆素, 甜味
172	43.343	3-甲基-丁酸-1-乙基-1,5-二甲基-4-己烯酯	1118-27-0	28849	-	-	13310	13226	甜味, 苹果味, 柑橘
173	43.960	3-甲硫基丙醇	505-10-2	31666	12033	12638	92144	143108	甜味, 土豆
174	44.297	3-甲基-2-(5H)-呋喃酮	22122-36-7	88535	10218	14262	39562	53733	/
175	44.507	胡椒酮	89-81-6	7037	3739	5167	6716	5595	薄荷, 清新
176	44.416	乙酸苜酯	140-11-4	2634	2738	8509	7059	10012	清新, 煮蔬菜
177	44.606	正戊酸	109-52-4	1842542	2082084	1965685	2062605	1985753	汗味
178	44.738	左旋香芹酮	6485-40-1	9381	4122	5207	4034	5267	薄荷
179	44.740	右旋香芹酮	2244-16-8	9560	2914	4652	3602	6348	香菜
180	45.122	萘	91-20-3	53249	75497	117627	39198	117727	柏油味
181	45.826	(E)-2-十一烯醛	53448-07-0	101683	172955	138556	96287	110105	肥皂, 脂肪, 绿植
182	45.671	2-乙酰基-2-噻唑啉	29926-41-8	17736	15957	15537	11570	3880	烘烤, 爆米花
183	46.368	4'-甲基苯乙酮	122-00-9	38769	26259	46719	47986	60761	苦杏仁
184	46.405	2-乙酰基噻吩	88-15-3	12713	13710	7934	12077	12671	硫磺味
185	46.374	水杨酸甲酯	119-36-8	19969	6667	29741	12532	27468	胡椒薄荷
186	46.577	4-异丙基苯甲醛	122-03-2	14979	4963	7492	7892	10018	酸味
187	46.688	5-甲基-2-噻吩甲醛	13679-70-4	3069	3802	2300	9031	7400	硫磺味
188	47.148	2-甲基丙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二醇酯	2345-26-8	-	-	7327	-	5541	花香
189	47.503	γ -庚内酯	105-21-5	41170	46587	43190	37444	45104	坚果, 脂肪, 水果味
190	47.550	2,4-癸二烯醛	25152-84-5	89263	35988	29868	48275	41820	烧烤, 蜡脂香
191	47.660	乙酸苯乙酯	103-45-7	20197	23870	23656	80844	128392	玫瑰, 蜂蜜, 烟草
192	47.752	烟酸乙酯	614-18-6	2527	8311	5783	3750	5196	酊, 溶剂, 茴香, 陈腐, 葡萄, 纸味
193	48.156	甲基环戊烯醇酮	80-71-7	62565	68436	98341	164376	262570	焦糖味, 枫叶味
194	48.281	(E)-香芹醇	1197-07-5	6850	1860	5628	2154	3017	香菜, 溶剂味
195	48.333	月桂酸乙酯	106-33-2	166938	560534	445181	216910	134257	叶子
196	48.545	己酸	142-62-1	4958172	8074324	5931283	4754382	4686707	汗味

197	48.739	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	1197-01-9	34828	21685	64665	98644	156600	柑橘味, 霉味
198	48.914	(E)-橙化基丙酮	3796-70-1	11291	7852	8811	5333	7176	花果绿植, 梨, 香蕉, 脂肪
199	48.947	(2Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基丁酸酯	999-40-6	21174	7347	10082	15066	13458	花果绿植, 热带浆果
200	49.318	愈创木酚	90-05-1	47994	11635	19090	46557	58211	烟味, 甜味, 药味
201	49.492	12-甲基十三醛	75853-49-5	-	-	-	23301	27639	煮肉味, 动物油, 脂肪, 肉汤, 汗味
202	49.924	苯甲醇	100-51-6	239089	195421	285385	225525	302991	甜味, 花香
203	50.126	3-苯丙酸乙酯	2021-28-5	-	-	-	5010	-	花香
204	50.948	抗氧剂 264	128-37-0	36676	87183	190657	1925538	2479300	霉味
205	51.223	苯乙醇	60-12-8	1195326	1185842	1282967	1905428	2872651	蜂蜜, 香料, 玫瑰, 丁香
206	50.926	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇 3-甲基丁酸酯	109-20-6	-	-	-	31768	41050	水果, 玫瑰, 苹果
207	51.544	丙位辛内酯	104-50-7	67577	117648	89736	57949	81315	椰子
208	52.067	β -紫罗酮	79-77-6	41158	6408	7482	18743	22683	海草, 紫罗兰, 花香, 覆盆子
209	52.812	十二醇	112-53-8	9916	15303	16264	7098	11458	脂肪, 蜡脂
210	52.919	苯并噻唑	95-16-9	21979	21494	68133	20477	55554	汽油, 橡胶
211	53.18	甲基麦芽酚	118-71-8	135779	369011	636787	645660	1169596	焦糖味
212	53.269	2-甲基喹啉	7251-61-8	4792	5343	7778	3998	4742	烤, 坚果, 水果
213	53.228	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	632403	1241125	1988793	1543334	2749909	坚果, 核桃, 面包
214	54.213	邻甲酚	95-48-7	4321	7467	8008	4448	4428	酚
215	54.144	五甲基咪喃溴酸酯	124-10-7	14404	-	-	4671	14538	鸢尾草
216	54.357	苯酚	108-95-2	111301	98334	110330	176460	181941	酚
217	54.460	甲基丁香酚	93-15-2	1168	4747	5619	10640	9184	丁香, 香料
218	55.154	4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	4356	5035	5042	7439	8373	香料, 丁香
219	55.163	呋喃酮	3658-77-3	13343	34160	59465	28425	29118	焦糖味
220	55.331	对甲氧基苯甲醛	123-11-5	3042	2283	7340	7303	10621	薄荷, 甜味
221	55.367	丙位壬内酯	104-61-0	106624	198389	154767	92509	122615	椰子, 桃子

222	55.124	(E)- 橙花叔醇	40716-66-3	1311	3437	3884	-	-	木头, 花香, 蜡脂
223	55.419	DL- 泛酰内酯	79-50-5	307981	455266	494854	653960	791481	/
224	55.410	十四酸乙酯	124-06-1	9535	18320	15727	584862	126268	酯味
225	55.864	辛酸	124-07-2	253154	307939	169516	310009	190824	汗味, 芝士
226	56.867	对甲酚	106-44-5	168445	114711	138070	300394	320767	药味, 酚, 烟
227	58.327	十六醛	629-80-1	117866	36868	28803	113511	101972	纸板
228	59.095	γ - 癸内酯	706-14-9	4668	7731	7480	2865	5085	桃子, 脂肪
229	59.256	壬酸	112-05-0	1446121	921217	921686	846497	562315	绿植, 脂肪
230	59.585	丁香酚	97-53-0	2833	982	6680	2548	5267	丁香, 蜂蜜
231	59.798	4- 乙基苯酚	123-07-9	22839	14368	29170	24027	24719	酚, 香料
232	59.941	麝香草酚	89-83-8	2033	6317	8252	2062	1810	百里香, 香料的
233	59.809	3- 乙基苯酚	620-17-7	24057	14050	28779	24276	24789	霉味
234	60.559	4- 乙烯基 -2- 甲氧基苯酚	7786-61-0	50069	19077	23662	52739	56559	丁香, 咖喱
235	60.721	丁位癸内酯	705-86-2	23875	21535	22531	42352	48069	椰子
236	60.792	棕榈酸甲酯	112-39-0	31073	3968	3940	7045	12017	甜味, 果香, 葡萄, 发霉的浆果味
237	61.409	邻氨基苯乙酮	551-93-9	10172	6357	8348	11257	12680	甜味
238	61.558	β - 桉叶醇	473-15-4	5286	-	-	-	-	木头, 绿植
239	61.978	邻氨基苯甲酸甲酯	134-20-3	1920	-	-	-	-	蜂蜜, 花香
240	61.897	棕榈酸乙酯	628-97-7	21900	52550	34774	165146	43391	蜡脂
241	62.599	2,6- 二甲氧基苯酚	91-10-1	-	1836	2938	3281	4804	药味, 酚, 烟
242	62.504	正癸酸	334-48-5	245048	782778	103145	466589	78542	脂肪
243	64.009	4- 甲基 -5-(β - 羟乙基) 噻唑	137-00-8	11756	26984	27584	287049	395657	硫磺
244	64.018	法尼醇异构体 -2	4602-84-0	5865	-	-	-	-	花果绿植, 李子, 梨, 桃
245	64.763	十八烷醛	638-66-4	-	-	-	1588	1386	石油
246	65.599	十一烷酸	112-37-8	4751	8145	2388	6807	2758	石油
247	67.514	苯甲酸	65-85-0	7933839	2858686	453866	3444083	481924	尿味
248	68.078	吡啶	120-72-9	198361	351747	282871	240095	243042	樟脑丸, 焦味
249	68.581	月桂酸	143-07-7	8339	22491	8856	16661	7142	金属味
250	69.364	3- 甲基吡啶	83-34-1	11433	9854	10465	15670	16738	樟脑丸, 粪便味
251	69.488	5- 羟甲基糠醛	67-47-0	-	-	-	39279	16437	纸板味
252	71.395	香兰素	121-33-5	15202	16190	18365	15364	16396	香草

253	71.454	硬脂醇	112-92-5	3725	3814	1714	19207	2122	石油
254	72.624	氢化肉桂酸	501-52-0	-	40898	11848	106247	29609	香油
255	73.340	香草乙酮	498-02-2	5222	4884	6067	5344	5748	香草
256	84.603	对羟基苯乙醇	501-94-0	-	8405	7333	3451	5388	苦味, 试剂味

注：“-”代表未检出

3.3 数据统计分析

3.3.1 主成分分析 (PCA)

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代谢物差异和组内样本之间的变异度大小。

为研究不同类别宠物食品气味差异, 以上述各样品所检出的 256 种化合物峰面积进行 PCA 处理, 得到图 2。可以看出两个主成分的累计贡献率达到 60% 以上但未达到 80%, 证明对原始数据的解释程度可接受。由图 2 可知, 平行样品间分布紧密聚集, 说明实验结果稳定性好; 且 5 个样品间分离程度较好, 说明 PCA 可以区分不同宠物食品样品; 但是猫粮 - 猎鸟乳鸽样品与另外 2 种猫粮样品距离较远, 说明 PCA 对不同类型 (猫粮或狗粮) 的宠物食品区分能力较差。

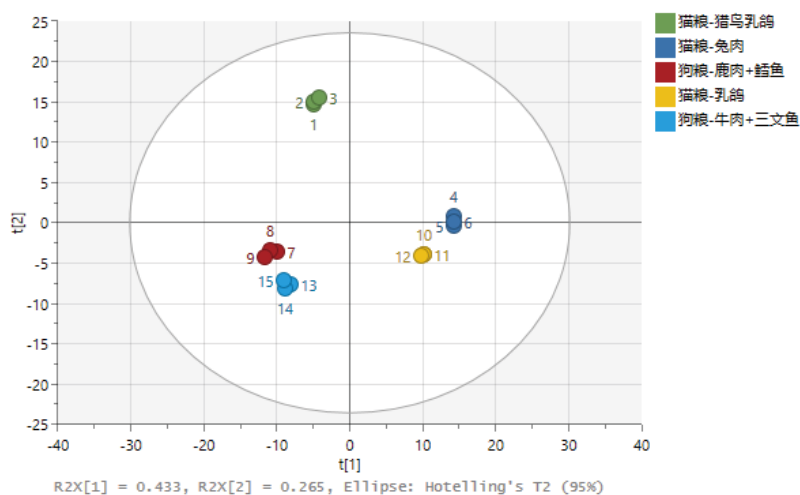


图 2 宠物食品气味 PCA 结果

3.3.2 偏最小二乘判别分析 (PLS-DA)

偏最小二乘法判别分析 (Partial Least Squares Discrimination Analysis, PLS-DA) 是一种有监督的判别分析方法, 是多变量统计分析方法。判别分析是一种根据观察或测量到的若干变量值, 来判断研究对象如何分类的常用统计分析方法。PLS-DA 能按照预先定义的分类 (Y 变量) 最大化组间的差异, 获得比 PCA 更好的分离效果。

根据受众群体, 将猫粮 - 猎鸟乳鸽、猫粮 - 兔肉和猫粮 - 乳鸽统一归类为猫粮, 将狗粮 - 鹿肉 + 鲑鱼和狗粮 - 牛肉 + 三文鱼归类为狗粮。通过 PLS-DA 图, 实现不同类型宠物食品样品间有效区分。本次分析中的自变量拟合指数 (R^2_x) 为 0.688, 因变量拟合指数 (R^2_y) 为 0.993, 模型预测指数 (Q^2) 为 0.985, R^2 和 Q^2 超过 0.5 表示模型拟合结果可接受, 本模型的 $Q^2 > 0.9$, 表明模型极好。由图 3 可知, 猫粮和狗粮分离度较好, 此模型可以将两种不同类型的宠物食品区分开。

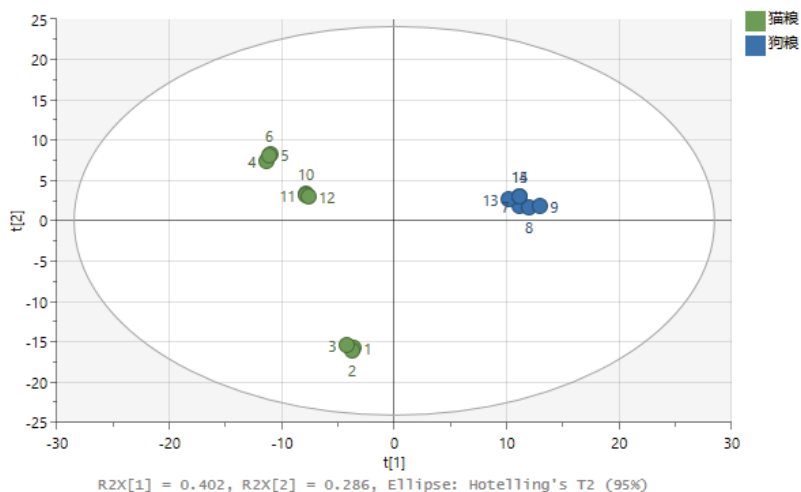


图3 宠物食品气味 PLS-DA 结果

采用变量权重重要性排序 (VIP) 对 PLS-DA 模型中差异性较大的气味成分进行筛选, 通常 VIP 值大于 1 的组分在不同样本组之间的区分中起重要作用, 通过 VIP > 1 筛选出差异较大的 110 种气味成分, 见图 4。

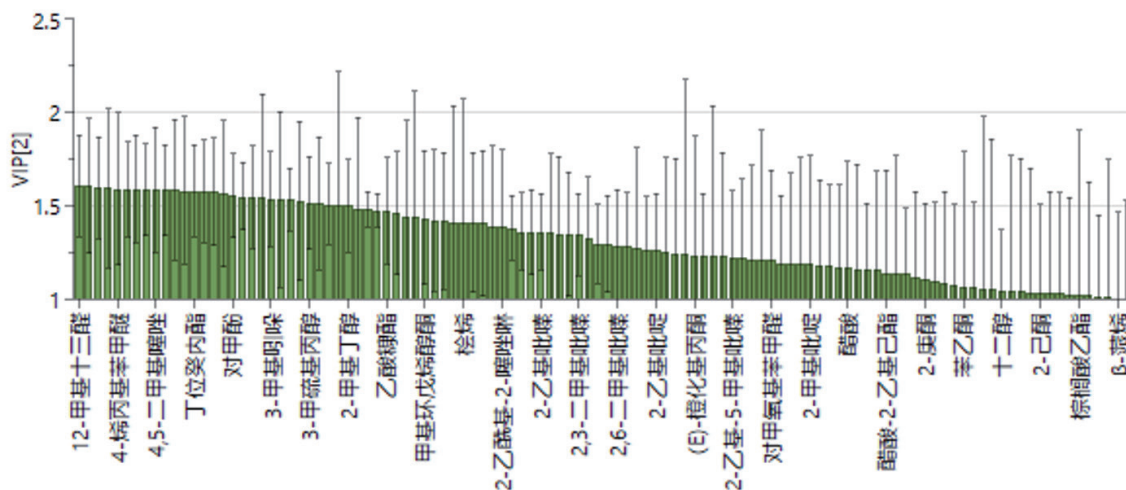


图4 VIP > 1 的化合物

3.3.3 宠物食品中差异物质分析

为了进一步分析气味成分对区分不同类别宠物食品的贡献率, 根据 VIP > 1 的标准, 绘制 110 种宠物食品中差异物质 (图 5), 其中醇类 13 种、醛类 14 种、酮类 10 种、酯类 26 种、酸类 5 种、吡嗪类 11 种、其他物质 31 种。图中色块颜色越偏红色表示该化合物响应越高, 越偏蓝色表示该化合物响应越低。

据图可知猫粮 - 猎鸟乳鸽、猫粮 - 兔肉和猫粮 - 乳鸽三个猫粮样品中 (E)- 橙化基丙酮、2- 乙酰基 -2- 噻唑啉、癸酸乙酯和辛酸异戊酯等物质含量更高; 而狗粮 - 鹿肉 + 鳕鱼和狗粮 - 牛肉 + 三文鱼两个狗粮样品中十八烷醛、乙酸庚酯、5- 甲基 -2- 噻吩甲醛、4,5- 二甲基噻唑和 DL- 泛酰内酯等物质含量更高。

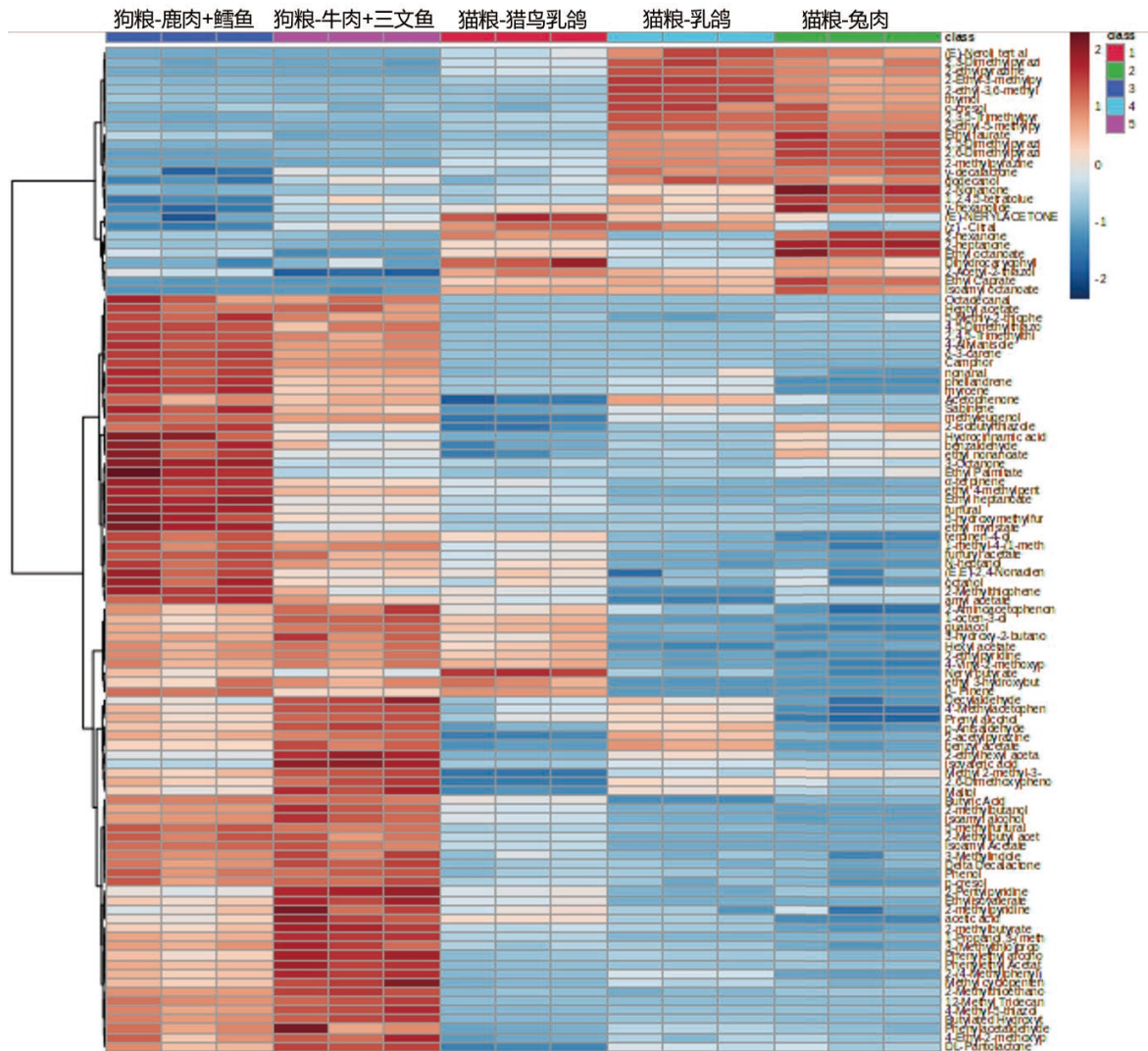


图5 不同类型宠物食品的差异气味成分聚类热图

■ 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，结合 Smart Aroma Database 香味数据库对五个宠物食品样品中的气味成分进行测定，并对检测结果进行统计学分析。5 个宠物食品样品合计检测到 256 种气味成分，PLS-DA 图可明显区分宠物食品类型，筛选出样本间差异性比较大的 110 种气味成分，其中醇类 13 种、醛类 14 种、酮类 10 种、酯类 26 种、酸类 5 种、吡嗪类 11 种、其他物质 31 种。结果表明，该方法使用香味数据库无需标品即可定性气味成分，分析速度快，可用于宠物食品样品中气味成分的快速筛查。

岛津应用云

