

GCMSMS 结合香味数据库分析香菇加工过程中的香味变化

GCMSMS-337

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 Arrow 进样模式，使用 Smart Aroma Database 香味数据库，建立了香菇中 503 种香气成分的分析方法。使用此方法分析了从鲜香菇到加工成干香菇过程中的香气变化，共检出 82 种香气成分，其中酯类 7 种、醛类 16 种、酮类 11 种、醇类 15 种、烯炔类 7 种、酸类 9 种、芳烃类 5 种、其他化合物 12 种。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 香味数据库 香菇

技术特点：

- ❖ 香味数据库无需标准品，利用保留时间、质量色谱图和质谱图 3 种信息可准确、高效地定性识别香味化合物。
- ❖ 香味数据库内置标准曲线，使用校正内标可自动生成半定量分析方法并给出半定量结果。

香菇起源于中国，是世界第二大菇，肉质肥厚细嫩，味道鲜美，香气独特，营养丰富，对人体健康十分有益。香菇采摘后部分会进行加工成干香菇以利于保存，在制作时香菇内部会发生一系列氧化融合，从而转化出新的香气成分。

香气物质是香菇的重要品质质量指标之一，分析香菇中的香气物质种类及含量，对于品种选育、种植条件、干制加工工艺的优化都具有十分重要的

意义。

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 香味数据库建立了 503 种香气成分的 Scan 分析方法。使用此方法检测了鲜香菇和加工后干香菇中的香气成分，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

1.2 分析条件

AOC-6000 参数：

SPME Arrow : DVB/CWR/PDMS 1.10 mm

老化温度 : 260°C

老化时间 : 5 min
(萃取前)

老化时间 : 5 min
(萃取后)

平衡温度 : 80°C

平衡时间 : 3 min

萃取时间 : 20 min

解吸时间 : 3 min

GC-MS/MS 参数：

色谱柱 : SH-Polar Wax, 60 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序 : 40°C (5 min) _3°C /min_250°C (13 min)

进样口温度 : 250°C

载气控制 : 恒线速度模式, 25.5 cm/s

离子源温度 : 200°C

接口温度 : 250°C

进样方式：分流进样
分流比：5:1

检测器电压：调谐电压 +0.1 kV
采集模式：Scan

1.3 样品的前处理

称取处理后的鲜香菇、干香菇样品各 1 g 分别放入 20 mL 顶空瓶中，密封后按 1.2 条件上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 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_SH-PolarWax_AART 方法文件测定正构烷烃标品，通过 AART 功能利用保留指数和正构烷烃的保留时间自动调整 503 种香味化合物的保留时间。

使用岛津香味数据库中的 Aroma_TQ_SH-PolarWax_Correct 方法测定浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的 3 种校正内标 (4-溴氟苯、1,2-二氯苯-d4、萘-d10)，用于调整香味化合物标准曲线，3 种校正内标质量色谱图如图 1 所示。

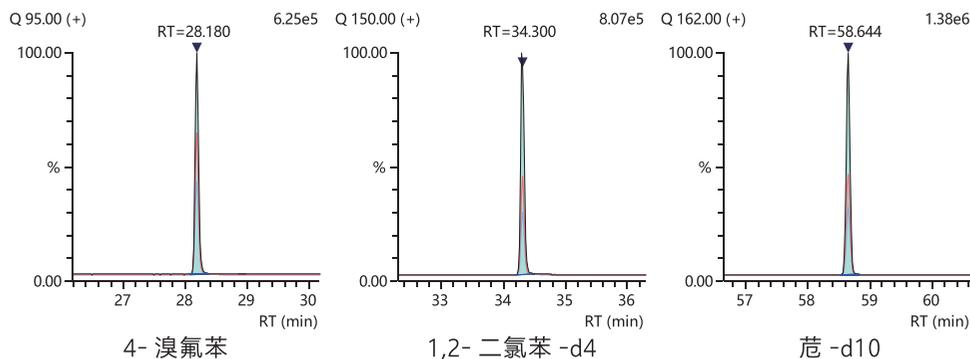
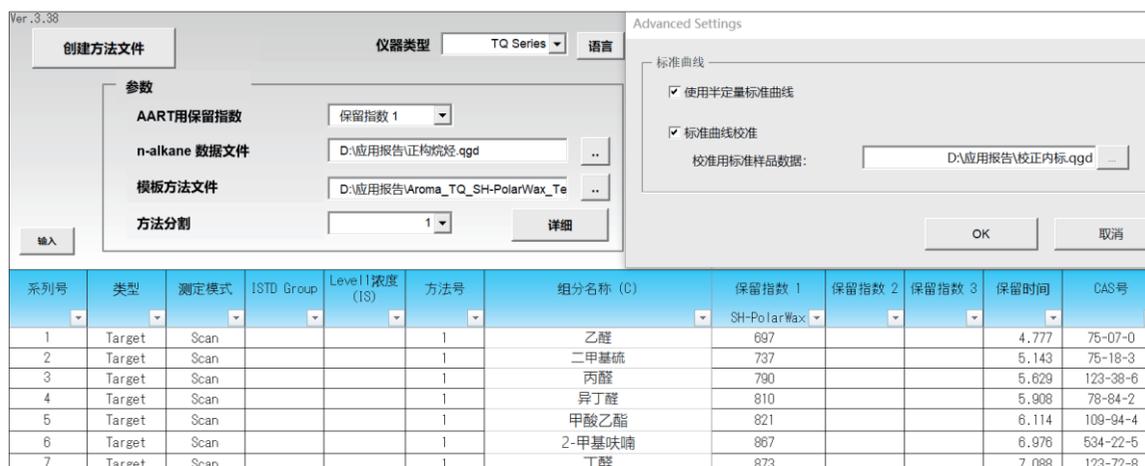


图 1 校正内标质量色谱图 (10 $\mu\text{g/mL}$)

使用正构烷烃数据、校正内标数据、Aroma_TQ_SH-PolarWax_Template 模板方法以及香味数据库建立 503 种香气成分的 Scan 半定量采集方法，GCMS-TQ8050 NX 可利用该方法对香菇加工前后的香气成分进行筛查。图 2 为香味数据库创建方法的界面。



The screenshot shows the '创建方法文件' (Create Method File) dialog box. It includes fields for '仪器类型' (Instrument Type) set to 'TQ Series', '语言' (Language), and '参数' (Parameters). The '参数' section contains: 'AART用保留指数' (AART Retention Index) set to '保留指数 1', 'n-alkane 数据文件' (n-alkane Data File) pointing to 'D:\应用报告\正构烷烃.qgd', '模板方法文件' (Template Method File) pointing to 'D:\应用报告\Aroma_TQ_SH-PolarWax_Te...', and '方法分割' (Method Split) set to '1'. The 'Advanced Settings' section has checkboxes for '使用半定量标准曲线' (Use Semi-quantitative Standard Curve) and '标准曲线校准' (Standard Curve Calibration), with the latter pointing to 'D:\应用报告\校正内标.qgd'. At the bottom, there is a table listing 7 target compounds.

系列号	类型	测定模式	ISTD Group	Level1 浓度 (IS)	方法号	组分名称 (C)	保留指数 1	保留指数 2	保留指数 3	保留时间	CAS号
1	Target	Scan			1	乙醛	697			4.777	75-07-0
2	Target	Scan			1	二甲基硫	737			5.143	75-18-3
3	Target	Scan			1	丙醛	790			5.629	123-38-6
4	Target	Scan			1	异丁醛	810			5.908	78-84-2
5	Target	Scan			1	甲酸乙酯	821			6.114	109-94-4
6	Target	Scan			1	2-甲基呋喃	867			6.976	534-22-5
7	Target	Scan			1	丁醛	873			7.088	123-72-8

图 2 香味数据库创建方法的界面

2.2 香菇加工过程香味化合物检测结果

利用上述建立的 503 种香气成分筛查方法，对香菇加工前后样品进行检测，各样品 TIC 对比图如图 3 所示。

香菇加工前后检测到的香味化合物如表 1 所示，共计 82 种组分，其中酯类 7 种、醛类 16 种、酮类 11 种、醇类 15 种、烯烃类 7 种、酸类 9 种、芳烃类 5 种、其他化合物 12 种。

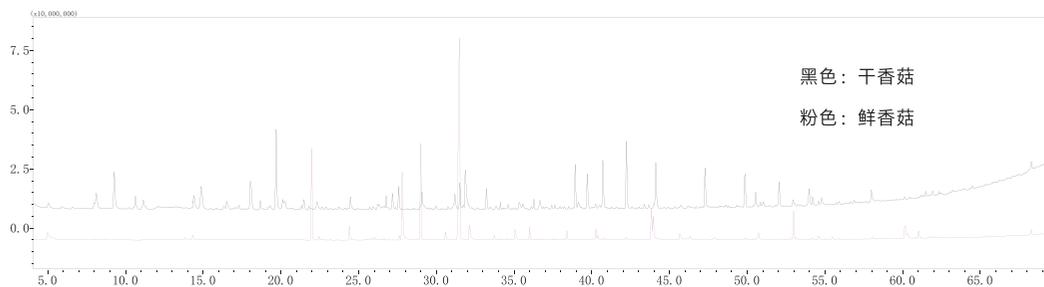


图 3 香菇加工前后样品 TIC 对比图

表 1 香菇加工过程香味化合物检测结果

No.	化合物名称	CAS 号	保留时间	含量 (ng/g)		描述
				干样	鲜样	
醛类 (16 种)						
1	乙醛	75-07-0	4.708	/	/	刺激气味, 乙醚味
2	异丁醛	78-84-2	5.814	/	/	辛辣, 麦芽味, 青草味
3	2- 甲基丁醛	96-17-3	7.911	5.385	4.394	可可味, 杏仁味
4	异戊醛	590-86-3	8.006	27.065	17.720	麦芽味
5	正戊醛	110-62-3	10.005	1.285	0.588	杏仁味, 大麦味, 刺激气味
6	正己醛	66-25-1	14.242	11.248	22.677	脂肪味, 青草味
7	(E)-2- 庚烯醛	18829-55-5	25.757	N.D.	7.937	肥皂, 脂肪, 杏仁味
8	(E)-2- 辛烯醛	2548-87-0	30.605	0.745	19.472	绿植, 坚果, 脂肪
9	糠醛	98-01-1	32.272	1.146	1.102	面包, 杏仁, 甜味
10	苯甲醛	100-52-7	34.831	12.083	100.235	杏仁, 焦糖味
11	(E)-2- 壬醛	18829-56-6	35.248	N.D.	1.371	黄瓜味, 脂肪味, 绿植味
12	十一醛	112-44-7	37.979	1.354	N.D.	油味, 刺激性气味, 甜味
13	(E,E)-2,4- 壬二烯醛	5910-87-2	41.963	N.D.	15.585	脂肪, 石蜡, 绿植
14	苯乙醛	122-78-1	39.763	2.485	0.000	山楂树, 蜂蜜, 甜味
15	2,4- 癸二烯醛	25152-84-5	46.08	N.D.	6.804	烧烤, 蜡脂香
16	甲位戊基桂醛	122-40-7	60.985	N.D.	1.600	茉莉
酯类 (7 种)						
1	乙酸乙酯	141-78-6	7.228	/	N.D.	菠萝香味
2	2- 甲基丁基乙酸酯	624-41-9	16.023	0.338	N.D.	水果味
3	异硫氰酸烯丙酯	57-06-7	27.551	N.D.	6.402	硫磺, 大蒜, 刺激性气味

4	γ - 丁内酯	96-48-0	39.287	55.423	N.D.	焦糖, 甜味
5	γ - 己内酯	695-06-7	42.152	5.168	N.D.	香豆素, 甜味
6	DL- 泛酰内酯	79-50-5	53.952	47.384	N.D.	/
7	棕榈酸乙酯	628-97-7	60.59	N.D.	0.076	蜡脂
酮类 (11 种)						
1	2- 丁酮	78-93-3	7.53	1.124	N.D.	醚味
2	3- 甲基 -2- 丁酮	563-80-4	8.355	0.654	N.D.	樟脑味
3	2,3- 戊二酮	600-14-6	13.298	5.681	N.D.	黄油, 奶油味
4	2- 庚酮	110-43-0	18.929	0.858	0.845	肥皂味
5	3- 辛酮	106-68-3	22.414	1.202	280.360	草本味, 奶油味, 树脂味
6	3- 羟基 -2- 丁酮	513-86-0	23.943	16.052	N.D.	奶油味
7	1- 辛烯 -3- 酮	4312-99-6	24.698	1.536	52.391	蘑菇味, 金属味
8	(E)-3- 辛烯 -2- 酮	1669-44-9	29.596	1.108	0.670	坚果味,
9	甲基壬基甲酮	112-12-9	37.701	1.650	1.976	橙子, 清新, 绿植味
10	苯乙酮	98-86-2	40.04	0.643	0.454	霉味, 花香, 杏仁
11	(E)- 橙化基丙酮	3796-70-1	47.52	0.134	0.699	花果绿植, 梨, 香蕉, 脂肪
酸类 (9 种)						
1	醋酸	64-19-7	31.746	/	/	酸味
2	异丁酸	79-31-2	36.539	6.688	0.490	哈喇味, 黄油芝士味
3	丁酸	107-92-6	39.009	6.522	N.D.	哈喇味, 芝士味, 汗味
4	异戊酸	503-74-2	40.635	34.552	5.073	汗味, 酸味, 哈喇味
5	正戊酸	109-52-4	43.209	2.074	1.359	汗味
6	己酸	142-62-1	47.196	20.803	4.429	汗味
7	壬酸	112-05-0	57.881	3.332	1.506	绿植, 脂肪
8	辛酸	124-07-2	54.446	1.010	6.929	汗味, 芝士
9	苯甲酸	65-85-0	66.027	50.093	79.938	尿味
烯烃类 (7 种)						
1	α - 蒎烯	80-56-8	11.411	0.041	0.026	松木, 松脂, 松节油味
2	β - 蒎烯	127-91-3	15.166	0.252	N.D.	松木, 松脂, 松节油味
3	桉烯	3387-41-5	15.881	0.494	0.091	胡椒味, 松节油、木头味
4	月桂烯	123-35-3	18.024	30.972	0.969	香油味, 香料味, 霉味
5	(Z)- β - 罗勒烯	3338-55-4	21.506	0.250	0.012	柑橘味, 草本味, 花香
6	γ - 松油烯	99-85-4	21.888	0.092	N.D.	汽油味, 松节油味
7	苯乙烯	100-42-5	22.605	0.425	0.614	香脂的, 汽油味
芳烃类 (5 种)						
1	对二甲苯	106-42-3	16.595	0.226	0.041	甜味

2	间二甲苯	108-38-3	16.881	0.591	0.074	塑料味
3	邻二甲苯	95-47-6	19.024	0.363	N.D.	天竺葵味
4	4-异丙基甲苯	99-87-6	23.131	0.109	N.D.	溶剂味, 汽油味, 柑橘味
5	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	23.704	0.227	N.D.	塑料味
醇类 (15 种)						
1	桉叶油醇	470-82-6	19.93	N.D.	0.406	薄荷味, 甜味
2	正己醇	111-27-3	26.907	14.303	N.D.	树脂, 花, 绿植
3	3-辛醇	589-98-0	28.794	0.416	179.977	苔藓, 坚果, 蘑菇味
4	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	31.307	9.480	1333.495	蘑菇味
5	2-乙基己醇	104-76-7	33.018	4.054	0.285	玫瑰, 绿植
6	辛醇	111-87-5	35.873	0.475	19.632	试剂味, 金属味, 焦味
7	(E)-2-辛烯-1-醇	18409-17-1	38.177	N.D.	25.918	肥皂味, 塑料味
8	L-薄荷醇	2216-51-5	39.326	0.127	N.D.	胡椒薄荷
9	1-壬醇	143-08-8	40.040	0.519	0.300	脂肪, 绿植
10	3-甲硫基丙醇	505-10-2	42.379	0.232	0.293	甜味, 土豆
11	苯甲醇	100-51-6	48.384	0.538	0.191	甜味, 花香
12	苯乙醇	60-12-8	49.649	0.943	0.926	蜂蜜, 香料, 玫瑰, 丁香
13	邻甲酚	95-48-7	52.798	1.169	N.D.	酚
14	十二醇	112-53-8	51.267	0.184	0.112	脂肪, 蜡脂
15	苯酚	108-95-2	52.897	0.451	N.D.	酚
其他类 (12 种)						
1	二甲基二硫	624-92-0	13.856	0.480	19.728	洋葱味, 卷心菜味, 腐烂味
2	2-正戊基呋喃	3777-69-3	21.315	1.803	N.D.	绿豆味, 黄油味
3	2,6-二甲基吡嗪	108-50-9	25.895	1.192	N.D.	可可味, 烤坚果味, 烤牛肉味
4	二甲基三硫	3658-80-8	28.426	0.706	304.299	硫磺味, 鱼腥味, 卷心菜味
5	2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	28.472	0.591	N.D.	水果味, 甜味
6	2-乙基-3-甲基吡嗪	15707-23-0	29.333	0.784	N.D.	焙烤
7	2-乙基-3,6-甲基吡嗪	13360-65-1	31.088	0.286	N.D.	土豆, 可可, 烤坚果
8	2-乙基-3,5-甲基吡嗪	13925-07-0	31.834	0.848	N.D.	土豆, 焙烤味
9	2-乙酰基吡啶	1122-62-9	38.058	0.588	N.D.	爆米花味
10	抗氧化剂 264	128-37-0	49.614	0.035	0.021	霉味
11	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	51.749	7.149	N.D.	坚果, 核桃, 面包
12	呋喃酮	3658-77-3	53.721	/	N.D.	焦糖味

注: / 表示无内置的标准曲线, 未能计算浓度; N.D. 表示未检出。

韦恩图 (Venn Diagram) 是显示元素集合重叠区域的图示, 可用于统计不同比对组中所共有和独有的物质数目。使用韦恩图对检测出的 82 种香味化合物进行统计, 其中共有组分为 45 种, 干制后独有组分 29 种, 如其中吡嗪类化合物的增加, 赋予了干香菇焙烤味道, 结果如图 4 所示。部分共有组分 MC 色谱图如图 5 所示。

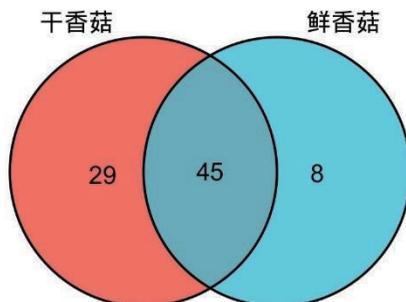


图 4 香菇加工过程香味化合物统计 (韦恩图)

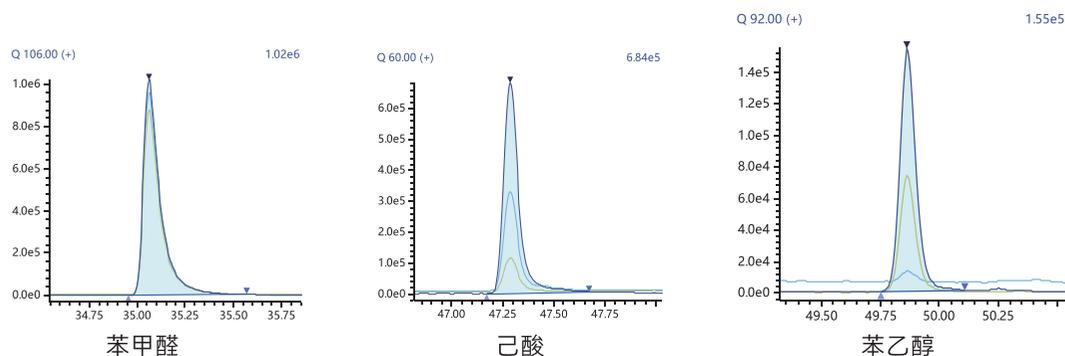


图 5 部分共有组分 MC 色谱图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 结合 AOC-6000 多功能自动进样器 SPME Arrow 进样模式和 Smart Aroma Database 香味数据库建立了 503 种香气成分的半定量分析方法。使用此方法分析了从鲜香菇到干香菇加工过程中的香气变化, 共检出 82 种香气成分, 其中共有组分 45 种, 干香菇特有组分 29 种。该方法无需前处理、操作简单, 可以对香菇加工过程中的香气变化进行泛靶向分析。

岛津应用云

