

静态顶空与顶空 - SPME - 气质联用法 在烟用香料分析中的比较

王昊阳¹, 郭寅龙¹, 张正行², 安登魁²

(1. 中国科学院上海有机化学研究所 上海质谱中心, 上海 200032; 2. 中国药科大学 药学院,
江苏 南京 210009)

摘 要: 对静态顶空和顶空 - SPME - 气相色谱 - 质谱联用法在烟用香料分析中的应用进行了比较。通过比较发现顶空 - SPME 法更适用于挥发性成分含量较低的香料的研究和质量控制。

关键词: 顶空; 气相色谱 - 质谱; 固相微萃取 (SPME); 香料

中图分类号: O657.63; S572 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2004)03 - 0115 - 03

Comparison of Static Headspace and Headspace - SPME - GC - MS Methods for Tobacco Flavors Analysis

WANG Hao-yang¹, GUO Yin-long¹, ZHANG Zheng-xing², AN Deng-kui²

(1. Shanghai Mass Spectrometry Center, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai 200032, China;
2. Pharmaceutical Institute, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Static headspace - GC - MS and headspace - SPME - GC - MS methods for the analysis of volatile compounds in tobacco flavors were compared. Experimental results showed that the sensitivity of headspace - SPME was higher than that of static headspace, thus the former is more suitable for the analysis and quality control of flavors.

Key words: Headspace; Gas chromatograph - mass spectrometer; SPME; Tobacco flavor

采用何种采样方法一直是香料顶空分析的热点问题^[1]。本文对比了静态顶空^[2]和顶空 - SPME^[1,3] - 气相色谱 - 质谱联用法在分析香料中的应用, 实验结果表明顶空 - SPME 的灵敏度高于静态顶空分析法。因此, 在分析挥发性成分含量较低的香料样品时, 顶空 - SPME - 气相色谱 - 质谱联用法是较合适的方案。

1 实验部分

1.1 仪 器

仪器: 美国 VARIAN 公司的 GC - MS (CP-3800 气相色谱仪, Saturn2000 离子阱质谱仪); 工作站为 Saturn GC - MS Workstation (Version 5.41)。COMBI PAL 顶空分析自动进样器。

气相色谱条件: CP-SIL-8 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), 载气为氦气。进样口 250 °C, 程序升温条件: 柱初温 50 °C, 停留 5 min, 再以 5 °C/min 升至 200 °C, 流速 1 mL/min, 分流比 50 : 1。

质谱条件: 电子轰击源 (EI), 电子能量 70 eV, 离子阱温度 200 °C, 质量扫描范围: 30 ~ 500 u。

1.2 样品与试剂

香料样品 (由龙岩卷烟厂提供, 编号: L-1、L-4、L-7) 为香料植物乙醇和 1,2-丙二醇提取物, 外观为黑褐色的膏状物。实验用水为双蒸水, 正构烷烃 (C₆ ~ C₄₄, Chem. Service 公司)。

1.3 实验条件

静态顶空法: 取香料 0.5 g, 置 10 mL 的顶空瓶中, 加入 1 mL 饱和 NaCl 溶液。100 °C 预热 20 min。抽取顶空气体 500 μL, 进行气相色谱 - 质谱分析^[2]。

顶空 - SPME 法: 取香料 0.5 g, 置 10 mL 的顶空瓶中, 加入 1 mL 饱和 NaCl 溶液。80 °C 条件下

收稿日期: 2003 - 05 - 29; 修回日期: 2004 - 03 - 12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20175034); 国家烟草专卖局计划项目 (110200101043)

作者简介: 王昊阳 (1978 -), 男, 河南平顶山人, 博士研究生; 郭寅龙, 联系人。

75 μ m Carboxen/ PDMS 萃取头 (SUPELCO 公司) 在顶空气相中萃取 30 min, 然后再将萃取头在 250 进样口中热解吸 3 min, 进行气相色谱 - 质谱分析。

2 结果与讨论

静态顶空和顶空 - SPME - 气相色谱 - 质谱法对 3 种香料的分析结果分别列于表 1、表 2 和表 3 (注: 乙醇和 1,2-丙二醇不计入相对含量)。香料 L-1 中主要的香味成分有薄荷醇、乙酸戊酯、丙酸乙酯和乙酸乙酯。香料 L-4 中主要的香味成分有糠醛和顺-橙花叔醇。香料 L-7 中主要含有大马酮。图 1 为 L-1 号香料所得到的分析总离子流图。

表 1 L-1 样品中所检出的挥发性成分

Table 1 Volatile compounds detected by static headspace and headspace - SPME in (L-1) sample

Peak No	Compound	M_r	Relative content/ %		Retention index
			Static headspace	Headspace SPME	
1	Ethyl acetate (乙酸乙酯)	88	32.8	21.6	
2	Propanoic acid ethyl ester (丙酸乙酯)	102	52.3	21.2	
3	Acetic acid pentyl ester (乙酸戊酯)	130	13.6	10.3	877
4	Camphene (苧烯)	136	0.3		953
5	Benzyl alcohol (苯甲醇)	108		2.1	1039
6	1-Menthol (薄荷醇)	156	0.7	17.8	1183
7	Ethyl maltol (乙基麦芽酚)	140	0.1	8.6	1202
8	Bronyl acetate (龙脑乙酯)	196	0.1	1.4	1292
9	Eugenol (丁子香烯)	164		4.3	1359
10	β -Caryophyllene (β -石竹烯)	204		0.9	1424
11	Cumarin (香豆素)	146		2.1	1448
12	Benzyl alcohol benzoic ester (苯甲酸苯甲酯)	212		9.7	1777

表 2 L-4 样品中所检出的挥发性成分

Table 2 Volatile compounds detected by static headspace and headspace - SPME in (L-4) sample

Peak No	Compound	M_r	Relative content/ %		Retention index
			Static headspace	Headspace SPME	
1	Acetic acid ethyl ester (乙酸乙酯)	88	8.0	3.2	
2	Furfural (糠醛)	96	40.5	10.6	835
3	α -Pinene (α -蒎烯)	136	3.6		935
4	Benzaldehyde (苯甲醛)	106	9.3	4.8	955
5	Acetophenone (苯乙酮)	120	1.4	1.2	1069
6	2-Furanmethanol propanoate (丙酸-2-呋喃甲酯)	154	1.6	1.4	1109
7	Benzeneacetic acid ethyl ester (苯乙酸乙酯)	164	4.2	1.9	1247
8	Cinnamaldehyde + 4-ethyl-2-methoxy-phenol (月桂醛 + 4-乙基-2-甲氧基-酚)	132/ 152	7.3	13.3	1282 + 1283
9	Vanillin (香兰素)	152	1.9	1.4	1402
10	Z-Nerolidol (顺-橙花叔醇)	222	12.4	21.8	1559
11	Benzyl alcohol benzoic ester (苯甲酸苯甲酯)	212	14.1	40.4	1777

表 3 L-7 样品中所检出的挥发性成分

Table 3 Volatile compounds detected by static headspace and headspace - SPME in (L-7) sample

Peak No	Compound	M_r	Relative content/ %		Retention index
			Static headspace	Headspace SPME	
1	Furfural (糠醛)	96		2.0	835
2	2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolane (2-乙基-4-甲基-1,3-二氧戊环)	116		3.4	843
3	2-Acetylfuran (2-乙酰基-呋喃)	110		1.6	912
4	2-Methyl-2-(2-methylpropyl)-1,3-dioxolane (2-甲基-2-(2-甲基丙基)-1,3-二氧戊环)	144		2.1	944
5	2-Butyl-4-methyl-1,3-dioxolane (2-丁基-4-甲基-1,3-二氧戊环)	144		4.3	949
6	6-Methyl-5-hepten-2-one (6-甲基-5-庚烯-2-酮)	126		1.5	987
7	2-Acetyl pyrrole (2-乙酰基吡咯)	109		1.2	1066
8	Anethole (茴香脑)	148		2.9	1295
9	Damascenone (大马酮)	190	100	71.5	1385
10	Cumarin (香豆素)	146		2.9	1448
11	Benzyl alcohol benzoic ester (苯甲酸苯甲酯)	212		6.6	1777

静态顶空和顶空 - SPME 在分析结果上不同的主要原因有: (1) 静态顶空分析是一种非浓集型的气体分析方法, 只有挥发性物质在顶空气相中具有足够的浓度时, 才能得到良好的分析结果^[3]。顶空 - SPME 分析法能对挥发性成分进行在线浓集, 因此灵敏度较高。(2) 一般情况下顶空 - SPME 的最佳分析温度较静态顶空低, 有时两种方法检出化合物的种类会有所不同。(3) 化合物在气相和萃取头固定相之间分配系数的不同也造成了两种分析结果的差异^[4]。但是综合来看在分析挥发性成分浓度较低的香料时, 采用顶空 - SPME 方法能得到更多和更明确的信息。

致谢: 感谢龙岩卷烟厂的廖启斌等人提供的香料样品

参考文献:

- [1] STEINHART H, STEPHAN A, BUCKING M. Advances in flavor research[J]. J High Resolut Chromatogr, 2000, 23(7/8): 489 - 496.
- [2] 王昊阳, 郭寅龙, 张正行, 等. 自动化静态顶空 - 气相色谱 - 质谱对天然香精中挥发性化学成分的快速分析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 9 - 13.
- [3] MARRIOT P, SHELLIE R, CORNWELL C. Gas chromatographic technologies for analysis of essential oil[J]. J Chromatogr, A, 2001, 934(1): 1 - 22.
- [4] HEATHER L, JUNSUZ P. Evaluation of solid phase micro-extraction[J]. J Chromatogr, A, 2000, 885(1): 153 - 193.

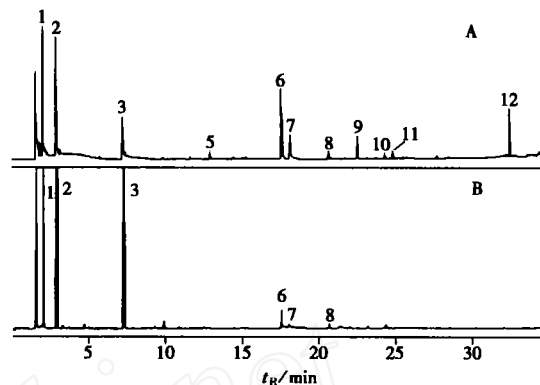


图 1 样品的顶空 - 气相色谱总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile compounds in (L-1) sample

A. Headspace - SPME analysis; B. Static headspace analysis

(上接第 114 页)

表 1 混合标样测定结果

Table 1 Test results of the mixed standard samples

Standard sample	Original w_0 / %	Found w_f / %	E_r / %
nC_5	1.10, 1.52, 0.84	0.92, 1.39, 0.76	- 16.3, - 8.5, - 9.5
CH_3OH	1.96, 2.13, 1.04	1.77, 1.86, 0.88	- 9.6, - 12.67, - 15.38
MTBE	90.66, 92.39, 95.48	91.51, 93.08, 95.18	0.94, 0.72, - 0.31
TBA	2.93, 1.77, 1.08	2.88, 1.63, 1.21	- 1.70, - 7.90, 12.03
SBA	1.62, 2.18, 1.15	1.35, 2.04, 1.03	- 17.17, - 6.40, - 10.40
DIB	1.74, 1.14	1.69, 0.94	- 2.87, - 17.5

为进一步考察本法测定低含量杂质组分的准确性, 用 MTBE 装置生产的 MTBE 产品样品, 加入不同含量的杂质, 测定各杂质组分的回收率, 见表 2。

由表 2 可知, 回收率在 90% ~ 105%, 证明用本法测定 MTBE 产品中的杂质组分, 准确性满足要求。

表 2 回收率测定结果

Table 2 Results of recovery test

Impurity components in samples	nC_5	CH_3OH	TBA	SBA	DIB
Original w_0 / %	0.12	0.02	0.19		0.71
Added w_0 / %	0.33	0.69	0.71	0.58	0.51
Found w_f / %	0.42	0.68	0.95	0.59	1.21
Recovery R / %	91.7	95.2	104	102	98.2

参考文献:

- [1] 顾惠祥, 阎保石. 气相色谱实用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. 425.