

GCMSMS 结合岛津香味数据库分析野生干巴菌中的气味成分

GCMSMS-246

摘要： 本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪，结合 SPME 进样和岛津 Smart Aroma Database 香味数据库，建立了野生干巴菌中 498 种气味成分的分析方法，在 SIM 采集模式下，采用校准用标准样品生成的曲线对样品中的气味成分进行半定量分析。野生干巴菌样品中共检测出 47 种气味成分。该方法操作简单，分析速度快，适用于野生菌中气味成分的筛查分析。

关键词： 三重四极杆气质联用仪 香味数据库 野生菌 气味成分

干巴菌，云南珍稀野生食用菌，学名干巴革菌、对花菌。其生长在滇中及滇西的山林松树间。此菌香味浓郁、肉质坚韧、嚼味无穷、回味醇香绵长，且存有一般酷似腌牛肉干的浓郁香气。野生菌一般生长于云南松、高山松、占风松等针叶林和混交林地带，单生至群生。野生菌因地理环境的不同和生长植被的不同也就导致其种类的多样化。一般来说，野生菌生长受到气温、日照、地势、周期等自然条件的影响，并且不同环境下生长的野生菌的香味物质以及氨基酸、蛋白质和矿质元素的种类与含量也大不相同。因此天然的野生食用菌不仅是天然的绿色食品，也是高蛋白、低脂肪、多维素的保健食品。

GCMS 定性能力优异，常被用于食品中气味成分的分析检测。但大多数食品基质相对复杂，气味成分种类繁多，研究人员往往需要耗费大量精力进行数据处理。使用岛津特有的数据库做数据处理，可极大缩减数据分析的工作量。

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 香味数据库进行野生干巴菌中的气味成分分析，无需复杂设置就能快速创建 498 种气味成分的定性及半定量方法，可对野生菌中的气味成分进行快速的筛查与分析。

■ 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（包含 SPME 单元）

1.2 标准品

保留时间修改用标准品：正构烷烃（C9-C33）混合标准品
半定量校正用标准品：4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苊 -d10 混合标准品

1.3 分析条件

① SPME 参数：

SPME 纤维：SUPELCO.™

50/30μm DVB/CAR/PDMS

老化温度：250°C

老化时间（萃取前）：5 min

老化时间（萃取后）：5 min

平衡温度：80°C

平衡时间：10 min

萃取时间：25 min

解吸时间：3 min

② GC-MS/MS 参数：

色谱柱：InertCap Pure-Wax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

进样口温度：250°C

柱温程序：50°C (5 min) _10°C /min_250°C (15 min)

载气控制：恒压模式，83.5 kPa

接口温度：250°C

进样方式：分流进样

检测器电压：调谐电压 +0.3 kV

分流比：5:1

采集方式：Scan/SIM 模式

离子源温度：200°C

1.4 样品前处理

将顶空瓶置于 150°C 烘箱中烘烤 30 min，精确称取待测野生菌样品 1.0 g 装入 20 mL 顶空瓶中，密封后按 1.3 分析条件上机测试。

■ 结果与讨论

2.1 气味系统方法建立流程

岛津香味数据库包含一系列的分析方法、质谱库等文件。使用 Aroma_TQ_IC-Wax_AART 方法测定正构烷烃标品，用于校正目标组分的保留时间。正构烷烃样品色谱图见图 1。使用 Aroma_TQ_IC-Wax_Correct 方法测定 4-溴氟苯、1,2-二氯苯-d4、萘-d10 混合内标物标准品，用于建立半定量校正曲线。内标样品色谱图见图 2。

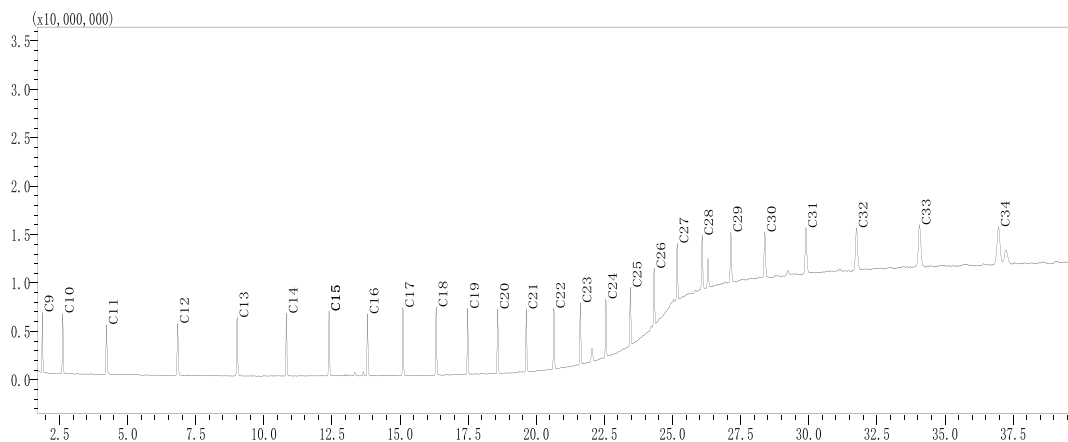


图 1 正构烷烃色谱图

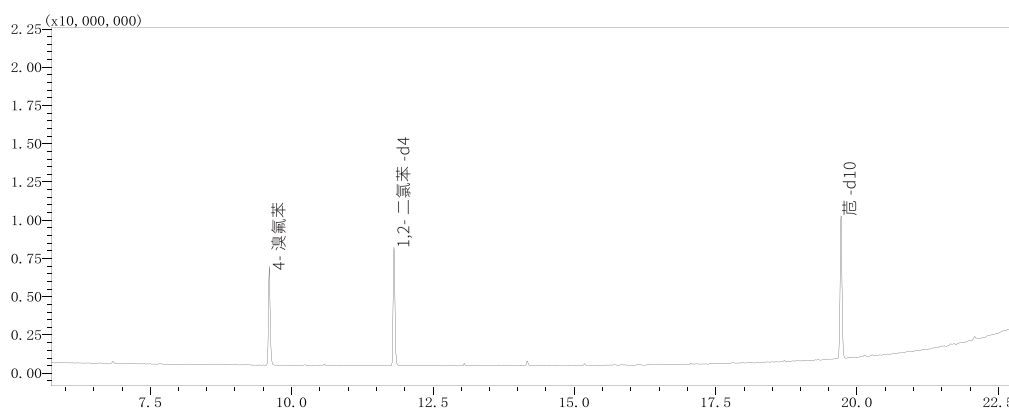


图 2 校正内标样品色谱图 (10 mg/L)

利用所得正构烷烃和内标物数据以及香味数据库建立 498 种香味成分的筛查方法文件，GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对这些香味成分进行筛查，并在没有目标组分标准品的情况下对这些组分进行半定量分析。图 3 为香味数据库的创建方法界面和方法创建完成界面。

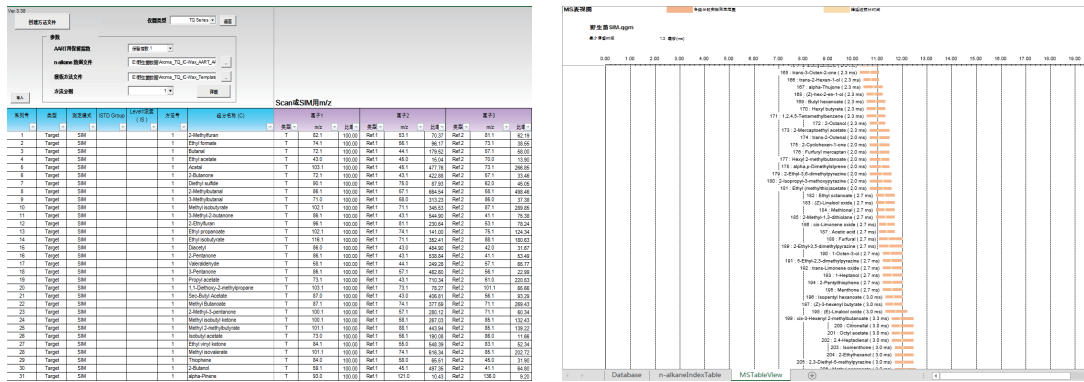


图 3 香味数据库界面

2.2 野生菌样品测试结果

测定的野生干巴菌样品色谱图见图 4，利用香味数据库共筛查出 47 种化合物，如表 1 所示。图 5 是检出的部分化合物的质量色谱图。

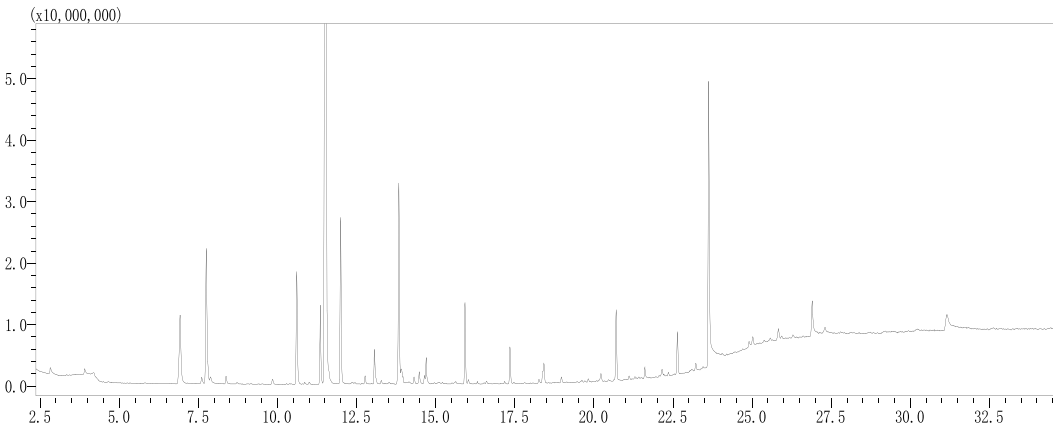


图 4 野生干巴菌样品色谱图

表 1 野生菌中气味成分筛查和半定量结果 (ng/g)

| No. | 化合物名称 | CAS 号 | 浓度 | 气味特征 |
|-----|--------------|-----------|------|------------------|
| 1 | 异戊醛 | 590-86-3 | 19.4 | 麦芽香味 |
| 2 | α -蒎烯 | 80-56-8 | 2.9 | 松木味、松节油味 |
| 3 | β -蒎烯 | 127-91-3 | 1.5 | 松木味、树脂味、松节油味 |
| 4 | 对二甲苯 | 106-42-3 | 0.3 | 香甜味 |
| 5 | 异戊醇 | 123-51-3 | 45.1 | 威士忌酒香味、麦芽香味，烧焦味 |
| 6 | 苯乙烯 | 100-42-5 | 2.0 | 香油味、汽油味 |
| 7 | 3-辛酮 | 106-68-3 | 81.3 | 香草味、黄油味、树脂味 |
| 8 | 4-异丙基甲苯 | 99-87-6 | 0.1 | 柑橘味、溶剂味、汽油味 |
| 9 | 3-羟基-2-丁酮 | 513-86-0 | 11.7 | 黄油味、奶油味 |
| 10 | 1-辛烯-3-酮 | 4312-99-6 | 1.3 | 金属味、蘑菇味 |
| 11 | 正己醇 | 111-27-3 | 1.9 | 花香味、树脂味、绿植味 |
| 12 | 3-辛醇 | 589-98-0 | 26.6 | 苔藓味、坚果味、蘑菇味 |
| 13 | (E)-2-己烯醇 | 928-95-0 | 3.3 | 胡桃味、叶子味、绿植味 |
| 14 | (Z)-2-己烯-1-醇 | 928-94-9 | 0.4 | 叶子味、绿植味、葡萄酒味、水果味 |

| | | | | |
|----|-----------------|------------|-------|-----------------|
| 15 | (E)-2-辛烯醛 | 2548-87-0 | 0.8 | 坚果味、脂肪味、绿植味 |
| 16 | 醋酸 | 64-19-7 | 758.9 | 酸味 |
| 17 | (Z)-3-己烯基丁酯 | 16491-36-4 | 76.3 | 红酒味、绿植味 |
| 18 | 合成樟脑 | 76-22-2 | 0.1 | 樟脑味 |
| 19 | 苯甲醛 | 100-52-7 | 1.2 | 杏仁味、焦糖味 |
| 20 | 丙酸 | 79-09-4 | 4.1 | 腐臭味、辛辣味、豆制品味 |
| 21 | 2,3-丁二醇异构体 | 513-85-9 | 15.2 | 洋葱味、水果味 |
| 22 | 芳樟醇 | 78-70-6 | 0.6 | 薰衣草味、花香味 |
| 23 | 1-辛醇 | 111-87-5 | 10.7 | 金属味、烧焦味、溶剂味 |
| 24 | 异丁酸 | 79-31-2 | 1.6 | 乳酪味、腐烂味、黄油味 |
| 25 | 乙酸芳樟酯 | 115-95-7 | 0.3 | 水果味、香甜味 |
| 26 | 2-戊基吡啶 | 2294-76-0 | 0.1 | 油脂味 |
| 27 | (E)-2-辛烯-1-醇 | 18409-17-1 | 81.3 | 塑料味、肥皂味 |
| 28 | 苜硫醇 | 100-53-8 | 2.3 | 大蒜味 |
| 29 | α -乙酸松油酯 | 80-26-2 | 0.3 | 石蜡味 |
| 30 | α -松油醇 | 98-55-5 | 0.1 | 茴香味、油脂味、薄荷味 |
| 31 | 3-甲硫基丙醇 | 505-10-2 | 0.4 | 马铃薯味、香甜味 |
| 32 | 巴伦西亚橘烯 | 4630-07-3 | 0.3 | 青草味、油脂味 |
| 33 | 苯乙酸乙酯 | 101-97-3 | 23.2 | 水果味、香甜味 |
| 34 | (E)-香芹醇 | 1197-07-5 | 0.3 | 香菜味、溶剂味 |
| 35 | 己酸 | 142-62-1 | 9.1 | 香甜味 |
| 36 | 月桂酸乙酯 | 106-33-2 | 0.1 | 树叶味 |
| 37 | 苯乙醇 | 60-12-8 | 29.6 | 蜂蜜味、香料味、玫瑰味、丁香味 |
| 38 | 十二醇 | 112-53-8 | 0.1 | 石蜡味、油脂味 |
| 39 | 石竹素 | 1139-30-6 | 1.3 | 香草味、香料味、香甜味 |
| 40 | 辛酸 | 124-07-2 | 3.0 | 奶酪味、香甜味 |
| 41 | 肉桂酸甲酯 | 103-26-4 | 0.1 | 草莓味 |
| 42 | 法尼醇异构体-1 | 4602-84-0 | 0.5 | 兰花香味 |
| 43 | 法尼醇异构体-2 | 4602-84-0 | 0.2 | 兰花香味 |
| 44 | 1-十六烷醇 | 36653-82-4 | 0.6 | 花香味、石蜡味 |
| 45 | 苯甲酸 | 65-85-0 | 3.5 | 酸臭味 |
| 46 | 香兰素 | 121-33-5 | 1.2 | 香草味 |
| 47 | 硬脂醇 | 112-92-5 | 0.5 | 油脂味 |

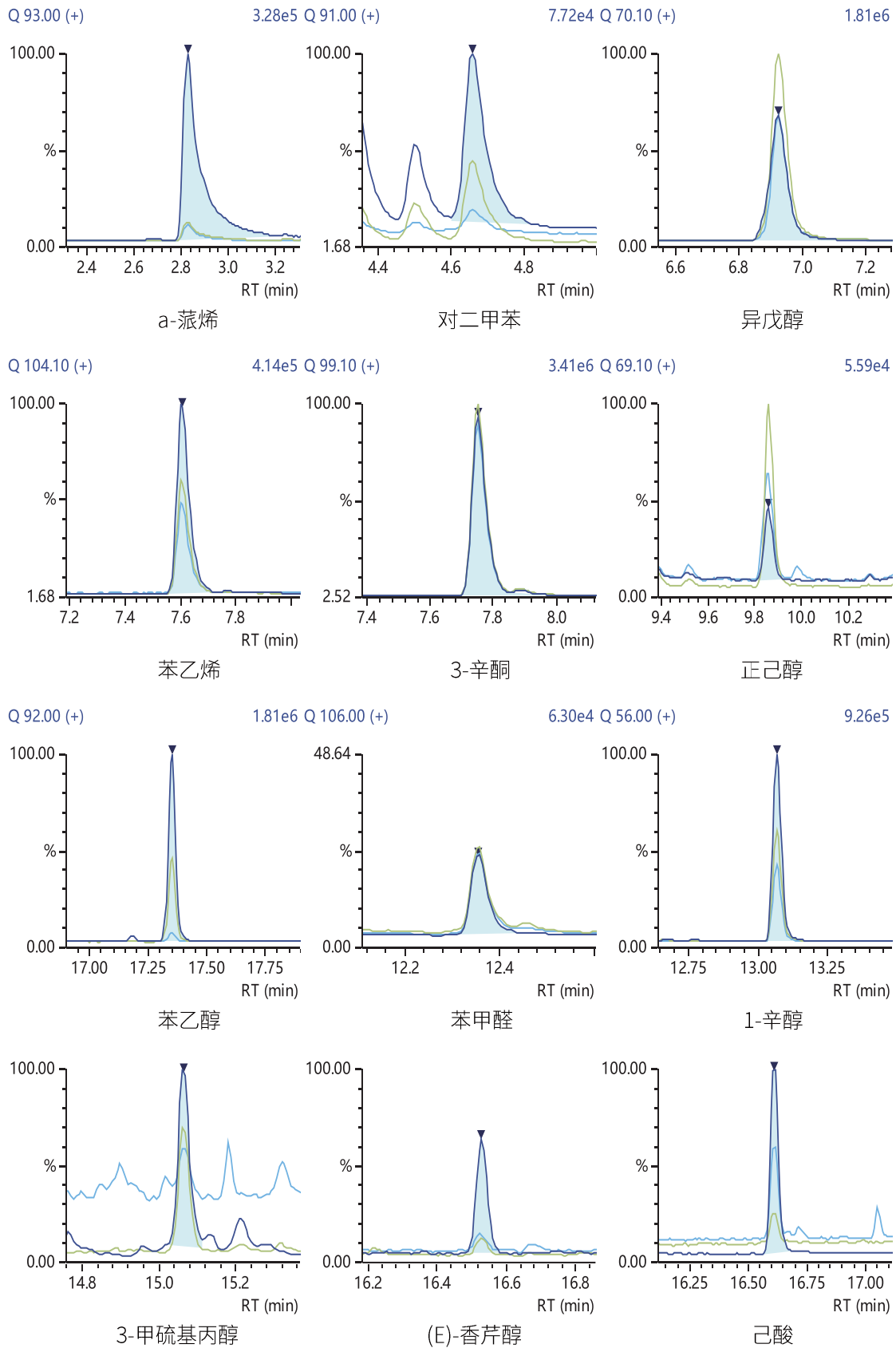


图 5 部分化合物质量色谱图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 三合一自动进样器，结合岛津 Smart Aroma Database 香味数据库对野生干巴菌中的气味成分进行测定。通过采集正构烷烃和校正内标数据，在没有目标组分标准品的情况下，利用香味数据库自动创建 498 种气味成分的检测方法，对野生干巴菌中的气味成分进行定性及半定量分析。测试结果野生干巴菌样品中共检测出 47 种气味成分。实验结果表明，该方法操作简便，分析速度快，可用于各种野生菌气味成分的快速筛查及半定量分析。

岛津应用云

