

MDGCMS法分析甜橙精油中挥发性成分

GCMS-109

摘要：香精香料是从带香物质中提取或以人工合成方法得到的致香物质的总称。由于香精香料的组成非常复杂，本文使用岛津公司 MDGCMS 多维气质联用仪对甜橙精油进行分析，将分离度不好的组分从第一维的流路中切割到第二维的流路中进行分析，改善分离度，分离出更多组分，适用于香精香料中挥发性成分的鉴定分析。

关键词：多维气质联用仪 香精香料

香精香料是从带香物质中提取或以人工合成方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。

关于香精香料的分析方法有许多相关报道。对于挥发性很强的香气成分最为常用的为气相色谱技术。随着色谱技术的不断发展，气相色谱柱由填充柱发展为高效毛细管柱，由单根色谱柱转化为多维色谱，以及气相色谱-质谱联用仪的出现为香精香料的分离分析提供了广阔的研究空间。

由于香精香料的组成非常复杂，本文采用具有中心切割功能的多维气质联用仪(MDGCMS)分析香精香料。作为强有力的分析手段。MDGCMS 将感兴趣的组分从第一维的流路中切割到第二维的流路中进行分析，既能改善分离度，避免复杂样品中杂质的干扰，同时能极大提高系统的峰容量，适用于香精香料中挥发性成分的鉴定分析。

本文对甜橙精油中的挥发性成分进行了定性分析，为建立甜橙香气成分的色谱图库和科学评价甜橙的香气品质奠定基础，同时也为筛选适宜加工的甜橙品种提供理论依据。

实验部分

1.1 仪器

MDGCMS 多维气质联用仪

1.2 分析条件

第一维 (GC-2010Plus, FID 检测器) :

色谱柱: Rtx-1, 60 m × 0.32 mm × 0.25 μm

进样口温度: 280°C

柱温程序: 60°C (1min)_1°C /min_180°C
_10°C /min_290°C

恒压方式: 178.8 kPa

进样方式: 分流进样, 分流比为 100:1

FID 检测器温度: 300°C

第二维 (GCMS-QP2010 Ultra) :

色谱柱: Stabilwax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

柱温程序: 60°C (60min)_1°C /min_180°C
_10°C /min_230°C

离子化方式: EI

离子源温度: 200°C

接口温度: 230°C

采集方式: Scan, amu: 35-600

切割气压力: 145.0 kPa

切割程序 1: 78.50min-79.99min

切割程序 2: 83.81min-85.40min

切割程序 3: 108.99min-110.69min

1.3 样品制备

取甜橙精油样品, 直接上机分析。

结果讨论

2.1 甜橙精油色谱图（不切割）

图1为不设切割程序时，甜橙精油在MDGCMS第一维气相上的色谱图。使用GCMS，采用相同的实验条件，对甜橙精油中的挥发性成分进行定性分析，结果如表1所示。

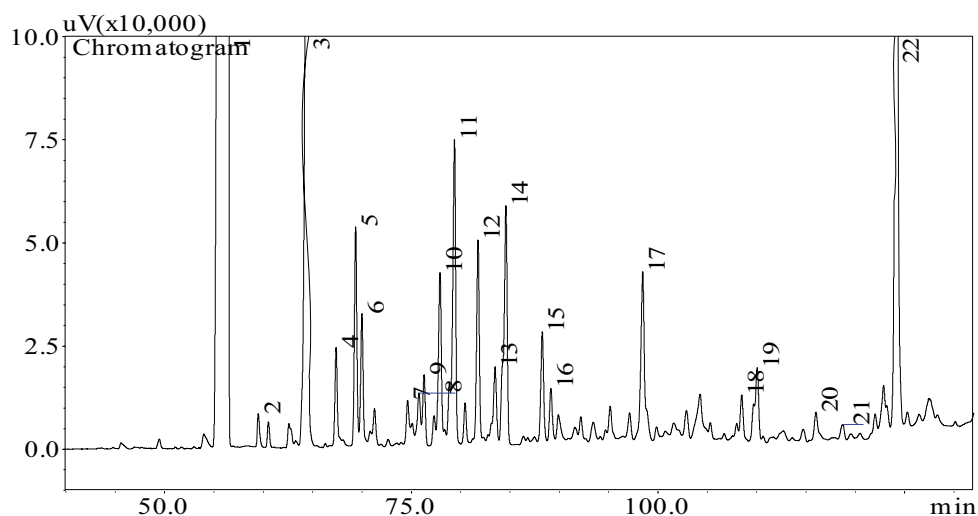


图1 甜橙精油气相色谱图（不切割）

表1 定性结果

峰号	保留时间 (min)	英文名称	中文名称	相似度
1	56.398	Limonene	柠檬烯	95
2	59.491	Octanol	辛醇	96
3	64.476	Linolool	芳樟醇	97
4	67.384	trans-p-Mentha-2,8-dienol	反式对-2,8-孟二烯-1-醇	95
5	69.359	Limonene oxide	柠檬油精氧化物 (E/Z)	92
6	70.001	Limonene oxide	柠檬油精氧化物 (E/Z)	89
7	74.623	4-Terpineol	4-萜品醇	88
8	75.778	Dihydrocarvone	二氢香芹酮	88
9	76.293	alpha.-Terpineol	α-萜品醇	96
10	77.910	Piperitol	胡椒脑	80
11	79.373	Capraldehyde	癸醛	93

12	81.759	trans-3(10)-Caren-2-ol	反式-3(10)-萜烯-2-醇	82
13	83.493	Carveol	香芹醇 (R/S)	91
14	84.584	Carvone	香芹醇 (R/S)	94
15	88.274	Perillal	紫苏醛	93
16	89.144	Geranial	香叶醛	95
17	98.450	4-Isopropenyl-1-methyl-1,2-cyclohexanediol	4-异丙烯基-1-甲基-1,2-环己二 醇	95
18	108.496	Copaene	胡椒烯	93
19	110.041	beta.-Elemene	β -榄香烯	95
20	116.006	1H-Cyclopenta[1,3]cyclopropano[1,2]benzene, octahydro-7-methyl-3-methylene- 4-(1-methylethyl)	1 氢-环戊并[1,3]环丙并[1,2]苯, 八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲 基乙基)	93
21	118.709	Humulene	葎草烯	92
22	124.208	Valencene	凡伦橘烯	96

2.1 甜橙精油色谱图 (切割)

图 2 为不设切割程序时, 甜橙精油在 MDGCMS 第一维气相上色谱图的局部放大图 (75.0-112.0 min)。可以看到 3 处红框内的峰分离度不好, 将这 3 处峰分别切割到 MDGCMS 的第二维上, 进行进一步的分离。

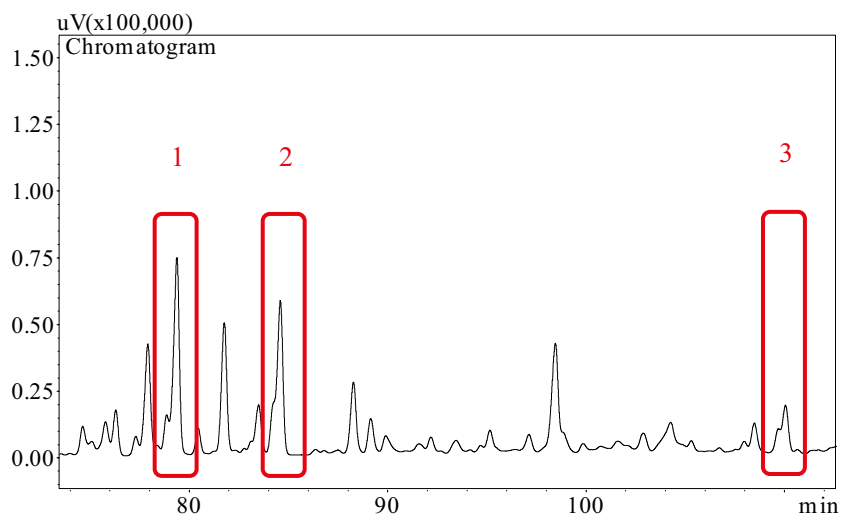


图 2 甜橙精油气相色谱图 (不切割) 75.0-112.0 min 局部放大图

图3为将图2中红框1内的峰(78.50 min-79.99 min)切割到MDGCMS的第二维上的总离子流图,第二次分离后产生7个峰,定性结果如表2所示。

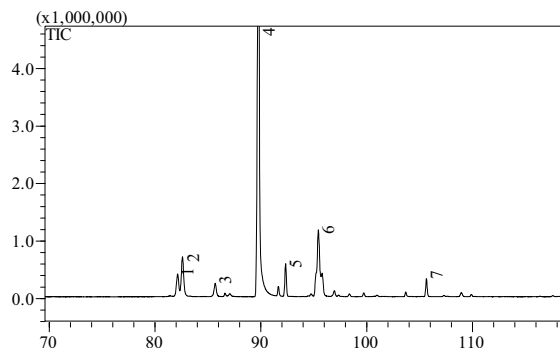


图3 甜橙精油总离子流图。切割程序:78.50 min-79.99 min

表2 定性结果

峰号	保留时间 (min)	英文名称	中文名称	相似度
1	82.142	1,2-Dimethyl-3-vinyl-1,4-cyclohexadiene	1,2-二甲基-3-乙烯基-1,4-环己二烯	91
2	82.600	3-Methyl-4-methylenebicyclo[3.2.1]oct-2-ene	3-甲基-4-亚甲基双环[3.2.1]-2-烯	91
3	85.700	2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯	90
4	89.792	Decanal	正癸醛	95
5	92.343	Santolina triene	亚麻三烯	86
6	95.433	1-p-Menthen-9-al	对-1-孟烯-9-醛	92
7	105.65	Cyclopentanone, 2-cyclopentyl-	双环薄荷酮	84

图4为将图2中红框2内的峰(83.81 min-85.40 min)切割到MDGCMS的第二维上的总离子流图,第二次分离后产生3个峰,定性结果如表3所示。

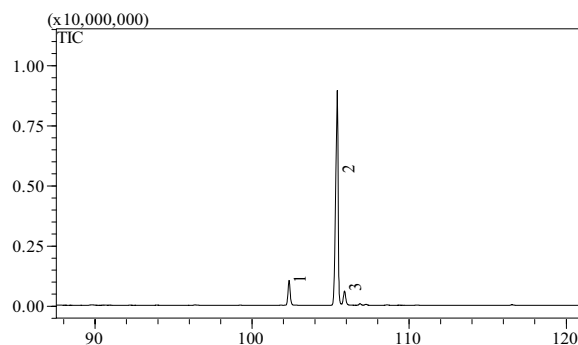


图4 甜橙精油总离子流图。切割程序:83.81 min-85.40 min

表3 定性结果

峰号	保留时间(min)	英文名称	中文名称	相似度
1	102.358	Citral	柠檬醛 (R/S)	92
2	105.425	Carvone	香芹酮	96
3	105.883	Citral	柠檬醛 (R/S)	98

图5为将图2中红框3内的峰(108.99 min-110.69 min)切割到MDGCMS的第二维上的总离子流图,第二次分离后产生4个峰,定性结果如表4所示。

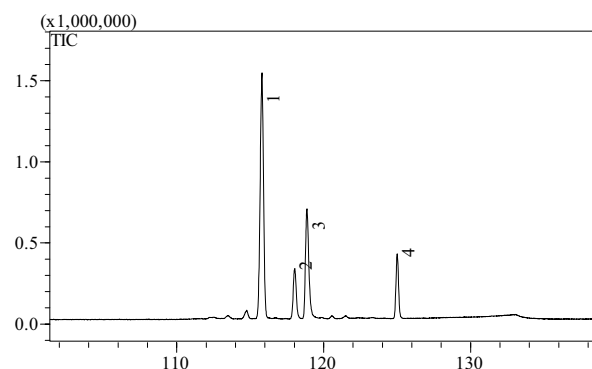


图5 甜橙精油总离子流图。切割程序:108.99 min-110.69 min

表4 定性结果

峰号	保留时间(mi n)	英文名称	中文名称	相似度
1	115.817	beta.-Elemene	β -榄香烯	95
2	118.058	Lauryl acetate	乙酸月桂酯	94
3	118.883	Palmitaldehyde	棕榈醛	95
4	125.025	Perillyl acetate	醋酸紫苏子	87

结论

使用岛津公司MDGCMS多维气质联用仪对甜橙精油进行分析,将分离度不好的组分从第一维的流路中切割到第二维的流路中进行分析,改善分离度,分离出更多组分,适用于香精香料中挥发性成分的鉴定分析。为建立甜橙香气成分的色谱图库和科学评价甜橙的香气品质奠定基础,同时也为筛选适宜加工的甜橙品种提供理论依据。