

GCMSMS 结合岛津香味数据库分析香辛料样品中的气味成分

GCMSMS-350

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 500 余种气味成分的分析方法。使用此方法筛查 10 种四川火锅底料常用香辛料，共计检出 127 种香味成分，包括醇类 31 种、醛类 14 种、酸类 4 种、酮类 13 种、烯炔类 20 种、酯类 29 种、酚类 3 种、苯 5 种、呋喃 2 种、醚类 2 种、其他 4 种。数据分析结果表明，各个香辛料对火锅底料香味贡献结果不同，丁香，草果，红花椒与其他几种香辛料气味差异明显。本文建立了一种香辛料样品的气味成分快速筛查方法，对香辛料在火锅底料加工中的应用提供理论依据。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 香辛料 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。
- ❖ 定量方便：岛津香味数据库自带标准曲线，无需标准品，即可筛查样品中 500 余种香味成分并给出半定量结果。

火锅，是一种历史悠久的中华饮食文化，四川麻辣火锅更以其“麻、辣、鲜、香”特点闻名中外，广受好评。风味是衡量火锅底料质量和商品价值的重要指标，香辛料赋予了火锅底料独特和差异性的风味。火锅底料中麻辣鲜香的风味多来源于配方中八角、荜拨、草果、丁香、桂皮、红花椒、青花椒、肉桂、山奈、辣椒等香辛料。

Smart Aroma Database 香味数据库预先收录有气味成分化合物信息 500 余种重要气味成分的基本

信息、SCAN 方法、SIM 方法和 MRM 方法，无需标准品可实现重要气味成分的快速定性筛查。

本文使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器，利用 Smart Aroma Database 香味数据库，实现香辛料样品气味成分快速筛查，对火锅底料中常用 10 种香辛料（八角、荜拨、草果、丁香、桂皮、红花椒、青花椒、肉桂、山奈、辣椒）的香味物质进行分析，为火锅底料产品开发提供理论依据。

■ 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	平衡时间	： 5 min
老化温度	： 240°C	萃取温度	： 50°C
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	： 50°C		

3.2 香辛料样品检测结果

利用前述建立的气味成分筛查方法，对 10 份样品进行检测，样品色谱图如下图 2 所示。

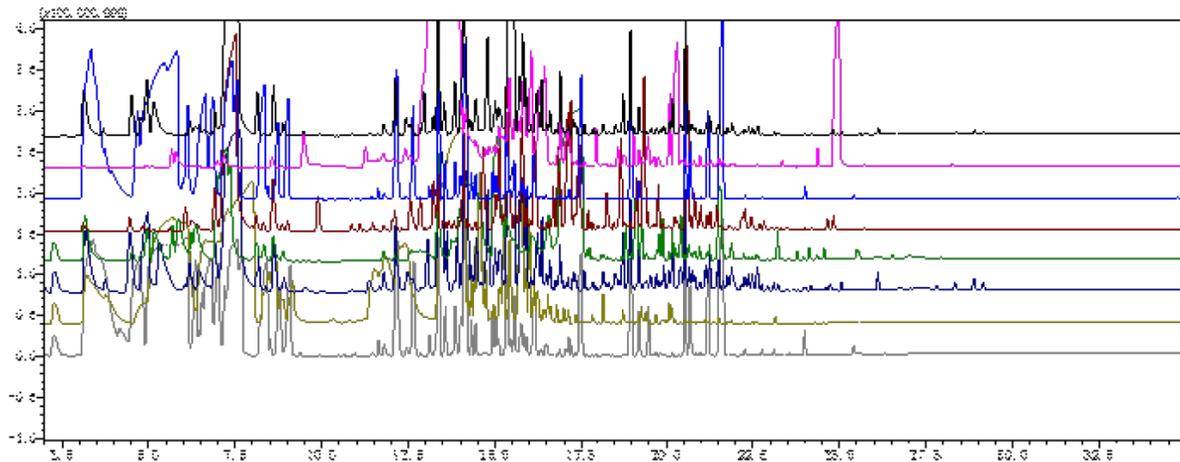


图 2 部分香辛料挥发性物质 TIC 图

统计测定化合物种类，10 种香辛料样品中合计检出 127 种香味成分，包括醇类 31 种、醛类 14 种、酸类 4 种、酮类 13 种、烯炔类 20 种、酯类 29 种，酚类 3 种、苯 5 种、呋喃 2 种、醚类 2 种、其他 4 种。八角共检出香味物质 34 种，主要香味物质为酸类（占 36.67%）和烯炔类（30.59%）；荜拔共检出香味物质 33 种，主要香味物质为酸类（占 27.97%）和烯炔（占 59.95%）；草果共检出香味物质 35 种，主要香味物质为醇类（占 36.69%）和烯炔（23.36%）；丁香共检出香味物质 38 种，主要香味物质为酸类（占 14.05%）和烯炔（占 81.02%）；桂皮共检出香味物质 29 种，主要香味物质为酸类（24.25%）和烯炔类（占 54.74%）；红花椒共检出香味物质 32 种，主要香味物质为醇类（25.44%）和酸类（58.24%）；青花椒共检出香味物质 34 种，主要香味物质为醇类（占 30.98%）和烯炔（占 31.15%）；肉桂共检出香味物质 35 种，主要香味物质为醇类（占 28.24%）和酸类（占 23.81%）；山奈共检出香味物质 32 种，主要香味物质为醇类（占 28.74%），酸类（占 26.79%），烯炔类（占 32.84%）；新一代辣椒共检出香味物质 54 种，主要香味物质为醛类（占 27.91%）和酸类（占 37.88%）。

表 1 香辛料样品气味成分筛查结果

NO	保留时间 /min	化合物	气味物质含量 (ng/g)										气味描述	
			八角	荜拔	草果	丁香	桂皮	红花椒	青花椒	肉桂	山奈	新一代辣椒		
1	3.27	2-甲基-3-丁烯-2-醇	-	-	-	-	-	92.489	-	-	-	-	-	草本
2	7.15	桉叶油醇	696.58	48.337	-	181.169	196.761	-	-	-	3752.96	18.786	-	薄荷、甜
3	7.18	2-甲基丁醇	-	1.692	-	11.542	1.352	-	-	-	-	-	-	葡萄酒，洋葱，麦芽
4	7.21	异戊醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.721	威士忌，麦芽，焦味
5	8.17	1-戊醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.559	香
6	9.51	异戊烯醇	4.187	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	药草
7	9.59	2-庚醇	-	-	6.995	53.788	0.695	-	-	0.939	61.714	-	-	蘑菇
8	10.25	正己醇	-	-	-	-	-	57.618	-	-	-	-	25.939	树脂，花，绿植

9	10.71	叶醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	草
10	11.64	(Z)-氧化芳樟醇	76.29	139.748	91.845	-	-	2183.15	1228.8	5.991	-	-	-	花
11	11.92	正庚醇	-	-	-	-	3.28	-	-	-	-	-	-	药香, 青草香
12	13.3	芳樟醇	-	-	-	1113.34	-	-	-	-	-	-	65.149	花, 薰衣草
13	13.38	辛醇	594.959	-	749.968	211.818	-	-	-	-	-	-	5.523	试剂味, 金属味, 焦味
14	13.95	4-萜烯醇	863.38	-	2734.27	-	673.178	1259.8	852.959	6994.7	-	-	5.243	松节油, 肉豆蔻
15	14.29	(Z)- β -松油醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	/
16	14.67	1-壬醇	-	-	3112.36	-	-	-	1.366	-	-	-	-	脂肪, 青草香
17	15.17	α -松油醇	855.311	2461.11	4249.33	-	-	544.65	2475.45	332.71	-	-	-	油, 茴香, 薄荷
18	15.21	γ -松油醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	/
19	15.73	环氧芳醇异构体-1	-	-	-	-	-	-	246.788	24.916	-	-	-	/
20	16.02	环氧芳醇异构体-2	-	-	-	-	-	-	183.44	148.49	-	-	-	/
21	16.14	香茅醇	-	-	-	-	-	-	-	-	2472.4	-	-	玫瑰
22	16.49	橙花醇	-	-	183.396	-	-	-	-	-	-	-	-	甜蜜的
23	16.87	(E)-香芹醇	-	-	-	-	-	-	382.47	-	-	-	-	香菜、溶剂
24	17.07	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	-	-	-	-	-	31.67	197.452	329.85	528.946	-	-	柑橘
25	17.1	香叶醇	-	-	-	-	-	234.665	289.93	344.139	-	-	-	玫瑰、天竺葵
26	17.23	(Z)-香芹醇	-	64.921	-	-	-	913.144	189.833	-	-	-	-	葛缕子籽
27	17.3	十一醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	柑橘味
28	17.42	苯甲醇	-	19.52	-	65.51	-	24.813	-	-	-	-	32.995	甜味, 花香
29	17.76	苯乙醇	-	259.424	-	-	-	1612.56	454.396	33.266	-	-	68.83	蜂蜜, 香料, 玫瑰, 丁香
30	18.4	十二醇	-	-	-	-	39.443	-	-	-	215.681	1.839	-	脂肪、蜡
31	18.79	(Z)-橙花叔醇	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	蜡
醇类化合物														
32	2.03	2-甲基丁醛	24.393	2.145	3.414	8.159	1.566	12.231	16.777	1.994	29.63	16.481	-	可可, 杏仁
33	6.61	庚醛	-	443.289	-	16.1	4.999	-	-	-	169.17	0.763	-	脂肪, 柑橘, 腐臭((奶油、油等)不新鲜的, 变味的, 腐败变质的)

34	11.39	(E)-2-辛烯醛	-	-	-	-	0.47	-	-	-	-	6.412	绿色, 坚果, 脂肪
35	11.77	糠醛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.192	面包, 杏仁, 甜味
36	12.8	苯甲醛	4.68	27.539	47.38	-	-	-	-	22.831	-	14.5	杏仁, 焦糖味
37	13	(E)-2-壬醛	-	-	-	-	-	-	-	13.995	-	-	黄瓜, 肥, 绿
38	13.75	反-2-, 顺-6-壬二烯醛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	黄瓜, 蜡, 青
39	14.55	苯乙醛	-	-	-	-	-	68.68	-	-	-	38.56	霍桑, 蜂蜜, 甜
40	14.59	(Z)-2-癸醛	-	-	-	-	-	-	-	-	128.687	-	油脂
41	15.09	柠檬醛	-	-	-	-	-	83.739	-	332.22	-	-	柠檬
42	15.33	(E,E)-2,4-壬二烯醛	-	-	-	98.255	-	-	-	-	-	-	脂肪, 蜡, 绿色
43	15.47	十二醛	-	-	-	-	-	-	-	56.942	-	167.38	百合, 脂肪, 柑橘
44	16.13	4-异丙基苯甲醛	-	-	-	-	-	124.411	168.11	-	-	-	酸, 尖锐的
45	16.35	L-紫苏醛	-	-	-	-	-	27.335	95.63	-	-	-	香料
醛类化合物													
46	11.7	醋酸	6487.74	11229	7713.77	43159.8	1969	46241.6	11568.4	8995.69	5839.31	1684.64	酸
47	12.99	丙酸	-	-	-	-	-	477.992	-	-	-	-	刺鼻、腐臭、黄豆味
48	14.83	异戊酸	-	78.8	-	39.96	1.987	-	-	-	-	71.59	汗味, 酸味, 哈喇味
49	18.34	(E)-2-己烯酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	脂肪
酸类化合物													
50	3.6	2,3-戊二酮	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	奶油, 黄油
51	6.53	2-庚酮	-	-	-	43.834	-	-	-	-	-	-	肥皂味
52	8.71	3-羟基-2-丁酮	-	33.56	-	-	-	-	-	-	-	11.536	黄油、奶油
53	9.84	6-甲基-5-庚烯-2-酮	12.627	-	641.772	35.289	31.33	27.167	-	-	-	-	胡椒, 蘑菇, 橡胶
54	10.76	2-壬酮	-	-	429.925	252.232	-	-	-	-	14.477	-	热牛奶, 肥皂味, 绿植味
55	11.19	α -侧柏酮	0.35	-	-	-	-	1395.43	218.57	-	-	-	木头, 绿色, 草本
56	14.59	苯乙酮	-	-	-	-	-	58.636	-	-	-	-	花, 杏仁
57	15.65	左旋香芹酮	-	-	-	-	-	-	578.83	-	-	-	薄荷
58	16.14	对甲基苯乙酮	165.83	-	-	-	-	-	-	-	1271.71	0.895	苦杏仁
59	16.86	(Z)-橙化基丙酮	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32.99	/

60	17.16	(E)- 橙化基 丙酮	-	-	-	-	-	-	15.35	-	-	29.867	/
61	17.18	α - 紫罗酮	-	-	-	-	-	-	4.51	-	-	8.451	木材、紫
62	18.03	顺- 茉莉酮	11.134	-	-	-	-	-	-	-	-	-	茉莉花
酮类化合物													
63	3.07	α - 蒎烯	1645.65	818.125	275.72	77.197	791.132	1577.93	184.39	3657.67	1724.69	-	松树、松油
64	3.74	蒎烯	17.445	29.647	136.431	3.597	477.15	-	-	-	4637.35	-	樟脑
65	4.54	β - 蒎烯	222.456	385.76	231.83	11.491	39.68	7.815	459.433	-	676.431	1.38	松树、 树脂、松油
66	4.93	桉烯	1164.93	37.76	-	5.834	113.6	-	-	-	248.88	27.729	胡椒、 松油、木材
67	5.65	δ -3- 萜烯	913.465	57.1	143.96	53.788	16.657	-	-	-	-	-	柠檬, 树脂
68	6.07	水芹烯	124.52	1.366	1753.66	3.635	43.235	-	-	-	-	-	松节油, 薄荷, 香料
69	6.22	月桂烯	165.46	1883.65	-	2619.28	-	-	-	-	-	132.979	香醋, 葡萄汁, 香料
70	6.43	α - 松油烯	-	-	-	-	84.574	-	-	-	-	-	柠檬
71	6.92	双戊烯	-	662.798	-	-	388.948	-	-	-	38.34	182.634	柠檬、橙
72	7.85	(Z)- β - 罗勒烯	3.78	136.3	25.39	19.866	-	-	-	-	2.384	0.558	柑橘, 草本植 物, 花
73	8.05	γ - 松油烯	439.511	-	-	-	55.491	-	-	-	296.354	-	汽油、松节油
74	8.09	苯乙烯	-	-	-	-	571.57	-	-	-	-	-	香、汽油
75	8.22	(E)- β - 罗勒烯	48.644	178.44	8.68	6.713	-	-	43.24	27.374	8.66	0.822	甜的, 草
76	8.75	δ - 萜品油烯	31.6	68.115	774.7	61.6	175.2	1118.9	1247.7	2557.61	592.949	-	松、塑料
77	11.91	(E)- 氧化柠 檬烯	39.17	-	15.54	-	-	-	-	-	-	-	新鲜的柑橘
78	14.02	β - 石竹烯	1167.98	339.6	94.166	63118.9	-	-	-	111.89	1547.54	-	木材、香料
79	14.91	4- 甲氧基苯 乙烯	-	6.735	-	-	-	154.991	39.92	-	-	-	甜蜜的
80	14.96	(E)- β - 金合 欢烯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	42.679	木材, 柑橘, 甜
81	15.01	α - 律草烯	-	3482	-	8659.5	489.76	1337.46	2842.47	33.264	-	-	木
82	15.57	巴伦西亚橘烯	-	-	-	-	-	-	1433.83	175.86	-	15.612	绿油
烯烃类化合物													
83	2.39	丙酸乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	11.658	-	水果味
84	2.96	乙酸异丁酯	-	-	-	7.225	-	34.481	16.818	-	-	-	果香, 苹果, 香蕉
85	3.56	2- 甲基丁酸 乙酯	-	-	-	14.762	-	-	-	-	-	1.32	苹果味
86	3.91	异戊酸乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.784	水果味
87	7.85	正己酸乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	22.36	-	苹果皮, 水果味

88	9.92	庚酸乙酯	-	-	95.42	4.62	1.159	-	-	-	-	-	水果味
89	10.85	辛酸甲酯	-	-	-	-	-	252.423	-	-	-	-	橙子
90	11.49	异戊酸己酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.165	草莓
91	11.63	辛酸乙酯	-	-	116.365	15.523	-	-	-	2.700	3.250	1.688	水果味, 脂肪味
92	12.25	(Z)-3-己烯醇 2-甲基丁酸酯	-	-	51.142	-	-	-	-	-	-	1.764	草、甜
93	12.27	醋酸辛酯	-	-	445.457	-	-	-	-	-	-	-	椰子, 植物油, 芳香
94	12.92	乙酸糠酯	-	-	-	12.28	-	-	-	-	-	-	/
95	13.43	乙酸芳樟酯	-	-	-	837.877	-	-	-	-	231.613	124.641	甜, 果香
96	14.22	苯甲酸甲酯	31.172	-	34.828	-	-	-	-	-	-	-	西梅, 生菜, 香草, 甜
97	14.58	癸酸乙酯	-	-	-	-	-	-	-	8.65	-	1.463	葡萄
98	14.81	乙酸香茅酯	-	-	-	-	-	-	-	654.882	-	-	玫瑰, 灰尘
99	14.93	苯甲酸乙酯	-	-	-	27.445	-	-	-	-	-	4.613	甘菊, 花, 芹菜, 水果味
100	15.09	乙酸癸酯	-	-	-	-	-	22.270	73.383	-	-	14.47	橙子, 油
101	15.17	丁酸-1-乙烯 基-1,5-二甲 基-4-己烯基 酯	-	-	-	-	35.82	412.997	-	526.569	936.227	-	梨、甜
102	15.62	橙花醇乙酸酯	-	-	211.366	1189.31	-	-	-	-	-	3.342	水果
103	16	乙酸香叶酯	-	-	-	-	-	-	966.483	3164.120	-	-	/
104	16.16	1-乙酸香芹酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	绿, 绿薄荷
105	16.23	水杨酸甲酯	-	-	-	-	-	-	13.565	-	-	62.361	薄荷
106	16.34	苯乙酸乙酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	水果, 甜味
107	16.43	γ -庚内酯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	坚果, 脂肪, 水果
108	16.62	月桂酸甲酯	-	-	-	-	-	-	-	2.687	-	0.994	脂肪, 椰子
109	17.13	月桂酸乙酯	-	-	28.780	-	-	-	-	178.37	-	4.229	叶
110	18.29	丁位辛内酯	-	-	-	-	-	-	-	6.163	-	-	桃子
111		五甲基呋喃溴 酸酯	-	-	-	-	-	-	-	23.872	-	1.817	鸢尾
酯类化合物													
115	5.29	对二甲苯	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	甜
116	8.56	4-异丙基甲苯	726.84	-	2491.430	-	138.897	-	-	-	-	1.896	溶剂, 汽油, 柑橘
117	11.5	1-甲基-4-(1- 甲基乙烯基) 苯	26.642	-	99.393	1.843	-	-	-	236.870	86.763	-	柑橘、松
118	15.78	萘	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.116	焦油

119	17.31	黄樟素	5.536	2.440	-	2.948	-	8.398	14.800	2529.18	5.812	1.820	辣, 甜, 暖
苯													
120	2.3	2-乙基呋喃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	烧焦, 泥土味, 麦芽味, 甜味
121	7.83	2-正戊基呋喃	-	-	17.190	-	2.146	-	-	-	-	2.362	青豆, 黄油
呋喃类化合物													
122	11.01	2-甲基苯甲醚	-	-	-	-	-	-	-	-	12.272	-	暖, 花, 核桃
123	14.97	4-烯丙基苯甲醚	2899.1	-	-	43.450	-	-	-	-	231.596	16.924	甘草、茴香
醚类化合物													
124	13.93	2-乙酰基吡啶	-	-	147.894	-	-	-	-	-	-	-	爆米花
125	18.35	2-乙酰基吡咯	-	3.440	-	-	-	-	-	1.857	13.216	3.580	坚果, 核桃, 面包
126	17.86	抗氧化剂 264	19.874	27.627	25.667	42.198	-	31.010	55.124	43.478	22.976	3.180	霉味
127	18.62	石竹素	96.657	185.14	-	-	-	553.874	356.433	-	-	-	香草, 甜, 香料
其他类化合物													

注：“-”代表未检出

3.3 数据统计分析

3.4 香辛料样品中气味物质 PCA 分析

PCA 分析即主成分分析 (Principal Components Analysis) 是一种对大量数据降维处理的数学统计分析方法, 该方法将原有变量重新组合成一组新的互相无关的几个综合变量, 同时根据实际需要从中取出几个较少的综合变量尽可能多反映原有变量信息。以新变量中对样品间方差贡献最大的两个作为 x 轴与 y 轴, 在该坐标轴上标注各样品的位置就可以得到能够反映样品间差异的 PCA 图。10 种香辛料样品的 PCA 分析结果如图 3 所示, 可见丁香, 草果, 红花椒这几种香辛料与其他几种组分气味差异明显。



图 3 10 种香辛料样品 PCA 分析图

■ 结论

本文采用岛津 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪和 AOC-6000 多功能自动进样器，结合 Smart Aroma Database 香味数据库对 10 种香辛料样品气味成分进行测定，并对检测结果进行统计学分析。合计检测到 127 种气味成分，PCA 图可明显区分不同样品气味差异。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，可用于香辛料样品中气味成分的快速筛查。

岛津应用云

