

# 多维气相色谱直接分离食品中的光学活性 $\gamma$ -内酯

王秀红

贾崇荣\*

(山东大学化学系 济南 250100) (南开大学环境科学系 天津 300071)

欧庆瑜

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

**摘要** 应用多维气相色谱方法对市售桃罐头、杏罐头和蜜桃汁饮料中的某些光学活性 $\gamma$ -内酯进行了直接对映体拆分。样品抽提物先经一根SE-54玻璃毛细管柱预分离,然后将 $\gamma$ -内酯组分相应切割进入一根 $\alpha$ -环糊精衍生物作固定相的玻璃毛细管柱上进行对映体拆分。结果表明,多维气相色谱技术不仅能够简化分析步骤,减少样品污染及保护手性柱免受污染或损害,而且提供了一种能够简便、快捷地区分食品中天然香料和人工合成香料的较好方法。

**关键词** 多维气相色谱,对映体分离,食品, $\gamma$ -内酯

## 1 前言

$\gamma$ -内酯存在于多种水果中,具有浓郁香气,在食品工业中常用来配制香精,并且常有人用 $\gamma$ -内酯来评价桃香及杏香的质量。许多研究表明,化合物的手征性对其感官特性有着较大影响, $\gamma$ -内酯对映体的相对含量不仅影响水果香味的强度,还能改变其香型<sup>[1]</sup>。因此,无论是出于研究目的还是商业目的,对 $\gamma$ -内酯的立体化学研究都具有重要意义。

$\gamma$ -内酯的精确拆分是其立体化学研究的基本前提。气相色谱,特别是近年来环糊精衍生物作为毛细管气相色谱手性固定相的迅速发展,为对映体的分离提供了准确可靠的分析方法<sup>[2]</sup>。但由于实际样品基体的高度复杂性,粗提物宜经有效净化后再在手性柱上进行对映体的分离测定。显然,单一手性柱分离不适于复杂样品分析。

多维气相色谱已被公认是复杂样品分析的理想方法<sup>[3]</sup>。近年来,Mosandl<sup>[4]</sup>和Guichard<sup>[5]</sup>等人曾应用多维气相色谱方法和(3-O-乙酰基-2,6-二-O-戊基)- $\beta$ -环糊精作为手性固定相对草莓、杏和饮料中的 $C_9$ ~ $C_{12}$  $\gamma$ -内酯进行了对映体分离和测定。本文则使用(3-O-三氟乙酰基-2,6-二-O-戊基)- $\alpha$ -环糊精作为手性固定相的多维气相色谱方法,测定了市售桃子罐头、杏罐头和蜜桃汁饮料中的 $C_6$ ~ $C_{12}$  $\gamma$ -内酯的对映体组成。在此基础上讨论了各种内酯对桃香和杏香的贡献,比较了天然食品与人造饮料中内酯对

映体含量的差别。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器

Siemens Sichromat 2型双炉气相色谱仪,主检测器和监控检测器均为FID。进料头温度220 $^{\circ}$ C,检测室温度为240 $^{\circ}$ C,进样分流比为1:30。以 $H_2$ 作载气,柱前压为 $1.35 \times 10^5$ Pa,中间压为 $9.5 \times 10^4$ Pa。预柱为0.25mm i. d.  $\times$  25m SE-54玻璃毛细管柱,并以5 $^{\circ}$ C/min速率从80 $^{\circ}$ C程序升温至280 $^{\circ}$ C,30min后开始反吹。主柱为涂渍(3-O-三氟乙酰基-2,6-O-二戊基)- $\alpha$ -环糊精的0.27mm i. d.  $\times$  38m玻璃毛细管柱,以3 $^{\circ}$ C/min速率从140 $^{\circ}$ C(恒温15min)程序升温至180 $^{\circ}$ C(恒温20min)。

### 2.2 样品制备

**桃子罐头** 块状物捣碎,挤压出汁,反复操作,至最后残渣呈纤维状,弃去。所得汁与原罐头中液汁混合,以3000r/min离心30min,上层清液分别用二氯甲烷-正戊烷-二氯甲烷萃取,有机相混合,浓缩至200mL,然后用无水 $Na_2SO_4$ 干燥,最后浓缩至2mL待用。

**杏子罐头** 块状物捣碎,装入索氏提取器中,先用二氯甲烷,然后用正戊烷提取。汤汁加蒸馏水稀释后用二氯甲烷及正戊烷提取。两次提取的有机相混合,其余步骤同前。

**蜜桃汁** 加适量蒸馏水稀释后,分别用二氯甲

\*通讯联系人

本文收稿日期:1993年7月8日,修回日期:1994年1月9日

烷、正戊烷提取,其它步骤同前。

### 2.3 定性

预柱上  $\gamma$ -内酯的定性是对照同一 SE-54 柱上的质谱鉴定结果确认的。在  $\alpha$ -环糊精衍生物柱上  $\gamma$ -内酯对映体的流出顺序是与光谱纯标准物( $\gamma$ -C<sub>10</sub>内酯)和文献报道数据对比较(除  $\gamma$ -C<sub>10</sub>外其余  $\gamma$ -内酯)确认的<sup>[1,2,6]</sup>。

### 3 结果与讨论

在天然产物分析中常常遇到的问题是来自样品基体的严重干扰,因此常需经较繁琐的样品净化步骤。在我们的实验中,应用多维气相色谱方法,采用中心切割技术,只将感兴趣的组分从预柱切割进入主柱进行进一步分离,因而很容易地消除了样品基体的干扰。

多维气相色谱用于手性分析的另一显著优点是可以保护手性柱免受污染或损害,从而延长了使用寿命。环糊精衍生物固定相的最高允许使用温度上限多为 200℃ 左右,极易受样品中高沸点组分的污染。而采用反吹技术,高沸点组分可在中心切割完成后经预柱反吹去除,从而避免进入手性柱,同时也有助于缩短分析时间。

图 1 和图 2 分别给出了桃子和杏子抽提物的多维色谱分离情况。可见环糊精衍生物固定相对各种内酯的光学异构体具有良好的分离性能,而早期的手性柱如 Chirasil-Val 则不能将这类异构体分离。

实验结果表明,杏子提取物中  $\gamma$ -C<sub>8</sub> 及  $\gamma$ -C<sub>10</sub> 内酯占了较大比例, $\gamma$ -C<sub>6</sub> 含量也较多。但一般认为 C<sub>6</sub> 的  $\gamma$ -内酯对香味的贡献不大。 $\gamma$ -C<sub>10</sub> 的香味有时被称为杏子味,而  $\gamma$ -C<sub>8</sub> 对总体香味也有重要贡献。桃子抽提物中  $\gamma$ -C<sub>7</sub> 及  $\gamma$ -C<sub>10</sub> 含量较高。 $\gamma$ -C<sub>7</sub> 内酯具有椰子香和麦芽、焦糖似的甜味,是构成桃香的主要组成成分。 $\gamma$ -C<sub>10</sub> 的存在加强了桃子的香味,对桃子的水果香、桃香及椰子香具有重要贡献。

实验中发现桃子和杏子中均富含  $\gamma$ -C<sub>10</sub> 内酯,而且各种  $\gamma$ -内酯中 *R*-异构体的含量占了绝对优势。因此  $\gamma$ -内酯对香味的贡献应当主要来自 *R*-异构体。Mosandl 等<sup>[1,4]</sup>曾经报道光学纯的  $\gamma$ -内酯对映异构体在香味性质上有着显著差异,而且对天然产物中大多数  $\gamma$ -内酯而言,(4*R*)-异构体占据数量上的优势。这与我们的结果相一致。因此,桃、杏等类水果的香味不仅决定于各种内酯的相对含量,还决定于光学纯的异构体在不同内酯中的分布。

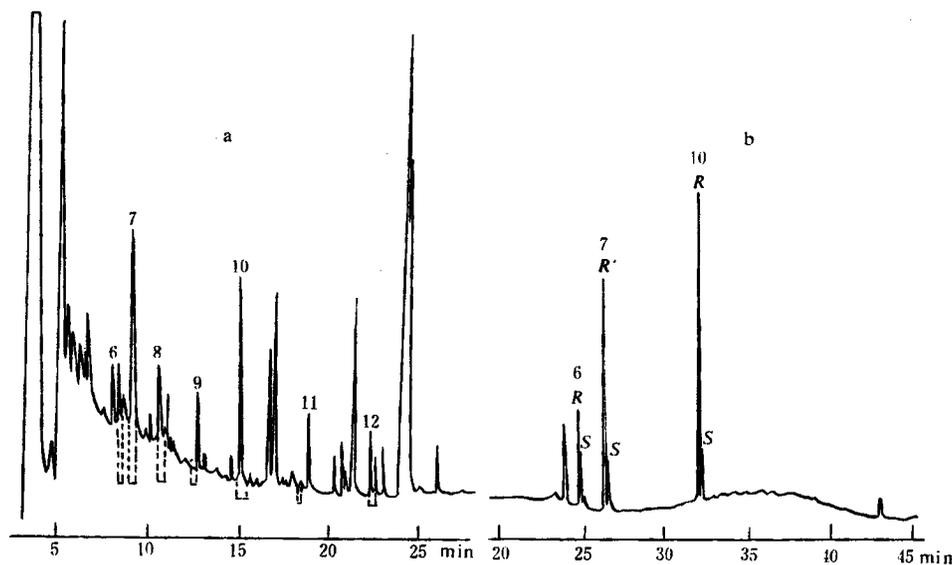


图 1 桃子抽提物中  $\gamma$ -内酯的多维色谱分离

a. 预柱分离色谱图: 0.25mm i. d.  $\times$  25m SE-54 玻璃毛细管柱,柱温从 80℃ 程序升温至 280℃,

速率为 5℃/min;虚线所示区域为切割至主柱上的组份部位。

b. 主柱分离色谱图: 0.27mm i. d.  $\times$  38m(2,6-O-二戊基-3-O-三氟乙酰基)- $\alpha$ -环糊精手性固定相玻璃毛细管柱,

柱温从 140℃(恒温 15min)程序升温至 180℃,保持 20min,速率为 3℃/min。

载气: H<sub>2</sub>, P<sub>A</sub> = 1.35  $\times$  10<sup>5</sup> Pa, P<sub>M</sub> = 9.5  $\times$  10<sup>4</sup> Pa。峰号 6~12 分别对应于 C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>  $\gamma$ -内酯。

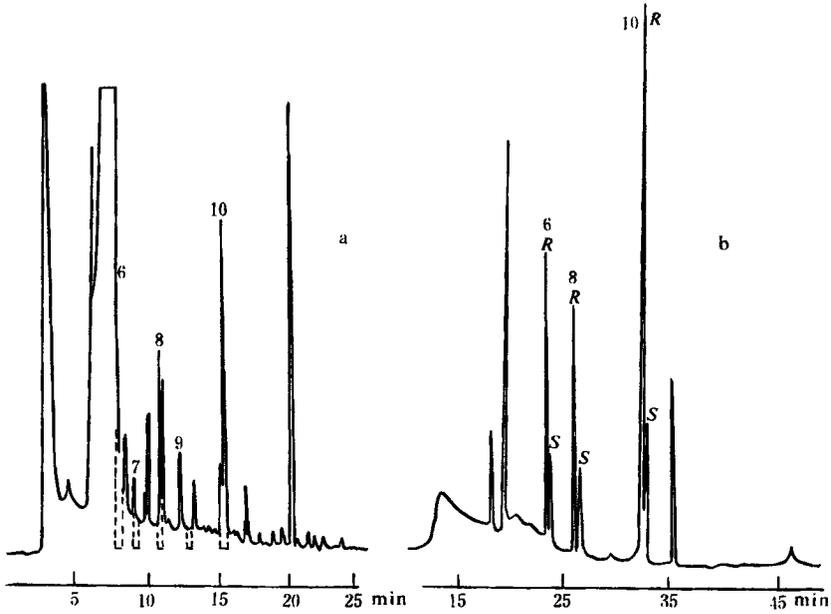


图2 杏抽提物中 $\gamma$ -内酯的多维色谱分离  
条件与峰号同图1。

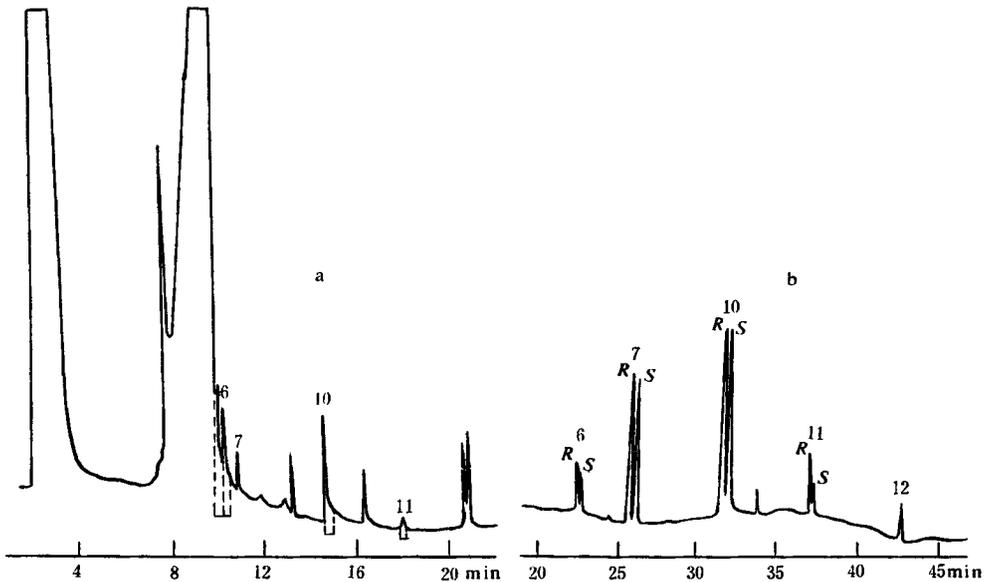


图3 蜜桃汁饮料中 $\gamma$ -内酯的测定  
色谱条件与峰号同图1。

图3是市售蜜桃汁饮料的分离谱图。从图中可以看到这种所谓“纯天然蜜桃汁”中主要含有 $\gamma$ -C<sub>7</sub>及 $\gamma$ -C<sub>10</sub>内酯,且全部是外消旋体,这与天然桃子抽提物的结果显著不同。对映体的不同分布揭示了人工与天然的差异。说明饮料中添加的是化学合成香

精,而不是天然的水果原汁。因此,本文所述方法可以用来鉴定食品的天然与人工属性,从而为食品检验提供了一种十分简便的分析技术。

致谢 兰州化学物理研究所万宏同志为本研究提供了 $\alpha$ -环糊精衍生物手性柱,谨致谢意。

## 参 考 文 献

- 1 Mosandl A, Günther C. *J Agric Food Chem*, 1989;37:413
- 2 König W A, Lutz S, Colberg C *et al.* *HRC & CC*, 1988;11:621
- 3 Bertsch W. *Multidimensional chromatography: technique and applications*. New York: Marcel Dekker Inc., 1990:7
- 4 Mosandl A, Hener U, Hagenauer-Hener U *et al.* *J HRC*, 1989;12:532
- 5 Guichard E, Kustermann A, Mosandl A. *J Chromatogr*, 1990;498:396
- 6 Schmarr H-G, Mosandl A, Grob K. *Chromatographia*, 1990;29:125

## The Direct Enantiomeric Separation of Optically Active $\gamma$ -lactones in Foods by Multidimensional Gas Chromatography

Wang Xiuhong

(*Department of Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100*)

Jia Chongrong

(*Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin, 300071*)

Ou Qingyu

(*Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000*)

Multidimensional gas chromatography was used for the direct enantiomeric separation of some optically active  $\gamma$ -lactones in commercially available canned apricots, peaches and drinks. The pre-separation of sample extracts was carried out on an SE-54 capillary column, and the  $\gamma$ -lactone components of interest were then transferred onto a glass capillary column coated with an  $\alpha$ -cyclodextrin derivative phase for chiral separation by using the so-called heartcutting technique. The experimental results showed that multidimensional gas chromatography can not only simplify the sample preparation, eliminate the sample contamination and protect the chiral column from contamination or damage, but also offer a simple and fast method for distinguishing the natural essences from adulterants in foods.

**Key words** multidimensional gas chromatography, food, enantiomeric separation,  $\gamma$ -lactones

### 《第九次全国色谱报告会论文集》降价出售

国家色谱研究分析中心已把《第九次全国色谱学术报告会》会议论文集编辑成书,由辽宁科技出版社出版。《论文集》共分上中下三册,收录论文三百多篇计80万字,主要内容包括液相色谱、气相色谱、色谱基础理论、薄层色谱、离子色谱、毛细管电泳和仪器装置共七大部分。该文集尚有少量剩余,欢迎大家订购。原定价:40元/套(不含包装费、邮费)。现降价出售,单位购30元/套,包装费、邮费另加5元;个人购15元/套,包装费、邮费另加5元。

欲购者,请从邮局直接汇款至:大连市中山路161号(邮编:116012)《色谱》编辑部 孙树平收,电话3631841转356。