

工作简报

裂解气相色谱-质谱联用法对香叶醇的热裂解产物分析

高 茜, 向能军*, 王乃定, 秦云华, 吴亿勤
(红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 玉溪 653100)

摘 要: 采用裂解气相色谱-质谱法(Py-GC-MS)研究了香叶醇热裂解性质。以氦气为载气,将香叶醇样品分别在不同温度(300, 400, 500, 600, 650, 700, 800 °C)下进行热裂解,将热解产物直接引入气相色谱-质谱仪进行定性和半定量分析。结果表明:在700 °C时香叶醇完全裂解,裂解产物可达87种。根据主要的裂解产物和其相对含量的变化对香叶醇裂解机理进行初步探讨,为香叶醇在卷烟中的作用评价提供重要的理论依据。

关键词: 裂解气相色谱-质谱法; 香叶醇; 热裂解产物

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2011)01-0027-03

Analysis of Pyrolytic Products of Geraniol by Pyrolysis Gas Chromatography and Mass Spectrometry in Hyphenation

GAO Qian, XIANG Neng jun*, WANG Nai ding, QIN Yun-hua, WU Yi-qin
(Technical Center, Hongta Tobacco (Group) Co., Ltd., Yuxi 653100, China)

Abstract: The pyrolytic properties of geraniol were studied by the hyphenation of pyrolysis gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC-MS). Helium was used as carrier gas, and pyrolysis of the geraniol sample was performed separately at temperatures of 300, 400, 500, 600, 650, 700 and 800 °C. The pyrolyzates obtained were directly introduced into the GC-MS instrument and analyzed qualitatively and semi quantitatively. It was found that geraniol was completely pyrolyzed at 700 °C and there were 87 pyrolyzates obtained. Based on the main pyrolytic products obtained and on the change of relative contents of the products, a preliminary discussion on the mechanism of pyrolysis of geraniol was given, and a theoretical basis was proposed for the evaluation of action of the essence in the process of cigarette burning.

Keywords: Py-GC-MS; Geraniol; Pyrolyzates

香叶醇(反-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇),又名=牛儿醇、香天竺葵醇,是一种单萜烯醇,天然存在于玫瑰草油(质量分数约为80%)、香叶油、茉莉油等250多种植物中,具有类似玫瑰花香,是香料的常用主香剂,广泛应用于药物、烟草、食品配料等领域^[1]。在卷烟香味中起着重要的作用,是最为常见的烟用香料,可以增加卷烟的玫瑰香气、甜香,过多

则会产生皂香和花香。

裂解气相色谱-质谱联用法(Py-GC-MS)是一种分离天然物质的好方法,具有进样量少,可直接进样,分析速度快、重现性好等优点。裂解器按照电阻加热的方式主要有热丝(带)裂解器和管炉裂解器,都具有上述优点,且信息量大并对样品物理状态不限,但是,热丝(带)裂解器的铂丝或铂带对样品有催化作用,管炉裂解器死体积大,二次反应严重。微炉裂解器也属于管式炉裂解器的范围,但其设计思想又有明显不同:第一,将卧式改为立式,重现性大为提高;第二,裂解室改成锥形石英管,大大减少了死体积,增加了载气线流速,从而抑制了二次反应。由

收稿日期: 2009-12-13

作者简介: 高 茜(1982-)女,甘肃人,硕士,从事卷烟香精香料研究。

* 联系人

于卷烟的品质需要通过烟支燃烧后所产生的卷烟烟气来体现, 以热裂解为媒介, 通过模拟卷烟燃烧的环境, 用气相色谱-质谱联用法在瞬间即可对烟用添加剂的热裂解产物进行分离和鉴定。对烟草中多羟基吡嗪等的热裂解研究已有报道^[2-6]。

本工作采用裂解气相色谱-质谱联用法对香叶醇进行了不同温度的裂解, 并根据主要的裂解产物和其相对含量的变化对香叶醇的裂解机理进行初步探讨, 为香叶醇在卷烟中的作用评价提供重要的理论依据。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Clarus 500 气相色谱-质谱联用仪; NIST 02 和 WILEY7n 标准质谱数据库; Pyrojector II 型热裂解仪。

香叶醇标准品(纯度不小于 99%)。

1.2 仪器工作条件

气相色谱条件: PE-Elites 5MS 毛细管色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 进样口温度 250 °C, 载气为氦气(纯度为 99.999%), 流量为 1 mL · min⁻¹ (气相色谱柱头压为 1.03 × 10⁵ Pa); 升温程序: 初始温度 50 °C, 保持 1 min, 以 5 °C · min⁻¹ 速率升至 300 °C, 保持 5 min; 进样方式为分流进样, 分流比为 100 比 1。

质谱条件: 电子轰击离子源(EI), 温度 190 °C; 电子能量 70 eV, 扫描范围 40~400 amu, 传输线温度 250 °C, 扫描方式为全扫描选择离子监测。

1.3 试验方法

裂解炉为一长约 10 cm、内径约 8 mm 的石英管, 由其在外面的控制器设定电炉加热至设定的平衡温度, 用液体进样针(10 μL) 吸取 0.3 μL 香叶醇标准品, 然后从液体进样口隔垫进样, 把样品推入石英管的载体(石英棉)上, 裂解炉压力为 1.5 × 10⁵ Pa, 分别在 300, 400, 500, 600, 650, 700, 800 °C 下进行瞬间裂解, 裂解产物被载气直接导入气相色谱-质谱联用仪中进行分离和鉴定。

2 结果与讨论

2.1 裂解温度对裂解产物的影响

按试验方法分别在 300, 400, 500, 600, 650, 700, 800 °C 下对香叶醇进行热裂解。结果表明: 香叶醇裂解产物非常复杂, 300 °C 以下时, 68.15% 的

香叶醇没有裂解; 600 °C 时, 裂解产物组分明显增多, 但是裂解尚不完全, 主要是烯、酮和 5.13% 没有裂解的香叶醇; 随着裂解温度的升高, 裂解程度越来越完全, 在 700 °C 时已经发生明显变化, 此时香叶醇完全裂解; 由于从 600 °C 升至 700 °C 所得到的裂解图发生了明显的变化, 故增加了 650 °C 一档, 可以获得更加详细的信息。图 1 为 600, 650, 700 °C 条件下香叶醇裂解产物的总离子色谱图。

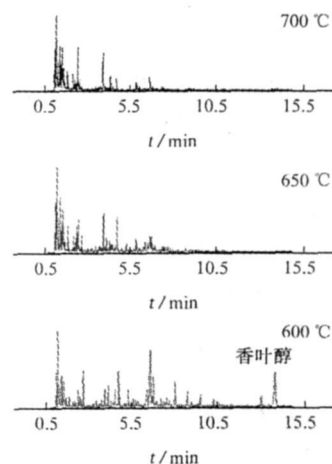


图 1 香叶醇裂解产物总离子流色谱图

Fig. 1 TIC chromatogram of pyrolytic products of geraniol

2.2 裂解产物的定性分析

对香叶醇在 300, 400, 500, 600, 650, 700, 800 °C 温度下裂解图中的挥发性组分进行定性分析, 用 NIST 02 和 WILEY7n 标准质谱数据库进行匹配, 并对其相对含量进行半定量。

香叶醇在热裂解的过程中可以裂解成芳樟醇、薰衣草醇和橙花醇等化合物, 它们是具有香味物质, 可以改善和修饰香烟的香味和抽吸口感; 随着温度升高, 香叶醇裂解的程度加深, 裂解产物变得越来越复杂, 种类也越来越多。在 300 °C 下, 主要的裂解过程为脱氢和重排, 只检测 β-月桂烯 (16.17%)、β-ε-罗勒烯 (8.42%)、芳樟醇 (1.78%)、橙花醇 (1.48%) 和高达 68.15% 的未裂解的香味醇等物质。在 400 °C 下, 只有部分香叶醇没有裂解, 占总出峰面积的 19.58%, 其次是 β-月桂烯 (40.81%)、β-ε-罗勒烯 (8.00%)、芳樟醇 (3.33%) 和橙花醇 (1.32%), 同时还有一些小分子物质如薰衣草醇 (0.12%)。在 500 °C 下, 仅剩 12.43% 的香叶醇未裂解, 其中含量最高的是 β-月桂烯 (27.17%), 其次为 β-ε-罗勒烯 (9.26%)、芳樟醇 (4.60%) 和橙花醇 (1.56%), 在这个温度下香叶醇裂解过程中经过了断键和重排。在 600 °C 下, 未裂

解的香叶醇为 5.13%, 该温度下裂解较激烈, 已出现了苯系物甲苯(0.51%)。在 700 °C 下, 香叶醇只有 0.13% 未裂解, 含量最高的为异戊二烯(18.40%), 其次为间二甲苯(10.05%), 还检测到很多苯系物。由于从 600 °C~700 °C 的裂解总离子图(TIC) 变化非常大, 所以试验增加了 650 °C 的裂解温度, 以便获得更多、更详细的信息用于探讨香叶醇裂解机理。在 800 °C 下, 香叶醇完全裂解, 主要生成一些苯系物和多环芳烃。

香叶醇在 300, 400, 500, 600, 650, 700, 800 °C 条件下的挥发性成分中, 依次得到的裂解产物的总出峰组分见图 2。

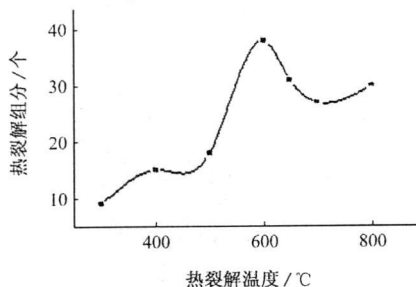
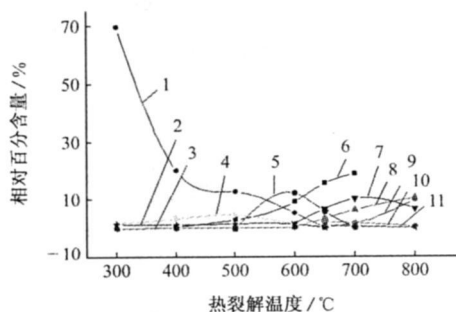


图2 热裂解温度与裂解组分关系

Fig. 2 Relationship between pyrolytic temperatures and pyrolytic components

香叶醇在不同温度下的变化趋势和部分裂解产物随着温度变化曲线见图 3。



1. 香叶醇 2. 橙花醇 3. 薰衣草醇 4. 芳樟醇 5. β -柠檬醛
6. 异戊二烯 7. 间二甲苯 8. 甲苯 9. 苯
10. 间乙基甲苯 11. 1,2,4-三甲苯

图3 香叶醇和部分裂解产物相对含量随裂解温度的变化曲线

Fig. 3 Curves showing the changes of relative contents (in w%) of geraniol and part of the pyrolyzates as related to the change pyrolytic temperatures

2.3 香叶醇的裂解机理分析

香叶醇是一种具有玫瑰香气、甜香气的香料, 可裂解为 β -柠檬醛、薰衣草醇、 β - ϵ -罗勒烯、芳樟醇和橙花醇等香味物质, 它们有可能经过降解、环化、重

排、异构化、聚合、脱氢等反应形成, 其机理非常复杂。根据香叶醇裂解过程中的裂解产物和主要裂解产物的含量变化, 可以初步推导出香叶醇的几种裂解方式见图 4。

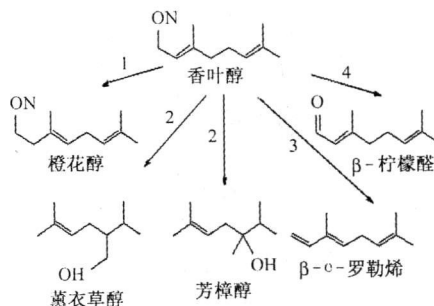


图4 香叶醇的裂解机理

Fig. 4 Mechanism of pyrolysis of geraniol

裂解方式为: 一是香叶醇发生双键重排生成橙花醇, 二是香叶醇双键断裂, 与 3 位上的碳结合生成薰衣草醇和芳樟醇两种物质; 三是香叶醇分子内脱水生成 β - ϵ -罗勒烯; 四是在伯醇和仲醇分子中, 与羟基直接相连接的碳原子上都连有氢原子, 这些氢原子由于受相邻羟基的影响, 比较活泼易被氧化变为 β -柠檬醛。

采用裂解气相色谱-质谱联用法对香叶醇进行了一系列温度下裂解产物的分析, 结果表明: 香叶醇可裂解出 β -月桂烯、 β - ϵ -罗勒烯、薰衣草醇、芳樟醇和橙花醇等 87 种物质。在 600 °C 以下 5.13% 的香叶醇没有裂解, 在 700 °C 时香叶醇几乎完全裂解, 在 800 °C 裂解产物主要为一些苯系物和多环芳烃。根据裂解产物的定性和半定量分析, 推理香叶醇在卷烟燃吸中的裂解行为可能按四种方式进行。利用裂解气相色谱-质谱联用法研究烟用香料和添加剂, 有助于分析目标物在卷烟燃吸过程中的转移和裂解行为, 为卷烟中添加香叶醇提供了理论依据。

参考文献:

- [1] BOELEN M H. Spices and condiments II. In volatile compounds in food and beverages [M]. New York: Maarse H Ed Dekker, 1991: 449-482.
- [2] 陈峰, 杨伟祖, 陈永宽. 烟草中多羟基吡嗪的提取及其热裂解行为研究[J]. 天然产物研究与开发, 2005, 17(3): 349-350.
- [3] 杨伟祖, 谢刚, 王保兴, 等. 烤烟烟叶和烟梗的热裂解产物的研究[J]. 色谱, 2006, 21(5): 606-611.
- [4] 钟洪祥, 王素方, 蔡继宝, 等. 香兰素的热裂解研究[J]. 烟草科技, 2004, 7: 22-26.

(下转第 32 页)

0.65, 1.33 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下, 反应能较快地进行, 15 min 后反应已完全且试验结果比较稳定, 在 45 min 内基本无变化。试验选择在 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下进行, 反应时间为 15 min。

2.6 共存物质的干扰

按试验方法考察了共存物质对体系的影响。当蛋白的质量浓度为 0.65 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对误差在 $\pm 5.0\%$ 之内, 1 500 倍的尿素, 500 倍的抗坏血酸、EDTA、葡萄糖, 200 倍的 L-精氨酸、L-酪氨酸、色氨酸、草酸钠, 100 倍的 L-胱氨酸、牛血清白蛋白、甘氨酸、甲硫氨酸、天冬氨酸、人血清白蛋白, 50 倍的人免疫球蛋白、DL-色氨酸、维生素 B₂、叶酸等对测定不干扰。

2.7 标准曲线和检出限

在选定的试验条件下, 分别取不同浓度前白蛋白标准溶液, 按试验方法进行测定, 并以其 ΔI 与前白蛋白质量浓度 ρ 绘制标准曲线, 前白蛋白的质量浓度在 0.067~2.82 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与其对应的 ΔI 呈线性关系, 线性回归方程为 $\Delta I = 88.54\rho - 5.74$, 相关系数为 0.997 8。检出限 ($3S/N$) 为 0.028 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.8 样品分析

从医院取处理过的正常人血清 6 份, 用 pH 7.6 的磷酸二氢钠-磷酸氢二钠缓冲溶液将样品稀释 200 倍, 取稀释后的试样溶液 10 μL , 按试验方法进行测定。同时用透射比浊法进行结果对比试验, 血清样品中前白蛋白的测定结果见表 1。

表 1 样品分析结果 ($n=6$)
Tab. 1 Analytical results of samples

样号	本法测定平均值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD /%	透射比浊测定值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	251.2	1.48	254.3
2	319.6	2.19	313.1
3	335.7	1.15	345.4
4	262.9	3.00	267.3
5	229.1	2.22	234.5
6	277.7	2.31	282.3

试验结果表明: 两种方法测定结果基本一致。

参考文献:

[1] 吴俊琪, 范顺富, 何航兵. AAG, AAT 的检验在肝脏疾病中的意义[J]. 江西医学检验, 2000, 18(2): 79-86.

[2] TUTEN M B, WOGR S, DASSE F, et al. Utilization of prealbumin as a nutritional parameter[J]. JPEN, 1985, 9(6): 709-711.

[3] INOUE Y, NEZU R, MATSUDA H, et al. Rapid turnover proteins as a prognostic indication cancer patients[J]. Surg Today, 1995, 25(6): 948-951.

[4] 韦京豫, 徐琪寿, 陈汉民, 等. 血清前白蛋白的火箭免疫电泳测定法极其应用[J]. 解放军预防医学杂志, 1991, 9(6): 437-440.

[5] COWLEY D M. A radioimmunoassay of human prealbumin in body fluids[J]. Clin Chim Acta, 1983, 143: 69-70.

[6] 郭兑山, 王富伟. 血清前白蛋白的自动透射比浊法[J]. 中华检验医学杂志, 1991, 1(3): 130-133.

[7] 陈小莉, 蔡东联, 胡同杰. 酶联免疫吸附法测定健康成人血清前白蛋白、转铁蛋白和视黄醇结合蛋白[J]. 肠外与肠内营养, 1999, 6(1): 38-40.

[8] 韩志辉, 吕昌银, 杨胜圆. 硫化银体系共振散射光谱研究及分析应用[J]. 光谱实验室, 2005, 22(2): 242-246.

[9] 刘绍璞, 范莉, 胡小莉, 等. 某些氨梭络合型染料与蛋白质相互作用的共振瑞利散射研[J]. 化学学报, 2004, 62(17): 1635-1640.

[10] 达毛拉, 杰力里, 黄承志. 酚藏红花与 DNA 作用的共振散射光谱特征及痕量 DNA 的测定[J]. 分析化学, 1999, 27(10): 1204-1207.

[11] JIANG Z L, PAN H C, YUAN W E. Change color effect and spectral properties of gold nanoparticle cationic surfactants system[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2004, 20(5): 523-528.

[12] 蒋治良, 孙双姣. 金属(II)-DDTC 螯合微粒的共振散射光谱特性及分析应用[J]. 桂林工学院学报, 2007, 27(3): 393-396.

[13] 邓俊耀, 孙双姣, 蒋治良, 等. 免疫球蛋白 G 的免疫共振散射光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26: 1487-1489.

[14] 武建国. 适用临床免疫学检验[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1990: 218-219.

(上接第 29 页)

[5] 张敦铁, 殷发强, 何佳文. 三种 Amadori 化合物的热解研究[J]. 中国烟草学报, 2006, 12(2): 13-16.

[6] BAKER R R, MASSEY E D, SMITH G. An over

view of the effects of tobacco ingredients on smoke chemistry and toxicity[J]. Food and Chemical Toxicology, 2004, 42S: S53-S83.