

GCMSMS 结合岛津香味数据库分析草莓中的气味成分

GCMSMS-252

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产地的 6 份草莓样品，共检出 146 种气味成分，其中共有组分 124 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 - 三重四极杆气质联用仪 香味数据库 草莓

水果香气是水果及相关产品最重要的质量指标之一，香气物质种类繁多，主要由酯、醇、醛、酮、内酯、萜类组成。保持天然风味、改善香气、提高产品品质一直是水果及相关加工行业追求的目标，同时准确全面分析水果中的香气物质至关重要。

由于水果基质复杂，香气化合物含量低，特别是一些关键香气物质极微量或不稳定，所以对水果香气成分的准确分析是一项复杂且困难的工作。

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产地的 6 份草莓样品，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 μm

老化温度：260°C

老化时间：3 min

(萃取前)

萃取时间：15 min

老化时间：3 min

(萃取后)

平衡温度：40°C

平衡时间：5 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 μm

进样口温度：250°C

柱温程序：40°C (5 min) $_3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 250°C (15 min)

载气控制：恒线速度模式, 25.5 cm/s

进样方式：分流进样

分流比：5:1

离子源温度：200°C

接口温度：250°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

精确称取待测样品 1.0 g 分别装入 20 mL 顶空瓶中，密封后按 1.3 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。

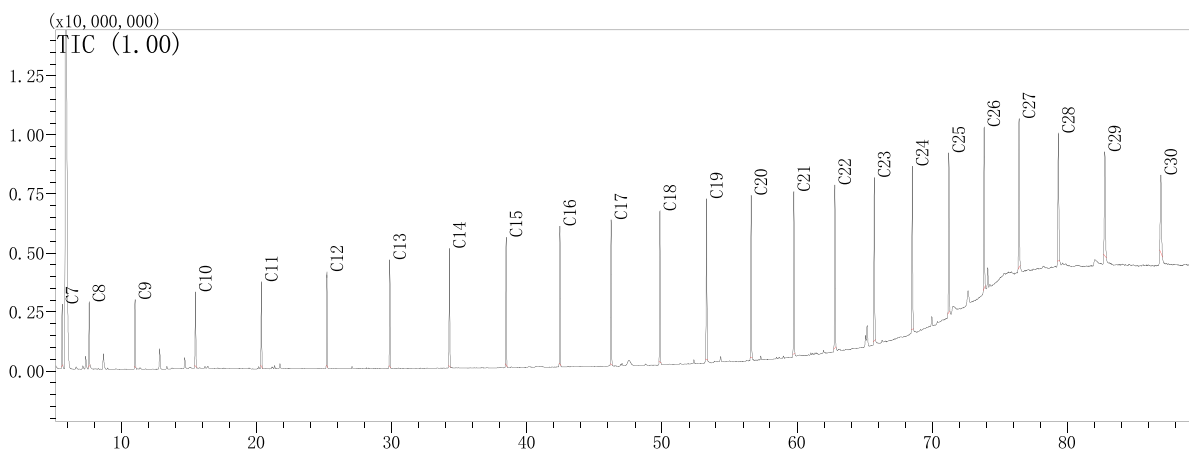


图 1 正构烷烃色谱图

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。

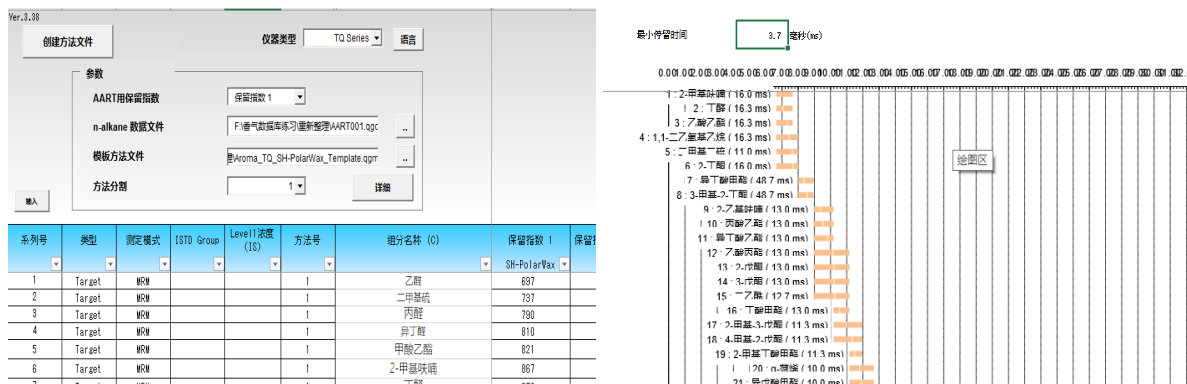


图 2 香味数据库界面

2.2 草莓样品检测结果

对 6 份不同产地的草莓样品进行了检测，对检测化合物种类进行统计，共检测出 146 种组分其中 6 份样品共有组分为 124 种，结果如图 3 所示，部分共有组分 MRM 色谱图如图 4 所示，部分非共有组分 MRM 色谱图如图 5 与图 6 所示，表 1 列出了 6 份草莓样品中检测到的气味物质。

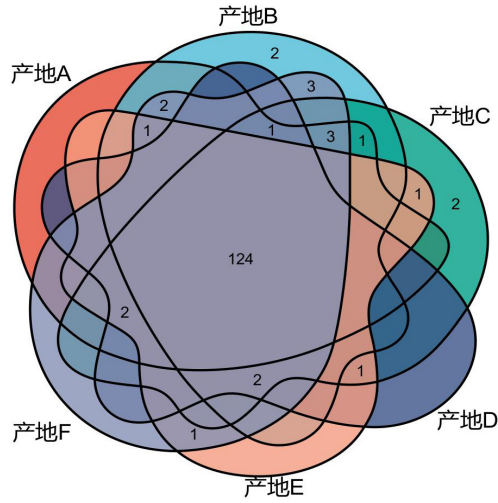


图3 6份草莓样品检测组分种类统计

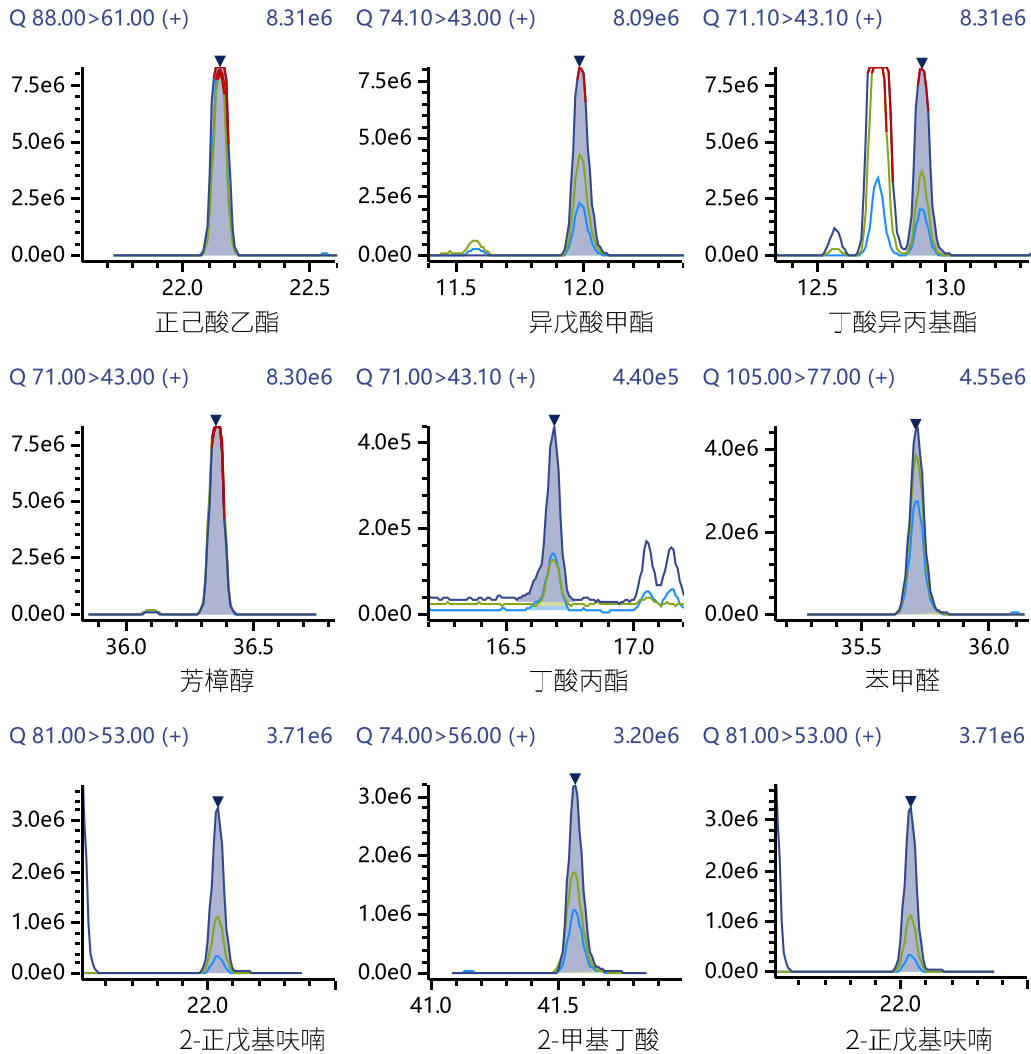


图4 部分共有组分 MRM 色谱图 (谱图来源为产地 A 样品)

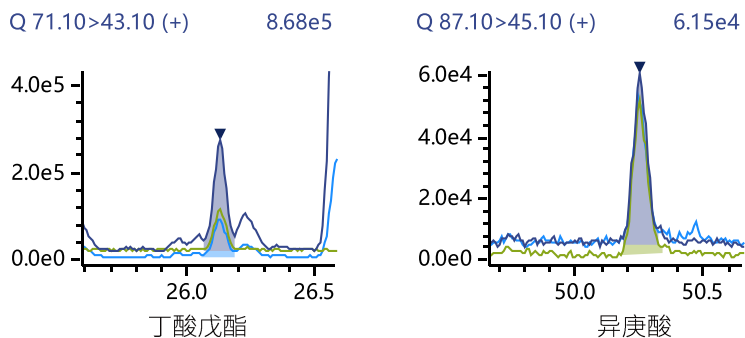


图 5 仅在产地 B 样品中检出的组分 MRM 色谱图

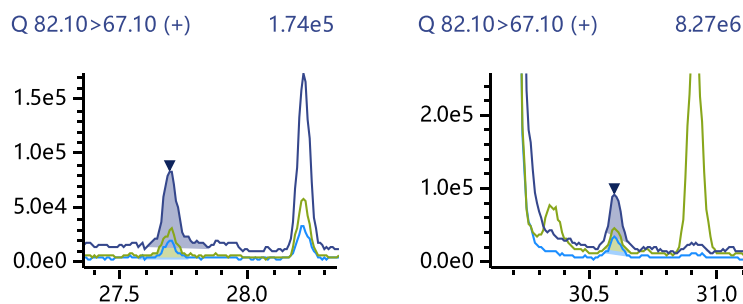


图 6 仅在产地 C 样品中检出的组分 MRM 色谱图

表 1 6 份草莓样品检测结果

No.	化合物	CAS	平均峰面积						描述
			产地 A	产地 B	产地 C	产地 D	产地 E	产地 F	
1	2- 甲基呋喃	534-22-5	127936	137623	127412	200688	139431	127927	巧克力味, 可可味
2	丁醛	123-72-8	390414	362791	349943	527424	492572	399106	刺激气味, 绿植味
3	乙酸乙酯	141-78-6	4567014	16918193	7946487	3149392	5709625	13387097	菠萝香味
4	2- 丁酮	78-93-3	489360	793521	626187	438589	461561	655062	醚味
5	异丁酸甲酯	547-63-7	190011	168766	157605	106940	79614	124683	花香
6	3- 甲基 -2- 丁酮	563-80-4	94341	114163	146721	125756	93421	82961	樟脑味
7	2- 乙基呋喃	3208-16-0	831263	1076419	1348703	1697565	1328039	1175146	面包, 麦芽, 咖啡, 坚果味
8	丙酸乙酯	105-37-3	121419	806653	142407	62131	80092	430098	水果味
9	异丁酸乙酯	97-62-1	N.D.	117099	N.D.	N.D.	N.D.	67055	甜味, 橡胶味
10	乙酸丙酯	109-60-4	107537	151476	255254	100517	175171	240696	甜味, 芳香味
11	2- 戊酮	107-87-9	3122546	8084055	N.D.	N.D.	N.D.	3588865	醚味, 水果味
12	3- 戊酮	96-22-0	N.D.	N.D.	8323840	4810545	1383039	N.D.	醚味
13	二乙酰	431-03-8	6961275	8610641	10655102	4609247	3998958	3769072	黄油味
14	丁酸甲酯	623-42-7	81217620	80929651	80666748	72787446	69093173	79481368	醚味, 水果味, 甜味

15	4- 甲基 -2- 戊酮	108-10-1	2733567	6059743	3250498	1650001	945012	2486305	清漆, 指甲油, 甜瓜, 杏子
16	2- 甲基丁酸甲酯	868-57-5	5450850	6558300	5447384	3468628	2347682	4901185	苹果味
17	异戊酸甲酯	556-24-1	34602900	25238361	32081126	25370855	13846733	11806555	苹果味
18	1- 戊烯 -3- 酮	1629-58-9	8308684	7524135	4161854	10996650	9734971	9178973	鱼腥味, 刺激气味
19	丁酸乙酯	105-54-4	57721518	77013538	54929582	36987137	35869479	63644407	苹果味
20	丁酸异丙基酯	638-11-9	34147722	42860503	27706508	18177804	13774899	19902379	刺激气味, 水果味
21	2- 甲基丁酸乙酯	7452-79-1	1519475	5869443	1752668	934853	717008	5241908	苹果味
22	苜烯	79-92-5	36905	39733	42699	43227	41526	33166	樟脑味
23	异戊酸乙酯	108-64-5	9693910	40887038	8866688	2790208	2127233	15710687	水果味
24	乙酸丁酯	123-86-4	2685538	4416443	2058600	719522	630685	2174879	梨子味
25	二甲基二硫	624-92-0	87922	101847	266778	132700	187071	163415	洋葱味, 卷心菜味, 腐烂味
26	正己醛	66-25-1	71521717	73555577	68638220	76821680	74971439	75657929	脂肪味, 青草味
27	2- 戊醇	6032-29-7	50061	158436	42279	N.D.	N.D.	N.D.	绿檀香气
28	2- 甲基丁基乙酸酯	624-41-9	22545836	23334732	31390309	14793453	10623256	15754494	水果味
29	乙酸异戊酯	123-92-2	25410493	25797194	34447961	16570163	11936352	17771298	香蕉味
30	丁酸丙酯	105-66-8	1673904	4612960	1990454	750241	763016	2014286	菠萝味, 溶剂味
31	(E)-2- 戊烯醛	1576-87-0	3656811	3548798	2042073	5231042	4653686	3694037	草莓, 水果, 西红柿味
32	戊酸乙酯	539-82-2	871780	5100511	412740	218705	186450	1198712	酵母味, 水果味
33	正丁醇	71-36-3	1079817	1040787	616489	819407	461345	1058885	药味, 水果味
34	δ -3- 萜烯	13466-78-9	25859	26508	44608	24139	21037	22901	柠檬味, 树脂味
35	水芹烯	99-83-2	488768	542948	471738	383638	356057	540866	松节油味, 薄荷味, 香料味
36	月桂烯	123-35-3	448899	N.D.	443914	347823	321874	478855	香油味, 香料味, 霉味
37	乙酸戊酯	628-63-7	1612088	2257154	2704822	2704361	1180921	2390236	香蕉味
38	吡啶	110-86-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1442354	1786481	哈喇味
39	2- 庚酮	110-43-0	7571035	19821684	9329444	3609848	3339750	6918754	肥皂味
40	己酸甲酯	106-70-7	65514736	64442854	66005333	59374525	58795690	63818894	水果味, 清新的, 甜味
41	双戊烯	138-86-3	107077	105910	137474	94277	117259	101604	柠檬味, 橙子味
42	桉叶油醇	470-82-6	15741	15415	13108	15839	18131	14531	薄荷味, 甜味
43	2- 甲基丁醇	137-32-6	753983	865814	818786	734209	871043	955690	酒味, 洋葱味, 麦芽味
44	异戊醇	123-51-3	3460840	2995996	3100548	3883850	3540524	2760783	威士忌, 麦芽, 焦味

45	2- 己烯醛	6728-26-3	70128049	66727426	61653471	70794655	69802916	66105806	苹果味, 绿植味
46	2- 正戊基呋喃	3777-69-3	11513763	18973360	17239949	18960421	12206312	21246774	绿豆味, 黄油味
47	正己酸乙酯	123-66-0	39297214	57904103	35787338	16401741	10943757	48526526	苹果皮, 水果味
48	(Z)- β - 罗勒烯	3338-55-4	155823	188310	161568	134199	119202	179053	柑橘味, 草本味, 花香
49	1- 戊醇	71-41-0	5438459	4643151	12746043	7618220	9038148	6071457	香脂的
50	(E)- β - 罗勒烯	3779-61-1	211471	247677	247401	181509	168177	248516	甜味, 草本味
51	3- 辛酮	106-68-3	1454514	1754629	2276041	1846686	1878026	1813826	草本味, 奶油味, 树脂味
52	丁酸异戊酯	106-27-4	4850474	11578164	2258852	723681	533580	1552186	水果味
53	乙酸己酯	142-92-7	3716035	3731037	5452351	5279837	2621090	6921950	水果味, 草本味
54	2- 乙基吡啶	100-71-0	95046	104983	95468	102409	95489	87162	青草味
55	δ - 萜品油烯	586-62-9	54538	64956	74662	62111	44988	63543	松木味, 塑料味
56	仲辛酮	111-13-7	36762	59879	104895	89640	77377	49221	肥皂味, 汽油味
57	正辛醛	124-13-0	1635705	1705011	735354	1076184	1397902	1439450	脂肪, 肥皂, 柠檬, 绿植
58	1- 辛烯 -3- 酮	4312-99-6	5366349	4072758	1190942	3544869	6134989	5011189	蘑菇味, 金属味
59	丁酸戊酯	540-18-1	N.D.	1026863	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	香蕉味
60	乙酸叶醇酯	3681-71-8	2789302	2614842	4677150	4228033	2318103	3549819	绿植, 香蕉
61	2- 庚醇	543-49-7	843357	1626497	544102	320120	243083	645495	蘑菇味
62	己酸丙酯	626-77-7	94981	279795	70514	N.D.	N.D.	103784	水果味
63	(E)-2- 庚烯醛	18829-55-5	10092831	9103254	5093570	8609041	11250352	9408105	肥皂, 脂肪, 杏仁味
64	6- 甲基 -5- 庚烯 -2- 酮	110-93-0	4079758	4012447	3580124	4097363	5022520	3997002	胡椒, 蘑菇, 橡胶
65	正己醇	111-27-3	7983382	8282078	59535534	39397853	41226191	18880202	树脂, 花, 绿植
66	2,6- 二甲基 -5- 庚烯醛	106-72-9	N.D.	N.D.	617528	N.D.	N.D.	N.D.	水果, 绿植, 甜瓜味
67	(E)-3- 己烯 -1- 醇	928-97-2	100088	N.D.	1200248	441063	341090	130057	苔藓, 清新
68	叶醇	928-96-1	258844	196145	709790	796680	530283	329142	青草味
69	二甲基三硫	3658-80-8	97244	81272	253117	136346	200324	114453	硫磺味, 鱼腥味, 卷心菜味
70	醋酸 -2- 乙基己酯	103-09-3	371651	677363	227859	162765	N.D.	188271	水果味
71	辛酸甲酯	111-11-5	6299047	5452097	10052565	2827486	3615814	4076580	橙子味
72	壬醛	124-19-6	3452994	3214605	2089702	2092691	2325276	2647028	脂肪味, 柑橘味, 绿植味
73	(E,E)-2,4- 己二烯醛	142-83-6	717045	629834	504077	427339	550305	572986	绿植味
74	(E)-2- 己烯醇	928-95-0	3061770	2470361	42050168	25446880	19396184	4280060	绿植, 叶子, 核桃味

75	(E)-3-辛烯-2-酮	1669-44-9	125460	163892	41677.67	182794	183602	139044	坚果味,
76	甲基硫代乙酸甲酯	16630-66-3	67310	18166	50027	51921	31949	170447	烤土豆味, 烤坚果味
77	己酸丁酯	626-82-4	311211	857979	100552	N.D.	N.D.	168648	水果味
78	(Z)-2-己烯-1-醇	928-94-9	N.D.	N.D.	319621	N.D.	N.D.	N.D.	叶子, 绿植, 酒, 水果
79	丁酸己酯	2639-63-6	1585438	2844426	1147486	878858	574012	1691701	苹果皮, 水果味
80	(E)-2-辛烯醛	2548-87-0	7480871	7736027	4158077	6257560	6545339	8657907	绿植, 坚果, 脂肪
81	辛酸乙酯	106-32-1	899713	5117771	1313639	302083	283669	2688334	水果味, 脂肪味
82	1-甲基-4-(1-甲基乙 烯基)苯	1195-32-0	546206	553336	573949	527873	539192	515619	柑橘味, 松木味
83	(Z)-氧化芳樟醇	5989-33-3	392298	252275	349493	304352	303684	249636	花香
84	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	1309904	1115702	1900823	1262109	1693174	1260428	蘑菇味
85	正庚醇	111-70-6	896492	850532	2747016	873849	1234762	835887	化学品味, 绿植味
86	己酸异戊酯	2198-61-0	518373	1135996	364006	123636	83633	250904	脂肪酸, 果香味的
87	E)-氧化芳樟醇	34995-77-2	1187024	745308	840604	691086	927161	850644	花香
88	2-乙基己醇	104-76-7	599008	610819	591303	601489	545529	567905	玫瑰, 绿植
89	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	997359	1327321	732329	1364661	1326651	1211292	坚果, 脂肪
90	癸醛	112-31-2	180588	168349	106508	111819	130843	135836	肥皂味, 橙皮味, 动物油
91	合成樟脑	76-22-2	146977	119834	160232	210467	214249	216875	樟脑味
92	苯甲醛	100-52-7	18800027	25924528	8571656	13880638	12772469	19110014	杏仁, 焦糖味
93	二氢-2-甲基-3(2H)- 噻吩酮	13679-85-1	91936	65926	61140	74731	72493	78644	卷洗菜, 洋葱, 霉味的
94	(E)-2-壬醛	18829-56-6	1217096	1436388	1402002	741515	907348	1785935	黄瓜味, 脂肪味, 绿植味
95	芳樟醇	78-70-6	32599613	32777006	30851614	25172544	23023394	32820053	花香, 薰衣草味
96	辛醇	111-87-5	950055	1050601	3168253	1126809	1282899	844173	试剂味, 金属味, 焦味
97	异丁酸	79-31-2	3580802	7886479	3644529	2666348	3627306	3337595	哈喇味, 黄油芝士味
98	乙酸正壬酯	143-13-5	N.D.	125647	N.D.	N.D.	N.D.	118019	甜味, 水果味
99	反-2-, 顺-6-壬二烯醛	557-48-2	1315145	1361746	1027587	1027764	1099690	1603098	樟脑味, 蜡, 绿植
100	2,5-二甲基-4-甲氧基 -3(2H)-咪喃酮	4077-47-8	4060295	11424142	3449483	1145703	1192199	3302557	樟脑味, 甜味, 霉味
101	己酸己酯	6378-65-0	313971	489547	366930	273734	133673	551963	苹果皮, 桃子
102	(E)-2-辛烯-1-醇	18409-17-1	N.D.	205481	468177	266666	303986	241971	肥皂味, 塑料味

103	苯甲酸甲酯	93-58-3	1996596	1778991	2222353	2440509	1764796	1848576	西梅, 莴苣, 草本, 甜味
104	丁酸	107-92-6	9099190	27784684	8466544	4713623	7233986	8001005	哈喇味, 芝士味, 汗味
105	癸酸乙酯	110-38-3	N.D.	385946	N.D.	N.D.	N.D.	192318	葡萄
106	(Z)-2- 癸醛	2497-25-8	758763	513081	N.D.	N.D.	613870	485788	动物油脂
107	(E)-2- 癸烯醛	3913-81-3	174259	128147	90668	89413	143134	116132	动物油脂
108	苯乙酮	98-86-2	738402	1205638	3898546	912290	1396862	878335	霉味, 花香, 杏仁
109	1- 壬醇	143-08-8	599806	716856	1299099	864870	913796	744304	脂肪, 绿植
110	苯甲酸异丙酯	939-48-0	273362	233994	254042	188579	156791	209224	甜味, 水果味
111	(E)- β - 金合欢烯	18794-84-8	483619	825179	320281	174840	305069	1069219	木头, 甘菊, 甜味
112	苯甲酸乙酯	93-89-0	501251	767454	559596	272056	183186	785187	甘菊, 花, 芹菜, 水果味
113	2- 甲基丁酸	116-53-0	11212881	28376241	13211177	9102014	10598594	14703205	芝士, 汗味
114	丁酸 -1- 乙烯基 -1,5- 二甲基 -4- 己烯基酯	78-36-4	158558	747554	N.D.	N.D.	N.D.	175408	梨子, 甜味
115	α - 松油醇	98-55-5	110753	206168	199310	134060	100598	119979	石油, 茴芹, 薄荷
116	(E,E)-2,4- 壬二烯醛	5910-87-2	370546	457632	236560	277584	387687	439942	脂肪, 石蜡, 绿植
117	γ - 己内酯	695-06-7	270727	449749	240898	159571	204067	246126	香豆素, 甜味
118	乙酸苜酯	140-11-4	617216	775618	728951	229051	151981	948025	清新, 煮蔬菜
119	正戊酸	109-52-4	1716969	2309434	1430811	1522792	3252579	2540315	汗味
120	香茅醇	106-22-9	356994	279537	197777	206275	275061	257254	玫瑰
121	水杨酸甲酯	119-36-8	3091716	7597958	4714133	1402458	1252914	2049088	胡椒薄荷
122	2,4- 癸二烯醛	25152-84-5	991569	1621880	1182428	1385534	1283886	1916796	烧烤, 蜡脂香
123	己酸	142-62-1	59795208	76718273	57513703	50335884	60735022	58215140	汗味
124	(E)- 橙化基丙酮	3796-70-1	402563	348695	279507	422483	475775	400707	花果绿植, 梨, 香蕉, 脂肪
125	(2Z)-3,7- 二甲基 -2,6- 辛二烯 -1- 基丁酸酯	999-40-6	N.D.	149001	164531	211242	152262	171717	花果绿植, 热带浆果
126	苯甲醇	100-51-6	262216	324982	728249	278074	336068	304071	甜味, 花香
127	(E)- 威士忌内酯	80041-01-6	186875	495784	183915	N.D.	N.D.	99002	花香, 内脂味
128	异庚酸	628-46-6	N.D.	272428	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	臭味, 鱼腥味
129	丙位辛内酯	104-50-7	311238	411614	230400	173519	144224	176616	椰子
130	β - 紫罗酮	79-77-6	205152	195051	186276	308503	262583	236639	紫罗兰, 花香, 覆盆子味
131	苯并噻唑	95-16-9	281036	328390	315901	226178	272515	229411	汽油, 橡胶

132	(Z)- 威士忌内酯	80041-00-5	326147	1450065	290202	161499	230294	417272	椰子
133	(E)-2- 己烯酸	13419-69-7	496685	639934	816106	739641	1017553	691183	脂肪, 霉味
134	十五醛	2765-11-9	497927	925630	296923	154237	238947	931223	清新
135	呋喃酮	3658-77-3	945604	1685974	717265	420858	492077	1484649	焦糖味
136	(E)- 橙花叔醇	40716-66-3	8434227	14878634	4562370	2390084	3870150	16769629	木头, 花香, 蜡脂
137	反式肉桂醛	14371-10-9	716374	713461	1794609	631750	854391	659298	肉桂, 涂料
138	辛酸	124-07-2	1920395	5432125	2678218	1267762	3049234	3464625	汗味, 芝士
139	肉桂酸甲酯	103-26-4	497318	551871	312674	323969	261094	472598	草莓
140	肉桂酸乙酯	103-36-6	951507	1697989	290266	365481	211224	827836	蜂蜜, 肉桂
141	γ - 癸内酯	706-14-9	304537	403984	176592	107643	115446	326344	桃子, 脂肪
142	壬酸	112-05-0	6175965	9102324	7761780	5276791	11374463	11156901	绿植, 脂肪
143	邻氨基苯甲酸甲酯	134-20-3	1118919	2349194	2019585	440055	345880	1709572	蜂蜜, 花香
144	正癸酸	334-48-5	343313	543701	483178	324885	508746	551306	脂肪
145	肉桂醇	104-54-1	N.D.	N.D.	1693688	N.D.	442638	N.D.	石油
146	γ - 十二内酯	2305-05-7	1587035	3165704	807154	514778	696866	2195464	甜味, 水果, 花香

注: N.D. 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。图 7 为这六份草莓样品的 PCA 图, 从图中可以看出 A 组与 F 组, D 组与 E 组检测组分比较接近。

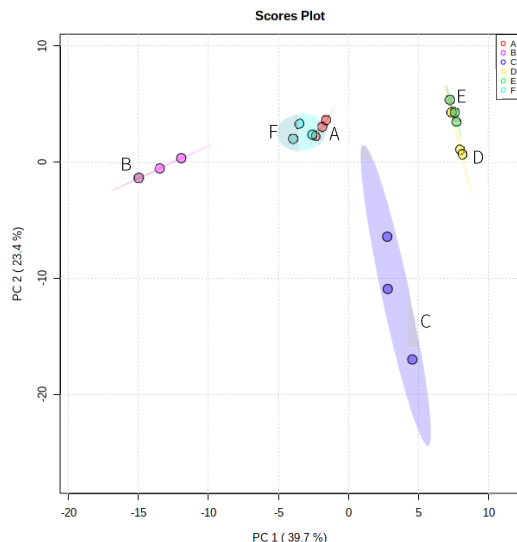


图 7 6 份样品的 PCA 图

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。

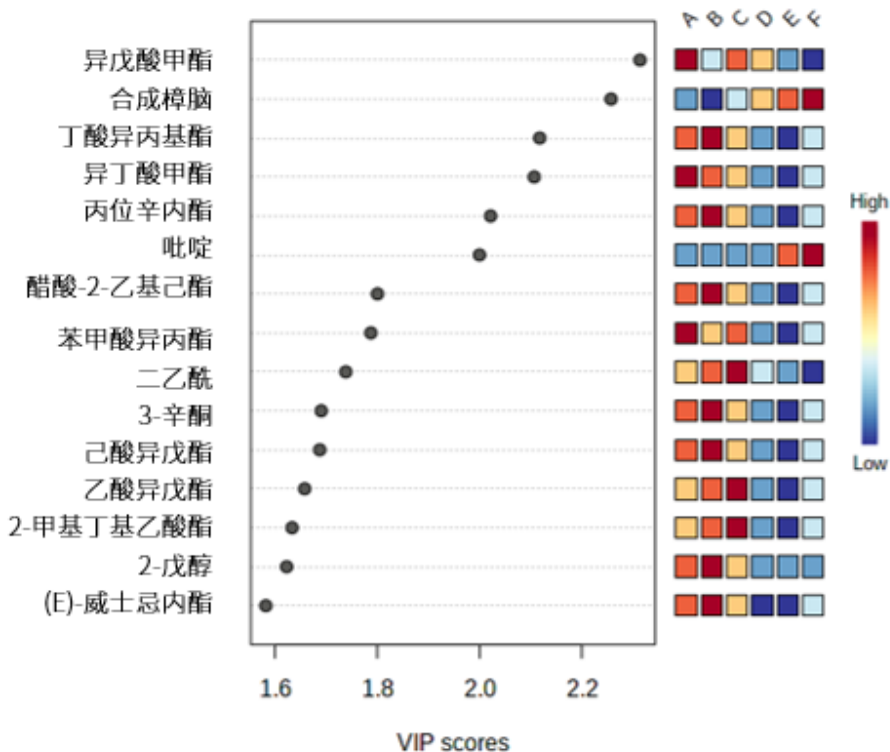


图 8 对样品间差异贡献最大的前 15 种化合物

■ 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产地的 6 份草莓样品，共检出 146 种气味成分，其中共有组分 124 种。使用 PCA 分析得到了可以直观体现样品间差异的 PCA 图。使用 PLS-DA 统计分析得到了对样品间差异贡献最大的 15 种化合物。

岛津应用云

