

GC-MS/MS 法测定大米中 2-乙酰基-1-吡咯啉香气成分含量

GCMSMS-360

摘要： 本文采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 建立了大米中 2-乙酰基-1-吡咯啉 (2-AP) 的检测方法。以 2,4,6-三甲基吡啶 (TMP) 为内标物, 2-AP 在 5~500 ng/mL 浓度范围内校准曲线线性关系良好, 相关系数 $R > 0.999$ 。以校准曲线最低浓度点计算仪器检出限为 0.20 ng/mL, 连续进样 6 针峰面积 RSD 为 7.33%。采用标准加入法, 在 0.02 mg/kg 浓度水平, 平均加标回收率为 96.02%, RSD 为 8.17%。该方法前处理简单、灵敏度高、抗干扰能力强, 可用于大米中 2-AP 含量的测定。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 2-乙酰基-1-吡咯啉 大米

技术特点：

- ❖ 使用无水乙醇萃取, 前处理方法简单, 便于推广。
- ❖ 使用 MRM 模式进行数据采集, 灵敏度高, 抗干扰能力强。

2-乙酰基-1-吡咯啉 (2-Acetyl-1-pyrroline, 2-AP) 是大米中重要的香气成分, 尤其在香稻品种中含量较高, 是其独特香味的主要来源。2-AP 具有类似烤面包和坚果的香气, 嗅觉阈值极低, 在空气中的可闻阈值为 0.02 ng/L。

2-AP 主要存在于香稻中, 而非香稻中含量极低或几乎不含。2-AP 主要在水稻生长阶段通过自身生物合成途径形成, 在米饭蒸煮过程中, 体系中存在的葡萄糖、氨基酸等化合物可通过美拉德反应途径生成少量 2-AP。

2-AP 的检测方法多样, 常见的有气相色谱 - 质谱联用法 (GC-MS)、液相色谱 - 串联质谱法 (LC-MS/MS)、可见 - 近红外光谱法 (Vis-NIRS) 和气相

色谱 - 嗅觉测量法 (GC-O)。其中, GC-MS 抗干扰能力强, 适合复杂基质中 2-AP 检测; LC-MS/MS 无需繁琐步骤, 具有高灵敏度和低毒性溶剂消耗的特点; Vis-NIRS 适合高通量筛选, 可用于大米育种和品质监测; GC-O 则结合人类嗅觉感知, 直观评估 2-AP 的香气贡献。这些方法各有优缺点, 需根据样品特性、检测精度和实验条件进行选择。

本文参考《大米中 2-乙酰基-1-吡咯啉的测定气相色谱 - 串联质谱法》(NY/T 4350-2023) 标准, 建立了 GC-MS/MS 结合内标法测定大米中 2-AP 的检测方法, 具有样品处理简单, 灵敏度高的特点, 适用于大米中 2-AP 含量的检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm
柱温程序：	40°C (2 min)_10°C /min_95°C _20°C /min_130°C _40°C /min_250°C (2 min)
载气控制方式：	恒定柱流量
柱流量：	1.0 mL/min
进样方式：	不分流进样
离子化方式：	EI
离子源温度：	200°C
接口温度：	250°C
检测器电压：	调谐电压 +0.5 kV
采集模式：	MRM, 离子对信息见表 1

1.3 样品前处理

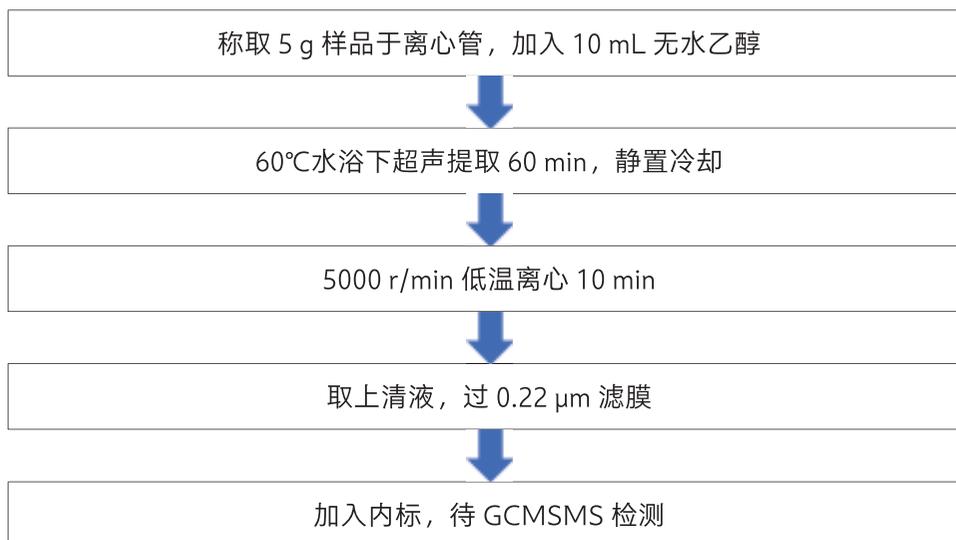


图 1 样品处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

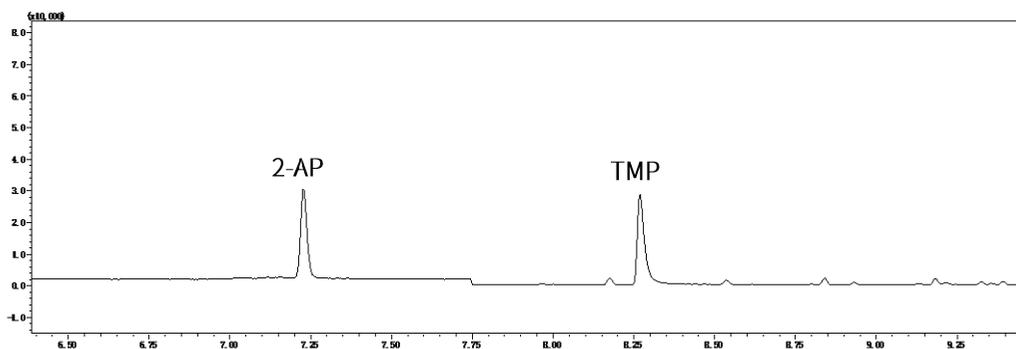


图 2 2-AP 和 TMP 总离子流图

表 1 目标化合物 MRM 信息表

No.	中文名称	英文名称	CAS No.	保留时间 (min)	定量离子对	CE	定性离子对	CE
1	2-乙酰基-1-吡咯啉	2-Acetyl-1-pyrroline	85213-22-5	7.231	111.00>83.10	6	111.00>69.10 83.00>55.10	9 9
2	2,4,6-三甲基吡啶 (内标)	2,4,6-trimethylpyridine	108-75-8	8.272	121.00>77.10	27	121.00>79.10 121.00>106.10	18 9

2.2 标准曲线与检出限

以无水乙醇配制 2-AP 浓度分别为 5、10、20、50、100、200 和 500 ng/mL 的校准曲线溶液，其中内标物浓度为 10 ng/mL。以目标物与内标物浓度比为横坐标，面积比为纵坐标，制作校准曲线（图 3）。以 3 倍信噪比计算仪器检出限。线性相关系数、检出限见表 2。

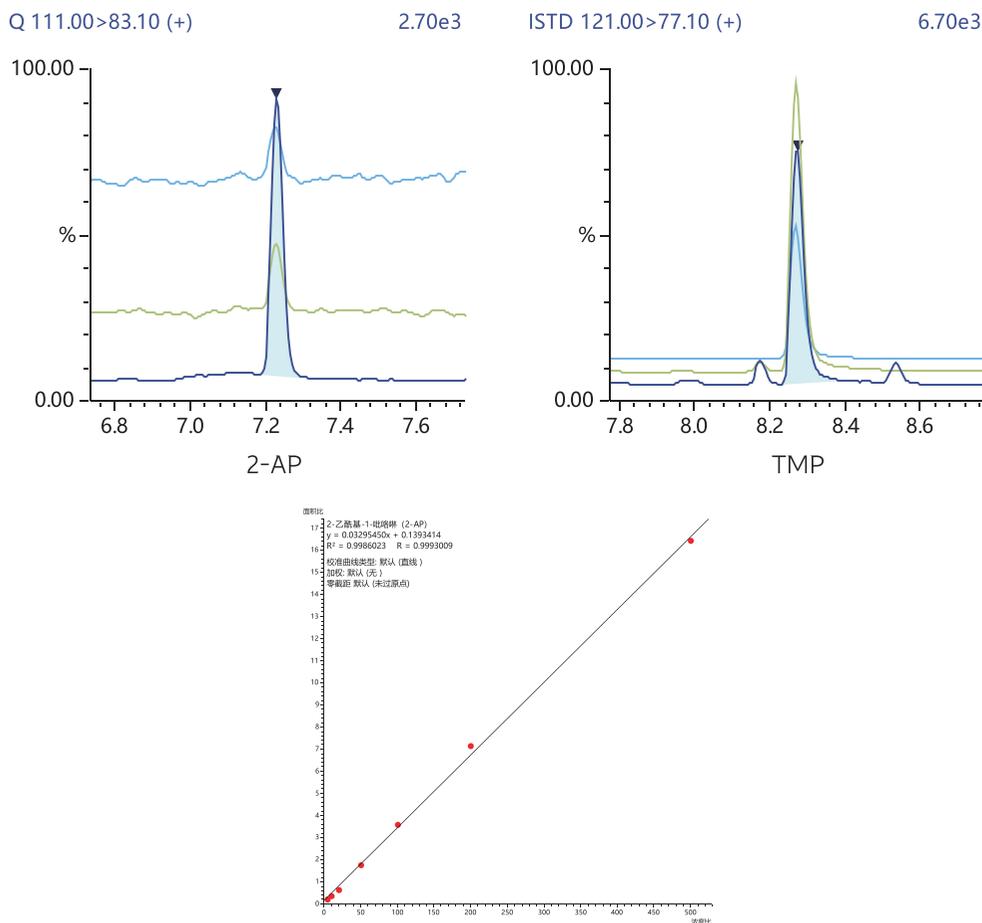


图 3 目标物质量色谱图（10 ng/mL）和校准曲线

表 2 目标物标准曲线信息和仪器检出限

No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 (ng/mL)
1	2-AP	0.9993	0.20

2.3 重复性实验

使用校准曲线最低浓度点连续进样 6 针，计算目标物 2-AP 和内标物 TMP 峰面积标准偏差（RSD）以考察仪器稳定性，测定结果见表 3。

表 3 重复性实验结果 (n=6)

组分名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	平均面积	RSD (%)
2-AP	3331	3026	2939	2711	3158	3240	3068	7.33
TMP	15364	14804	14845	14709	15027	14536	14881	1.93

2.4 加标回收率

采用标准加入法进行加标回收实验，设计样品加标浓度为 0.02 mg/kg，按文中所述方法平行处理样品及样品加标各 3 份，扣除样品背景平均值后计算加标回收率，样品加标回收率结果见表 4。

表 4 加标样品测试结果

No.	组分名称	样品测定值 (mg/kg)	实际测得值 (mg/kg)			平均回收率 (%)	RSD (%)
			1	2	3		
1	2-AP	0.0031	0.0135	0.0126	0.0198	96.02	8.17

2.5 样品检测

使用文中所述方法对市售两款大米进行检测，两款大米中 2-AP 含量分别为 0.018 mg/kg 和 0.014 mg/kg。

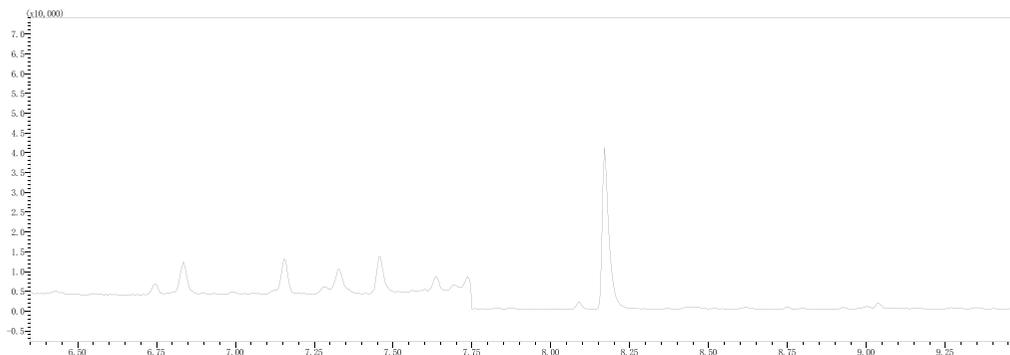


图 4 典型大米样品 TIC 图

■ 结论

本方法采用岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX，建立了大米中 2-AP 的测定方法。在 5~500 ng/mL 浓度范围内，2-AP 校准曲线线性关系良好，相关系数 $R > 0.999$ 。以校准曲线浓度最低点计算仪器检出限，并连续进样 6 针考察仪器稳定性，其中仪器检出限为 0.20 ng/mL，连续进样峰面积相对标准偏差小于 10%。采用标准加入法，在 0.02 mg/kg 加标量条件下，2-AP 的平均回收率在分别为 96.02%，相对标准偏差为 8.17%。该方法前处理简单方便，灵敏度高，抗干扰能力强，可用于大米中 2-AP 的测定。

岛津应用云

