

GCMSMS 结合岛津香味数据库分析麝香中的气味成分

GCMSMS-371

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，利用 Smart Aroma Database 香味数据库建立了多种气味成分的 Scan 采集方法，分析不同麝香样本。结果：在 79 份麝香样本中共检测到 99 种气味成分，不同颜色和形态麝香中最重要的气味成分为麝香酮、苯酚、乙酸和异戊酸。进一步研究表明，有机酸和酮类物质的变化是白麝香与其他类型麝香存在显著差异的主要原因。这些发现解释了不同类型麝香的气味差异形成原因，并揭示了气味成分在中风治疗中的显著潜力。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 麝香 香味数据库 气味成分

技术特点：

- ❖ 方法建立快捷：结合香味数据库，采用正构烷烃数据，一次进样可在 35 min 内完成 500 余种香味物质全扫描采集方法。
- ❖ 高效筛查：岛津香味数据库包括香味物质的分析信息，可利用保留时间、质量色谱图、质谱图 3 种信息准确高效定性识别香味化合物。

麝香作为传统中药材，以抗炎、镇痛、抗凋亡、抗癌及缓解应激等功效著称。研究表明麝香中分子量小于 10 kDa 的肽类成分在多种炎症模型中具有抗炎作用，由于麝香成分复杂，目前仍有多个活性物质尚未得到有效研究。《中国药典》（2020 年版）记载麝香具有“开窍醒神”功效，推测其含有的气味成分可能穿透血脑屏障发挥药效。在麝香生产采集过程中，麝香颜色（黑色、白色、棕色、灰色、黄色）与形态（粉

状、块状、泥状、条状、糊状）等不同，其中气味成分存在显著差异，我们推测麝香治疗脑卒中的疗效可能源于多种气味成分的协同作用。

因此，本研究采用气相色谱-质谱联用（GC-MS）技术对 79 种不同类型麝香的气味成分进行比对分析，旨在探究不同颜色、形态麝香中挥发性化学成分的差异，为天然麝香的临床应用提供参考依据。

■ 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 120 μm/20 mm
老化温度：240℃ 萃取温度：80℃
老化时间：3 min 萃取时间：15 min
（萃取前/后） 解吸时间：2 min
平衡温度：80℃
平衡时间：20 min

GC-MS/MS 参数

色谱柱：InertCap Pure-WAX, 30 m×0.25 mmID×0.25 μm

柱温程序：50°C (5 min)_10°C /min_250°C (10 min)
 载气控制：恒压，83.5 kPa 进样口温度：250°C
 进样方式：分流进样 接口温度：250°C
 分流比：5:1 检测器电压：调谐电压 +0.1 kV
 离子源温度：200°C 采集方式：Scan 35~400 amu

■ 样品前处理

称取 0.5 mg 样品，放入 20 mL 顶空瓶中，密封后按 1.2 条件上机分析。

■ 结果与讨论

3.1 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，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。

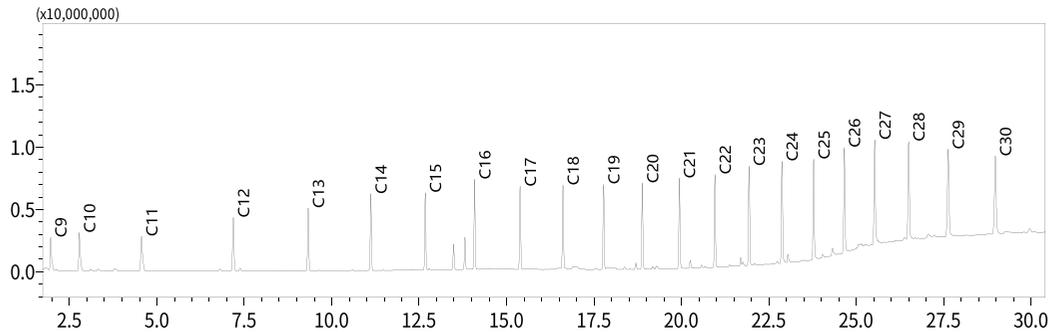


图 1 正构烷烃样品色谱图 (50 µg/mL)

利用采集得到的正构烷烃数据、Aroma_TQ_IC-Wax_AART 模板方法以及香味数据库建立 500 余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。

创建方法文件 仪器类型: TQ Series 语言: []

参数
 AART用保留指数: 保留指数 1
 n-alkane 数据文件: C:\Users\isscw\Desktop\20250213\laart01.qgd ..
 模板方法文件: top\20250213\Aroma_TQ_IC-Wax_AART.qgm ..
 方法分割: 1 详细

MS表参数

MRM, SIM 参数
 循环时间(MRM, SIM): 0.30 秒
 所需处理时间: R.T. ± 0.30 分

扫描模式: ON OFF

扫描时间
 事件时间: 0.30 秒
 扫描范围: 开始 m/z - 结束 m/z: 35 - 400
 分析时间: 开始 R.T. - 结束 R.T.: 1 - 35 分

系列号	类型	测定模式	ISTD Group	Level 1 浓度 (1S)	方法号	组分名称 (C)
172	Target	Scan			1	仲辛醇
173	Target	Scan			1	2-癸基-醇-酯
174	Target	Scan			1	(E)-2-辛烯醇
175	Target	Scan			1	2-环己基-1-醇
176	Target	Scan			1	糠(基)醇醇
177	Target	Scan			1	异戊酸己酯
178	Target	Scan			1	1-甲基-4-(1-甲基-烯基)
179	Target	Scan			1	2-乙基-3,6-甲基吡嗪
180	Target	Scan			1	2-异丙基-3-甲基吡嗪
181	Target	Scan			1	甲基烯代-醇-酯
182	Target	Scan			1	辛醇-酯
183	Target	Scan			1	(Z)-癸(壬)烯醇
184	Target	Scan			1	3-甲基基丙醇
185	Target	Scan			1	2-甲基-1,2-二甲基吡

3.2 麝香样品检测结果

结合香味数据库建立了全扫描 (Scan) 采集方法, 香味数据库可以实现约 500 种气味成分的快速筛查, 全扫描方式还可以对于数据库之外的挥发性组分进行检索定性。利用前述建立的多种气味成分筛查方法, 对不同颜色形态麝香样品进行检测, 样品 TIC 如下图 2 所示。

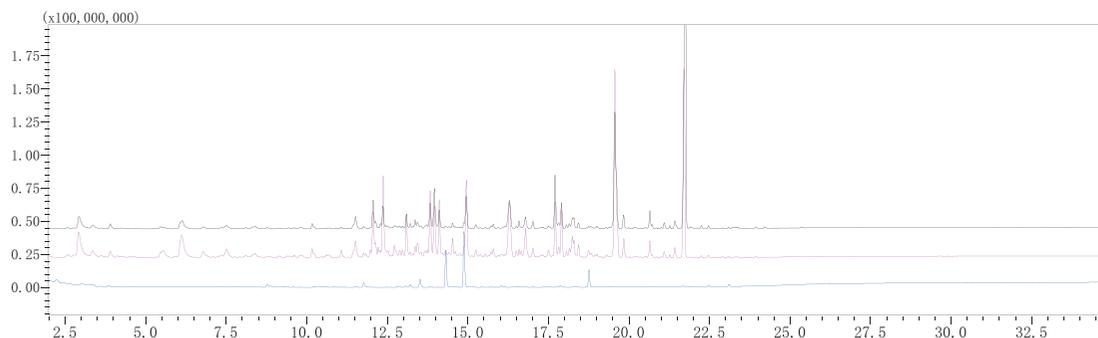
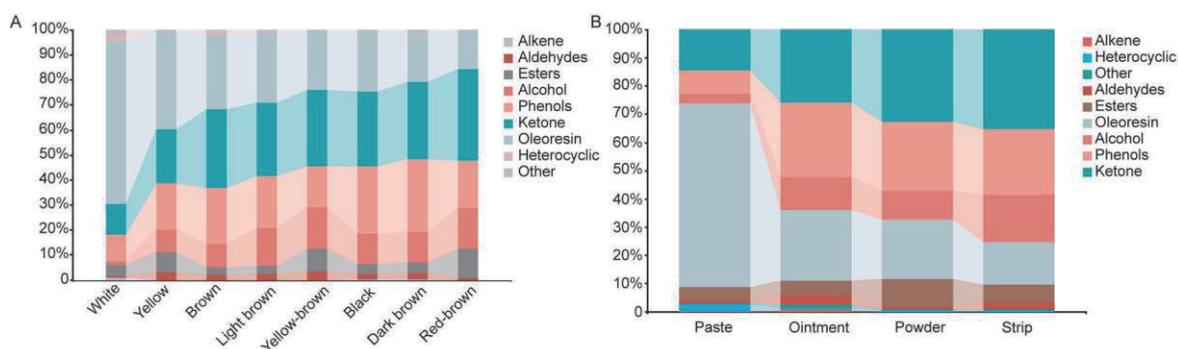


图 2 部分麝香样品 TIC 图

统计测定化合物种类, 79 份麝香样品中合计检出 99 种气味成分, 这些化合物分为 9 大类, 其中占比前三的类别为 26 种醇类、14 种酯类及 14 种酮类。

3.3 数据统计分析

根据代谢物峰面积占比分析, 白色麝香中有机酸占总代谢物比例最高 (65.28%), 其他颜色麝香次之, 红棕色麝香占比最低 (15.18%) (图 3A)。与之相反, 白色麝香中酮类含量最低 (12.29%), 其他颜色麝香中较高, 红棕色麝香中酮类占比最高 (36.60%) (图 3A)。按形态 (糊状、软膏状、粉状、条状) 分析发现, 糊状麝香中有机酸占比最高 (65.09%), 随形态变化呈下降趋势, 至条状时达最低值 (15.07%) (图 3B); 而糊状麝香中酮类占比最低 (14.64%), 随形态变化呈上升趋势, 至条状时达最高值 (35.19%) (图 3B)。进一步分析显示, 白色麝香中有机酸比例显著高于其他颜色麝香 (黄色、浅棕色除外) (图 3C); 其酮类含量则显著低于红棕、深棕、黄棕、棕及黑色麝香 (图 3D)。糊状麝香中有机酸含量显著高于软膏状、粉状及条状麝香, 且随形态变化逐渐降低 (图 3E); 其酮类含量则显著低于其他形态, 并随形态变化逐步升高 (图 3F)。相关性热图表明, 黄色、黄棕色、红棕色、浅棕色、黑色、深棕色及棕色麝香间高度相关 ($r > 0.82$), 成分与含量相似 (图 3G); 而白色麝香与其他颜色麝香相关性较低 ($r < 0.69$), 成分差异较大 (图 3G)。按形态分类相关性分析发现, 条状、软膏状及粉状麝香高度相关 ($r > 0.95$), 成分与含量相近; 而糊状麝香与其他形态麝香成分及含量差异显著 ($r < 0.58$) (图 3H)。上述结果表明, 麝香颜色由浅至深变化可能伴随有机酸含量下降及酮类含量上升。



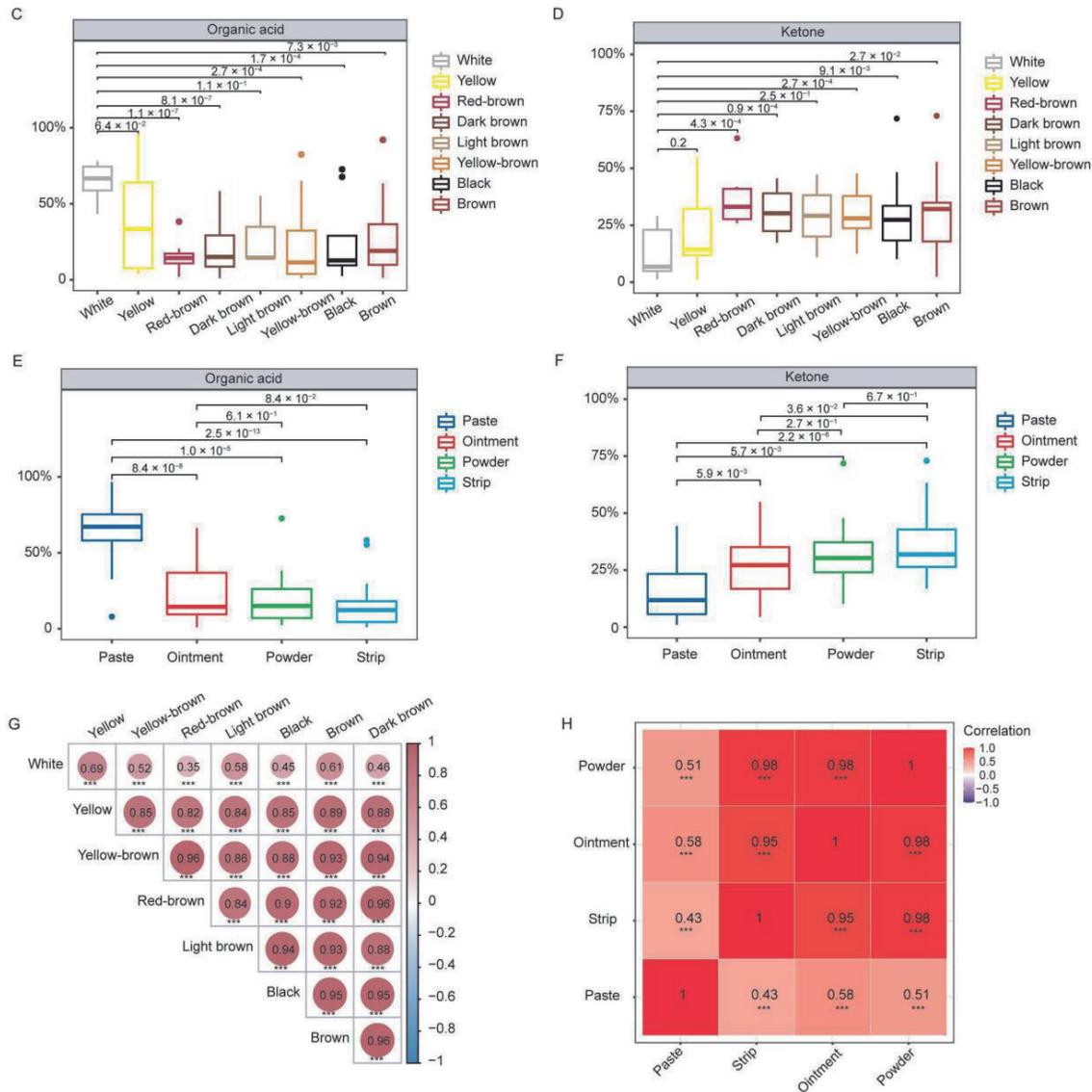
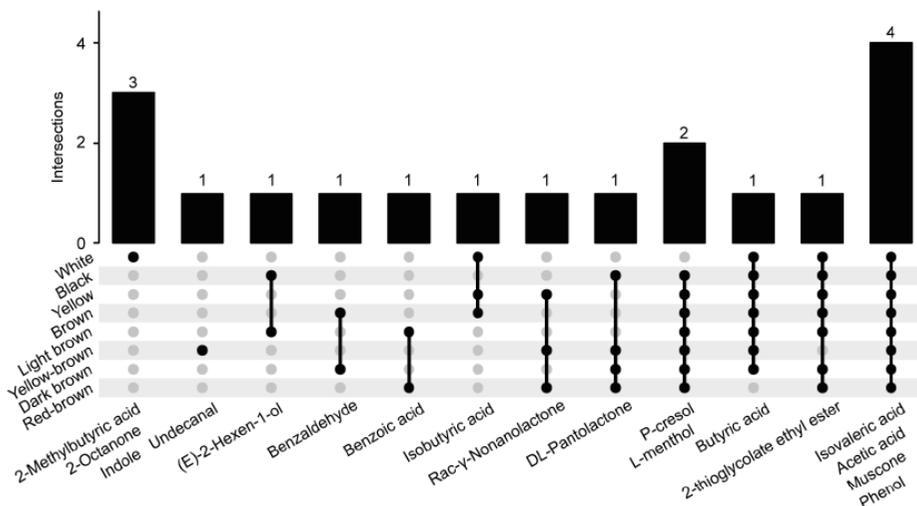


图3 天然麝香主要气味成分

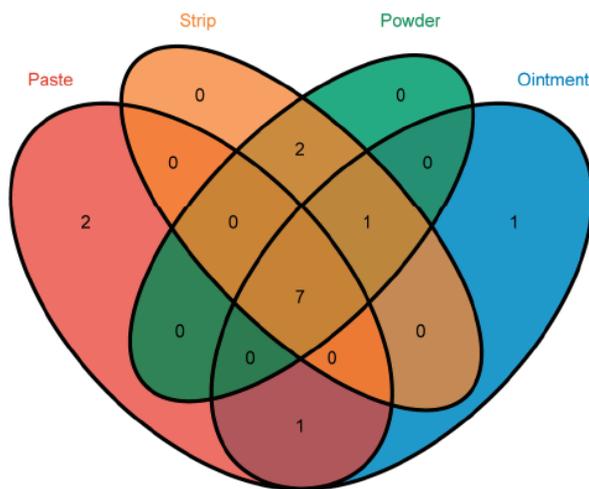
- (A) 不同颜色麝香中化合物占比; (B) 不同形态麝香中化合物占比; (C) 不同颜色麝香中有机酸占比;
 (D) 不同颜色麝香中酮类占比; (E) 不同形态麝香中有机酸占比; (F) 不同形态麝香中酮类占比;
 (G) 基于成分平均峰面积的不同颜色麝香相关性热图; (H) 基于成分平均峰面积的不同形态麝香相关性热图。

注: 相关性计算方法为皮尔逊相关系数 (Pearson's r), *** 表示显著性水平 $p < 0.001$ 。

为探究不同颜色及形态麝香的特征性气味成分, 本研究根据峰面积占比进行排序分析。结果显示: 颜色分类分析 (图 4A) 不同颜色麝香的前 10 种挥发性成分中, 主要共有成分为酚、乙酸、麝香酮及异戊酸。占比分布: 白色麝香: 90.84% 黄色麝香: 86.88% 棕色麝香: 90.12% 黑色麝香: 91.51% 浅棕色麝香: 87.52% 深棕色麝香: 91.17% 黄棕色麝香: 90.57% 红棕色麝香: 95.55%。形态分类分析 (图 4B) 不同形态麝香的前 10 种挥发性成分中, 7 种共有成分为丁酸、乙酸、异戊酸、麝香酮、酚、2- 巯基乙醇乙酯及对甲酚。占比分布: 软膏状麝香: 84.33% 糊状麝香: 87.82% 条状麝香: 91.59% 粉状麝香: 94.09% 跨类别共性成分麝香酮、酚、乙酸与异戊酸为所有颜色及形态麝香中普遍存在的关键气味成分。上述特征性成分的详细分布见表 1 (颜色分类) 与表 2 (形态分类)。



A



B

图 4 不同颜色及形态麝香的特征性化学成分分析

(A) 不同颜色麝香前 10 种气味成分的 UpSet 分析：每列代表一组特定化合物组合，柱形高度指示共有成分数量，横向连接线显示不同颜色麝香间的成分交集（如白色与黄色麝香共享 酚、乙酸等核心成分）。

(B) 不同形态麝香前 10 种气味成分的维恩图：圆形区域大小反映各形态（软膏状、糊状、条状、粉状）独有或共有成分数量，重叠区域标示共有成分（如丁酸、麝香酮为多形态共有）。

表 1 不同颜色麝香中主要特征性气味成分的分布特征

序号	化合物名称	英文名	CAS 号	白色	黄色	棕色	黑色	浅棕色	深棕色	黄棕色	红棕色
1	丁酸	Butyric acid	107-92-6	24.64%	9.05%	10.47%	8.11%	17.13%	3.26%	7.14%	0.55%
2	异戊酸	Isovaleric acid	503-74-2	15.26%	9.85%	11.26%	7.97%	2.08%	8.28%	8.37%	6.57%
3	醋酸	Acetic acid	64-19-7	9.68%	16.71%	4.45%	5.74%	6.02%	7.09%	5.72%	7.23%

4	苯酚	Phenol	108-95-2	9.49%	6.59%	6.77%	1.44%	2.10%	9.96%	6.67%	4.54%
5	麝香酮	Muscone	541-91-3	9.36%	19.00%	29.54%	28.14%	26.32%	28.82%	28.31%	35.56%
6	异丁酸	Isobutyric acid	79-31-2	6.58%	1.90%	1.72%	0.87%	1.15%	0.49%	1.17%	0.00%
7	2-甲基丁酸	2-Methylbutyric acid	116-53-0	5.80%	0.00%	0.46%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
8	巯基乙酸乙酯	2-thioglycolate ethyl ester	623-51-8	3.48%	3.18%	1.72%	2.63%	2.33%	3.14%	1.94%	3.85%
9	仲辛酮	2-Octanone	111-13-7	2.41%	1.57%	1.21%	1.10%	1.54%	0.89%	0.90%	0.64%
10	吲哚	Indole	120-72-9	2.14%	0.00%	0.85%	0.00%	0.00%	0.13%	0.00%	0.00%
11	对甲酚	P-cresol	106-44-5	1.04%	11.78%	15.83%	25.01%	18.49%	17.82%	9.11%	13.79%
12	L-薄荷醇	L-menthol	2216-51-5	0.09%	5.29%	6.78%	8.81%	7.10%	10.58%	15.81%	15.69%
13	丙位壬内酯	Rac-γ-Nonanolactone	104-61-0	0.01%	3.53%	0.61%	0.00%	0.00%	0.00%	4.56%	3.78%
14	(E)-2-己烯醇	(E)-2-Hexen-1-ol	928-95-0	0.04%	0.50%	0.66%	2.22%	4.26%	0.30%	0.28%	0.00%
15	苯甲酸	Benzoic acid	65-85-0	0.21%	0.43%	0.27%	0.37%	1.69%	0.55%	0.66%	0.82%
16	十一醛	Undecanal	112-44-7	0.00%	1.30%	0.00%	0.00%	0.00%	0.95%	2.57%	0.00%
17	DL-泛酰内酯	DL-Pantolactone	79-50-5	0.00%	0.11%	0.54%	1.44%	1.10%	1.12%	2.31%	3.72%
18	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	0.55%	0.89%	1.58%	1.36%	0.98%	1.10%	0.24%	0.36%

表 2 不同质地麝香主要特征性气味成分的分布特征

序号	化合物名称	英文名	CAS 号	软膏	糊状	条状	粉状
1	麝香酮	Muscone	541-91-3	23.94%	11.56%	33.53%	31.43%
2	对甲酚	P-cresol	106-44-5	18.26%	2.07%	16.40%	17.48%
3	L-薄荷醇	L-menthol	2216-51-5	7.68%	1.48%	15.09%	9.40%
4	苯酚	Phenol	108-95-2	7.64%	6.08%	6.42%	6.38%
5	异戊酸	Isovaleric acid	503-74-2	7.44%	13.30%	8.21%	10.25%
6	丁酸	Butyric acid	107-92-6	6.63%	26.20%	2.24%	3.33%
7	醋酸	Acetic acid	64-19-7	6.45%	14.09%	3.65%	6.31%
8	巯基乙酸乙酯	2-thioglycolate ethyl	623-51-8	2.74%	3.68%	1.81%	3.47%
9	异丁酸	Isobutyric acid	79-31-2	1.88%	5.45%	0.15%	0.29%
10	(E)-2-己烯醇	(E)-2-Hexen-1-ol	928-95-0	1.67%	0.35%	0.53%	0.00%
11	2-甲基丁酸	2-Methylbutyric acid	116-53-0	1.03%	3.25%	0.17%	0.00%
12	仲辛酮	2-Octanone	111-13-7	1.38%	2.14%	0.83%	0.73%
13	DL-泛酰内酯	DL-Pantolactone	79-50-5	0.67%	0.06%	2.31%	2.22%
14	丙位壬内酯	rac-γ-Nonanolactone	104-61-0	1.29%	0.20%	1.93%	3.82%

■ 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 Smart Aroma Database 香味数据库用于表征不同的颜色和形态麝香的气味成分。麝香样本中合计检测到 99 种气味成分，结合分析确定酮和有机酸是影响不同类型麝香的关键因素。结果表明，该方法使用香味数据库无需标品即可定性气味成分，分析速度快，可用于麝香样品中气味成分的快速筛查。

岛津应用云

