

GCMSMS 结合气味数据库分析动物类中药美洲大蠊气味成分

GCMSMS-202

摘要： 本文利用岛津 GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪结合 AOC-6000 自动进样器 SPME 进样功能建立了动物类中药美洲大蠊 150 种气味物质的半定量方法。在方法中，采用正构烷烃 C9-C30 数据调整 150 种气味组分保留时间，4 种标准品（苯乙酮、萘、2,6- 二氯苯酚、2,3,6- 三氯苯甲醚）评价仪器性能，三种内标物（4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、萘 -d10）校正数据库中标准曲线，无需 150 种气味物质标准品，自动生成 150 种气味物质的 MRM/SCAN 同时采集的方法。MRM 模式数据用于筛查 150 种气味组分，并利用校正后曲线定量分析筛查出的气味物质，获得气味物质含量；SCAN 模式数据用于定性未包含于数据库中的气味成分。

关键词： 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪 中药材 美洲大蠊 气味成分

中药鉴别的精髓在于“辨状论质”，即根据药材外观性状所表现出来的特点，来判断药材的真伪优劣，从而阐明其本质。在外观性状的表征中，气味是重要的特征指标，依据药材的特征气味有效地鉴别药材是传统中药质量评价重要内容。目前关于中药气味的鉴别，主要以经验继承、人工评价为主，其鉴别结果主要建立在人的生理感官基础上，主观性较强，缺乏客观性和可重现性，因而受到质疑与挑战。对中药气味

进行客观数据化，量化不同中药之间的气味差异，是中药气味鉴别研究的发展趋势，随着科学技术的发展，有越来越多的分析方法用于评价药材的特征气味。

本文利用 SPME-GC-MS/MS 结合岛津气味数据库，实现了在无标准品的情况下快速建立 150 种气味成分筛查方法。并以动物类中药美洲大蠊为例，筛查并定量其气味物质，从而鉴定出美洲大蠊的特征性气味化合物。

■ 实验部分

1.1 仪器

AOC-6000

GCMS-TQ8040 NX

1.2 分析条件

SPME 纤维：FIB-P-100/10 PDMS

老化温度：270°C；平衡温度：80°C

色谱柱：

InertCap Pure-wax, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：50°C (5 min)_10°C /min_250°C (10 min)

进样口温度：250°C

载气控制方式：恒压控制，83.5 KPa

平衡时间：10 min；萃取时间：15 min

解吸时间：2 min

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

采集模式：MRM/SCAN

■ 样品前处理

准确称取动物类中药美洲大蠊样品 1.0 g 置于 20 mL 顶空瓶中，压盖密封后上机分析。

■ 结果与讨论

3.1 气味物质筛查方法建立流程

使用气味分析方法包中正构烷烃采集方法测定正构烷烃 C9-C30 标准溶液，用于调整 150 种气味成分的保留时间。正构烷烃 (C9-C30) 质量色谱图见图 1。

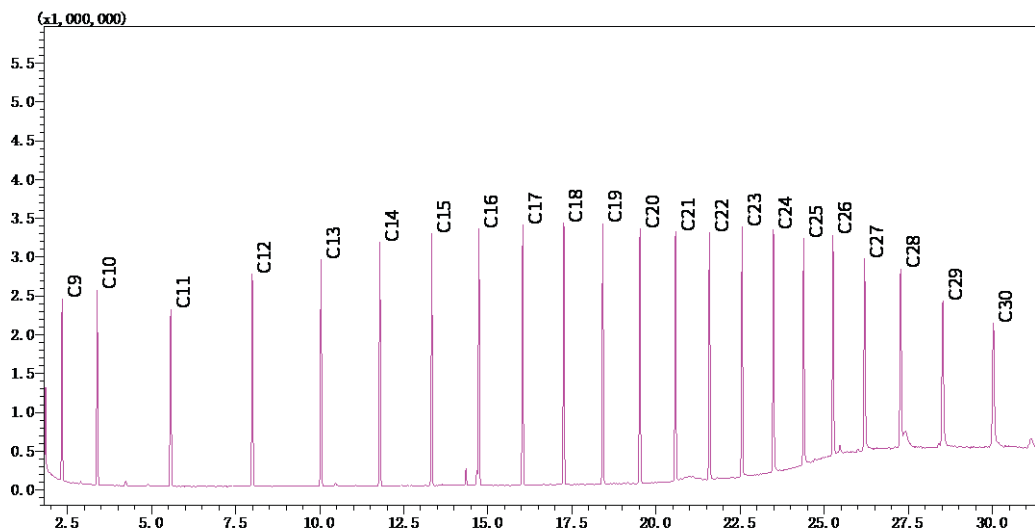


图 1 正构烷烃 (C9-C30) 质量色谱图

使用气味方法包中 QC 采集方法采集 4 种仪器性能评价标准品 (苯乙酮、萘、2,6-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯甲醚)，用于评价仪器性能。图 2 是用于仪器性能评价的 4 种化合物质量色谱图，表 1 是 4 种仪器性能评价物质信息。

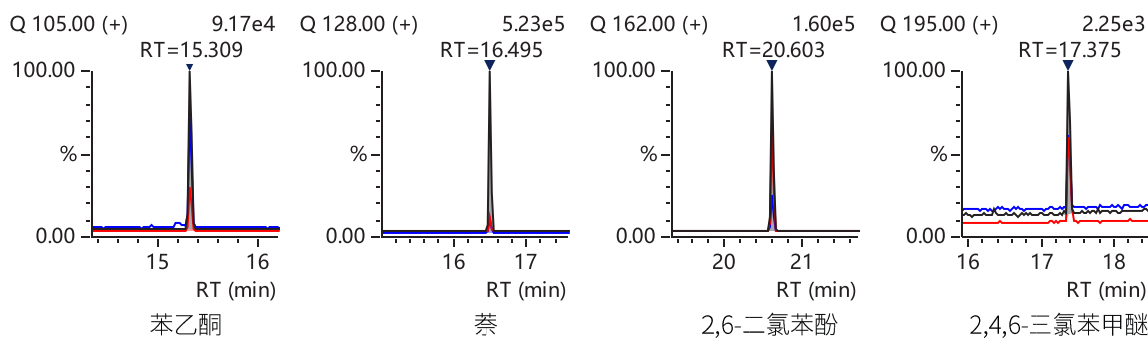


图 2 用于仪器性能评价的 4 种化合物质量色谱图

表 1 4 种仪器性能评价物质信息表

序号	名称	保留时间 (min)	m/z	浓度 (µg/mL)	相似度	拖尾因子
1	苯乙酮	15.309	105	2	93	1.011
2	萘	16.495	128	5	98	1.030
3	2,6-二氯苯酚	20.603	162	5	91	1.022
4	2,4,6-三氯苯甲醚	17.375	195	0.1	51	1.008

以上数据表明：每个化合物被监测的 2 个特征离子均出现且离子比率与要求一致，4 个化合物均可以准确识别，质谱灵敏度符合要求；2,6- 二氯苯酚质量色谱图拖尾因子为 1.022，色谱柱的分离能力良好；苯乙酮相似度为 93，其质谱图与标准质谱库中质谱图一致；仪器性能处于良好状态。

使用内标采集方法采集 3 种校准曲线校正用内标物质（4- 溴氟苯、1,2- 二氯苯 -d4、苊 -d10），用于校正 150 种气味成分校准曲线。图 3 是 3 种内标的 MRM 图，表 2 是 3 种内标 MRM 条件及信息。

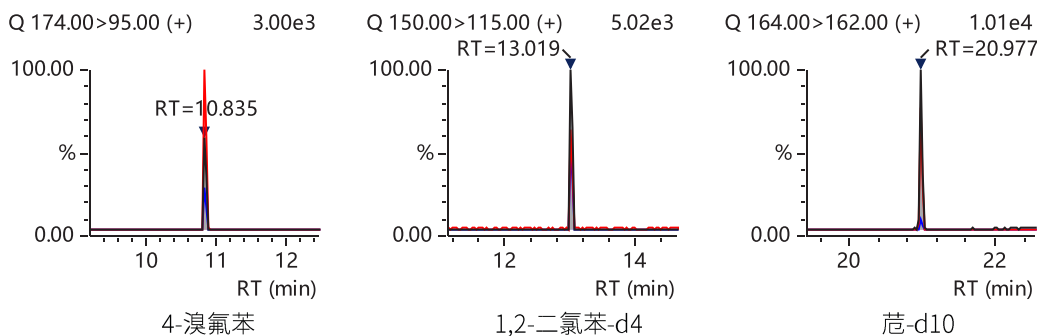


图 3 标准曲线校正用内标物质 MRM 图

表 2 3 种标准曲线校正用内标物质信息表

序号	名称	保留时间 /min	定量离子对	峰面积	S/N
1	4- 溴氟苯	10.835	174.0 > 95.0	5485	987.67
2	1,2- 二氯苯 -d4	13.013	150.0 > 115.0	9799	1663.00
3	苊 -d10	20.977	164.0 > 162.0	22784	831.00

Smart MRM 气味物质数据库结合正构烷烃数据及内标数据，无需 150 种气味物质标准品，自动生成 150 种气味物质的 MRM/SCAN 半定量方法，MRM 模式数据用于筛查 150 种气味成分，并给出定量结果；SCAN 模式数据用于定性其他气味成分。

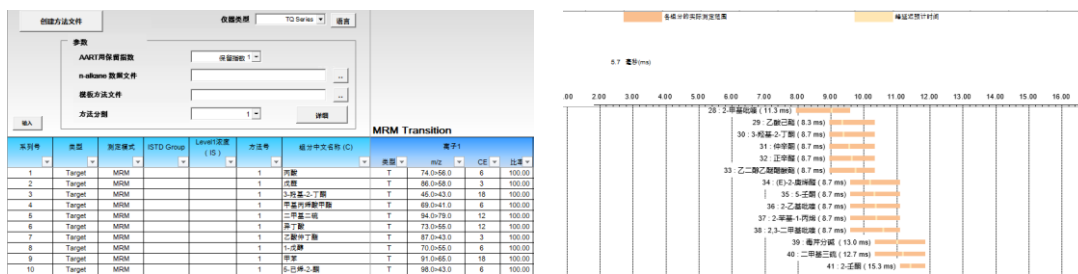


图 4 Smart MRM 气味物质数据库创建方法界面和方法创建完成界面

3.2 动物类中药美洲大蠊样品 MRM 测试结果

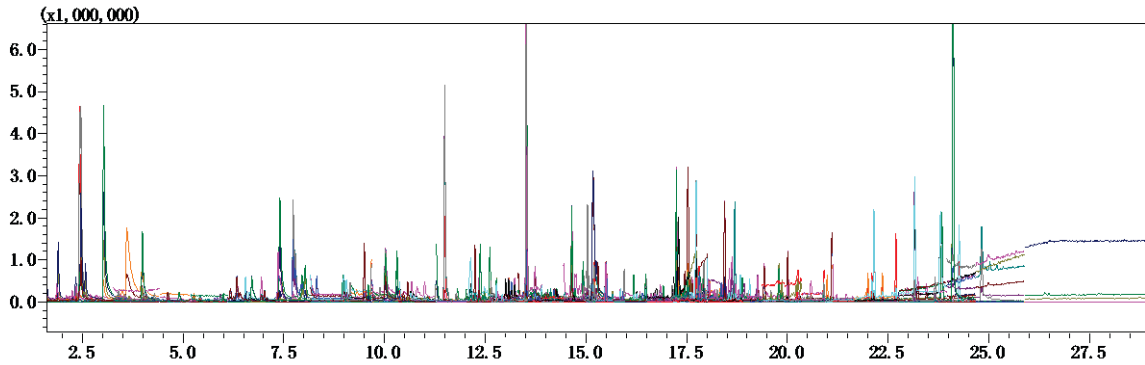


图 5 美洲大蠊样品 MRM 谱图

表 3 动物类中药美洲大蠊样品 MRM 数据气味组分筛查结果

No.	保留时间 (min)	英文名称	中文名称	CAS 号	定量结果 (ng/g)	气味特征
1	4.289	Ethyl-2-methylbutyrate	2- 甲基丁酸乙酯	7452-79-1	0.06	苹果气味
2	4.633	Dimethyl disulfide	二甲基二硫	624-92-0	0.48	腐烂气味
3	4.904	Hexanal	正己醛	66-25-1	1.31	油脂、青草气味
4	7.403	2-Heptanone	2- 庚酮 *	110-43-0	4.01	皂香气
5	7.731	Limonene	柠檬烯 *	138-86-3	3.62	薄荷、柑橘气味
6	9.150	2-Methylpyrazine	2- 甲基吡嗪	109-08-0	0.21	爆米花气味
7	9.599	2-Octanone	2- 辛酮	111-13-7	1.51	皂味、汽油气味
8	9.677	Octanal	正辛醛	124-13-0	9.41	脂蜡、果香
9	11.281	Dimethyl trisulfide	二甲基三硫	3658-80-8	0.89	硫磺气味
10	11.493	2-Nonanone	2- 壬酮 *	821-55-6	47.64	皂香、热奶气味
11	12.377	Acetic acid	乙酸 *	64-19-7	32.48	酸味
12	13.084	trans,trans-2,4-Heptadienal	(E,E)-2,4- 庚二烯醛	4313-03-5	1.39	烧油味
13	13.231	n-Decanal	癸醛	112-31-2	1.50	皂味、脂蜡味
14	13.523	Benzaldehyde	苯甲醛 *	100-52-7	44.37	杏仁味、焦糖味
15	13.517	2-Nonanol	2- 壬基醇	628-99-9	6.99	黄瓜味
16	13.489	2-Isobutyl-3-methoxy pyrazine	2- 甲氧基 -3- 异丁基吡嗪	24683-00-9	0.06	土味、青椒味
17	13.738	2-Nonenal	反式 -2- 壬醛	18829-56-6	0.69	纸味
18	13.902	Linalool	芳樟醇	78-70-6	0.15	花香、薰衣草香
19	14.124	Isobutyric acid	异丁酸	79-31-2	2.22	腐臭味
20	14.650	2-Methylisborneol	2- 甲基异冰片	2371-42-8	0.31	土味、发霉味
21	14.649	2-Undecanone	2- 十一酮 *	112-12-9	20.79	青香、橙子香
22	14.933	Butyric acid	丁酸	107-92-6	0.86	腐臭味
23	15.177	Phenylacetaldehyde	苯乙醛 *	122-78-1	33.14	甜味、蜂蜜味

24	15.299	Acetophenone	苯乙酮	98-86-2	0.81	发霉味
25	16.920	Methyl salicylate	水杨酸甲酯	119-36-8	0.41	薄荷味
26	17.735	Geraniol	香叶醇	106-24-1	0.88	天竺葵香气
27	18.025	Benzyl alcohol	苯甲醇	100-51-6	1.13	甜味、芳香味
28	18.443	2-Phenylethanol	苯乙醇*	60-12-8	9.12	蜂蜜、玫瑰香
29	18.835	beta-Ionone	beta-紫罗酮	79-77-6	0.21	海藻香气
30	19.067	1-Dodecanol	十二醇	112-53-8	0.44	蜡脂香气
31	20.010	Caprylic acid	辛酸	124-07-2	6.56	汗味
32	21.105	Pelargonic acid	壬酸*	112-05-0	6.83	油脂香味
33	22.152	Capric acid	正癸酸	334-48-5	9.32	陈腐味
34	23.837	Indole	吲哚	120-72-9	2.12	灼烧味、樟脑球味
35	24.113	Lauric acid	月桂酸*	143-07-7	62.53	金属气味
36	24.265	Skatole	3-甲基吲哚	83-34-1	0.25	粪便、樟脑球味
37	24.823	Phenylacetic acid	苯乙酸	103-82-2	1.24	花香味、蜂蜜味

注：标记*的化合物为MRM模式及SCAN模式共同检出化合物

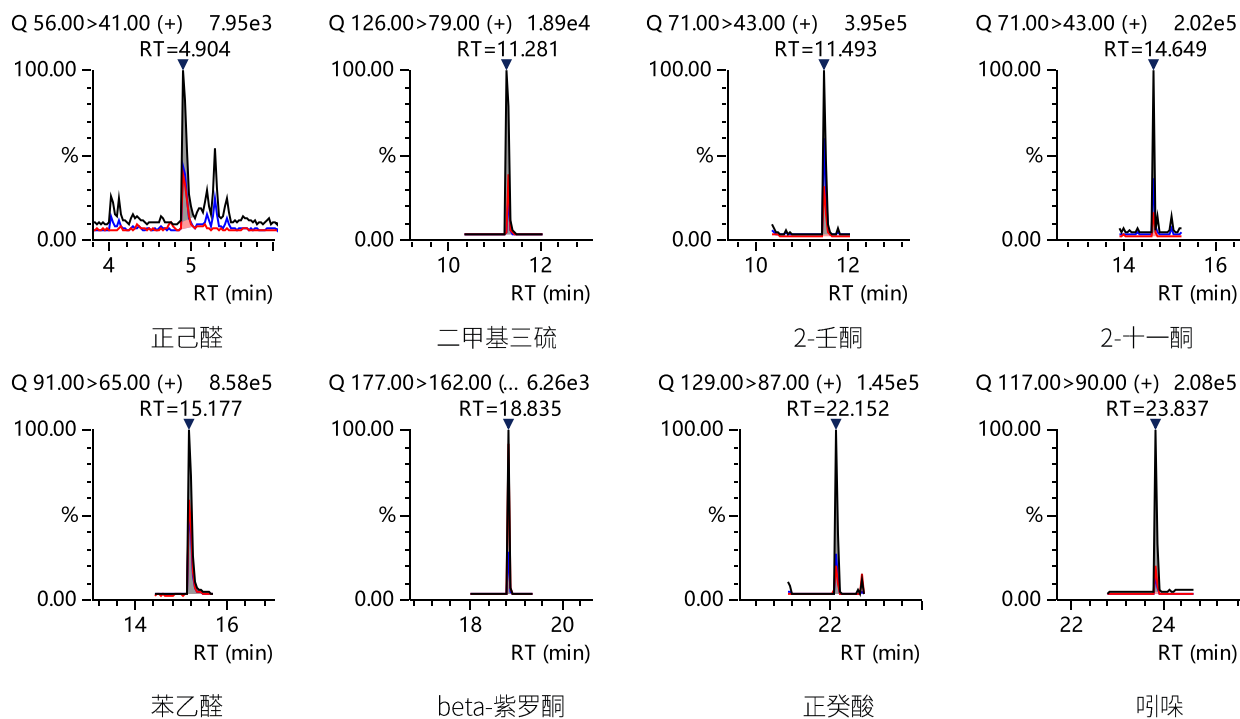


图6 动物类中药美洲大蠊样品中气味成分(部分)MRM图

3.3 动物类中药美洲大蠊样品 SCAN 测试结果

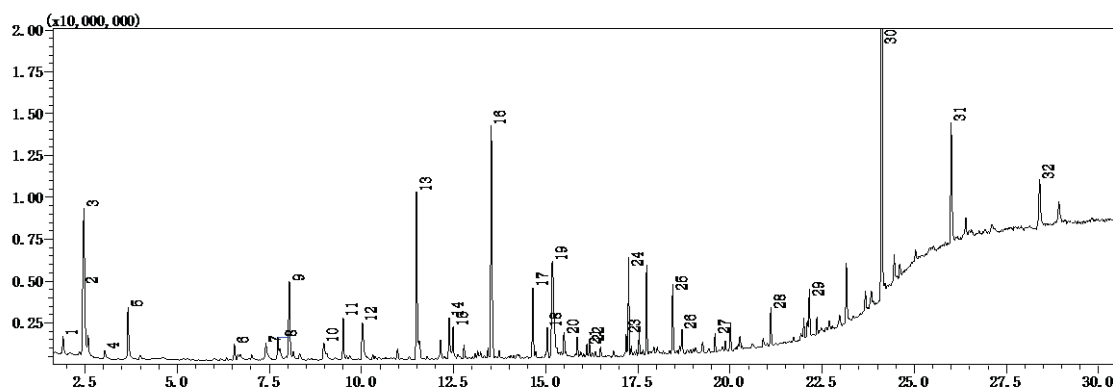


图 7 美洲大蠊样品 SCAN 谱图

表 4 美洲大蠊样品 SCAN 数据气味组分定性结果

No.	保留时间 (min)	英文名称	中文名称	CAS 号	相似度
1	1.897	3-methyl-2-Pentanone	3- 甲基 -2- 戊酮	565-61-7	93
2	2.430	2-methyl-Butanal	2- 甲基丁醛	96-17-3	92
3	2.463	3-methyl-Butanal	3- 甲基丁醛	590-86-3	91
4	3.030	Propyl pyruvate	丙酮酸丙酯	0-00-0	96
5	3.663	Trichloromethane	氯仿	67-66-3	97
6	6.550	cis-1,4-Dimethylcyclooctane	顺式 -1,4- 二甲基环辛烷	13151-99-0	93
7	7.407	2-Heptanone	2- 庚酮 *	110-43-0	95
8	7.733	Limonene	柠檬烯 *	138-86-3	90
9	8.040	3-Methyl-1-butanol	3- 甲基 -1- 丁醇	123-51-3	90
10	8.890	Styrene	苯乙烯	100-42-5	92
11	9.500	Acetoin	乙偶姻	513-86-0	96
12	10.023	Tridecane	十三烷	629-50-5	95
13	11.497	2-Nonanone	2- 壬酮 *	821-55-6	95
14	12.377	Acetic acid	乙酸 *	64-19-7	90
15	12.483	Methional	3- 甲硫基丙醛	3268-49-3	89
16	13.523	Benzaldehyde	苯甲醛 *	100-52-7	91
17	14.647	2-Undecanone	2- 十一酮 *	112-12-9	95
18	15.037	(Z)-Undec-6-en-2-one	6- 十一烯 -2- 酮	107853-70-3	90
19	15.177	Phenylacetaldehyde	苯乙醛 *	122-78-1	93
20	15.487	Isovaleric acid	异戊酸	503-74-2	91
21	16.107	3-(methylthio)-1-Propanol	3- 甲硫基丙醇	505-10-2	88
22	16.180	2-Nonanol	2- 壬醇	628-99-9	91
23	17.173	2-Phenylpropenal	2- 苯基丙烯醛	4432-63-7	87

24	17.240	Dodecanoic acid, methyl ester	十二酸苯甲酯	111-82-0	90
25	18.450	2-Phenylethanol	苯乙醇 *	60-12-8	95
26	18.690	2-Phenyl-2-butenal	2- 苯基 -2- 丁烯醛	4411-89-6	93
27	19.597	Methyl isomyristate	12- 甲基 十三烷酸甲酯	5129-58-8	92
28	21.113	Nonanoic acid	壬酸 *	112-05-0	94
29	22.160	Decanoic acid	正癸酸	334-48-5	93
30	24.113	Dodecanoic acid	月桂酸 *	143-07-7	94
31	26.003	Tetradecanoic acid	肉豆蔻酸	544-63-8	92
32	28.403	Hexadecanoic acid	棕榈酸	57-10-3	91

注：标记 * 的化合物为 MRM 模式及 SCAN 模式共同检出化合物

■ 结论

本方法使用岛津气味分析系统对动物类中药美洲大蠊的气味成分进行分析，采用 Smart MRM 气味数据库结合正构烷烃及 3 种内标数据建立了 150 种气味成分筛查方法，利用 AOC-6000 SPME 进样，GCMS-TQ8040 NX 三重四极杆气质联用仪 MRM/SCAN 两种模式同时分析，MRM 模式筛查出气味成分 37 种，并计算出气味含量；SCAN 模式数据定性气味成分 32 种，在两种采集模式下，有 10 种气味成分共同检出；综上，岛津气味分析系统可用于动物类中药的气味分析，为相关研究及质量控制提供参考。

岛津应用云

