

GCMSMS 结合香味数据库分析萝卜红中的 的气味成分

GCMSMS-249

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，结合岛津 Smart Aroma Database 香味数据库对两种萝卜红中的气味成分进行测定，并对两种样品的检测结果进行差异化分析。萝卜红 A 检测出 90 种组分，萝卜红 B 检测出 102 种组分，其中 82 种共有组分，萝卜红 A 检测出 8 种特有组分，萝卜红 B 检测出 20 种特有组分。共有组分中，萝卜红 A 峰面积显著偏高的有 9 种组分，萝卜红 B 峰面积显著偏高的有 12 种组分。结果表明，该方法操作简便，分析速度快，可用于萝卜红样品中气味成分的快速筛查。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 香味数据库 萝卜红 气味成分

食品的色泽在食品的可接受度方面起着非常重要的作用，食品色泽主要来源于食物中原有的天然色素和添加的合成色素。近年来合成色素的安全性受到广泛关注，天然色素安全可靠，有些还具有营养功效，因此消费者和生产厂家更倾向于使用天然色素。红萝卜中的天然色素含量高，且红萝卜具有很高的药用和营养价值，是天然色素的高效来源。萝卜红是以红心萝卜为原料，经提取、精制、干燥制得的粉末状食品添加剂，呈鲜红色，在食品、饮料、化妆品和医药工业领域有着广泛的应用。

检测萝卜红中的气味成分以及分析这些成分的气味特征，对于分析萝卜红中的气味来源、形成机理，

并且建立一种新型的萝卜红色素的提取工艺具有重要意义。

GCMS 定性能力优异，常被用于食品中气味成分的分析。但大多数食品基质复杂，气味成分种类繁多，研究人员往往需要耗费大量精力处理数据。使用预先收录有气味化合物信息的数据库，可极大减少数据分析的工作量。

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 香味数据库分析萝卜红中的气味成分，无需复杂设置就能快速创建 503 种气味成分的分析方法，可对萝卜红的气味成分进行快速的筛查分析。

■ 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 μm

老化温度：260 $^{\circ}\text{C}$

老化时间：3 min

(萃取前)

平衡温度：60 $^{\circ}\text{C}$

平衡时间：10 min

萃取时间：30 min

试验速率：250 $^{\circ}\text{C}$

解吸时间：3 min

老化时间：10 min

(萃取后)

GC-MS/MS 参数：

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

柱温程序：40 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)_{3 $^{\circ}\text{C}$ /min} 250 $^{\circ}\text{C}$ (15 min)

载气控制：恒线速度模式，25.5 cm/s

接口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

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 +0.2 kV
采集方式：MRM

1.3 样品前处理

精确称取待测样品 1.0 g 装入 20 mL 顶空瓶中，密封后按 1.3 条件上机分析。

■ 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_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。

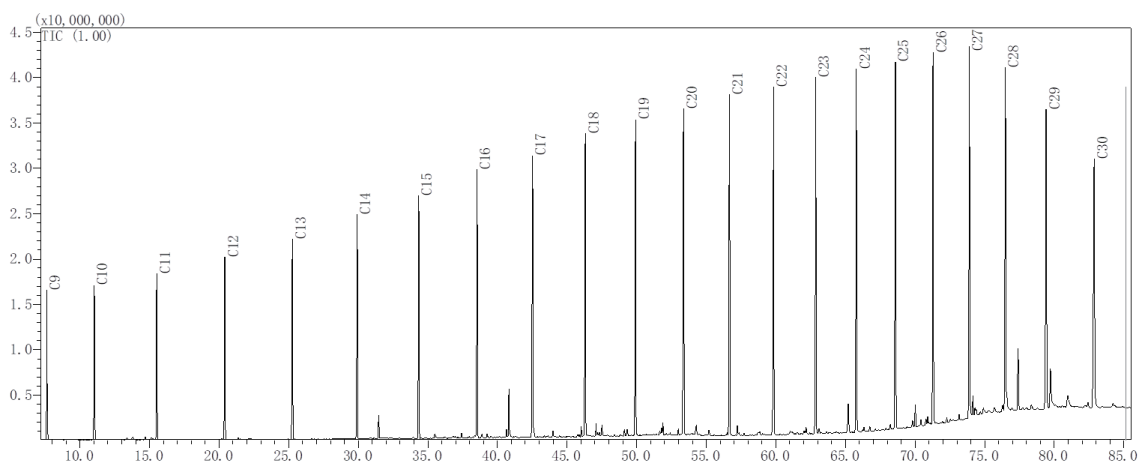


图 1 正构烷烃色谱图

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 503 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。图 2 为香味数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

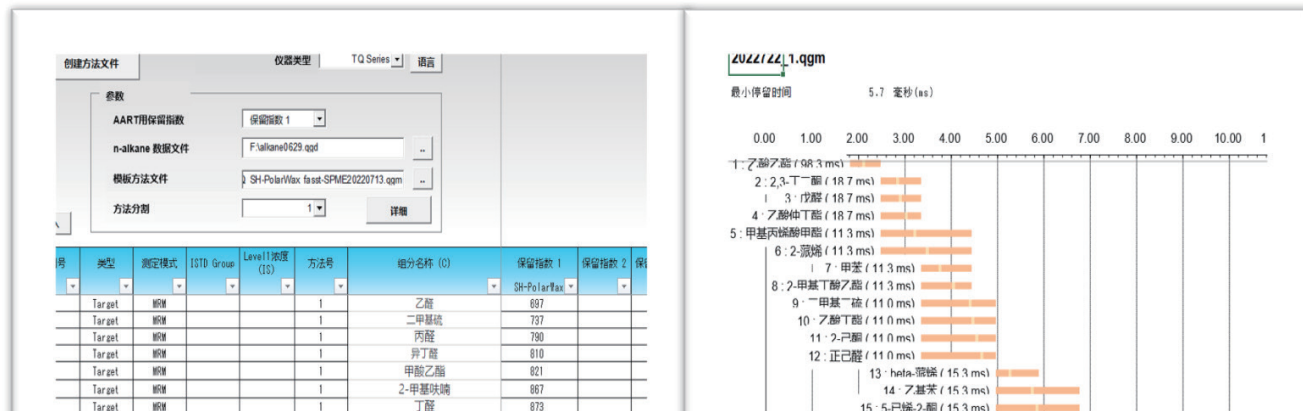


图 2 香味数据库界面

2.2 萝卜红样品检测结果

选取两种萝卜红样品 A 和 B 进行检测，两种样品的色谱图见图 3、图 4。萝卜红 A 筛查出 90 种组分，萝卜红 B 筛查出 102 种组分，并对检测到的组分进行分类，详细结果见表 1，类别统计见表 2。

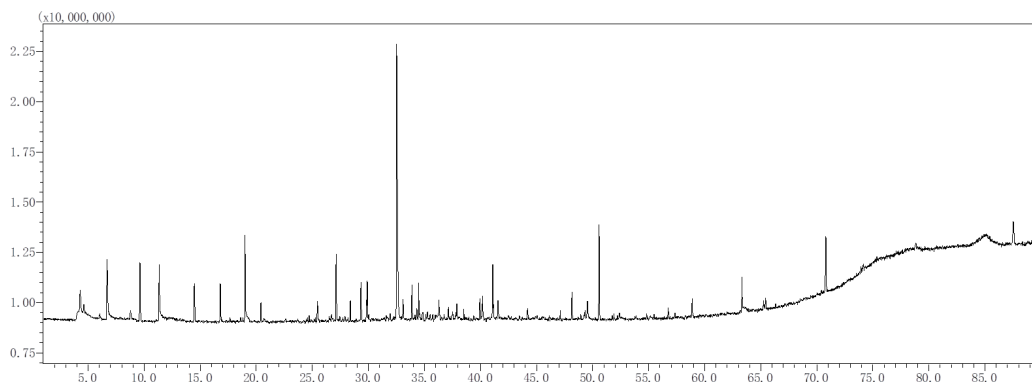


图 3 萝卜红 A 样品的色谱图

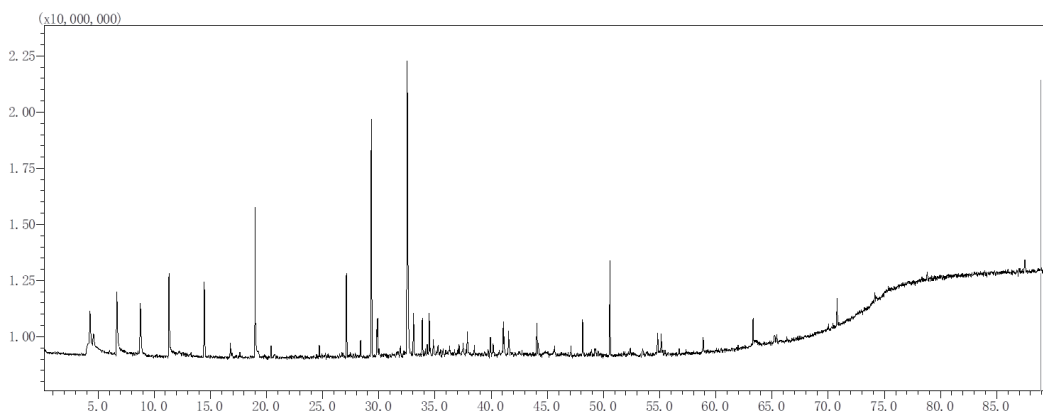


图 4 萝卜红 B 样品的色谱图

表 1 两种萝卜红样品气味成分检测结果

序号	名称	保留时间 /min	CAS	峰面积		A/B 比值	描述
				萝卜红 A	萝卜红 B		
含硫化合物							
1	二甲基三硫	29.299	3658-80-8	1210398	6858385	0.176	硫磺味，鱼腥味，卷心菜味
2	二甲基二硫	14.418	624-92-0	1708606	3103434	0.551	洋葱味，卷心菜味，腐烂味
3	苯并噻唑	52.325	95-16-9	30940	33364	0.927	汽油，橡胶
4	二甲基亚砷	37.604	67-68-5	---	5083	---	大蒜味
5	异硫氰酸烯丙酯	28.39	57-06-7	16823	9353	1.799	硫磺，大蒜，刺激性气味
6	甲硫基乙酸乙酯	32.304	4455-13-4	---	7441	---	硫磺味，绿植，热带水果味
7	2-甲硫基乙醇	35.852	5271-38-5	2344	---	---	含硫肉类
醇类							
1	糠醇	41.192	98-00-0	780350	410735	1.900	焦味
2	2-乙基己醇	33.947	104-76-7	224175	200174	1.120	玫瑰，绿植

3	苯乙醇	50.636	60-12-8	135030	244385	0.553	蜂蜜, 香料, 玫瑰, 丁香
4	苯甲醇	49.368	100-51-6	179269	47776	3.752	甜味, 花香
5	正丁醇	17.648	71-36-3	46793	60269	0.776	药味, 水果味
6	辛醇	36.811	111-87-5	37807	41977	0.901	试剂味, 金属味, 焦味
7	正己醇	27.762	111-27-3	8698	23737	0.366	树脂, 花, 绿植
8	(Z)-氧化芳樟醇	31.949	5989-33-3	2481	21560	0.115	花香
9	异戊醇	20.729	123-51-3	---	17390	---	威士忌, 麦芽, 焦味
10	环氧芳醇异构体-2	44.175	14049-11-7	---	17341	---	花香, 蜂蜜
11	1-戊醇	22.866	71-41-0	---	14547	---	香脂的
12	L-薄荷醇	40.276	2216-51-5	14788	14124	1.047	胡椒薄荷
13	冰片	42.811	507-70-0	13107	12543	1.045	樟脑
14	α -松油醇	42.66	98-55-5	10254	8498	1.207	石油, 茴芹, 薄荷
15	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	48.285	1197-01-9	---	6103	---	柑橘味, 霉味
16	(E)-3-己烯-1-醇	28.275	928-97-2	9545	5166	1.848	苔藓, 清新
17	γ -松油醇	42.774	586-81-2	---	4356	---	松油醇, 丁香
18	桉叶油醇	20.681	470-82-6	746	1273	0.586	薄荷味, 甜味
19	十二醇	52.256	112-53-8	16327	---	---	脂肪, 蜡脂
20	芳樟醇	36.436	78-70-6	28771	---	---	花香, 薰衣草味
酯类							
1	DL-泛酰内酯	54.946	79-50-5	101566	596393	0.170	/
2	乙酸苜酯	43.948	140-11-4	8344	255357	0.033	清新, 煮蔬菜
3	丁酸苜酯	49.152	103-37-7	---	103592	---	李子
4	乙酸乙酯	7.361	141-78-6	1228	16667	0.074	菠萝香味
5	水杨酸甲酯	45.842	119-36-8	11068	16357	0.677	胡椒薄荷
6	丙位辛内酯	50.981	104-50-7	12828	18222	0.704	椰子
7	棕榈酸甲酯	60.465	112-39-0	10889	11300	0.964	甜味, 果香, 葡萄, 发霉的浆果味
8	乳酸乙酯	27.436	97-64-3	---	10014	---	水果
9	苯甲酸丁酯	48.935	136-60-7	10864	9817	1.107	香油味
10	乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯	20.34	5205-07-2	8532	3641	2.343	水果味
11	丙二酸二乙酯	37.854	105-53-3	---	5781	---	苹果味
12	α -乙酸松油酯	42.622	80-26-2	7852	5065	1.550	蜡脂
13	邻氨基苯甲酸甲酯	61.497	134-20-3	4945	4685	1.055	蜂蜜, 花香
14	γ -癸内酯	58.562	706-14-9	8229	3914	2.102	桃子, 脂肪
15	3-羟基丁酸乙酯	35.309	5405-41-4	---	3468	---	棉花糖味
酮类							
1	苯乙酮	40.993	98-86-2	60109	68764	0.874	霉味, 花香, 杏仁

2	3-羟基-2-丁酮	24.76	513-86-0	29745	56454	0.527	奶油味
3	右旋香芹酮	44.251	2244-16-8	---	35035	---	香菜
4	左旋香芹酮	44.213	6485-40-1	---	26832	---	薄荷
5	4'-甲基苯乙酮	45.766	122-00-9	31461	20845	1.509	苦杏仁
6	合成樟脑	35.309	76-22-2	11471	14318	0.801	樟脑味
7	2,3-丁二酮	10.292	431-03-8	6224	15633	0.398	黄油味
8	香草乙酮	72.781	498-02-2	2737	15164	0.180	香草
9	6-甲基-5-庚烯-2-酮	27.204	110-93-0	4796	6950	0.690	胡椒, 蘑菇, 橡胶
10	3-甲基-2-(5H)-呋喃酮	43.721	22122-36-7	31709	12308	2.576	/
11	β -紫罗酮	51.567	79-77-6	1812	6382	0.284	海草, 紫罗兰, 花香, 覆盆子
12	4-甲基-3戊烯-2-酮	17.207	141-79-7	---	5695	---	甜味, 化学品味
13	(E)-橙化基丙酮	48.501	3796-70-1	---	5364	---	花果绿植, 梨, 香蕉, 脂肪
14	甲基环戊烯醇酮	47.635	80-71-7	39475	3424	11.529	焦糖味, 枫叶味
醛类							
1	糠醛	33.192	98-01-1	199162	355757	0.560	面包, 杏仁, 甜味
2	反式肉桂醛	55.21	14371-10-9	7263	256994	0.028	肉桂, 涂料
3	苯甲醛	35.768	100-52-7	122479	155423	0.788	杏仁, 焦糖味
4	壬醛	29.811	124-19-6	89887	122065	0.736	脂肪味, 柑橘味, 绿植味
5	苯乙醛	40.714	122-78-1	19957	77912	0.256	山楂树, 蜂蜜, 甜味
6	5-甲基呋喃醛	37.813	620-02-0	77411	51696	1.497	杏仁味, 焦糖,
7	香兰素	70.939	121-33-5	18603	25276	0.736	香草
8	对甲氧基苯甲醛	54.748	123-11-5	16089	23305	0.690	薄荷, 甜味
9	5-羟甲基糠醛	68.992	67-47-0	36420	21058	1.730	纸板味
10	庚醛	19.85	111-71-7	14932	18648	0.801	脂肪味, 柑橘味, 哈喇味
11	正己醛	14.823	66-25-1	3967	6998	0.567	脂肪味, 青草味
12	正辛醛	24.906	124-13-0	6682	7192	0.929	脂肪, 肥皂, 柠檬, 绿植
13	(E)-2-癸烯醛	40.595	3913-81-3	---	4983	---	动物油脂
酸类							
1	醋酸	32.66	64-19-7	11301720	10603034	1.066	酸味
2	丁酸	39.958	107-92-6	465289	432499	1.076	哈喇味, 芝士味, 汗味
3	己酸	48.176	142-62-1	426378	488848	0.872	汗味
4	正戊酸	44.175	109-52-4	334547	311691	1.073	汗味
5	异戊酸	41.59	503-74-2	149741	183256	0.817	汗味, 酸味, 哈喇味
6	丙酸	36.311	79-09-4	203819	18925	10.770	刺鼻的, 哈喇味, 豆腥味
7	异丁酸	37.479	79-31-2	69081	53657	1.287	哈喇味, 黄油芝士味
8	壬酸	58.878	112-05-0	78647	64422	1.221	绿植, 脂肪
9	苯甲酸	67.013	65-85-0	41713	45471	0.917	尿味

10	2-甲基丁酸	41.59	116-53-0	17752	19796	0.897	芝士, 汗味
11	辛酸	55.442	124-07-2	12644	12027	1.051	汗味, 芝士
吡嗪类							
1	2-甲基吡嗪	23.692	109-08-0	17477	7068	2.473	爆米花味
2	2,6-二甲基吡嗪	26.738	108-50-9	4216	4655	0.906	可可味, 烤坚果味, 烤牛肉味
3	2,3-二甲基吡嗪	27.53	5910-89-4	7017	4595	1.527	坚果, 花生酱, 可可, 肉
4	2,3,5-三甲基吡嗪	30.173	14667-55-1	3319	2984	1.112	焙烤, 土豆味, 霉味
5	2,5-二甲基吡嗪	26.412	123-32-0	3200	2363	1.354	可可味, 烤坚果味, 烤牛肉味, 药味
6	2-乙基吡嗪	26.971	13925-00-3	2448	----	---	花生酱, 木头
芳香烃类							
1	萘	44.554	91-20-3	14862	16451	0.903	柏油味
2	1,2,4-三甲基苯	24.517	95-63-6	15814	3620	4.369	塑料味
3	苯乙烯	23.4	100-42-5	16211	---	---	香脂的, 汽油味
4	4-异丙基甲苯	23.935	99-87-6	4700	8203	0.573	溶剂味, 汽油味, 柑橘味
呋喃							
1	2-乙酰基呋喃	34.934	1192-62-7	358074	611998	0.585	香油味
2	2-正戊基呋喃	22.089	3777-69-3	14070	9988	1.409	绿豆味, 黄油味
3	2-甲基呋喃	6.957	534-22-5	4584	---	---	巧克力味, 可可味
萜类							
1	双戊烯	20.291	138-86-3	2869	853	3.363	柠檬味, 橙子味
2	β -蒎烯	15.788	127-91-3	5493	---	---	松木, 松脂, 松节油味
吡啶							
1	吡啶	19.508	110-86-1	6378	11010	0.579	哈喇味
2	2-乙酰基吡啶	39.002	1122-62-9	---	6358	---	爆米花味
吡咯							
1	2-乙酰基吡咯	52.739	1072-83-9	31501	27055	1.164	坚果, 核桃, 面包

注：“——”表示未检出该组分； A/B 比值代表萝卜红 A 峰面积与萝卜红 B 峰面积比值，比值偏离 1 越远代表 A 与 B 样品差异越大。

表 2 两种萝卜红样品气味成分类别统计结果

类别	含硫化合物	醇类	醛类	酸类	酯类	酮类	酚类	吡嗪	芳香烃	呋喃	萜类	吡啶	吡咯	总计
萝卜红A	5	15	12	11	11	10	9	6	4	3	2	1	1	90
萝卜红B	6	18	13	11	15	14	11	5	3	2	1	2	1	102

2.3 萝卜红样品差异化分析

2.3.1 差异倍数比较

通过差异倍数 (Fold Change) 分析比较两萝卜红样品的差异性, 如图 5 所示。差异倍数 $FC = \text{萝卜红 A 峰面积} / \text{萝卜红 B 峰面积}$, 通常以 2 倍差异为阈值, $A/B > 2$ 代表萝卜红 A 样品显著偏高, 用红色球 (Sig.Up) 表示, 有 17 种物质; $A/B < 0.5$ 代表萝卜红 A 样品显著偏低, 用蓝色球 (Sig.Down) 表示, 有 32 种物质。

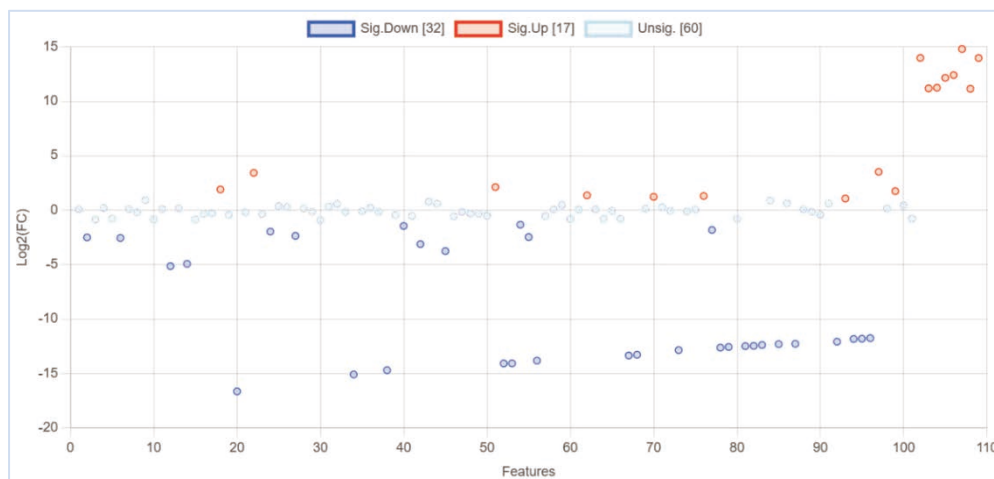


图5 两萝卜红样品显著性差异比较 (Sig.Up 显著偏高, Sig.Down 显著偏低)

2.3.2 韦恩图

韦恩图 (Venn Diagram), 是显示元素集合重叠区域的图示, 可用于统计不同比对组别中所共有和独有的差异物质数目。两种萝卜红样品韦恩图见图 6, 两种样品含有 82 种共有组分, 萝卜红 A 检测出 8 种特有组分, 见表 3, 萝卜红 B 检测出 20 种特有组分, 见表 4。

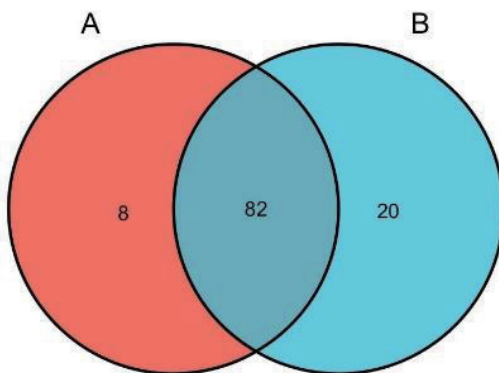


图6 两种萝卜红样品韦恩图
注: 不同颜色区域代表特有组分, 重叠区域代表共有组分。

表3 萝卜红 A 中 8 种特有组分

名称	气味	类别
2-乙基吡嗪	花生酱, 木头	吡嗪
十二醇	脂肪, 蜡脂	醇类
2-甲硫基乙醇	含硫肉类	含硫化合物
芳樟醇	花香, 薰衣草味	醇类
苯乙烯	香脂的, 汽油味	芳烃类
邻甲酚	酚	酚类
2-甲基咪喃	巧克力味, 可可味	咪喃
β -蒎烯	松木, 松脂, 松节油味	萜类

表 4 萝卜红 B 中 20 种特有组分

名称	气味	类别
3-羟基丁酸乙酯	棉花糖味	酯类
异丁香酚	花香	酚类
丁香酚	丁香, 蜂蜜	酚类
γ -松油醇	松油醇, 丁香	醇类
(E)-2-癸烯醛	动物油脂	醛类
二甲基亚砷	大蒜味	含硫化合物
(E)-橙化基丙酮	花果绿植, 梨, 香蕉, 脂肪	酮类
4-甲基-3戊烯-2-酮	甜味, 化学品味	酮类
丙二酸二乙酯	苹果味	酯类
2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	柑橘味, 霉味	醇类
2-乙酰基吡啶	爆米花味	吡啶
甲硫基乙酸乙酯	硫磺味, 绿植, 热带水果味	含硫化合物
乳酸乙酯	水果	酯类
4-乙基-2-甲氧基苯酚	香料, 丁香	酚类
1-戊醇	香脂的	醇类
环氧芳醇异构体-2	花香, 蜂蜜	醇类
异戊醇	威士忌, 麦芽, 焦味	醇类
左旋香芹酮	薄荷	酮类
右旋香芹酮	香菜	酮类
丁酸苜酯	李子	酯类

82 种共有组分中, 有些组分在两种样品中也表现出了比较大的差异。其中 $A/B > 2$ 代表萝卜红 A 峰面积是萝卜红 B 峰面积的 2 倍以上, 有 9 种组分, 见表 5。 $A/B < 0.5$ 代表萝卜红 B 峰面积是萝卜红 A 峰面积的 2 倍以上, 有 12 种组分, 见表 6。

表 5 $A/B > 2$ 的 9 种组分

名称	A/B 比值	气味	类别
甲基环戊烯醇酮	11.529	焦糖味, 枫叶味	酮类
丙酸	10.770	刺鼻的, 哈喇味, 豆腥味	酸类
1,2,4-三甲基苯	4.369	塑料味	芳烃类
苯甲醇	3.752	甜味, 花香	醇类
双戊烯	3.363	柠檬味, 橙子味	萜类
3-甲基-2-(5H)-咪喃酮	2.576	/	酮类
2-甲基吡嗪	2.473	爆米花味	吡嗪
乙酸-3-甲基-3-丁烯-1-醇酯	2.343	水果味	酯类
γ -癸内酯	2.102	桃子, 脂肪	酯类

表 6 A/B < 0.5 的 12 种组分

名称	A/B 比值	气味	类别
2,3-丁二酮	0.398	黄油味	酮类
正己醇	0.366	树脂, 花, 绿植	醇类
β -紫罗酮	0.284	海草, 紫罗兰, 花香, 覆盆子	酮类
苯乙醛	0.256	山楂树, 蜂蜜, 甜味	醛类
4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	0.194	丁香, 咖喱	酚类
香草乙酮	0.180	香草	酮类
二甲基三硫	0.176	硫磺味, 鱼腥味, 卷心菜味	含硫化合物
DL-泛酰内酯	0.170	/	酯类
(Z)-氧化芳樟醇	0.115	花香	醇类
乙酸乙酯	0.074	菠萝香味	酯类
乙酸苜酯	0.033	清新, 煮蔬菜	酯类
反式肉桂醛	0.028	肉桂, 涂料	醛类

■ 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, 结合岛津 Smart Aroma Database 香味数据库对两种萝卜红中的气味成分进行测定, 并对两种样品进行差异化对比。萝卜红 A 检测出 90 种组分, 萝卜红 B 检测出 102 种组分, 其中 82 种共有组分, 萝卜红 A 检测出 8 种特有组分, 萝卜红 B 检测出 20 种特有组分。共有组分中, 萝卜红 A 峰面积显著偏高的有 9 种组分, 萝卜红 B 峰面积显著偏高的有 12 种组分。结果表明, 该方法操作简便, 分析速度快, 可用于萝卜红样品中气味成分的快速筛查。

岛津应用云

