

GCMSMS 结合岛津香味数据库分析白兰地中的气味成分

GCMSMS-255

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 进样模式和 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 483 种气味成分的 MRM 分析方法。使用此方法检测了不同等级 4 份白兰地样品，共检出 117 种气味成分，其中共有组分 100 种。使用数据统计方法得到了可以直观体现样品间差异的 PCA 图以及对样品间差异贡献最大的 15 种化合物。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 香味数据库 白兰地

白兰地是一种由水果发酵蒸馏而成的果酒，通常由葡萄、苹果、樱桃等水果酿造而成。世界上生产白兰地的国家很多，但以法国出品的白兰地最为驰名。

同其他酒类一样，白兰地也分不同的等级，国标 GB 11856-1997 中将白兰地分为四个等级，特级 (X.O)、优级 (V.S.O.P)、一级 (V.O) 和二级 (三星和 V.S)。不同等级的白兰地价格差异较大，但鉴别不同等级的产品往往需要专业的人士，这就为一些不法分子以次充好提供的可趁之机。因此准确全面分析白兰地中的风味物质，找到不同等级样品的差异，以及对差异有重要贡献的成分就显得很有意义。

Smart Aroma Database 香味数据库是预先收录有香气成分化合物信息的专用数据库，可以实现数百种香气成分的筛查，可极大减少数据分析的工作量并提高准确度，得到的大量检测信息也为进一步的数据统计分析提供了可能。

本文利用岛津 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 香味数据库快速创建 483 种香味物质的 MRM 模式分析方法。使用此方法检测了不同等级的 4 份白兰地样品，并对检测结果进行了数据统计分析。

■ 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 80 μ m

老化时间：3 min

(萃取前)

老化时间：3 min

(萃取后)

老化温度：260°C

平衡温度：40°C

平衡时间：5 min

萃取时间：15 min

解吸时间：2 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：SH-Polar Wax, 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m

进样口温度：250°C

柱温程序：40°C (5 min) $_3^{\circ}$ 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
分流比：5:1
离子源温度：200°C

检测器电压：调谐电压 +0.6 kV
采集方式：MRM

1.3 样品前处理

精确吸取待测样品 1.0 mL 分别装入 20 mL 顶空瓶中，密封后按 1.2 条件上机分析，每份样品平行检测 3 次。

■ 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_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，正构烷烃样品色谱图见图 1。

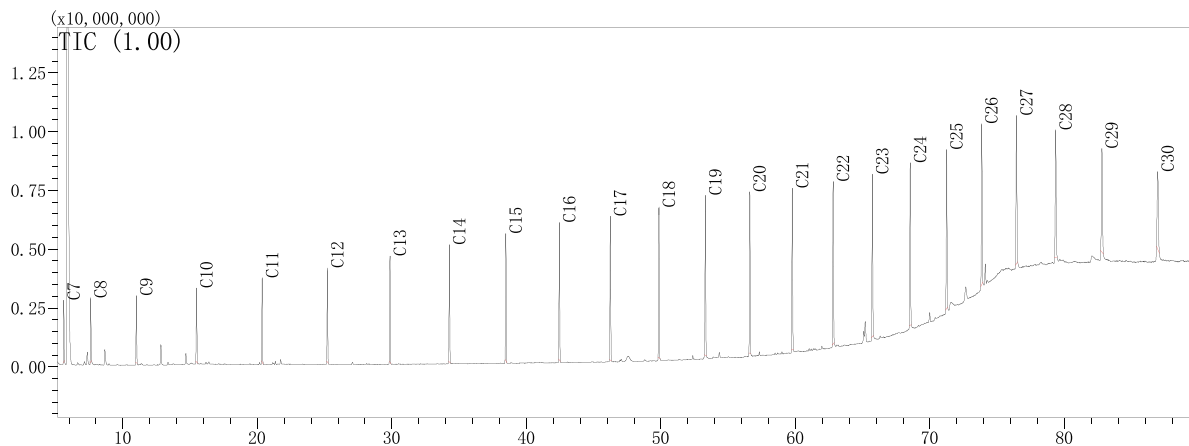


图 1 正构烷烃色谱图

利用采集得到的正构烷烃数据、Aroma_TQ_SH-PolarWax_Template 模板方法以及香味数据库建立 483 种气味成分的 MRM 模式采集方法，GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对样品中的气味成分进行筛查。图 2 为香味数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

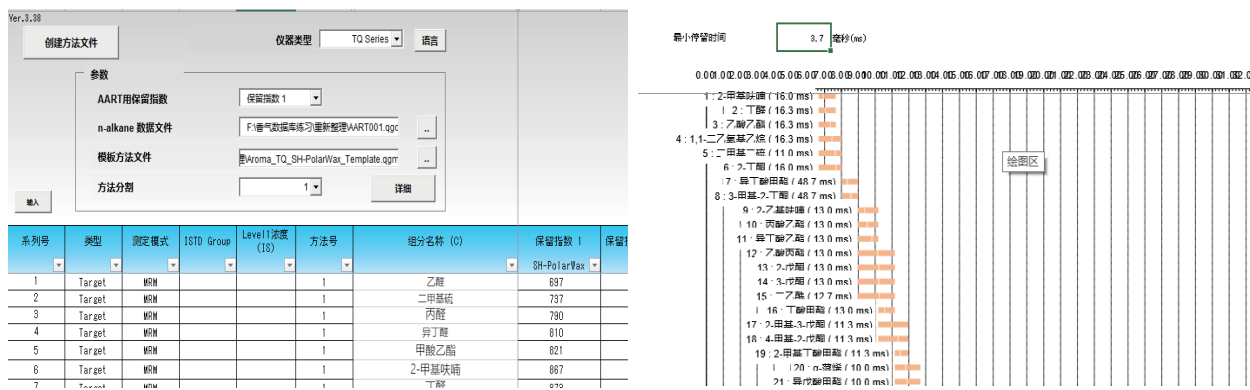


图 2 香味数据库界面

表1 4份白兰地样品检测结果

No.	化合物名	CAS	平均峰面积				气味描述
			F1	F2	F3	F4	
1	乙酸乙酯	141-78-6	71988272	84515072	88366791	91683943	菠萝香味
2	1,1- 二氧基乙烷	105-57-7	73289762	71819039	78342938	88213233	水果味, 奶油味
3	2- 丁酮	78-93-3	177090	293198	341838	557297	醚味
4	丙酸乙酯	105-37-3	460644	798244	771826	1168876	水果味
5	异丁酸乙酯	97-62-1	2512882	5723530	5430165	6597994	甜味, 橡胶味
6	乙酸丙酯	109-60-4	—	—	—	685814	甜味, 芳香味
7	正丙醇	71-23-8	5233390	5987537	6116398	10181298	酒精味, 刺激气味
8	丁酸乙酯	105-54-4	7756571	6260257	7609654	13098941	苹果味
9	2- 甲基丁酸乙酯	7452-79-1	2122086	4446444	6027194	8804878	苹果味
10	异戊酸乙酯	108-64-5	3566230	6320093	8690302	12204608	水果味
11	2- 己酮	591-78-6	—	—	—	46173	醚味
12	正己醛	66-25-1	74014	125524	181989	280512	脂肪味, 青草味
13	异丁醇	78-83-1	55678013	63255379	62414034	63487430	酒味, 溶剂味, 苦味
14	乙酸异戊酯	123-92-2	39659184	31881102	39335657	50332427	香蕉味
15	4- 甲基 -3 戊烯 -2- 酮	141-79-7	64726	41087	62810	56982	甜味, 化学品味
16	戊酸乙酯	539-82-2	151044	233708	333718	683795	酵母味, 水果味
17	正丁醇	71-36-3	1097452	1238950	1531275	2383592	药味, 水果味
18	δ-3- 萜烯	13466-78-9	19487	—	—	—	柠檬味, 树脂味
19	2- 庚酮	110-43-0	—	—	—	288375	肥皂味
20	己酸甲酯	106-70-7	129848	90361	116423	131175	水果味, 清新的, 甜味
21	双戊烯	138-86-3	120359	123428	140429	59975	柠檬味, 橙子味
22	桉叶油醇	470-82-6	6248	10781	9039	18165	薄荷味, 甜味
23	异戊醇	123-51-3	103452201	113410465	113545591	114384842	威士忌, 麦芽, 焦味
24	2- 正戊基咪喃	3777-69-3	—	—	92926	167134	绿豆味, 黄油味
25	正己酸乙酯	123-66-0	46324070	43361251	47476963	48903540	苹果皮, 水果味
26	1- 戊醇	71-41-0	111796	108507	166834	321899	香脂的
27	丁酸异戊酯	106-27-4	264433	306112	383667	744783	水果味
28	乙酸己酯	142-92-7	493007	104082	97381	142314	水果味, 草本味
29	δ- 萜品油烯	586-62-9	33717	44626	41780	31170	松木味, 塑料味
30	乙酸叶醇酯	3681-71-8	811629	456845	472272	657440	绿植, 香蕉
31	2- 庚醇	543-49-7	—	—	—	486862	蘑菇味
32	己酸丙酯	626-77-7	86039	64517	94931	184842	水果味
33	庚酸乙酯	106-30-9	400328	593462	764021	1468582	水果味

34	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	44792	56527	82964	72494	胡椒, 蘑菇, 橡胶
35	乳酸乙酯	97-64-3	1265953	1911325	1727814	3170201	水果
36	正己醇	111-27-3	14895454	15946303	21258673	33204253	树脂, 花, 绿植
37	(Z)-玫瑰醚	3033-23-6	28061	34000	51955	137717	绿植, 草本, 柑橘
38	(E)-3-己烯-1-醇	928-97-2	88017	89574	114357	209693	苔藓, 清新
39	叶醇	928-96-1	1993128	1791896	1910819	3462662	青草味
40	醋酸-2-乙基己酯	103-09-3	—	—	123812	607777	水果味
41	辛酸甲酯	111-11-5	720272	537787	751043	1010861	橙子味
42	2-壬酮	821-55-6	1473384	369415	317245	763037	热牛奶, 肥皂味, 绿植味
43	(E)-2-己烯醇	928-95-0	—	—	—	193039	绿植, 叶子, 核桃味
44	辛酸乙酯	106-32-1	75801326	69351658	77830786	81826849	水果味, 脂肪味
45	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)苯	1195-32-0	530581	584677	582108	580721	柑橘味, 松木味
46	(Z)-氧化芳樟醇	5989-33-3	221009	245428	330883	515161	花香
47	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	29097	31919	59503	100938	蘑菇味
48	己酸异戊酯	2198-61-0	3409922	2180838	3301579	3490623	脂肪酸, 果香味的
49	糠醛	98-01-1	4647382	6259345	7284200	7129287	面包, 杏仁, 甜味
50	E)-氧化芳樟醇	34995-77-2	127822	159364	224787	360715	花香
51	香茅醛	106-23-0	32573	42923	43113	69381	脂肪
52	2-乙基己醇	104-76-7	597216	782020	3223380	12174032	玫瑰, 绿植
53	癸醛	112-31-2	46353	55718	52752	63308	肥皂味, 橙皮味, 动物油
54	2-乙酰基吡喃	1192-62-7	462727	533861	695738	778566	香油味
55	2-壬基醇	628-99-9	280627	416829	258117	1151703	黄瓜味
56	苯甲醛	100-52-7	4790211	4733624	7507117	10132305	杏仁, 焦糖味
57	壬酸乙酯	123-29-5	1735171	1645951	2168860	4440884	水果味, 玫瑰, 坚果味的
58	芳樟醇	78-70-6	381121	374076	355871	—	花香, 薰衣草味
59	辛醇	111-87-5	406603	607392	672074	2342973	试剂味, 金属味, 焦味
60	异丁酸	79-31-2	901777	959202	751865	689770	哈喇味, 黄油芝士味
61	二甲基亚砷	67-68-5	309997	337903	675903	758269	大蒜味
62	5-甲基吡喃醛	620-02-0	419306	698422	909340	713051	杏仁味, 焦糖,
63	丙二酸二乙酯	105-53-3	311291	365609	700141	752331	苹果味
64	癸酸甲酯	110-42-9	1623048	998361	1581619	1946660	酒味
65	甲基壬基甲酮	112-12-9	617161	134835	109580	183296	橙子, 清新, 绿植味
66	丁酸	107-92-6	612646	469417	484273	793232	哈喇味, 芝士味, 汗味

67	2-乙酰基吡嗪	22047-25-2	280828	152320	260115	288768	烧烤
68	癸酸乙酯	110-38-3	88671875	74548694	85440310	87410033	葡萄
69	(Z)-己酸叶醇酯	31501-11-8	618250	315156	401940	314309	水果, 西梅
70	苯乙酮	98-86-2	317538	397301	835696	436023	霉味, 花香, 杏仁
71	辛酸异戊酯	2035-99-6	44556585	36519387	39418965	36540904	果味, 橙子, 梨子, 甜瓜
72	苯甲酸乙酯	93-89-0	535768	745590	1541212	2433286	甘菊, 花, 芹菜, 水果味
73	异戊酸	503-74-2	910932	1119871	995349	934423	汗味, 酸味, 哈喇味
74	丁二酸二乙酯	123-25-1	3304814	6477196	11165138	9421366	酒, 水果
75	丁酸-1-乙烯基-1,5-二甲基-4-己烯基酯	78-36-4	—	—	—	365644	梨子, 甜味
76	α -松油醇	98-55-5	244754	284100	289233	318737	石油, 茴芹, 薄荷
77	2-噻吩甲醛	98-03-3	221105	163755	265669	324188	硫磺味
78	十一酸乙酯	627-90-7	471036	411340	439719	593477	干邑白兰地, 椰子
79	1-癸醇	112-30-1	233648	305927	352118	761529	脂肪
80	4'-甲基苯乙酮	122-00-9	125213	151793	188514	267637	苦杏仁
81	水杨酸甲酯	119-36-8	676953	600602	811796	1661807	胡椒薄荷
82	4-异丙基苯甲醛	122-03-2	—	—	—	87878	酸味
83	苯乙酸乙酯	101-97-3	234111	367684	478602	686094	水果, 甜味
84	月桂酸甲酯	111-82-0	508184	309408	389738	442244	脂肪, 椰子味
85	2-甲基丙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二醇酯	2345-26-8	1000473	1426579	750761	381798	花香
86	水杨酸乙酯	118-61-6	118602	131584	147218	245386	冬青, 薄荷
87	乙酸苯乙酯	103-45-7	2999824	1032358	724810	369767	玫瑰, 蜂蜜, 烟草
88	烟酸乙酯	614-18-6	—	—	113340	131000	酊, 溶剂, 茴香, 陈腐, 葡萄, 纸味
89	β -大马酮	23696-85-7	917237	782242	883113	721619	炖苹果, 蜂蜜的, 草莓
90	月桂酸乙酯	106-33-2	65928590	58855087	61390291	62754811	叶子
91	己酸	142-62-1	2234866	2304606	3175140	4664790	汗味
92	(2Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基丁酸酯	999-40-6	210007	102093	108158	92836	花果绿植, 热带浆果
93	十一醇	112-42-5	2059195	915580	977249	861089	柑橘味
94	愈创木酚	90-05-1	—	—	—	61089	烟味, 甜味, 药味
95	苯甲醇	100-51-6	97276	118733	258812	304771	甜味, 花香
96	3-苯丙酸乙酯	2021-28-5	96836	114634	405039	652848	花香
97	(E)-威士忌内酯	80041-01-6	147532	310244	630730	511812	花香, 内脂味

98	苯乙醇	60-12-8	13566824	18316896	26745689	34151047	蜂蜜, 香料, 玫瑰, 丁香
99	十二醇	112-53-8	99027	114451	126479	220867	脂肪, 蜡脂
100	苯并噻唑	95-16-9	120370	163720	122296	191947	汽油, 橡胶
101	(Z)- 威士忌内酯	80041-00-5	135609	252565	570603	565288	椰子
102	4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚	2785-89-9	17833	—	43586	426472	香料, 丁香
103	(E)- 橙花叔醇	40716-66-3	364489	481234	288564	78169	木头, 花香, 蜡脂
104	DL- 苹果酸二乙酯	7554-12-3	162164	132886	292816	480811	焦糖, 甜味
105	十四酸乙酯	124-06-1	36481262	23093662	25050165	28836616	酯味
106	反式肉桂醛	14371-10-9	387190	382626	357361	438975	肉桂, 涂料
107	辛酸	124-07-2	401267	1074920	2344870	2975074	汗味, 芝士
108	肉桂酸乙酯	103-36-6	—	—	—	133036	蜂蜜, 肉桂
109	壬酸	112-05-0	378676	572398	494727	1568293	绿植, 脂肪
110	1- 十四醇	112-72-1	170602	146062	153375	189610	椰子
111	丁香酚	97-53-0	—	56009	64734	52076	丁香, 蜂蜜
112	棕榈酸甲酯	112-39-0	89574	88079	87499	91170	甜味, 果香, 葡萄, 发霉的浆果味
113	棕榈酸乙酯	628-97-7	14203155	6196874	6831072	5568725	蜡脂
114	正癸酸	334-48-5	461124	691885	2393679	3131024	脂肪
115	十八酸乙酯	111-61-5	162454	108897	109472	98637	脂肪酸
116	月桂酸	143-07-7	59117	71105	98676	150555	金属味
117	香兰素	121-33-5	—	119185	221716	137121	香草

注：— 表示未检出

2.3 数据统计分析

2.3.1 PCA 分析

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可以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。

4 份白兰地样品 F1 为 V.S 级, F2 为 V.S.O.P 级, F3 与 F4 为 X.O 级, 从图 7 的 PCA 图可以直观看出这四份不同等级样品的区别。

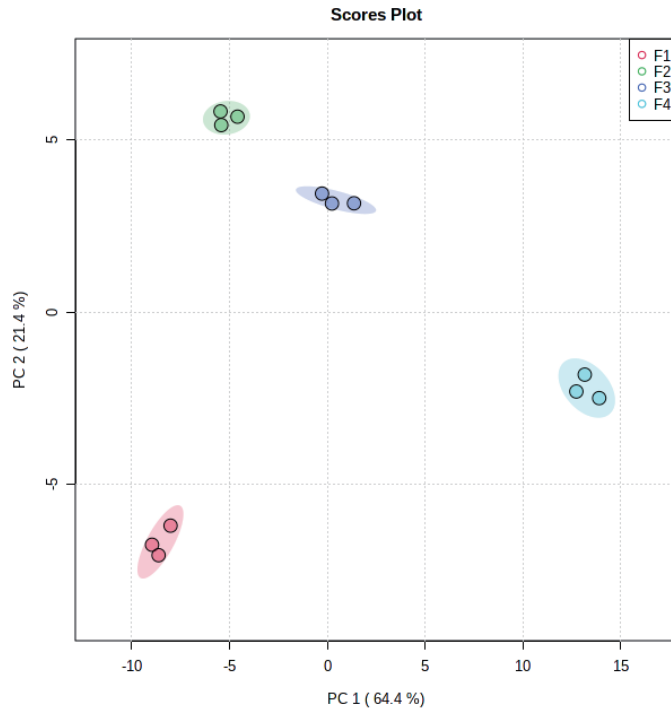


图7 4份白兰地样品的PCA图

2.3.2 PLS-DA 统计分析

PLS-DA 分析法指的是偏最小二乘回归分析法，通过该统计方法可以找到对样品间差异起关键性作用的化合物。图8展示了对样品间差异贡献最大的15种化合物，图右侧的色块颜色越偏暖色调表示该化合物响应越高，越偏冷色调表示该化合物响应越低。

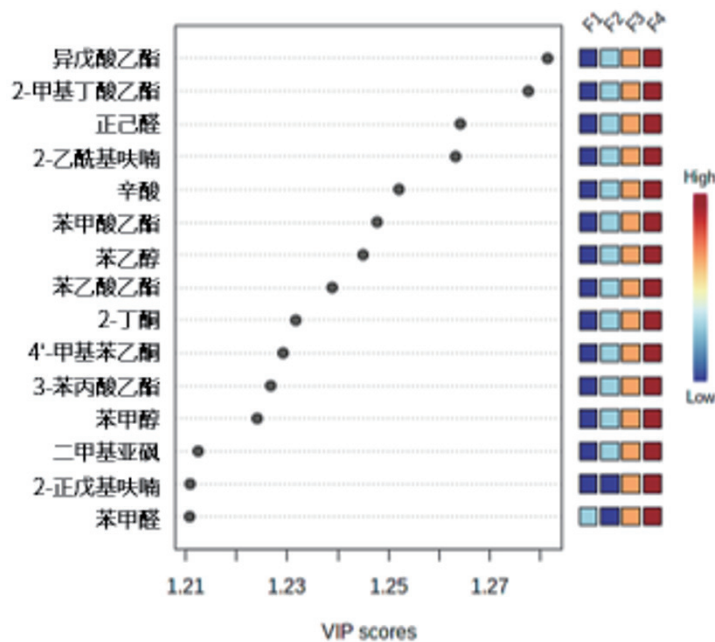


图8 对样品间差异贡献最大的前15种化合物

■ 结论

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 进样模式和 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 483 种气味成分的 MRM 分析方法。使用此方法检测了不同等级 4 份白兰地样品，共检出 117 种气味成分，其中共有组分 100 种。使用数据统计方法得到了可以直观体现样品间差异的 PCA 图以及对样品间差异贡献最大的 15 种化合物。

岛津应用云

