

全二维 GCxGC-qMS 分析红肠中风味物质

GCMS-324

摘要：在红肠发酵过程中，氨基酸和还原糖之间发生美拉德反应和脂质热降解反应从而形成风味物质，主要成分有烷烯烃、醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、酚类、芳香烃、含氧杂环化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氯化合物等。这些成分的味道融合在一起，形成了红肠特殊的香气。本文采用全二维气相色谱质谱联用仪 (GC×GC-qMS) 对红肠中风味物质进行定性分析，利用 NIST17 谱库检索，共鉴定出质谱相似度大于 600 和反向检索相似度大于 800 的化合物 65 种。结果表明，全二维气相色谱较常规气相色谱具有更大的峰容量、更强的分离能力和高灵敏度，结合岛津 GCMS-QP2020 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够为红肠等肉制品风味成分的测定提供准确的分析结果。

关键词：全二维气相色谱质谱联用仪 红肠 风味物质

香肠类食品之所以美味，是因为在发酵过程中发生了脂质氧化反应和蛋白氧化反应，产生了烷烯烃、醇类、醛类、酮类、酸类、酯类、酚类、芳香烃、含氧杂环化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氯化合物等。红肠的感知香气来源是这些风味物质融合的结果，各组分的含量多少和阈值高低是影响红肠风味的重要因素。

全二维气相色谱 (GC×GC) 是 20 世纪 90 年代发展起来的一种分离复杂混合物的全新手段，它把分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱通过调制器 (或

称调制解调器) 以串联方式连接在一起的全二维气相色谱柱系统。全二维气相色谱比普通一维气相色谱具有分辨率更高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等优点。目前，全二维气相色谱已在食品、石化产品、香精、环境研究等多个领域得到应用。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 应用于中红肠的风味物质分析。结果表明，GC×GC-qMS 为红肠中风味成分的分析提供了很好的手段，用所建立的方法可以非常简便、直观的得到红肠中风味物质信息。

实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪
GCMS-QP2020 (GC×GC-qMS)

1.2 分析条件

SPME 参数：

SPME Fiber: SPME PDMS/DVB 65 μm

老化温度: 240°C

老化时间 (萃取前): 20 min

平衡温度: 80 °C

平衡时间: 10 min

GCMS 分析条件：

色谱柱一: SH-Rtx-1ms (30 m×0.25 mm ×0.25 μm)

色谱柱二: BPX-50 (2.5 m ×0.1 mm ×0.1 μm)

柱温程序: 60°C _3°C /min_300°C (5 min)

萃取时间: 20 min

进样口温度: 250°C

解吸时间: 2 min

老化时间 (萃取后): 5 min

进样口温度：250℃
进样方式：分流进样
分流比：5:1
进样量：1 μL
离子化方式：EI
离子源温度：230℃
接口温度：260℃
采集方式：SCAN

质量范围：45~339 amu
扫描速度：20000 amu/sec
调制周期：6 sec
热喷温度：350℃
热喷持续时间：350 msec
采集频率：50 Hz

■ 样品制备

将样品均质后，准确称取 2.5 g 样品放入顶空瓶中，SPME 上机分析。

■ 结果与讨论

3.1 红肠样品色谱图

实验设置调制周期为 6 sec，分析条件参考 1.2，红肠风味物质 GCXGC-qMS 二维轮廓图和三维轮廓图见图 1 和图 2。

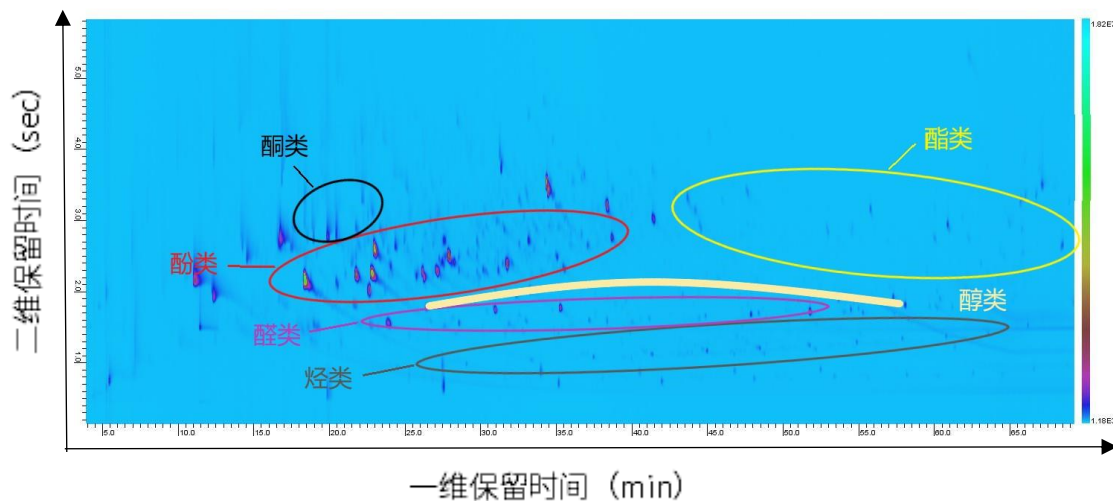


图 1. 红肠风味物质组分 GCXGC-qMS 二维轮廓图

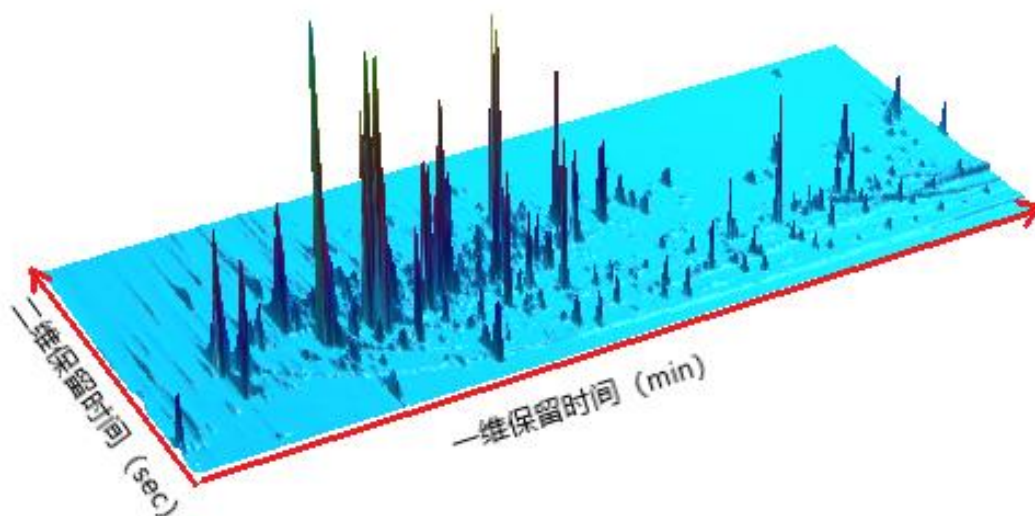


图 2. 红肠风味物质组分 GCXGC-qMS 三维轮廓图

3.2 定性检索结果

采集得到的 GC×GC 数据，经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，设置合适的积分条件自动积分后，共有 500 多个峰被检出，利用 NIST17 标准谱库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。将检索结果进行人工核对，结合文献中对红肠风味成分分析的报道，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于 600 和 900 的化合物 65 种，其分类见表 1。

表 1. GCXGC-qMS 对红肠定性结果分类

No.	化合物分类	定性组分数
1	醇类	7
2	酚类	21
3	酯类	6
4	醛类	6
5	烷烃类	11
6	酸类	4
7	酮类	2
8	其他	8

红肠样品中共鉴定出风味物质 65 种，主要为醇类、酚类、酯类、醛类、烷烃类、酸类和酮类等。各化合物的分布如图 1 所示。红肠详细定性结果见表 2。

表 2. 红肠风味物质定性结果

No.	一维保留时间 (min)	二维保留时间 (min)	中文名称	CAS 号	正相似	反相似
1	4.70	1.98	二硫化碳	75-15-0	710	894
2	5.40	0.94	乙酸	64-19-7	931	934
3	11.10	2.36	3- 糠醛	498-60-2	903	916
4	12.30	2.10	2- 呋喃甲醇	98-00-0	840	848
5	17.60	3.10	苯甲腈	100-47-0	810	903
6	18.20	3.32	苯酚	108-95-2	865	903
7	18.50	1.72	己酸	142-62-1	631	843
8	19.80	2.96	3- 甲基 -1,2- 环戊二酮	765-70-8	854	867
9	21.00	2.44	茛	95-13-6	666	862
10	21.70	2.42	2- 甲基 - 苯酚	95-48-7	890	890
11	21.80	3.06	苯乙酮	98-86-2	794	889
12	22.70	1.72	正辛醇	111-87-5	674	870
13	22.80	2.44	对甲基苯酚	106-44-5	895	903
14	23.00	2.80	2- 甲氧基 - 苯酚	95-05-1	880	912
15	23.80	1.74	壬醛	124-19-6	885	886
16	24.00	2.54	2,6- 二甲基 - 苯酚	576-26-1	790	837
17	25.50	3.02	1,2- 二甲氧基 - 苯	91-16-7	622	834
18	25.70	2.46	2- 乙基 - 苯酚	90-00-6	791	827
19	25.90	3.42	2,4- 二甲基 - 苯酚	105-67-9	863	866
20	26.00	2.94	癸醇	112-30-1	687	838
21	26.90	3.44	2,5- 二甲基 - 苯酚	95-87-4	859	859
22	27.20	2.70	辛酸	124-07-2	625	823
23	27.20	3.92	甘菊环	275-51-4	894	911
24	27.30	2.68	2- 甲氧基 -5- 甲基苯酚	1195-09-1	841	879
25	27.50	2.62	2,3- 二甲基苯酚	526-75-0	836	866
26	27.60	3.68	愈创木酚	93-51-6	890	890
27	28.20	2.60	3,4- 二甲基 - 苯酚	95-65-8	815	839
28	28.50	2.50	2,4,5- 三甲基 - 苯酚	496-78-6	780	805
29	28.70	2.18	十二烷	112-40-3	635	885
30	29.70	2.46	2- 乙基 -5- 甲基 - 苯酚	1687-61-2	743	876
31	29.70	2.68	2,3,5- 三甲基 - 苯酚	697-82-5	764	825
32	30.50	2.94	十一醇	112-42-5	724	815
33	31.40	2.58	3,4,5- 三甲基 - 苯酚	527-54-8	784	843
34	31.40	2.74	壬酸	112-05-0	645	805
35	32.00	2.60	甲基胡椒酚	140-67-0	792	896

36	32.50	2.86	1-甲基-萘	91-57-6	805	859
37	32.60	2.76	十一醛	112-44-7	844	965
38	32.80	3.24	1,2,3-三甲氧基苯	634-34-6	681	859
39	33.00	2.24	十三烷	629-50-5	641	856
40	34.10	4.86	1,2-苯二甲醛	643-79-8	677	823
41	35.00	2.66	丁香酚	97-53-0	861	908
42	35.60	2.54	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	2785-87-7	812	856
43	36.40	3.98	香兰素	121-33-5	638	829
44	37.10	2.26	十四烷	629-59-4	866	902
45	38.70	3.60	联式苯	259-79-0	645	854
46	38.80	2.94	2-甲氧基-4-(1-丙烯基-苯酚)	97-54-1	894	934
47	40.90	2.32	十五烷	629-62-9	812	918
48	42.90	4.60	邻苯二甲酸二乙酯	84-66-2	836	874
49	44.60	2.36	十六烷	544-76-3	891	896
50	47.80	1.86	2-十二醛	6175-49-1	784	843
51	48.10	2.40	十七烷	629-78-7	841	869
52	51.40	2.90	十二醛	112-54-9	842	888
53	51.90	1.90	十八烷	593-45-3	728	867
54	52.50	4.10	1,2-苯二甲酸双(2-甲基丙基)酯	84-69-5	793	892
55	53.30	3.06	环十五醇	4727-17-7	709	872
56	54.80	1.48	十九烷	629-92-5	803	884
57	54.90	2.88	十六烷酸甲酯	112-39-0	748	843
58	55.40	4.32	邻苯二甲酸二丁酯	84-74-2	876	923
59	57.70	2.98	反式-9-十八烯醇	143-28-2	819	865
60	58.00	1.54	二十烷	112-95-8	731	866
61	59.80	2.98	十七醇	1454-85-9	708	837
62	60.90	1.56	二十一烷	629-94-7	741	850
63	68.00	3.80	己二酸双(2-乙基己基)酯	103-23-1	801	867
64	73.10	6.10	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7	743	832
65	79.90	4.04	角鲨烷	111-01-3	782	838

结论

岛津单四极杆气质联用仪 GCMS-QP2020 的高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度和最高 100Hz 的采样频率,保证了全二维色谱中宽度很窄的色谱峰的有效采集,且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度,保证了定性结果的准确性。利用 GC×GC-qMS 更全面地鉴定红肠的风味物质成分,为不同产地红肠鉴别和工艺改进提供依据。