

采用 GC-MS/MS 进行同步扫描 /MRM 测定，实现食品香气成分的综合筛查与高灵敏度分析

川村和弘

应用特色

- ◆ 一次分析同时兼顾扫描与 MRM：扫描负责全面搜索，MRM 负责痕量香气成分的高灵敏度分析。
- ◆ 使用 LabSolutions Insight Explore™ GCMS，可在同一软件程序中完成扫描数据的解卷积分析和 MRM 数据的靶向分析。
- ◆ 多功能进样单元 (MMI)，升温速率快，有助于热脱附 (TD) 模式下的香气分析。

■ 引言

食品和饮料的“香气”在很大程度上左右着产品品质与消费者偏好，是产品开发和质量控制中极为关键的一环。气相色谱质谱联用仪 (GC-MS) 对挥发性化合物的定性分析能力出色，常被用来测定构成气味的各种香气成分。但香气化合物种类繁多，浓度范围横跨 ppm 到 ppt 数个数量级，亟需一种能高效测定这些成分的分析方法。

全扫描模式适用于非靶向分析，可完整获取样品香气轮廓，但受仪器灵敏度限制，加上基质干扰，很多对香气有重要贡献的痕量成分往往难以鉴定。GC-MS/MS 的 MRM (多反应监测) 模式虽能以高灵敏度、高选择性对数百种目标成分做广靶向分析，却无法搜索未知成分。

针对以上问题，本应用介绍一种方法：将支持扫描与 MRM 同步数据采集的 GCMS-TQ™ 8040 RX 和香气分析专用的 Smart Aroma Database™ 相结合，一次分析即可同时实现痕量成分的综合非靶向搜索与高灵敏度检测。此外，本实验采用 MMI 的 TD 模式进样，无需专用 TD 装置即可导入吸附剂上捕集的成分，系统配置因此得以简化。

■ 使用 MMI 进行 TD 模式进样

MMI 支持分流 / 不分流 (SPL) 模式、大体积进样 (LVI) 模式，也可使用 MonoTrap (GL Sciences) TD 管进行手动 TD 模式进样。MMI 升温极快，最高可达 1200°C/min，即使沸点较低的组分也能获得令人满意的峰形 (图 1)。

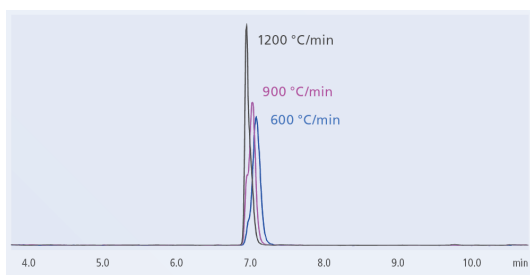


图 1 不同升温速率下 TD 模式获得的色谱图 (己酸甲酯)

■ 通过 Smart Aroma Database 自动创建同步扫描 /MRM 测定方法

本实验借助 Smart Aroma Database 创建了适用于香气分析的同步扫描 / MRM 测定方法。Smart Aroma Database 收录了约 500 种重要香气成分的分析条件与感官信息 (香气特征) (图 2)。除保留指数和质谱图信息外，每种成分还配有高达 6 组优化好的 MRM 离子对。

化合物名称	保留指数 1 IC Pure-WAX	CAS号	备注 气味特征	MRM 离子对			
				类型	m/z	CE	比率
辛酸甲酯	1382	111-11-5	椰子	T	87.00>55.00	9	100.00
3-辛醇	1382	589-98-0	蒜蒜、坚果、蘑菇	T	83.10>55.10	6	100.00
壬酸	1383	124-19-6	油脂、柑橘、青香	T	82.10>67.10	6	100.00
2,3,5-三甲苯甲酯	1387	14667-55-1	烘焙、马铃薯、霉味	T	122.10>42.10	15	100.00
甲氧基乙酯甲酯	1387	16630-66-3	热带水果、香蕉	T	120.00>74.10	6	100.00
2-乙基-3-甲氧基甲酯	1388	15707-23-0	烘焙	T	121.00>93.10	12	100.00
2-异丁基甲酯	1391	18640-74-9	番茄叶、青香	T	99.00>59.00	18	100.00
2-甲氧基甲酯	1391	578-58-5	温暖、花香、核桃	T	122.00>107.10	12	100.00
反式-3-辛烯-2-酮	1392	1669-44-9	温暖、虫息	T	111.10>55.10	9	100.00
反式-2-己烯-1-醇	1395	928-95-0	青香、叶香、核桃	T	82.10>67.10	6	100.00

图 2 Smart Aroma Database 中注册的信息

借助 Smart Aroma Database 中各成分的保留指数，结合预先测定的正构烷烃保留时间，无需标准品即可自动生成最优方法。方法创建时使用了新开发的 Smart MRM+ 功能 (图 3)。Smart MRM+ 会为每个 MRM 离子对自动优化驻留时间 (即数据采集时长)。即使同步执行扫描测定与 MRM 测定、一次覆盖 484 种成分、每种成分 2 ~ 3 个 MRM 离子对 (共 1452 个离子对)，也能保证充足的驻留时间，实现高灵敏度 MRM 测定。

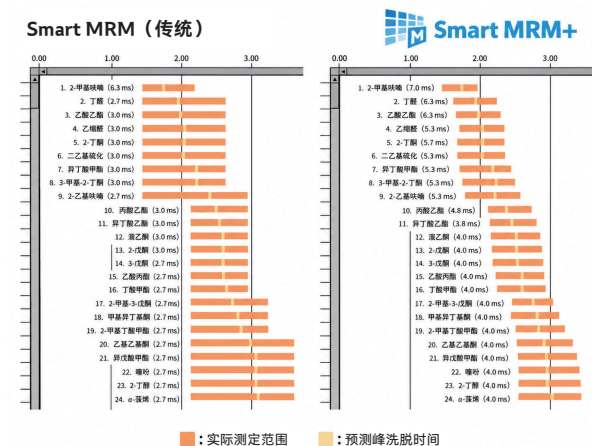


图 3 同步扫描 /MRM 分析方法中 MS 测定时间的比较

■ 样品制备与分析条件

本实验使用两种（A 和 B）市售酱油作为样品。利用整体式硅胶吸附剂 MonoTrap，分别通过气相萃取和浸没（液相）萃取富集香气成分（图 4）。具体操作：取 6 mL 样品与 MonoTrap RGPS TD（GL Sciences）一并不放入 20 mL 螺口样品瓶中，于 60 °C 下以 250 rpm 搅拌，按气相萃取或浸没萃取条件浓缩 30 min。浓缩结束后，用 Kimwipe 拭去 MonoTrap 表面附着的水分，将其装入配套 MMI 使用的不分流玻璃衬管（Xtra Inert Liner，不分流，部件号：227-36701-01）中。

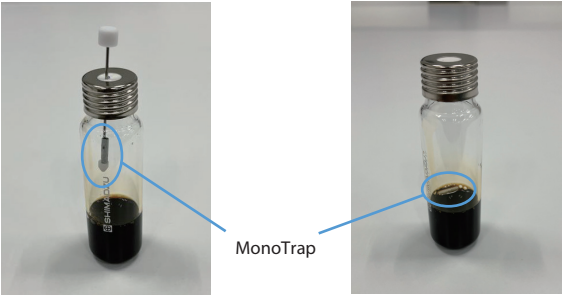


图 4 使用 MonoTrap 简单富集香气成分
（左：气相萃取，右：浸没萃取）

表 1 汇总了本实验的仪器配置与分析条件。柱后连接一段毛细管，这样即使在更换衬管时也无需降低接口温度，可防止色谱柱固定相在接口侧劣化。Easy sTop 功能会在适宜时机提示更换并自动检漏，使玻璃衬管更换更安全可靠。

表 1 仪器配置与分析条件

配置	:
GC-MS	: GCMS-TQ8040 RX
进样单元	: MMI-U
色谱柱	: InertCap Pure-WAX (30 m × 0.25 mm 内径, 0.25 μm) (GL Sciences Inc.) * 柱后连接毛细管 (30 cm × 0.25 mm 内径)， 使用微接头连接。
GC	
MMI 模式	: 热脱附 / 萃取导入法 [时间] 0 min
吹扫程序	: [温度] 35 °C [分流比] 10
脱附程序	: [时间] 10 min [温度] 250 °C [加热速率] 1200 °C /min [分流比] 10
载气	: He
载气控制	: 压力 (83.5 kPa)
柱温	: 50 °C (5 min) - 10 °C /min - 250 °C (10 min)
MS	
离子源温度	: 200 °C
接口温度	: 250 °C
采集模式	: 扫描 /MRM (使用 Smart Aroma Database 条件)
循环时间	: 扫描 0.1 s, MRM 0.2 s

■ 数据分析

使用 LabSolutions Insight Explore GCMS 对同步扫描 / MRM 测定数据进行分析（图 5）。扫描数据可经解卷积完成峰检测和谱库检索，MRM 数据则可用同一软件进行靶向分析与定量分析。

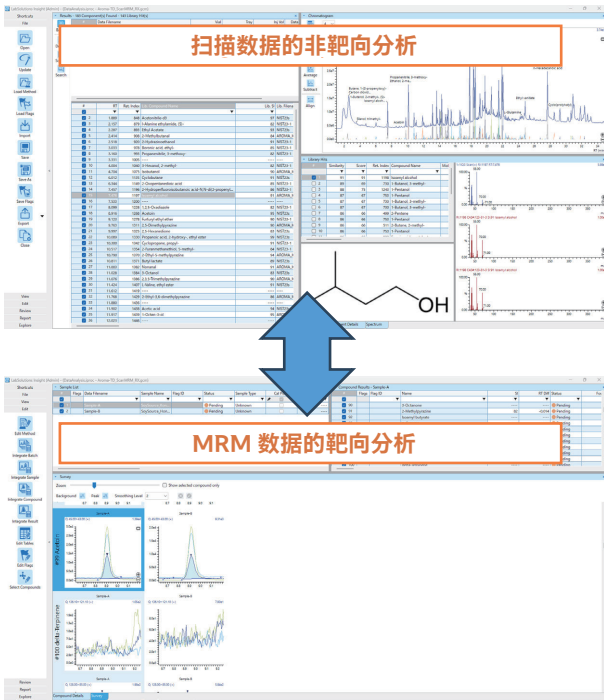


图 5 LabSolutions Insight Explore GCMS 的分析界面

■ 基于扫描数据的综合搜索

扫描数据先经解卷积完成峰检测，再通过谱库检索对检出的化合物进行定性鉴别。所用谱库为 Smart Aroma Database 附带的 AROMA_IC-WAX 质谱库及 NIST 质谱库（NIST23），相似度得分以 80 为阈值。碰撞气产生的峰和 MonoTrap 释放的硅氧烷峰不纳入分析。图 6 显示了酱油 A 通过气相萃取和浸没萃取获得的总离子流色谱图（TICC）以及通过解卷积检测到的峰。其中，气相萃取检测到 138 个峰，其中 123 种成分通过谱库检索得到定性鉴别。另一方面，浸没萃取检测到 201 个峰，获得 147 个匹配结果。由此可见，浸没萃取的覆盖更全面。异戊醇、乙偶姻、壬醛等低沸点成分在两种萃取方式中均有检出，但浸没萃取还能提取气相中很少出现的极性组分和相对高沸点的成分。谱库检索定性的化合物包括醇类、呋喃类、吡嗪类等，以及酱油特有的香气活性成分——高呋喃酮（HEMF）、对乙烯基愈创木酚和甲硫基丙醇。表 2 列出了浸没萃取后经谱库检索鉴定的主要化合物。其中部分峰即便被其他峰掩盖，其 TIC 峰与质谱图仍可通过解卷积提取出来，并借谱库检索完成定性（图 7）。这说明在扫描测定中，借助解卷积分析同样能对复杂基质的主要挥发性成分进行全面轮廓分析。

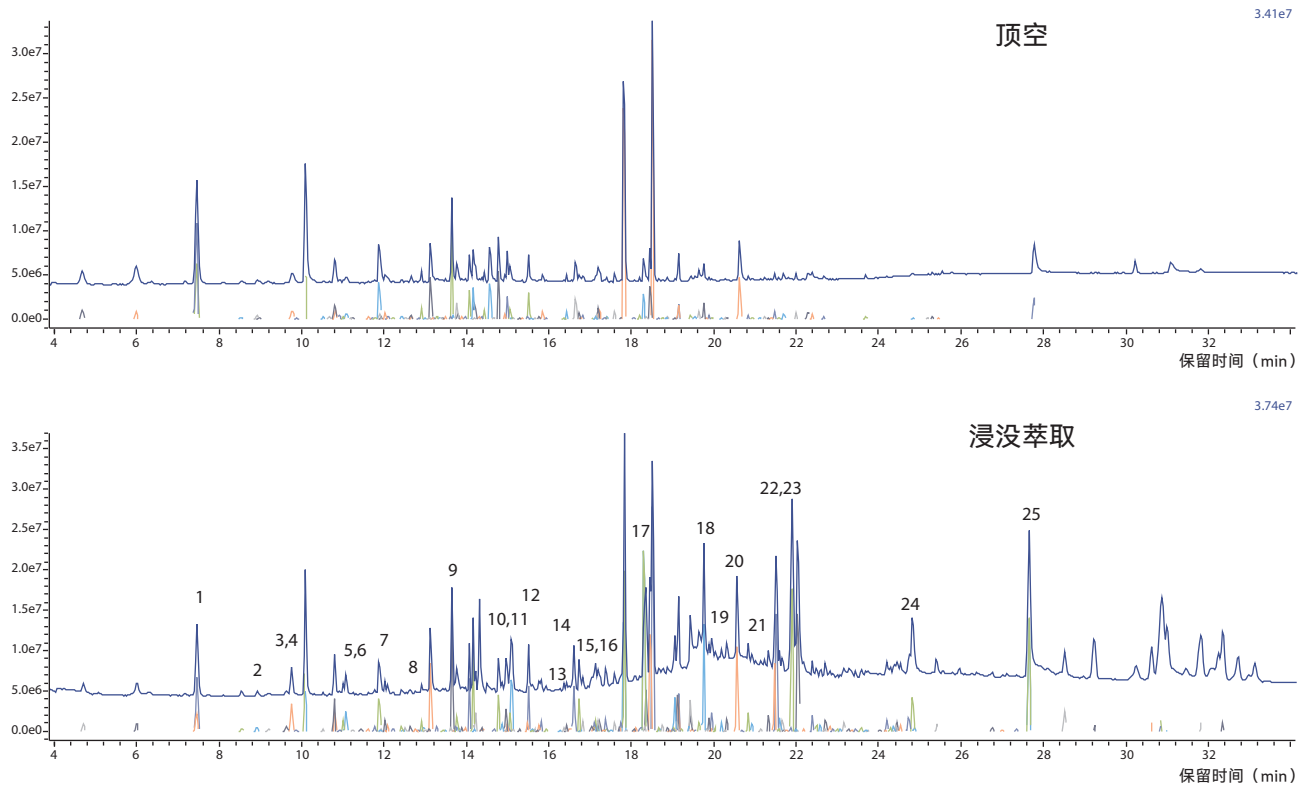


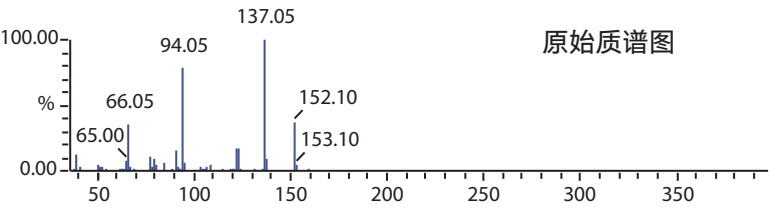
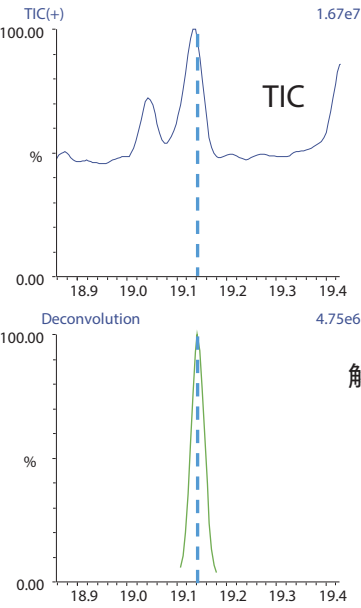
图 6 TIC 及解卷积峰检测（酱油 A）（上：气相萃取，下：浸没萃取）

表 2 谱库检索匹配化合物示例（酱油 A，浸没萃取）（部分摘录）

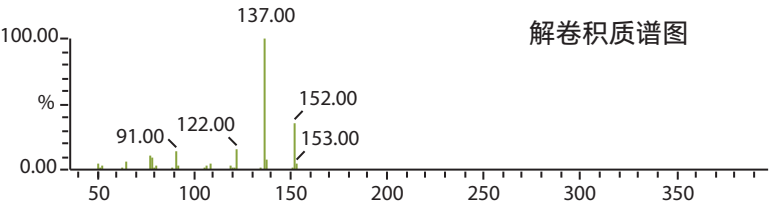
ID	保留时间（min）	保留指数（实测值）	化合物名称	相似度	谱库名称	气味 *
1	7.455	1196	异戊醇	88	AROMA_IC-WAX	威士忌、麦芽、焦香
2	8.906	1267	乙偶姻	88	AROMA_IC-WAX	黄油、奶油
3	9.620	1303	2,5- 二甲基吡嗪	93	AROMA_IC-WAX	可可、烤坚果
4	9.747	1310	2,6- 二甲基吡嗪	95	AROMA_IC-WAX	烤坚果、可可
5	11.001	1382	壬醛	88	AROMA_IC-WAX	油脂、柑橘、青香
6	11.068	1386	2,3,5- 三甲基吡嗪	94	AROMA_IC-WAX	烘焙、马铃薯、霉味
7	12.207	1458	四甲基吡嗪	92	NIST23s	
8	12.636	1485	2- 乙酰呋喃	92	AROMA_IC-WAX	香脂
9	13.640	1555	2,3- 丁二醇	97	AROMA_IC-WAX	水果、洋葱
10	14.778	1639	糠醇	98	AROMA_IC-WAX	焦香
11	14.957	1653	异戊酸	92	AROMA_IC-WAX	汗味、酸味
12	15.498	1695	甲硫基丙醇	88	AROMA_IC-WAX	甜香、马铃薯
13	16.417	1770	苯乙酸乙酯	93	AROMA_IC-WAX	水果、甜香
14	16.807	1802	环戊烯醇酮	83	AROMA_IC-WAX	
15	17.231	1838	愈创木酚	90	AROMA_IC-WAX	烟熏、甜香、药香
16	17.407	1854	苜醇	86	AROMA_IC-WAX	甜香、花香
17	19.141	2009	4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚	93	AROMA_IC-WAX	辛香、丁香
18	19.754	2067	高呋喃酮（HEMF）	89	AROMA_IC-WAX	焦糖
19	19.824	2074	2- 乙酰基 -5- 甲基呋喃	86	NIST23s	
20	20.564	2146	壬酸	93	AROMA_IC-WAX	青香、油脂
21	20.822	2171	对乙烯基愈创木酚	91	AROMA_IC-WAX	丁香、咖喱
22	21.857	2276	硫呋喃醇	86	AROMA_IC-WAX	硫味
23	21.898	2281	甘油	92	NIST23-1	
24	24.824	2604	乙基香兰素	91	AROMA_IC-WAX	花香、果香、甜香、香草
25	27.643	2884	正十六烷酸	92	NIST23s	

*Smart Aroma Database 中注册的信息。

(A)

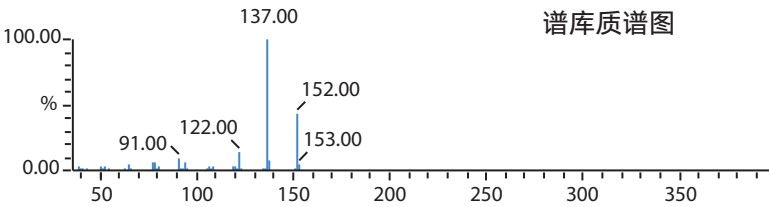
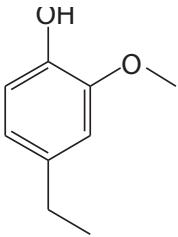


原始质谱图



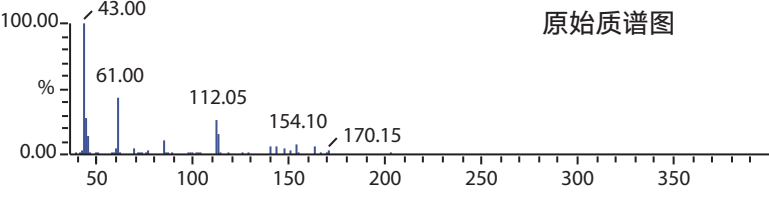
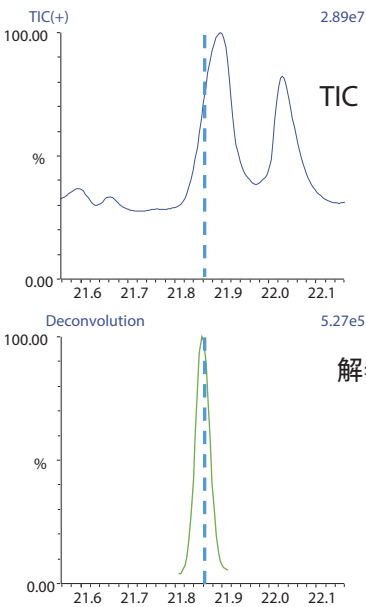
解卷积质谱图

4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚 (相似度: 93)
ID: 17

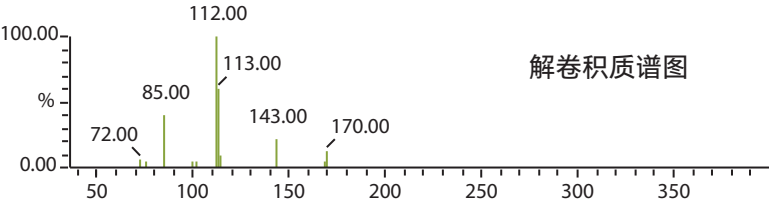


谱库质谱图

(B)

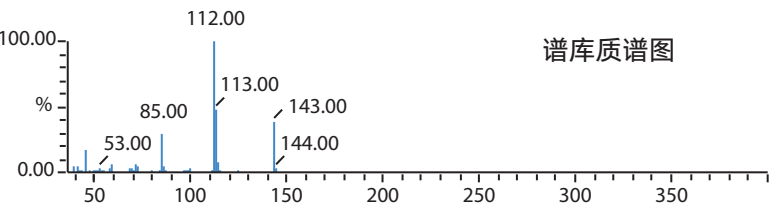
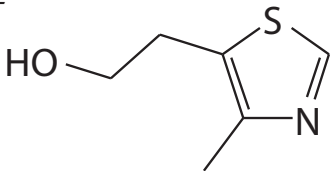


原始质谱图



解卷积质谱图

硫呋喃醇 (相似度: 86)
ID: 22



谱库质谱图

图 7 解卷积分析的检测结果与定性分析结果
A: 4- 乙基 -2- 甲氧基苯酚, B: 硫呋喃醇

■ 使用 MRM 数据鉴定痕量香气成分

MRM 数据的化合物鉴定，依据的是定量离子与确认离子的比值，以及 Smart Aroma Database 中预先收录的保留指数。由于该数据库同样收录了标准物质的质谱图，同步扫描测定获得的实测质谱图也一并作为参考。分析同步扫描 /MRM 测定所得 MRM 数据（酱油 A，浸没萃取）后，共检出 113 种香气化合物，其中既有被其他峰掩盖的，也有在扫描数据中低于检出限的痕量成分。特别是呋喃酮（HDMF）、甲硫基丙醛、二甲基三硫（DMTS）、甲基 2- 甲基 -3- 呋喃基二硫等对酱油特有香气贡献显著、气味阈值又低的关键成分，在 MRM 色谱图中清晰可辨，得到确证。酱油 A 和 B 的制造工艺不同，对比两种产品的成分后发现，各成分的峰强度存在差异（图 8）。

这些结果表明，MRM 数据既能鉴定扫描数据难以检出的低气味阈值痕量香气成分，也能分析成分间的强度差异。

■ 最终结论

本应用简报表明，通过结合 GCMS-TQ8040 RX 和 Smart Aroma Database 的同步扫描 /MRM 测定，无需进行复杂操作即可在单次分析中同时实现食品香气的综合非靶向分析和痕量成分的高灵敏度广靶向分析。本文还证明，使用 MMI 可在不使用专用 TD 仪器的情况下以 TD 模式完成测定，并且在预算或安装空间受限的情况下也能灵活应对。基于该方法的综合香气评价，有助于发掘过去容易被忽视的重要香气成分，有望为食品饮料行业的产品开发与质量控制做出重要贡献。

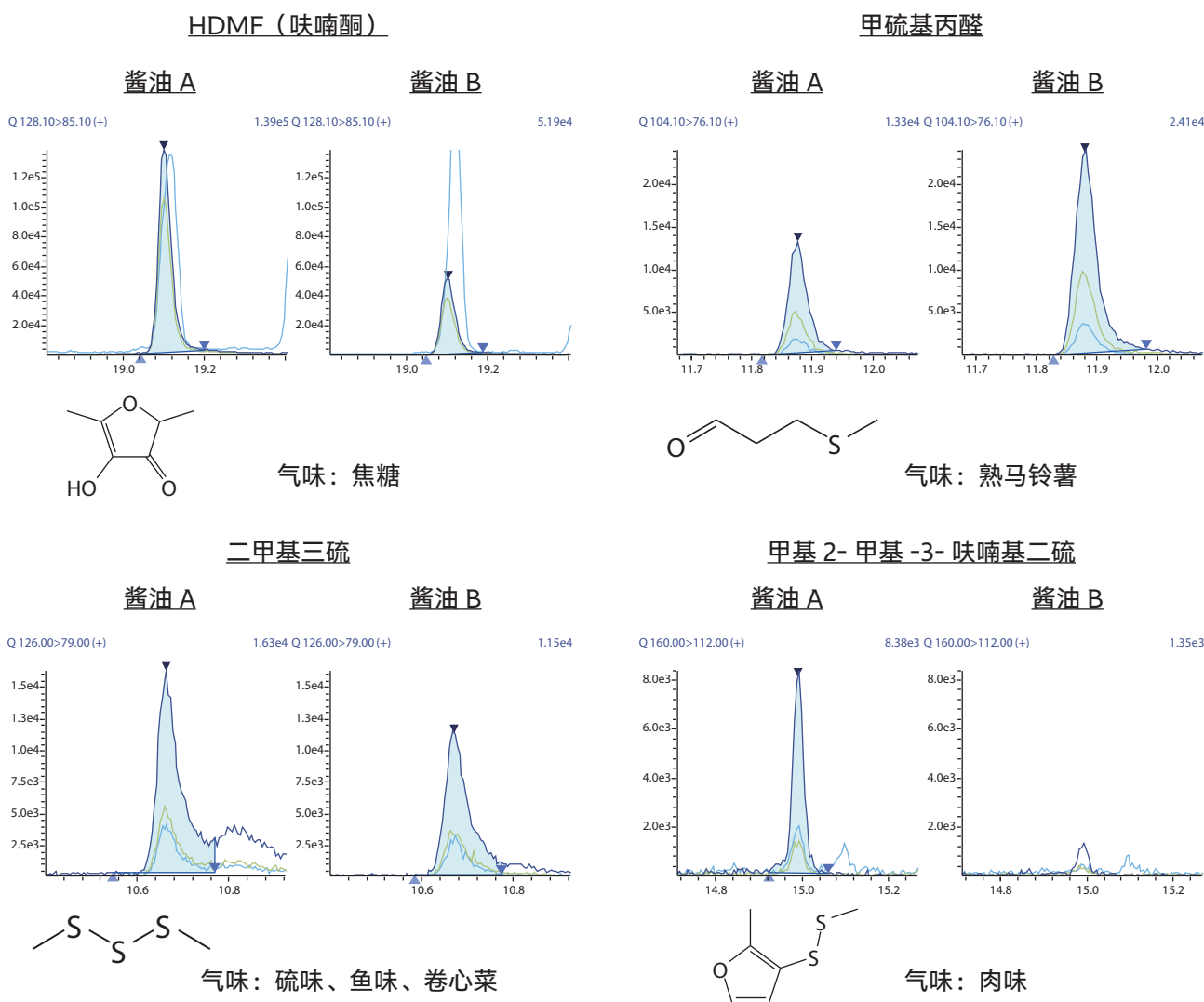


图 8 浸没萃取获得的 MRM 数据中不同酱油的峰比较

岛津应用云



Xctal 是岛津制作所或其附属公司在日本和 / 或其他国家的商标。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

* 本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
* 本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2026 年 8 月

› 请填写调查问卷

相关产品

部分产品可能已更新为新型号。



› GCMS-TQ RX系列
三重四极杆气相色谱质谱联用仪



› Smart Aroma Database™
GC-MS和GC-MS/MS数据库



› LabSolutions Insight
Explore GCMS
GCMS定性分析软件

相关解决方案

› 食品和饮料

› 风味分析

› 价格咨询

› 产品咨询

› 技术服务/支持咨询

› 其他咨询