

全二维 GC × GC-qMS 用于甜橙香精化学组分的分析

GCMS-157

摘要：本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC × GC-qMS) 对一种国产甜橙香精进行定性分析，共鉴定出质谱相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 105 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、更高的分辨率和灵敏度，结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够为复杂样品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法 甜橙香精 定性分析

香料是从带香物质中提取或以人工合成法得到的致香物质的总称，通常根据香料的来源，可将其分为天然香料和合成香料两类。天然香料是从各种天然植物的花、果、茎、根、皮或动物的分泌物中提取出来的致香物质。目前已知天然香料 3000 多种，合成香料 7000 多种。而香精则是将多种香料按照一定的比例和工艺，经人工调配而得到的具有一定香型的香料混合物。香精香料的种类、成分极为复杂，采用一维气相色谱技术对其分析有一定的困难。

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) 应用于香精成分的分析。结果表明，GC × GC-qMS 为香精成分的分析提供了很好的手段，这对于新型香味物质的开发、香精产品的安全应用以及香精香料的品质控制等均具有重要的指导意义。

实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪

GCMS-QP2010 Ultra (GC × GC-qMS)

1.2 GCMS 分析条件

GC 条件

色谱柱一: InertCap Pure Wax(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

色谱柱二: BPX-1 (2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm)

柱温程序: 40°C (2 min)_2°C/min_240°C (20 min)

载气: He

载气控制方式: 恒压 200 kPa

进样口温度: 220°C

调制周期: 6 sec 进样量: 1 μL

进样方式: 分流进样 分流比: 50:1

MS 条件

离子化方式: EI

离子源温度: 200°C 接口温度: 230°C

溶剂延迟时间: 2 min 采样频率: 50 Hz

采集方式: 全扫描 Scan

质量范围: 29~323 amu

1.3 样品制备

取甜橙香精样品，直接进样。

结果讨论

2.1 甜橙香精色谱图

影响 GC × GC 分离的因素主要有温度、线速度、固定相和柱参数。通常，全二维色谱柱所用的柱系统是以较长的或者液膜较厚的非极性柱作为第一柱，组分按沸点高低进行分离，以较短的或者液膜较薄的中等极性或极性柱作为第二柱，组分按官能团性质进行分离，结合程序升温，可以实现正交分离。但考虑到香精中大部分组分为极性化合物，

为了获得对单个化合物更好的分离，实验也考察另一套柱系统，即以较长的极性柱作为第一柱，较短的非极性柱作为第二柱。通过比较，在第二套柱系统下香精各组分更好地分布于 GC×GC 谱图的二维空间，而且更多的组分被鉴定出来，各组分的峰形也更对称。因此，本实验选择了第二套柱系统用于甜橙香精的分析。

在上述条件下得到甜橙香精的 GC×GC 的二维轮廓图如图 1 所示。其在 50~58 分钟的三维轮廓图如图 2 所示。

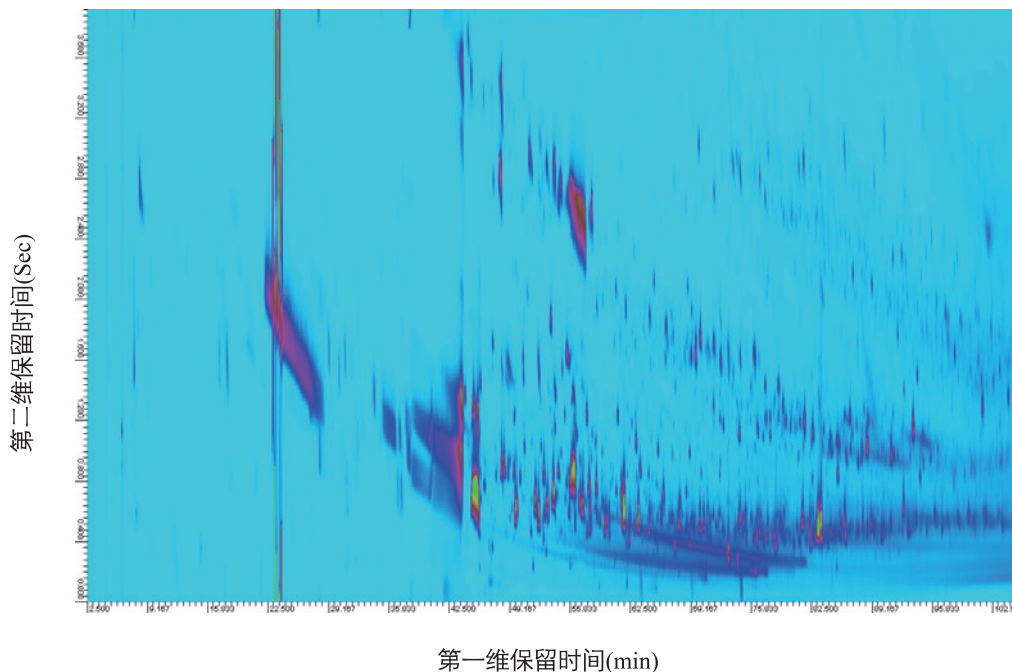


图 1 甜橙香精的二维轮廓图

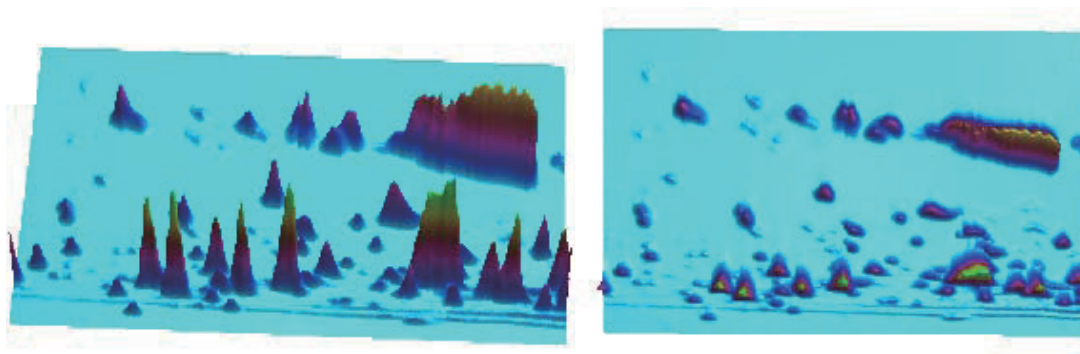


图 2 甜橙香精的三维色谱图

2.2 定性检索结果

得到的 GC×GC 数据经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。根据文献报道，（正向检索）相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 时，表明化合物的质谱具有较高的匹配度。通过检索结果进行人工核对，并结合甜橙香精的香味化学知识，最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 105 种，其分类见表 1，化合物详细结果见表 2。

表 1 GC×GC-qMS对橙油香精的分析结果

No.	化合物分类	定性组分数
1	烃类	8
2	醇类	31
3	酯类	20
4	醛类	22
5	酮类	18
6	酸类	6

表 2 甜橙香精定性结果

峰号	保留时间	化合物名称	化合物名称	分子式	相似度	反相似度	CAS号
1	7.63	乙酸乙酯	Ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	950	954	141-78-6
2	8.23	壬烷	Nonane	C ₉ H ₂₀	972	973	111-84-2
3	23.90	D-柠檬烯	D-limonene	C ₁₀ H ₁₆	977	978	5898-27-5
4	28.17	辛醛	Octanal	C ₈ H ₁₆ O	983	983	124-13-0
5	43.63	氧化柠檬烯	Limonene monoxide	C ₁₀ H ₁₆ O	979	981	1195-92-2
6	43.77	癸醛	Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	963	973	112-31-2
7	43.97	α-蒎烯	Copaene	C ₁₅ H ₂₄ O	970	973	3856-25-5
8	45.30	异蒲勒醇	Isopulegol	C ₁₀ H ₁₈ O	927	943	89-79-2
9	45.90	乙酸芳樟酯	Linalyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	965	965	115-95-7
10	48.17	β-榄香烯	Bata-Elementene	C ₁₅ H ₂₄	972	975	515-13-9
11	48.50	顺式二氢香芹醇	Dihydrocarvone	C ₁₀ H ₁₆ O	975	975	7764-50-3
12	49.77	β-松油醇	β-Terpinolol	C ₁₀ H ₁₈ O	964	973	138-87-4
13	50.77	2-十二烯醛	2-Dodecanal	C ₁₂ H ₂₂ O	923	929	4826-62-4
14	51.30	β-蒎烯	β-Selinene	C ₁₅ H ₂₄	949	954	17066-67-0
15	52.90	柠檬醛	β-Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	913	914	106-26-3
16	55.43	十二醛	Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	988	989	112-54-9
17	56.57	巴伦西亚橘烯	Valencenol	C ₁₅ H ₂₄	970	977	4630-07-3
18	63.37	L-香芹醇	Carveol	C ₁₀ H ₁₆ O	940	940	99-48-9
19	79.57	α-毕橙茄醇	α-Cadinol	C ₁₅ H ₂₆ O	908	938	481-34-5
20	93.63	香柏酮	Nootkatone	C ₁₅ H ₂₂ O	955	986	4674-50-4

备注：因篇幅所限仅列出 20 种化合物

结论

与常规气相色谱相比，GC×GC具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快、族分离效应和瓦片效应等优点，而岛津四极杆气质联用仪 GCMS-QP2010 Ultra 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 100 Hz 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 分析香精可以鉴定出更多的物质，有利于更全面地认识香精的化学成分，更准确地认识香精的组成与功能之间的关系，为增强加香配方研究的科学性、提高调香工作的效率提供有力的支持。