

GCMSMS 结合香味数据库分析香瓜子中的 气味成分

GCMSMS-272

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 香味数据库对两种不同口味的瓜子样品中的气味成分进行测定，共检出 105 种气味成分，其中两种瓜子共有组分 66 种。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆气质联用仪 香味数据库 香瓜子

技术特点：

- ❖ Smart Aroma Database 无需标准品可实现几百种气味成分的快速筛查。
- ❖ 通过韦恩图、主成分分析 (PCA) 可展示不同瓜子气味成分的差异。

香瓜子又名葵花籽，是菊科植物向日葵的种子，是一种常见的食用油料作物。葵花籽油中富含亚油酸、油酸等多种脂肪酸，经煮制并烘烤后香脆可口，是理想的坚果类休闲食品。经常食用有助于防治心脑血管疾病、糖尿病等，因此倍受青睐。

不同口味的瓜子在味觉和嗅觉上呈现出不同的香味，不同的人群有着不同的口味偏好。瓜子壳主要含有呋喃和醇类物质，还含有黄酮、天然色素等物质，具有一定的抗氧化性和稳定性。瓜子仁中主要含有丰富的瓜子油，其主要的成分为吡嗪类、醛类和呋喃类等物质。因此，分别对瓜子壳和仁分析其呈香原因，可以为进一步研究香瓜子品质控制以及新工艺的改进

提供数据支持。

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 484 种香味物质的 MRM 模式分析方法。使用此方法检测了不同口味的两种香瓜子样品，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

SPME 参数：

SPME 纤维：DVB/CWR/PDMS 120 μ m

老化温度：250 $^{\circ}$ C

老化时间：2 min
(萃取前)

老化时间：3 min
(萃取后)

GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap Pure-WAX 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m

柱温程序：50 $^{\circ}$ C (5 min) _10 $^{\circ}$ C /min_250 $^{\circ}$ C (10 min)

进样口温度：250 $^{\circ}$ C

平衡温度：60 $^{\circ}$ C

平衡时间：5 min

萃取时间：20 min

解吸时间：2 min

进样方式：分流进样

载气控制：恒压模式，83.5 kpa
 检测器电压：调谐电压 +0.3 kV
 采集方式：MRM

分流比：5:1
 离子源温度：200°C
 接口温度：250°C

1.2 样品前处理

手动将瓜子壳仁分离，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 1.1 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_IC-Wax_AART 方法文件测定正构烷烃标品，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。

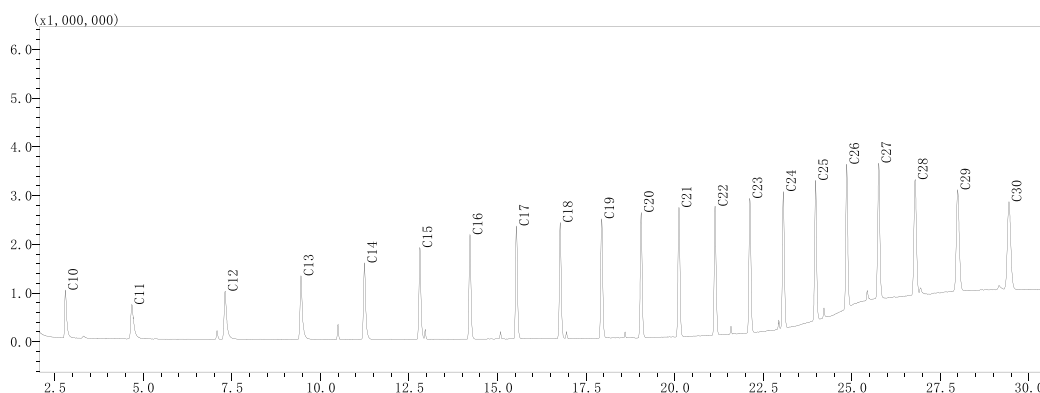


图 1 正构烷烃色谱图

利用采集得到的正构烷烃数据、Aroma_TQ_IC-Wax_Template 模板方法以及香味数据库建立 484 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 瓜子样品检测结果

对2份不同口味的瓜子样品按1.2进行检测(瓜子壳仁分开),共检测出105种气味成分。样品的色谱图见图3-6。表1列出了两种瓜子样品中检测到的气味物质。

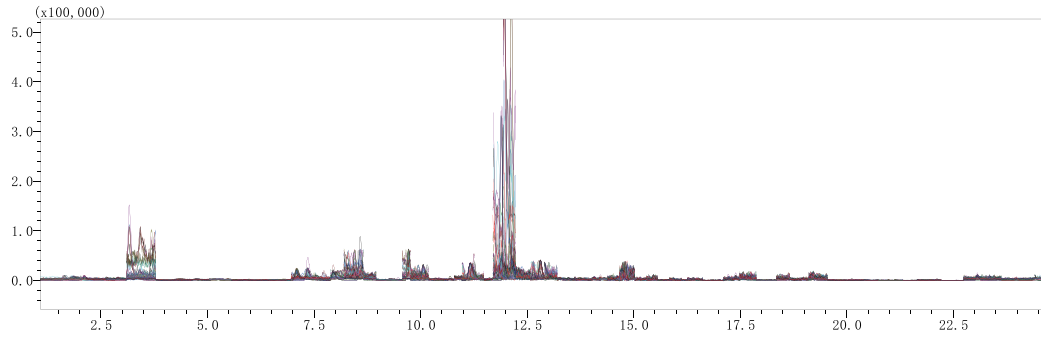


图3 原味瓜子壳色谱图

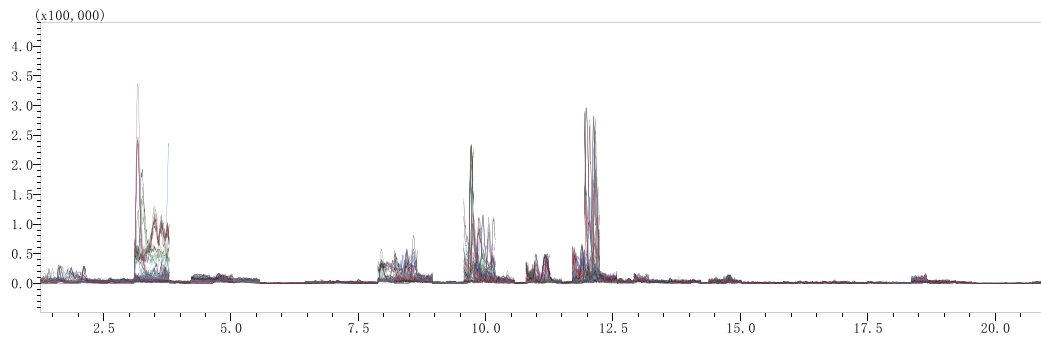


图4 原味瓜子仁色谱图

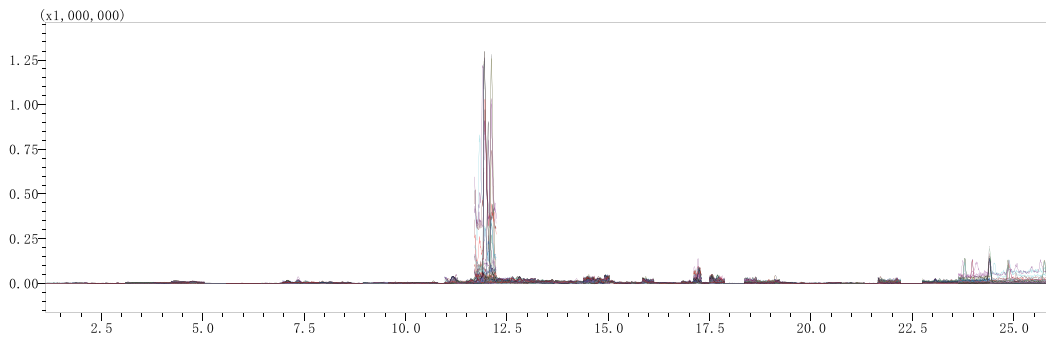


图5 焦糖味瓜子壳色谱图

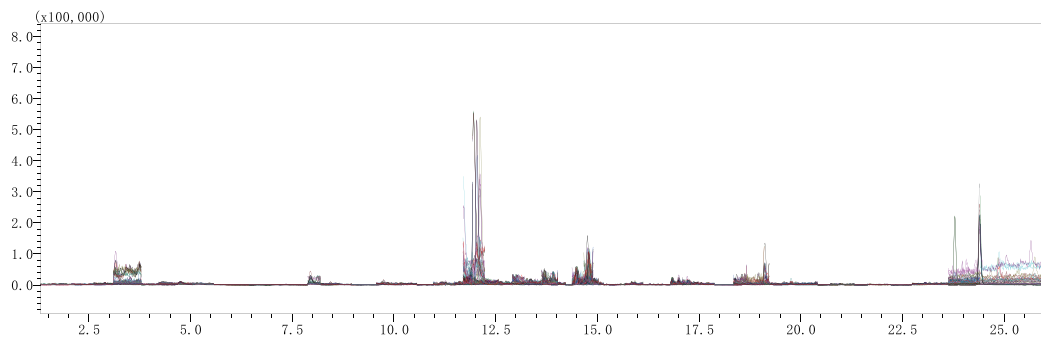


图6 焦糖味瓜子仁色谱图

表 1 两种瓜子样品中检测到的气味物质信息

序号	化合物名称	CAS No.	平均峰面积				气味描述
			原味瓜子壳	原味瓜子仁	焦糖味瓜子壳	焦糖味瓜子仁	
1	2- 丁酮	78-93-3	11248	54714	N.D.	N.D.	醚味
2	2- 乙基呋喃	3208-16-0	4315	3530	N.D.	17055	化学品, 豆, 可可, 面包, 麦芽, 咖啡, 坚果
3	二乙酰	431-03-8	43028	29738	16362	N.D.	黄油味
4	仲丁醇	78-92-2	N.D.	5765	N.D.	N.D.	酒味
5	α - 蒎烯	80-56-8	460657	2276598	64284	2089364	松木, 松脂, 松节油味
6	莰烯	79-92-5	N.D.	20834	N.D.	21969	樟脑味
7	二甲基二硫	624-92-0	4370	22213	2648	51410	洋葱味, 腐烂味
8	β - 蒎烯	127-91-3	N.D.	216528	N.D.	187172	松木, 松脂, 松节油味
9	桉烯	3387-41-5	N.D.	N.D.	N.D.	155917	胡椒味, 松节油、木头味
10	α - 松油烯	99-86-5	908	1849	N.D.	4866	柠檬味, 树脂味
11	双戊烯	138-86-3	5219	N.D.	N.D.	N.D.	柠檬味, 橙子味
12	2- 甲基丁醇	137-32-6	47722	N.D.	41291	N.D.	酒味, 洋葱味, 麦芽味
13	异戊醇	123-51-3	N.D.	48136	N.D.	N.D.	威士忌, 麦芽, 焦味
14	2- 正戊基呋喃	3777-69-3	215834	220530	66096	234398	绿豆味, 黄油味
15	(Z)- β - 罗勒烯	3338-55-4	6286	5065	N.D.	15389	柑橘味, 草本味, 花香
16	γ - 松油烯	99-85-4	6782	N.D.	2974	15090	汽油味, 松节油味
17	(E)- β - 罗勒烯	3779-61-1	6075	6198	N.D.	15051	甜味, 草本味
18	2- 甲基吡嗪	109-08-0	528698	786763	51622	39341	爆米花味
19	4- 异丙基甲苯	99-87-6	14984	20537	9563	24767	溶剂味, 汽油味, 柑橘味
20	3- 羟基 -2- 丁酮	513-86-0	3766	2658	2568	N.D.	奶油味
21	δ - 萜品油烯	586-62-9	6379	N.D.	2719	2929	松木味, 塑料味
22	正辛醛	124-13-0	N.D.	N.D.	24748	N.D.	脂肪, 肥皂, 柠檬, 绿植
23	1- 辛烯 -3- 酮	4312-99-6	6689	3416	23950	10274	蘑菇味, 金属味
24	2,5- 二甲基吡嗪	123-32-0	244297	1494930	12462	18958	可可味, 烤坚果味
25	2,6- 二甲基吡嗪	108-50-9	54657	N.D.	8086	14252	可可味, 烤坚果味
26	2- 乙基吡嗪	13925-00-3	88911	129678	4499	6083	花生酱, 木头
27	6- 甲基 -5- 庚烯 -2- 酮	110-93-0	153308	N.D.	38316	N.D.	胡椒, 蘑菇, 橡胶
28	二甲基三硫	3658-80-8	11059	24103	N.D.	N.D.	硫磺味, 鱼腥味
29	2- 乙基 -5- 甲基吡嗪	13360-64-0	23049	78429	N.D.	N.D.	水果味, 甜味
30	醋酸 -2- 乙基己酯	103-09-3	225575	N.D.	228904	N.D.	水果味
31	壬醛	124-19-6	197545	N.D.	217295	N.D.	脂肪味, 柑橘味, 绿植味
32	2,3,5- 三甲基吡嗪	14667-55-1	62329	297992	3281	7247	焙烤, 土豆味, 霉味
33	2- 乙基 -3- 甲基吡嗪	15707-23-0	11007	44118	N.D.	N.D.	焙烤
34	(E)-3- 辛烯 -2- 酮	1669-44-9	7968	5234	41787	55594	坚果味,

35	(Z)-2- 己烯 -1- 醇	928-94-9	200421	N.D.	212591	N.D.	叶子, 绿植, 酒, 水果
36	(E)-2- 辛烯醛	2548-87-0	N.D.	N.D.	77954	44239	绿植, 坚果, 脂肪
37	1- 甲基 -4-(1- 甲基 乙基) 苯	1195-32-0	7670	12322	6541	15571	柑橘味, 松木味
38	2- 乙基 -3,6 - 甲基吡嗪	13360-65- 1	51572	196748	N.D.	N.D.	土豆, 可可, 烤坚果
39	辛酸乙酯	106-32-1	4299	N.D.	N.D.	N.D.	水果味, 脂肪味
40	糠醛	98-01-1	261284	37924	349716	52781	面包, 杏仁, 甜味
41	2- 乙基 -3,5 - 甲基吡嗪	13925-07- 0	5854	25684	N.D.	N.D.	土豆, 焙烤味
42	1- 辛烯 -3- 醇	3391-86-4	15166	13515	40290	46268	蘑菇味
43	2,3- 二甲基 -5- 乙基吡嗪	15707-34- 3	6811	29671	N.D.	N.D.	焦味, 爆米花味
44	正庚醇	111-70-6	N.D.	39060	N.D.	N.D.	化学品味, 绿植味
45	(E,E)-2,4- 庚二烯醛	4313-03-5	N.D.	4807	N.D.	3682	坚果, 脂肪
46	2- 乙酰基呋喃	1192-62-7	N.D.	28658	126490	72344	香油味
47	癸醛	112-31-2	63607	N.D.	43464	N.D.	肥皂味, 橙皮味, 动物油
48	苯甲醛	100-52-7	160975	72071	114293	141959	杏仁, 焦糖味
49	2- 壬基醇	628-99-9	N.D.	N.D.	47449	N.D.	黄瓜味
50	丙酸	79-09-4	24820	16762	64681	98888	刺鼻的, 哈喇味, 豆腥味
51	(E)-2- 壬醛	18829-56- 6	13481	N.D.	21599	N.D.	黄瓜味, 脂肪味, 绿植味
52	3- 甲硫基丙酸乙酯	13327-56- 5	N.D.	N.D.	28791	358081	含硫, 洋葱, 大蒜
53	辛醇	111-87-5	13495	17110	27968	N.D.	试剂味, 金属味, 焦味
54	异丁酸	79-31-2	16231	6485	18278	N.D.	哈喇味, 黄油芝士味
55	5- 甲基呋喃醛	620-02-0	24913	N.D.	33086	N.D.	杏仁味, 焦糖,
56	5- 甲基 -6,7- 二氢 -5H- 环戊并吡嗪	23747-48- 0	N.D.	6670	N.D.	N.D.	坚果味
57	丁酸	107-92-6	74327	49687	205089	263901	哈喇味, 芝士味, 汗味
58	2- 乙酰基吡嗪	22047-25- 2	N.D.	N.D.	51346	144798	烧烤
59	2- 乙酰基噻唑	24295-03- 2	N.D.	N.D.	150371	627790	烧烤, 坚果, 硫磺味
60	L- 薄荷醇	2216-51-5	5511	N.D.	N.D.	N.D.	胡椒薄荷
61	苯乙醛	122-78-1	26420	118555	33170	N.D.	山楂树, 蜂蜜, 甜味
62	苯乙酮	98-86-2	141800	N.D.	61235	N.D.	霉味, 花香, 杏仁
63	糠醇	98-00-0	83868	21077	209205	83705	焦味
64	异戊酸	503-74-2	41282	10474	81758	64901	汗味, 酸味, 哈喇味
65	甲基 (2- 甲基 -3- 呋喃基) 二硫	65505-17- 1	N.D.	N.D.	5370	15090	硫铵
66	4- 烯丙基苯甲醚	140-67-0	N.D.	N.D.	4802	N.D.	甘草, 茴芹
67	柠檬醛	106-26-3	N.D.	14183	N.D.	18740	柠檬
68	丁酸 -1- 乙基 -1,5- 二甲基 -4- 己烯基酯	78-36-4	41321	N.D.	30070	N.D.	梨子, 甜味
69	α - 松油醇	98-55-5	30459	N.D.	20843	N.D.	石油, 茴芹, 薄荷
70	(E,E)-2,4- 壬二烯醛	5910-87-2	N.D.	N.D.	23397	7445	脂肪, 石蜡, 绿植

71	γ -己内酯	695-06-7	N.D.	13968	18530	10191	香豆素, 甜味
72	3-甲基-丁酸-1-乙基-1,5-二甲基-4-己烯酯	1118-27-0	N.D.	N.D.	43634	N.D.	甜味, 苹果味, 柑橘
73	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯	141-12-8	38891	N.D.	24483	N.D.	水果
74	乙酸苜酯	140-11-4	3838	N.D.	N.D.	N.D.	清新, 煮蔬菜
75	正戊酸	109-52-4	N.D.	N.D.	162298	71326	汗味
76	右旋香芹酮	2244-16-8	3818	N.D.	9318	N.D.	香菜
77	环氧芳醇异构体-1	14049-11-7	N.D.	4551	N.D.	N.D.	花香, 蜂蜜
78	萘	91-20-3	8329	N.D.	7161	N.D.	柏油味
79	4-异丙基苯甲醛	122-03-2	5181	N.D.	5144	2304	酸味
80	4'-甲基苯乙酮	122-00-9	N.D.	N.D.	N.D.	3244	苦杏仁
81	水杨酸甲酯	119-36-8	23097	N.D.	11088	0	胡椒薄荷
82	橙花醇	106-25-2	N.D.	10805	N.D.	2731	甜味
83	异二氢碳化物	18675-35-9	N.D.	N.D.	N.D.	3483	木头, 香料
84	2,4-癸二烯醛	25152-84-5	10530	15008	30331	58591	烧烤, 蜡脂香
85	甲基环戊烯醇酮	80-71-7	3666	2994	75426	142325	焦糖味, 枫叶味
86	2-甲基丙酸-3,7-二甲基-2,6-辛二醇酯	2345-26-8	N.D.	N.D.	6877	N.D.	花香
87	(E)-香芹醇	1197-07-5	1276	3656	2413	4198	香菜, 溶剂味
88	己酸	142-62-1	55993	N.D.	510655	118172	汗味
89	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	1197-01-9	N.D.	N.D.	N.D.	8900	柑橘味, 霉味
90	愈创木酚	90-05-1	7219	N.D.	18750	42416	烟味, 甜味, 药味
91	香叶醇	106-24-1	47845	N.D.	46757	N.D.	玫瑰, 天竺葵
92	(E)-橙化基丙酮	3796-70-1	15869	N.D.	8692	N.D.	花果绿植, 梨, 香蕉
93	(2Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-基丁酸酯	999-40-6	8471	1560	4252	3344	花果绿植, 热带浆果
94	甲基麦芽酚	118-71-8	N.D.	N.D.	25255	38077	焦糖味
95	苯并噻唑	95-16-9	5279	N.D.	2554	N.D.	汽油, 橡胶
96	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	57953	74980	292054	175482	坚果, 核桃, 面包
97	呋喃酮	3658-77-3	N.D.	N.D.	19553	N.D.	焦糖味
98	对甲酚	106-44-5	N.D.	N.D.	N.D.	2930	药味, 酚, 烟
99	双(2-甲基-3-呋喃基)二硫	28588-75-2	N.D.	N.D.	48811	15826	烤肉味
100	壬酸	112-05-0	6070	N.D.	12057	4172	绿植, 脂肪
101	丁香酚	97-53-0	N.D.	N.D.	1719	2960	丁香, 蜂蜜
102	吲哚	120-72-9	3039	N.D.	N.D.	N.D.	樟脑丸, 焦味
103	5-羟甲基糠醛	67-47-0	26866	N.D.	279965	98167	纸板味
104	香兰素	121-33-5	3158	N.D.	346023	560159	香草
105	硬脂醇	112-92-5	43841	N.D.	N.D.	N.D.	石油

2.3 数据统计分析

2.3.1 韦恩图

韦恩图 (Venn Diagram) ，是显示元素集合重叠区域的图示，可用于统计不同对比组别中所共有和独有的差异物质数目。两种瓜子的韦恩图结果见图 7。两种瓜子共检出 105 种组分，其中原味瓜子(壳+仁)和焦糖味瓜子(壳+仁)共有组分 66 种；原味瓜子壳和仁共有组分 39 种；焦糖味瓜子壳和仁共有组分 44 种；原味瓜子壳和焦糖味瓜子壳共有组分 42 种；原味瓜子仁和焦糖味瓜子仁共有组分 34 种。

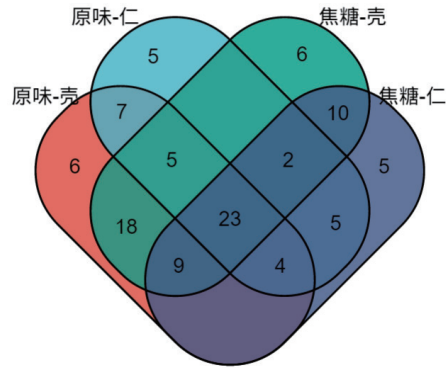


图 7 两种瓜子样品检测组分韦恩图

2.3.2 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 8 为这两种瓜子样品的 PCA 图，从图中可以看出 A1 与 A2 组(原味瓜子壳和仁)，B1 和 B2 组(焦糖味瓜子壳和仁)在 PC2 上较为类似，A1 与 B1 组(原味和焦糖味瓜子壳)，A2 与 B2 组(原味和焦糖味瓜子仁)在 PC1 上比较接近。

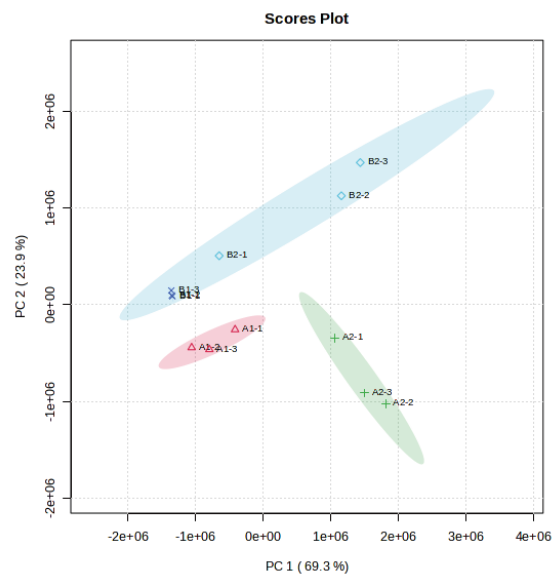


图 8 两种瓜子的 PCA 图

■ 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 484 种气味成分的 MRM 分析方法。使用此方法检测了两种不同口味的瓜子样品，共检出 105 种气味成分，共有组分 66 种。使用 PCA 分析得到了可以直观体现样品间差异的 PCA 图。此方法操作简单，可用于香瓜子的气味成分分析。

岛津应用云

