

同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱法在烟用香精检测上的应用研究

廖惠云 李涛 朱筱娟 姚美琴

(南京卷烟厂技术中心, 南京市向阳工业区梦都路30号 210012)

摘要: 本文采用了同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱 (SDE-GC/MS) 法定性定量分析了香精中的挥发性成分。实验结果表明: 从该香精中检出28种化合物, 其中萜类物质的数量最大, 以香兰素 ($32.571\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、萜品油醇 ($21.474\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、香叶醇 ($17.804\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 和芳樟醇 ($13.928\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) 为主; 酸类物质的含量最高, 其中山梨酸的含量高达 $533.161\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; 并对该方法的重复性进行了实验考证, 结果表明重复性较理想。

关键词: 同时蒸馏萃取 香精 气相色谱/质谱

烟用香精香料是卷烟生产中不可缺少的原料, 其配方也是烟草工业企业的核心技术之一。目前香精中挥发性成分的分析一般采用水蒸气蒸馏、有机溶剂萃取、超临界流体萃取 (SFE) 等方法^[1,2], 但提取方法样品消耗量大, 费时费力。近年来同时蒸馏萃取 (Simultaneous Distillation and Extraction, 简称为SDE) 日渐成为香精分析的重要手段。廖启斌等人采用同时蒸馏萃取的前处理分离方法, 经气相色谱 (GC) 和气质谱联 (GC/MS) 对烟用香料进行了分析鉴定^[3]; 盛志艺等人采用同时蒸馏萃取/色谱分析法对烟用香精的香味成分进行了提取和定量测定, 通过香精的掺兑实验和高温处理等验证实验, 证明了此方法的灵敏性和有效性^[4]。本文讲述了利用SDE-GC/MS对香精中的挥发性物质进行了定性定量分析, 并探讨了SDE方法的重复性。

1 实验部分

1.1 样品及试剂

香精样品: 选择BA70牌号香精作为分析样品, 其相对密度为 $1.1825\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

试剂: 二氯甲烷, 氯化钠, 无水硫酸钠, 无水乙醇, 标样乙酸苯甲酯, 试剂均为分析纯。

1.2 仪器

仪器: HP6890型气相色谱仪, 气相色谱 (HP6890) /质谱 (HP5972) 联用仪, 同时蒸馏萃取仪, 旋转蒸发仪。

色谱条件: 毛细管柱: HP-FFAP毛细管色谱柱 ($50\text{m}\times 0.2\text{mm}\times 0.3\mu\text{m}$); 检测器: FID; 载气: 氮气, 流速 $1.0\text{mL}/\text{min}$; 进样口温度: 260°C ; 进样方式: 分流进样, 分流比10:1; 柱温: 采取程序升温, 60°C (1min) ~ 200°C (50min), 升温速率: $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

质谱条件: 离子化电压: 70eV ; EI离子源温度: 180°C ; 谱图检索: WILEY、NBS和结构谱图库3个谱库进行检索。

1.3 实验方法

样品前处理: 用移液管移取BA70号香料10mL, 加入350mL水和适量的NaCl, 放入烧瓶中, 进行同时蒸馏萃取 (见图1) 3h, 得到50mL二氯甲烷萃取液。加适量无水硫酸钠干燥, 静置过夜, 于旋转蒸发仪上浓缩, 加标样至1mL。

样品定性定量方法: 经前处理制备得到的分析样品, 以GC和GC/MS进行分析。组分以NBS、WILEY 和结构谱图库3个谱库串联检索定性; 实验中采用内标法定量测定组分的含量, 响应因子按1计算。

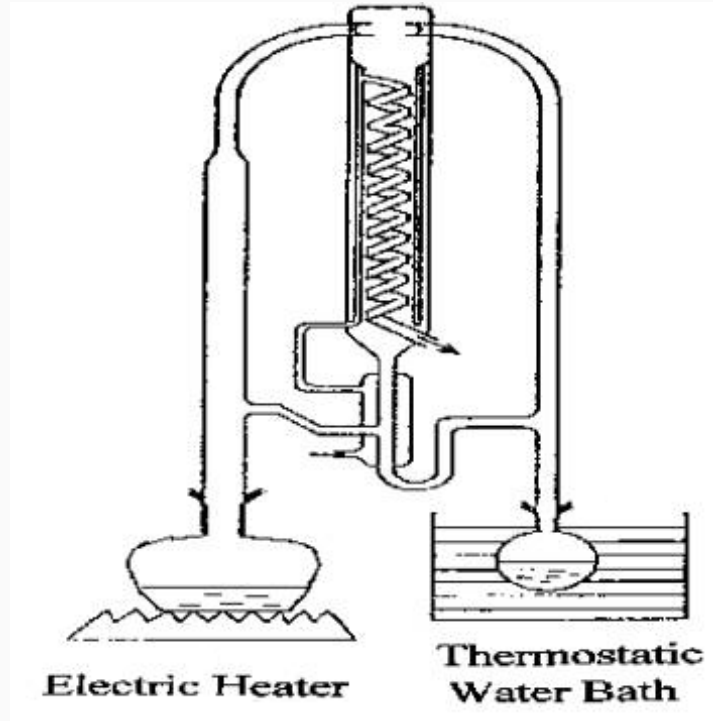


图1 同时蒸馏萃取装置

2 结果与讨论

2.1 香精挥发性成分的定性定量分析

香精样品按1.3中样品前处理方法进行处理，所得样品进行GC和GC/MS分析，其图谱如下图2和图3所示。所得数据按1.3样品定性定量方法进行处理，结果如下表1所示。

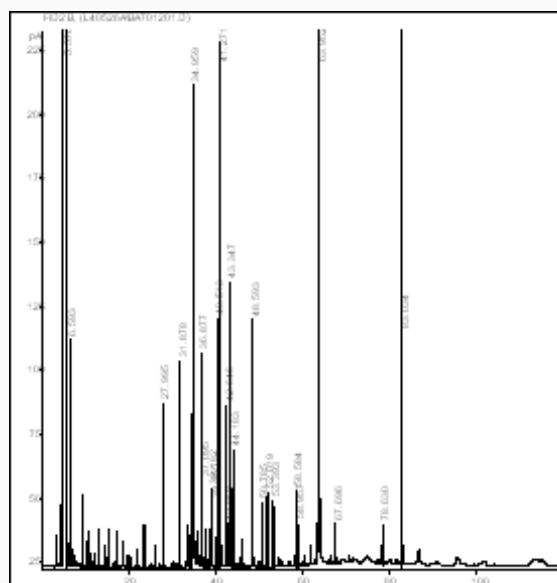


图2 BA70号香料的SDE-GC气相色谱图

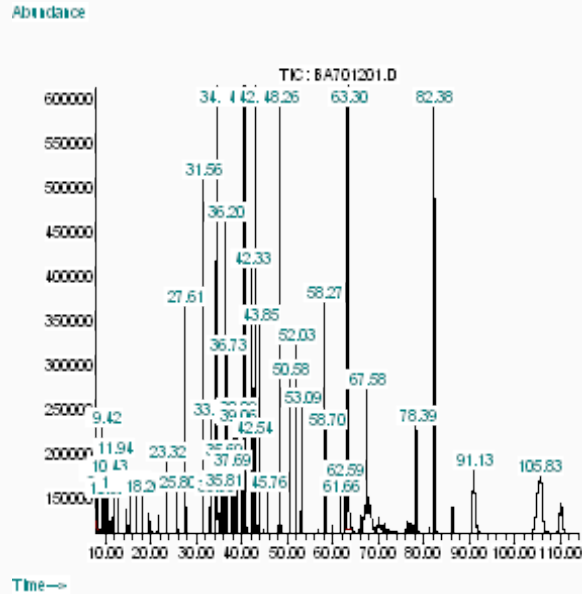


图3 BA70号香料的SDE-GC/MS总离子色谱图

表1 香精BA70挥发性成分的分析结果

序号	保留时间/min	组分名称	分子式	含量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
1	9.613	2,6,6-三甲基-2-乙烯基二氢吡喃	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	2.852
2	13.152	柠檬烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.711
3	15.527	β -罗勒烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.839
4	17.196	萜品油烯	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	1.790
5	18.682	1-羟基-2-丙酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	1.289
6	26.167	面包酮	$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$	1.217
7	27.995	糠醛	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	9.240
8	31.878	芳樟醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	13.928
9	33.739	1-乙氧基-2-丙醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	2.470
10	34.297	5-甲基糠醛	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	2.019
11	34.959	1,2-丙二醇	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	37.323
12	36	4-羧基戊酸乙酯	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	1.979
13	36.215	2-乙氧基-1-丙醇	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	1.008
14	36.877	丁酸	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	13.558
15	37.095	丙酸甲酯	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	5.324
16	39.355	罗勒烯醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	4.156
17	40.513	萜品油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$	21.474
18	41.271	2-甲基四氢噻吩	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$	37.449
19	44.183	香茅醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	8.234
20	46.097	橙花醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	1.896
21	48.593	香叶醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	17.804
22	50.785	丁基香叶酮	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$	4.850
23	53.393	5-乙氧基甲基糠醛	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$	4.467
24	58.957	乙酸香叶醇	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$	3.563
25	63.952	山梨酸	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$	533.161
26	67.696	十六酸甲酯	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	3.275
27	78.63	油酸甲酯	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_2$	21.510
28	83.033	香兰素	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$	32.571

从上表分析结果可知，该香精中主要含有萜类、萜类衍生物、脂肪酸酯、醇醛类和一些杂环化合物。萜类

物质的数量最大,其中以香兰素(32.571 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、萜品油醇(21.474 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)、香叶醇(17.804 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)和芳樟醇(13.928 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)为主;酸类物质的含量最高,其中山梨酸的含量高达533.161 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;脂肪酸酯中油酸甲酯的含量最高为21.510 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;杂环化合物中2-甲基-四氢噻吩的含量高达37.449 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.2 同时蒸馏萃取方法重复性实验

按1.3样品前处理步骤连续采样3次,所得样品进行GC和GC/MS分析,所得结果如下表2所示。

表2 采用SDE前处理方法的重复性(n=3)

序号	组分名称	含量($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)				变异系数(%)
		No1	No2	No3	平均含量	
1	2,6,6-三甲基-2-乙基二氢吡喃	2.852	3.137	3.089	3.026	5.00
2	柠檬烯	1.711	2.033	1.774	1.839	9.30
3	β -罗勒烯	1.839	2.085	2.068	1.997	6.90
4	萜品油烯	1.993	2.266	2.028	2.096	7.10
5	1-羟基-2-丙酮	1.289	1.256	1.152	1.232	5.80
6	面包酮	1.217	1.226	1.208	1.217	0.70
7	糠醛	9.240	9.115	8.245	8.867	6.10
8	芳樟醇	13.928	11.702	12.024	12.551	9.60
9	1-乙氧基-2-丙醇	2.470	2.667	3.413	2.850	17.50
10	5-甲基糠醛	2.019	1.970	1.786	1.925	6.40
11	1,2-丙二醇	37.323	37.467	39.902	38.231	3.80
12	4-羧基戊酸乙酯	1.979	1.901	1.777	1.885	5.40
13	2-乙氧基-1-丙醇	1.008	1.153	1.473	1.211	19.60
14	丁酸	13.558	12.786	13.272	13.205	3.00
15	丙酸甲酯	5.324	5.459	5.831	5.538	4.70
16	罗勒烯醇	4.156	4.489	3.773	4.139	8.70
17	萜品油醇	21.474	23.014	18.981	21.156	9.60
18	2-甲基四氢噻吩	37.449	36.218	34.795	36.154	3.70
19	香茅醇	8.234	7.856	7.375	7.822	5.50
20	橙花醇	1.896	1.564	1.794	1.751	9.70
21	香叶醇	17.804	13.803	16.480	16.029	12.70
22	丁基香叶酮	4.850	4.665	4.576	4.697	3.00
23	5-乙氧基甲基糠醛	4.467	4.334	3.957	4.253	6.20
24	乙酸香叶醇	3.563	3.143	3.296	3.334	6.40
25	山梨酸	533.161	609.648	673.465	605.424	11.60
26	十六酸甲酯	3.275	4.382	4.744	4.134	18.50
27	油酸甲酯	4.869	6.470	7.160	6.166	19.10
28	香兰素	39.664	42.199	44.972	42.278	6.30

由上表可知,3次平行实验的组分含量变异系数(CV值)小于10%的组分有22种,占总组分的78.6%;其余6种组分的CV值在10%和20%之间。表明同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱法检测香料中主要挥发性成分有较好的重复性。

2.3 本实验中存在问题的说明

(1) 本次实验定量方法采用内标法。由于条件所限未能买到相关标准样品,所以仅采用乙酸苯甲酯做内标,香精样品中组分的响应因子均假设为1,这势必会影响到定量的精确性。要提高分析的准确和精确性,还需做进一步的分析。

(2) 同时蒸馏萃取作为一种前处理技术,同固相微萃取、顶空进样等相比,具有良好的重复性和较高的萃取量,适合于烟用香精香味成分的定量分析。但由于香精组分复杂,当蒸馏温度过高时,样品可能发生水解、氧化、酯化或热分解,同时高沸点的组分也难以随水蒸汽一起蒸出来,所以对香精香料挥发性成分的检验

不是很全面^[5]。为了完善这方面的工作,可考虑与其他前处理方法相结合,作进一步探索研究。

3 结论

综上所述,同时蒸馏萃取用于香精香料成分的分析,操作简便、定性定量效果好、重复性较理想,是一种行之有效的前处理方法,但该方法在全面分析香精香料成分方面存在一定的局限性。

参考文献

- [1] Steinhart H, Stephan A, Bucking M. Advances in flavour research[J]. J. High Resolut Chromatogr, 2000, 23(7-8):489-496.
- [2] Chialva F, Gabrig G, Liddle P, et al. Application of the method comparison with the tradition analysis of essential oils [J]. J. High Resolut Chromatogr, 1982, 5(4):182-188.
- [3] 廖启斌,刘江生,杨斌,等. 烟用香料中浸膏的气相色谱/质谱法分析[A]. 2002年中国烟草学会工业专业委员会香精香料学组.
- [4] 盛志艺,吕健,徐海涛,等. 同时蒸馏萃取/色谱分析在香精质量控制中的应用[C]. 2002年中国烟草学会工业专业委员会香精香料学组.
- [5] 吕健,阮晓明,盛志艺,等. 固相微萃取与同时蒸馏萃取法分析香精成分比较[J]. 烟草科技, 2003, (2): 25-28.

Analysis of Tobacco Flavor by SDE-GC/MS

Liao Huiyun, Li Tao, Zhu Xiaojuan, Yao Meiqin

(Technology Center of Nanjing Cigarette Factory,

No. 30 Mengdou Road, Xiangyan Industrial Park of Nanjing, 210012)

Abstract: The qualitative and quantitative analysis of volatile constituents in tobacco flavor were performed by Simultaneous Distillation Equipment (SDE)-GC/MS. Twenty-eight compounds were identified. It was found that the main compounds of this flavor were terpednoids, which were ethyl vanillin ($32.571\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), terpinolene ($21.474\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), geraniol ($17.804\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), linalool ($13.928\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$). The most amount compound was sorbic acid ($533.161\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$); Finally, the repetitiveness of this method was made, and the result showed it was suitable.

Keywords: SDE; Tobacco Flavor; GC/MS

作者: 廖惠云, 25岁, 2004年4月于南京理工大学应用化学专业研究生毕业, 同年5月进入南京卷烟厂技术中心工作。

电话: 025-86479666转6521

地址: 南京卷烟厂技术中心, 南京市向阳工业区梦都路30号

邮编: 210012