

基于低压光电离质谱技术直接快速分析 香精香料挥发性成分

姜余婷¹, 温智炜², 邵宁¹, 王飞扬², HAMNA Qayyum², 胡永华¹,
刘成园², 潘洋²

(1. 安徽中烟工业有限责任公司技术中心, 安徽 合肥 230094;

2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029)

摘要: 烟用香精香料在改善卷烟香气品质、提升卷烟抽吸口感等方面具有重要作用。加香加料是卷烟生产工艺中的重要环节, 因此, 快速检测烟用香精香料的化学成分并控制其质量, 对于提升卷烟产品质量的稳定性具有重要意义。本研究利用低压光电离质谱(LPPI-MS)技术, 在无需预处理情况下对烟用香精香料挥发性成分进行直接分析, 单个样品的分析时间小于 0.5 min, 远低于常规检测方法。针对同系列不同品牌卷烟(HS1、HS2 和 HS3)所使用的糖料(糖料 A、糖料 B、糖料 C)和表香(表香 A、表香 B、表香 C), 本研究利用 LPPI-MS 快速获取了不同批次料香和表香的指纹质谱图, 并结合正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)法, 实现了快速区分与鉴定。该方法在大批量烟用香精香料的品质管控方面具有广阔的应用前景。

关键词: 香精香料; 挥发性成分; 低压光电离质谱(LPPI-MS); 快速分析

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)01-0090-10

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0040

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0040

Direct and Rapid Analysis of Volatile Components in Flavors and Fragrances by Low-Pressure Photoionization Mass Spectrometry

JIANG Yu-ting¹, WEN Zhi-wei², SHAO Ning¹, WANG Fei-yang², HAMNA Qayyum², HU Yong-hua¹,
LIU Cheng-yuan², PAN Yang²

(1. China Tobacco Anhui Industrial Co., LTD, Hefei 230094, China; 2. National Synchrotron Radiation Laboratory,
University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Tobacco flavors and fragrances play an important role in improving the aroma quality and smoking taste of cigarettes, and the addition of these ingredients is an important part of the cigarette production process. The rapid characterization of the chemical composition of tobacco flavors and fragrances is necessary for quality control, which is of vital practical significance for improving the stability of cigarette product quality. Compared with other analytical techniques, mass spectrometry has the advantages of high speed, high sensitivity and high specificity. In the past two decades, the direct analysis of complex samples without tedious pretreatment using ambient mass spectrometry has attracted great attention. Here, a low-pressure photoionization mass spectrometry (LPPI-MS) method

was used to directly analyze the volatile components of tobacco flavors and fragrances. The volatile species were sucked into the inlet of the mass spectrometer owing to the vacuum pressure difference, and then ionized by the vacuum ultra violet (VUV) light emitted from a krypton discharge lamp. A highly sensitive Orbitrap mass spectrometer with high mass resolution was used as the mass analyzer, and plenty of species were identified with the assistance of tandem mass spectra. The identified species were discussed in combination with the sensory evaluation of target cigarettes. Most of the species identified by traditional gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) could be detected by LPPI-MS, while the analysis time for a single sample is less than 0.5 min, which is much shorter than that of traditional GC-MS. Owing to the high resolution of the Orbitrap mass spectrometer, the isobaric compounds with similar molar masses but distinct molecular formulas in the volatile components of tobacco flavors and fragrances could be precisely characterized, but the isomeric molecules were unable to be differentiated directly by LPPI-MS. Even so, LPPI-MS spectra can provide informative characteristics for a target sample, which is of great value for the differentiation of samples with similar appearances. In order to further validate the applicability of LPPI-MS in the fast screening of tobacco flavors and fragrances, three types of flavors and fragrances used for different brands of cigarettes in the same product series (HS1, HS2 and HS3) were analyzed, and their fingerprint mass spectra were obtained. With the assistance of orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA), the three kinds of fragrances (fragrance A, fragrance B, fragrance C) and flavors (flavor A, flavor B, flavor C) from different batches were rapidly distinguished and identified, which indicates great application potential in the quality control of large batches of tobacco flavors and fragrances.

Key words: flavors and fragrances; volatile components; low-pressure photoionization mass spectrometry (LPPI-MS); fast analysis

香精香料是多种致香物质的总称,在丰富产品种类、改善风味以及提升品质等方面占据重要地位,素有“液体黄金”之称^[1]。随着烟草行业“降焦减害”工作的持续推进,人们逐渐将香精香料作为烟草制品加香矫味的添加剂,其对于提升香烟吸食舒适度、改善和稳定卷烟抽吸品质、建立和突出卷烟品牌风格具有重要作用。烟用香精香料的化学组成会直接影响烟草制品的风格特色。然而,香精香料大多源于天然香料作物^[2],其成分复杂多样,受多种因素影响。原料产地、生产工艺以及生产批次等诸多因素均会影响香精香料的组成,导致产品质量参差不齐。因此,开发先进的分析技术快速、准确鉴定烟用香精香料的化学成分,对于卷烟产品的品质分析和安全控制至关重要^[3]。

由于香精香料成分的复杂性,研究人员往往在检测器前端联用气相色谱或液相色谱对其化学组分进行分离,常用的检测器包括紫外检测

器、示差折光检测器、荧光检测器、红外光谱检测器以及质谱检测器^[4-6]。为提高微量化学组分的检测能力,有时还需对样品进行萃取、富集等复杂的前处理操作。近年来,随着成分分析技术的不断发展,基于气相色谱-质谱(GC-MS)以及液相色谱-质谱(LC-MS)的分析技术在香精香料复杂组分分析及质量控制方面得到广泛应用^[7],其检测数据可作为指纹图谱用于不同香精香料的品质鉴别和相似度评价^[8-11]。然而,此类方法存在操作复杂、分析时间长等缺点,不适合大批量样品的快速检验。2014年,肖丹等^[12]采用电子鼻分析技术对烟用香精香料进行气味测定,可将测样时间缩短至 120 s,极大地提高了检测效率。与电子鼻相比,质谱分析具有速度快、准确性高、灵敏度高等优点^[13]。2004年,Coors等^[14]开发了一种直接质谱分析方法,即解吸电喷雾电离质谱(DESI-MS),首次提出样品无需预处理和色谱分离即可通过质谱直接分析。随后,数十种

无需样品预处理的原位质谱分析方法被相继提出^[15-17], 此类方法非常适合大批量样品的连续、快速分析。光电离是一种“软”电离技术, 具有无电离极性歧视和抗基质效应强的特点, 已被成功用于复杂基质样品的直接分析和生物质谱成像研究^[18-19]。

本文基于低压光电离质谱(LPPI-MS)技术, 快速分析不同种类烟用香精香料的挥发性成分, 并将分析结果与GC-MS方法进行比较, 以期为大批量卷烟样品的质量控制提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

轨道阱高分辨质谱仪(Q Exactive HF): 美国赛默飞公司产品, 低压光电离源由本课题组自主搭建, 真空紫外光源(PKS 106)为德国贺利氏公司的氦气放电灯; 8890气相色谱仪、5977B质谱仪: 美国安捷伦公司产品, 配备CTC自动进样器。每个采集批次运行前, 使用全氟三丁基胺(PFTBA)进行调谐。

1.2 样品信息

6种香精香料样品: 由安徽中烟工业有限公司提供, 主要用于黄山系列A、B、C 3种不同品牌卷烟的加香加料, 其中糖料A和表香A、糖料B和表香B、糖料C和表香C分别对应HS1、HS2、HS3卷烟。

1.3 实验方法

1.3.1 低压光电离质谱 实验过程中, 紫外灯开启, 传输管温度320℃, 质谱采集时间0.5 min, 质量扫描范围 m/z 50~500, 质量分辨率240 000。

1.3.2 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱 采用顶空-固相微萃取的前处理技术结合气相色谱-质谱(HS-SPME-GC-MS), 全面分析香精香料的挥发性成分。

前处理条件: 选择50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头, 老化温度250℃, 老化时间5 min, 萃取温度80℃, 振荡器转速250 r/min, 萃取时间30 min。

色谱条件: HP-5MS毛细管柱(30 m \times 250 μm , 0.25 μm); 柱流量保持1 mL/min; 载气为氦气(纯度>99.999%); 进样口温度250℃; 不分流模式进样; 升温程序为40℃保持3 min, 以3℃/min升至180℃, 再以5℃/min升至280℃, 保持10 min。

质谱条件: 电子电离源(EI), 离子源温度250℃, 电离能70 eV, 传输线温度280℃, 四极杆温度190℃, 使用全离子扫描(Scan)模式采集, 质量扫描范围 m/z 30~550, 溶剂延迟4 min。

2 结果与讨论

实验过程中, 将敞口的香精香料样品靠近LPPI-MS的取样口, 在质谱入口压力差产生的抽吸作用下, 挥发性成分进入低压光电离室, 经真空紫外光照射发生电离, 随后离子进入高分辨质谱被检测。单个样品的质谱采集时间仅需0.5 min, 远低于GC-MS法, 可实现香精香料挥发性成分的高通量分析。本装置中电离室的真空度接近大气压, 电离室内光电离诱导的离子-分子反应可显著提高待测物的检测灵敏度^[20-21]。基于LPPI-MS获取的质谱图可作为不同香精香料样品的特征指纹图谱, 结合具备聚类功能的统计学分析方法, 可实现不同种类、不同批次香精香料样品的有效区分。具体实验流程示于图1。

2.1 分析方法的建立

首先, 以糖料A和表香A样品为例, 建立烟用香精香料的LPPI-MS分析方法。基于高分辨轨道阱质谱, LPPI-MS质谱信号峰的定性分析主要基于精确质量数, 同时结合轨道阱质谱的高能碰撞解离功能获取的二级质谱数据进行验证。在此基础上, 进一步与HS-SPME-GC-MS分析结果对比, 以评估LPPI-MS分析方法的样品覆盖能力。

LPPI-MS和HS-SPME-GC-MS对糖料A和表香A样品的分析结果分别示于图2a和2b; HS-SPME-GC-MS分别鉴定出29、39种香气成分, 结果列于附表1(请登录《质谱学报》官网<https://zpxb.xml-journal.net/>下载, 以下同)。LPPI-MS结果中各质谱峰的归属需基于质谱峰的准确质荷比(m/z), 并结合传统GC-MS方法获取的分析结果(附表1), 再辅以LPPI-MS的二级质谱数据, 结果列于表1。在糖料A中, LPPI-MS共检出糠醛(m/z 97.0283)、苯甲醇(m/z 109.0646)、苯乙醇(m/z 123.0802)、4,7,9-巨豆三烯-3-酮(m/z 191.1422)、 α -二氢大马酮、 β -二氢大马酮、 β -紫罗兰酮(m/z 193.1577)等27种香气成分, 所有检测结果的质量误差均小于 1×10^{-5} ; 在表香A中, LPPI-MS共检出麦芽酚(m/z 127.0385)、(+)-柠檬

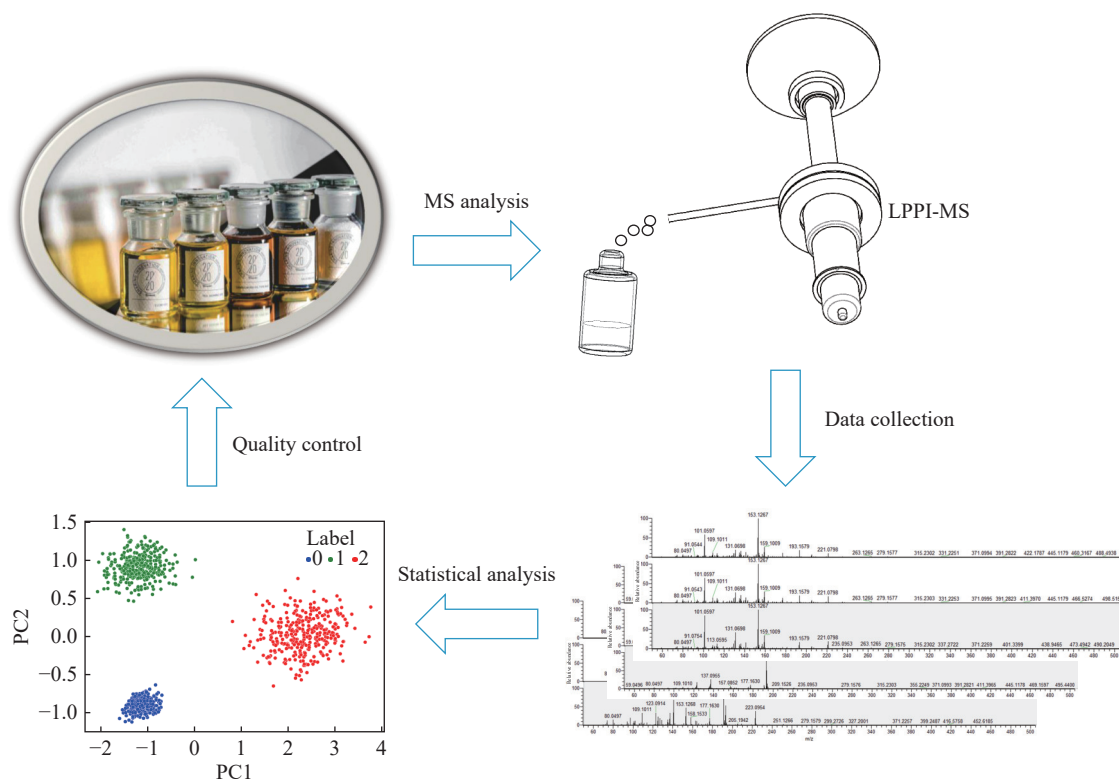


图 1 基于低压光电离质谱对香料挥发性成分快速分析及统计学应用研究示意图

Fig. 1 Schematic diagram for rapid analysis of volatile components in flavors and fragrances and statistical application based on LPPI-MS

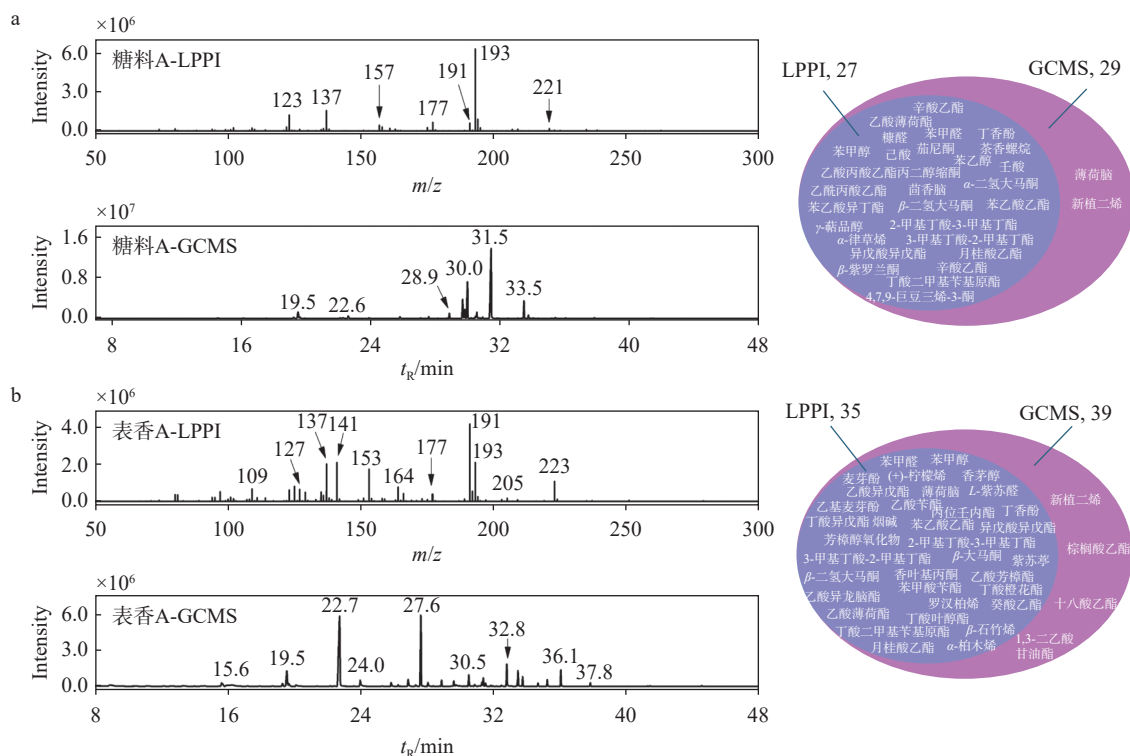


图 2 糖料 A(a)和表香 A(b)的 LPPI-MS 和 GC-MS 分析结果

Fig. 2 LPPI-MS and GC-MS analysis results of fragrance A (a) and flavor A (b)

表1 糖料 A 和表香 A 低压光电质谱定性结果

Table 1 Qualitative identifications of fragrance A and flavor A by LPPI-MS

样品类别 Sample	测试值 Observed m/z	理论值 Calculated m/z	分子式 Molecular formula	化合物名称 Compound name	离子类别 Ion type	质量精确度 Mass error/ $\times 10^{-6}$
糖料	97.0283	97.0284	C ₅ H ₄ O ₂	糠醛	[M+H] ⁺	-1.0306
	107.0490	107.0491	C ₇ H ₆ O	苯甲醛	[M+H] ⁺	-0.9342
	109.0646	109.0648	C ₇ H ₈ O	苯甲醇	[M+H] ⁺	-1.8338
	117.0906	117.0910	C ₆ H ₁₂ O ₂	己酸	[M+H] ⁺	-3.4161
	123.0802	123.0804	C ₈ H ₁₀ O	苯乙醇	[M+H] ⁺	-1.6250
	145.0851	145.0859	C ₇ H ₁₂ O ₃	乙酰丙酸乙酯	[M+H] ⁺	5.5140
	149.0953	149.0961	C ₁₀ H ₁₂ O	茴香脑	[M+H] ⁺	-5.3657
	155.1422	155.1430	C ₁₀ H ₁₈ O	γ -萜品醇	[M+H] ⁺	-5.1565
	157.0853	157.0859	C ₈ H ₁₃ O ₃	乙酸丙酸乙酯丙二醇缩酮	[M+H-OC ₂ H ₅] ⁺	-3.8195
	159.1372	159.1380	C ₉ H ₁₈ O ₂	壬酸	[M+H] ⁺	-5.0271
	165.0901	165.0910	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	苯乙酸乙酯, 丁香酚	[M+H] ⁺	-5.4515
	173.1527	173.1536	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	2-甲基丁酸-3-甲基丁酯, 异戊酸异戊酯, 3-甲基丁酸-2-甲基丁酯, 辛酸乙酯	[M+H] ⁺	-5.1977
	191.1422	191.1430	C ₁₃ H ₁₈ O	4,7,9-巨豆三烯-3-酮	[M+H] ⁺	-4.1853
	193.1219	193.1223	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	苯乙酸异丁酯	[M+H] ⁺	-2.0712
	193.1577	193.1587	C ₁₃ H ₂₀ O	α -二氢大马酮, β -二氢大马酮, β -紫罗兰酮	[M+H] ⁺	-5.1771
	195.1733	195.1743	C ₁₃ H ₂₂ O	茶香螺烷, 茄尼酮	[M+H] ⁺	-5.1236
	199.1682	199.1693	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	乙酸薄荷酯	[M+H] ⁺	-5.5229
	203.1265	203.1278	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	乙酸丙酸乙酯丙二醇缩酮	[M+H] ⁺	-6.3999
	205.1939	205.1951	C ₁₅ H ₂₄	α -律草烯	[M+H] ⁺	-5.8481
	221.1523	221.1536	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	丁酸二甲基苄基原酯	[M+H] ⁺	-5.8783
	229.2149	229.2162	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	月桂酸乙酯	[M+H] ⁺	-5.6715
	表香	107.0490	107.0491	C ₇ H ₆ O	苯甲醛	[M+H] ⁺
109.0647		109.0648	C ₇ H ₈ O	苯甲醇	[M+H] ⁺	-0.9169
127.0385		127.0390	C ₆ H ₆ O ₃	麦芽酚	[M+H] ⁺	-3.9358
131.1061		131.1067	C ₇ H ₁₄ O ₂	乙酸异戊酯	[M+H] ⁺	-4.5764
137.1318		137.1325	C ₁₀ H ₁₆	(+)-柠檬烯	[M+H] ⁺	-5.1046
139.1476		139.1481	C ₁₀ H ₁₈	薄荷脑, 香茅醇	[M+H-H ₂ O] ⁺	-3.5932
141.0539		141.0546	C ₇ H ₈ O ₃	乙基麦芽酚	[M+H] ⁺	-4.9626
151.0746		151.0754	C ₉ H ₁₀ O ₂	乙酸苄酯	[M+H] ⁺	-5.2954
151.1110		151.1117	C ₁₀ H ₁₄ O	L-紫苏醛	[M+H] ⁺	-4.6323
153.1267		153.1274	C ₁₀ H ₁₇ O	顺-芳樟醇氧化物	[M+H-H ₂ O] ⁺	-4.5713
157.1215		157.1223	C ₉ H ₁₆ O ₂	丙位壬内酯	[M+H] ⁺	-5.0916
159.1369		159.1380	C ₉ H ₁₈ O ₂	丁酸异戊酯	[M+H] ⁺	-6.9122
163.1222		163.1230	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	烟碱	[M+H] ⁺	-4.9043
164.1063		164.1070	C ₁₀ H ₁₄ NO	紫苏葑	[M-H] ⁺	-4.2655
165.0901		165.0910	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	苯乙酸乙酯, 丁香酚	[M+H] ⁺	-5.4515
166.1219		166.1226	C ₁₀ H ₁₅ NO	紫苏葑	[M+H] ⁺	-4.2138
171.1370		171.1380	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	顺-芳樟醇氧化物	[M+H] ⁺	-5.8432
173.1526		173.1536	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	2-甲基丁酸-3-甲基丁酯, 异戊酸异戊酯, 3-甲基丁酸-2-甲基丁酯	[M+H] ⁺	-5.7752
191.1421		191.1430	C ₁₃ H ₁₈ O	β -大马酮	[M+H] ⁺	-4.7085
193.1578		193.1587	C ₁₃ H ₂₀ O	β -二氢大马酮	[M+H] ⁺	-4.6594
195.1732		195.1743	C ₁₃ H ₂₂ O	香叶基丙酮	[M+H] ⁺	-5.6360
197.1525		197.1536	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	乙酸芳樟酯, 乙酸异龙脑酯	[M+H] ⁺	-5.5794
199.1680		199.1693	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	乙酸薄荷酯	[M+H] ⁺	-6.5271
201.1838		201.1849	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	癸酸乙酯	[M+H] ⁺	-5.4676
205.1939		205.1951	C ₁₅ H ₂₄	α -柏木烯, β -石竹烯, 罗汉柏烯	[M+H] ⁺	-5.8481
213.0899		213.0910	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	苯甲酸苄酯, 丁酸二甲基苄基原酯	[M+H] ⁺	-5.1621
225.1834		225.1849	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	丁酸橙花酯, 丁酸叶醇酯	[M+H] ⁺	-6.6612
229.2148	229.2162	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	月桂酸乙酯	[M+H] ⁺	-6.1078	

烯(m/z 137.1318)、乙基麦芽酚(m/z 141.0539)、顺-芳樟醇氧化物(m/z 153.1267)、紫苏葑(m/z 164.1063)、 β -大马酮(m/z 191.1421)、 β -二氢大马酮(m/z 193.1578)等35种香气成分。为直观比较LPPI-MS与HS-SPME-GC-MS的分析结果,将2种方法的分析结果以韦恩图的形式示于图2。可以看出,HS-SPME-GC-MS检出的成分均可通过LPPI-MS直接检出,但LPPI-MS无需费时、耗力的固相微萃取和色谱分离过程,简化了样品的分析流程,单个样品的分析时间从2h缩短至0.5min。

高分辨轨道阱质谱具备对特定离子筛选后进行高能碰撞解离(HCD)并获得二级质谱图的功能,可用于验证特定质谱信号的定性结果。表香A质谱图(图2b)中部分代表性成分的二级质谱图示于图3。 m/z 193母离子经HCD产生 m/z 175、137碎片离子,经精确质量分析计算,推测

其分别为 m/z 193丢失 H_2O 和 C_4H_8 得到,与 β -二氢大马酮母离子碎裂规律吻合,进一步验证了 m/z 193为 β -二氢大马酮。另外, m/z 166为紫苏葑,该物质的分子结构包含1个OH末端基团,该基团通过 $-N=CH-$ 结构与六元环的骨架相连,其对位为 $-C_3H_5$,经HCD丢失OH、 NH_2OH 、 C_4H_8 基团,分别生成 m/z 149、133、110碎片离子,进一步验证了上述定性结果的可靠性。图3中还展示了烟碱(m/z 163)、乙基麦芽酚(m/z 141)和(+)-柠檬烯(m/z 137)等母离子的碎裂结果: m/z 163离子丢失 CH_5N 、 C_3H_7N 和 C_5H_5N 基团生成 m/z 132、106和84碎片离子; m/z 141离子丢失 CH_3 基团生成 m/z 126碎片离子; m/z 137离子丢失 H_2O 、 CH_2O_2 和 $C_2H_2O_3$ 基团生成 m/z 122、81和53碎片离子。上述几种母离子裂解的实验结果,既可结合定性结果阐明其碎裂规律,也可验证质谱定性结果的合理性。

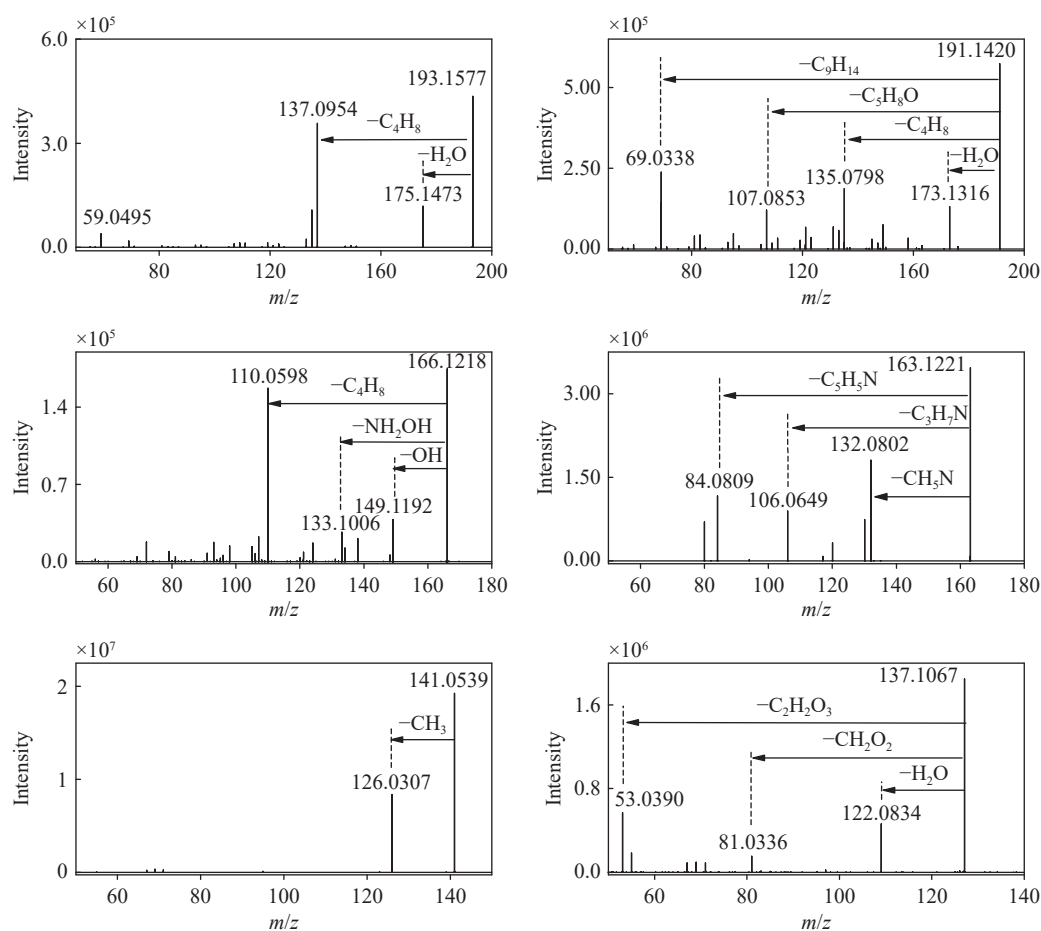
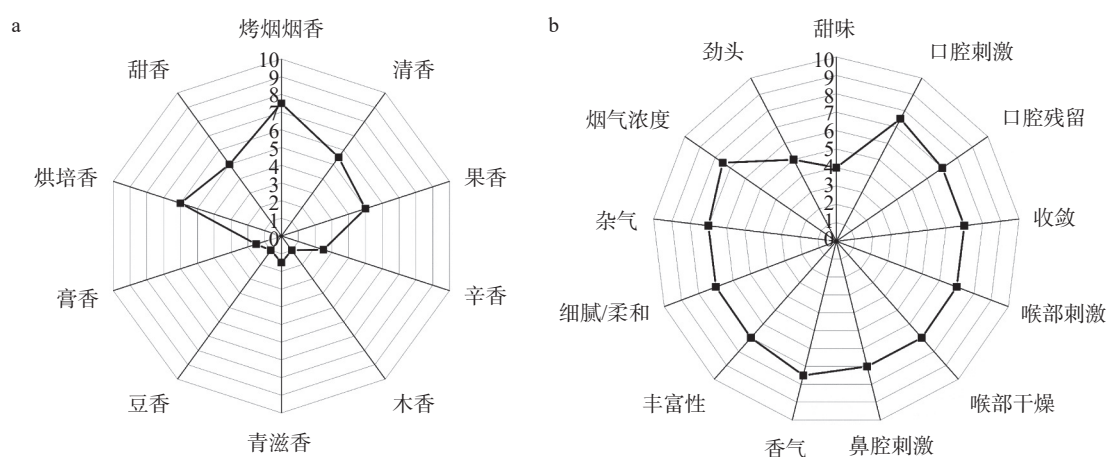


图3 表香A中部分质谱峰的二级质谱图

Fig. 3 MS/MS spectra of a few mass peaks in flavor A

为从实际应用场景验证该方法的应用价值,本研究结合感官评吸结果对质谱结果进行讨论。将表香 A 和糖料 A 添加到 HS1 卷烟后,其整体的感官评吸结果示于图 4。综合来看,加香加料之后的卷烟 HS1 除具有烤烟的烟香、美拉德反应产生的烘焙香外,还有甜香、清香和果香,这与表香 A 和糖料 A 中的成分密切相关。例如,表香 A 中的乙基麦芽酚(m/z 141.053 9)具有焦糖

香味和水果味, β -大马酮(m/z 191.142 1)具有近似玫瑰的强烈芳香,月桂酸乙酯(m/z 229.214 9)有温和的果香和花香并略带油脂气息,异戊酸异戊酯(m/z 173.152 7)具有苹果和香蕉等水果香味;糖料 A 中的二氢大马酮(m/z 193.157 7)具有强烈持久的玫瑰花香及苹果香。这些香气成分可使卷烟在烟香和烘烤香基础上,形成以清香、果香、甜香为主,点缀少许花香、辛香的香气特点。



注: a. 抽吸前烟支的香气特征; b. 抽吸后烟气的感官评价

图 4 加香加料后 HS1 卷烟的整体评吸感受

Fig. 4 Overall sensory evaluation of HS1 cigarette after flavoring

2.2 同系列不同品牌香精香料的直接质谱分析

为进一步探索 LPPI-MS 对烟用香精香料复杂成分的分析能力,本研究将该方法用于另外 2 种香精香料香气成分的直接分析,其中表香 B 和糖料 B、表香 C 和糖料 C 分别主要作为 HS2、HS3 卷烟的添加剂使用。

HS2 卷烟所用表香 B 和糖料 B 香气成分的 LPPI-MS 和 GC-MS 分析结果示于图 5,定性结果分别列于附表 2、3。在图 5a 中,糖料 B 通过 LPPI-MS 可检出包括 β -二氢大马酮(m/z 193.157 8)、 β -大马酮(m/z 191.142 2)、对甲氧基苯乙酮(m/z 151.074 6)、2-甲氧基-3-甲基吡嗪(m/z 125.070 5)等 40 种挥发性成分,仅比 GC-MS 法少检出 4 种成分,具体的成分信息通过韦恩图示于图 5a 右侧。同时,值得注意的是,在 GC-MS 和 LPPI-MS 的分析结果中, β -二氢大马酮均是以主要成分被检测到,表明 LPPI-MS 能够反映出不同香气成分的含量分布。将这 2 种方法用于表香 B 的挥发性成分分析,结果示于图 5b, β -大马酮(m/z

191.142 1)、乙基麦芽酚(m/z 141.054 0)、 α -律草烯/ β -石竹烯(m/z 205.194 1)可被 LPPI-MS 检测出。此外,传统 GC-MS 法检测到的紫苏萜信号较强,其色谱保留时间为 32.8 min;在 LPPI-MS 质谱图中,其信号(m/z 166.121 9)显著低于 β -大马酮(m/z 191.142 2)和乙基麦芽酚(m/z 141.054 0)。这可能是由于紫苏萜沸点高、挥发性低,室温下饱和蒸汽压较低,在室温条件下将表香 B 瓶口打开,靠近 LPPI-MS 入口,很难实现这类难挥发成分的高效富集。因此,尽管可以检测到该信号,但其相对丰度与经加热-固相微萃取前处理的传统方法存在显著差异。此外,不同成分具有不同的光电离效率,即使是相同含量的不同成分,其光电离质谱丰度也存在差异。

糖料 C 和表香 C 的香气成分分析结果示于图 6,定性结果列于附表 4、5。由图 6a 可知,2 种方法检出的物质完全一致。在糖料 C 中,苯甲醇(m/z 109.064 6)、乙基麦芽酚(m/z 141.054 0)、 β -环柠檬醛(m/z 153.126 7)、二氢猕猴桃内酯

(m/z 181.1214)、 β -紫罗兰酮(m/z 193.1578)、长叶烯(m/z 205.1940)、丁酸二甲基苄基原酯(m/z 221.1524)等多种成分信号显著,其中大部分成分可在糖料 A 和糖料 B 中被检测到,但其相对

丰度存在明显差异。图 6b 右侧的韦恩图表明,表香 C 的绝大部分成分可通过 LPPI-MS 检出,仅有薄荷脑、三乙酸甘油酯和香茅醇未被 LPPI-MS 直接检出。

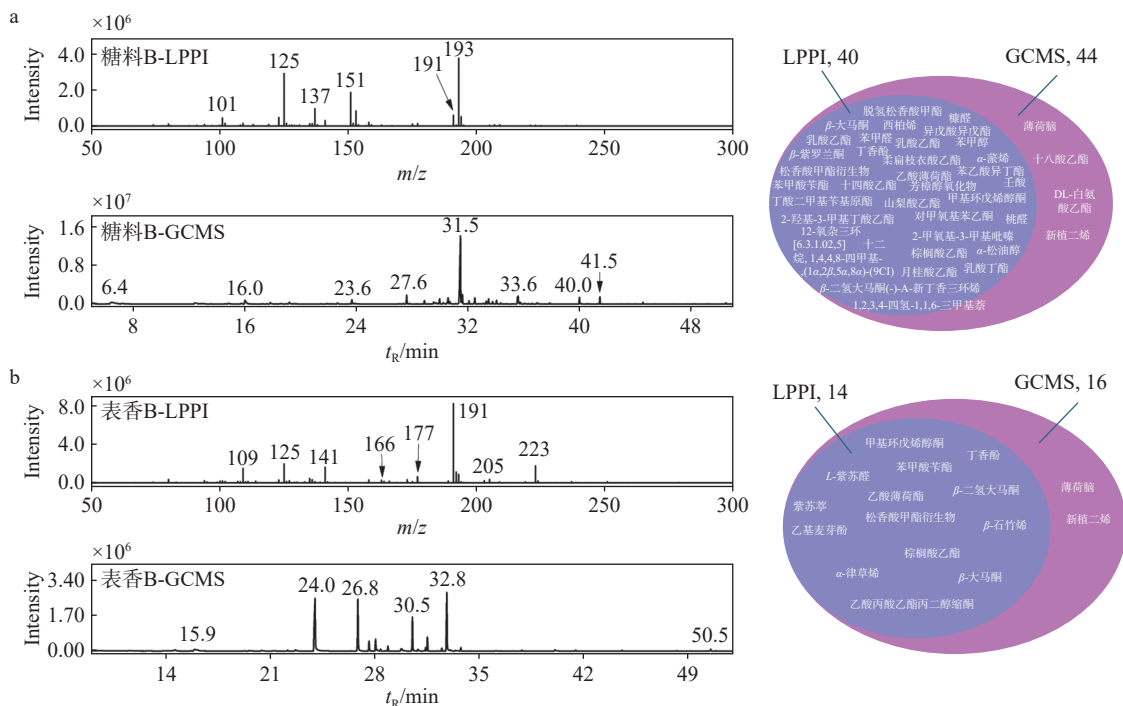


图 5 糖料 B(a)和表香 B(b)的 LPPI-MS 和 GC-MS 分析结果
Fig. 5 LPPI-MS and GC-MS analysis results of fragrance B (a) and flavor B (b)

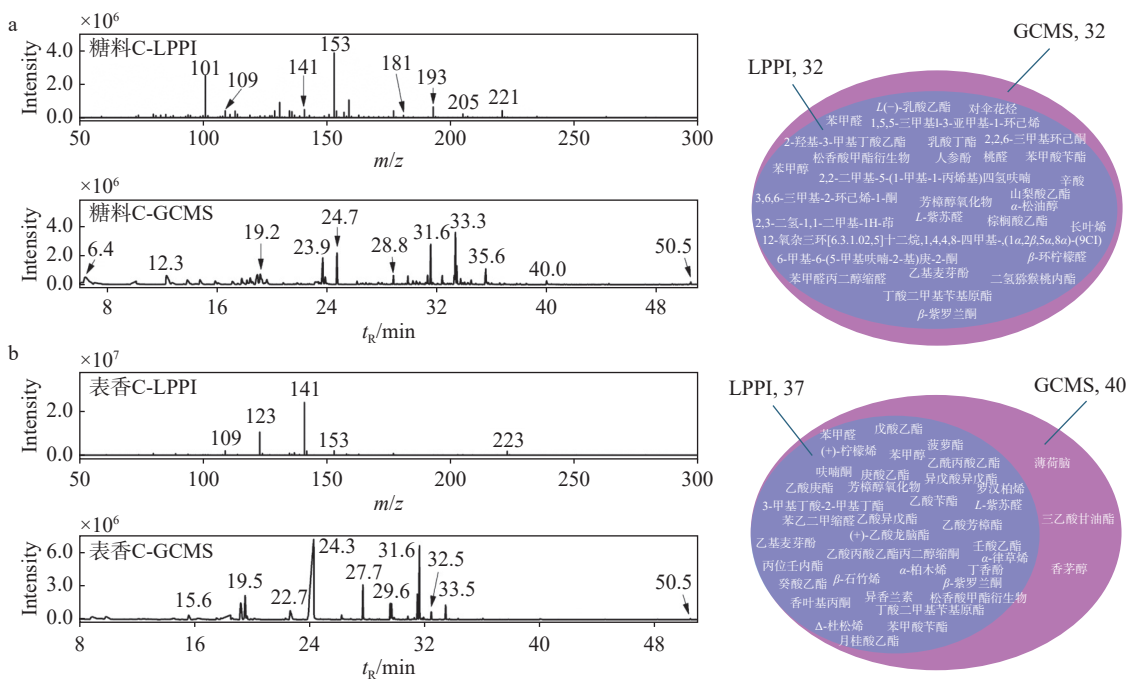


图 6 糖料 C(a)和表香 C(b)的 LPPI-MS 和 GC-MS 分析结果
Fig. 6 LPPI-MS and GC-MS analysis results of fragrance C (a) and flavor C (b)

2.3 聚类分析

正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)是一种多变量统计分析方法,主要用于分类和特征选择,在食品科学、代谢组学、疾病诊断、药物研发等领域有着广泛应用。本研究基于 LPPI-MS 获取的质谱图,进一步开展了 OPLS-DA 分析。首先,分别从 9 个不同批次中选取样品,靠近

质谱进样口进行测试,获取其挥发性成分的质谱图;然后将 LPPI-MS 数据导入 Metware Cloud 软件,经 OPLS-DA 处理后,结果示于图 7。可见,LPPI-MS 直接质谱分析技术与 OPLS-DA 结合,可对糖料 A、糖料 B 和糖料 C 进行准确区分,表香 A、表香 B 和表香 C 也可得到较好的鉴别。

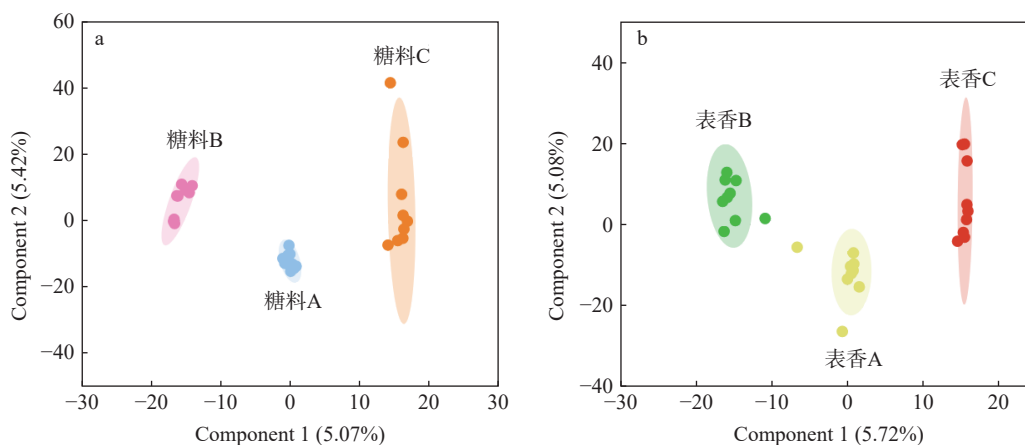


图 7 基于 LPPI-MS 图,糖料(a)和表香(b)的聚类分析结果

Fig. 7 Cluster analysis results of fragrances (a) and flavors (b) based on LPPI-MS spectra

3 结论

本文构建了一种针对烟用香精香料的 LPPI-MS 快速分析方法,样品无需前处理,在 0.5 min 内即可获取样品的挥发性成分信息。与常规 GC-MS 方法相比,样品检测时长显著缩短。同时,由于 LPPI-MS 所用光源能量远低于 GC-MS 电子电离源能量,不会产生过量的碎片离子。基于 LPPI-MS 的高分辨轨道阱质谱,利用质谱峰的准确质荷比,并结合 GC-MS 分析结果,再辅以轨道阱二级质谱图信息,可对 LPPI-MS 获取的质谱图进行定性分析。结果表明,LPPI-MS 可检出 GC-MS 检出的大部分物质。将 LPPI-MS 分析结果与 OPLS-DA 统计学方法相结合,能够实现不同批次香精香料的快速区分与鉴别,可为烟用香精香料的质量管控及种类鉴定提供快速分析鉴定的手段。

参考文献:

- [1] GUENTERT M. The flavour and fragrance industry—past, present, and future. In *flavours and fragrances: chemistry, bioprocessing and sustainability*[M]. Springer Berlin Heidelberg: 2007: 1-14.
- [2] 周正,沈颖鸣,孙吉红,罗晟尧,张剑波. 烟用植物性香精香料的研究进展[J]. *经济师*, 2022(2): 293-295.
ZHOU Zheng, SHEN Yingming, SUN Jihong, LUO Shengyao, ZHANG Jianbo. Research progress of plant-based flavors and fragrances for tobacco[J]. *China Economist*, 2022(2): 293-295(in Chinese).
- [3] 汪竹琴. 烟用香精香料挥发性成分总量检测条件的探究[J]. *南方农机*, 2017, 48(18): 72-74.
WANG Zhuqin. Investigation on the detection conditions of total volatile components in tobacco flavorings and fragrances[J]. *South Agricultural Machinery*, 2017, 48(18): 72-74(in Chinese).
- [4] 许高燕,何歆滢,张丽娜,刘崇盛,高阳,黄忠平,刘会君,吴兆明,章瑞潮,施宏. 离子色谱指纹图谱分析在烟用香精香料品质评价中的应用[J]. *色谱*, 2024, 42(8): 805-811.
XU Gaoyan, HE Xinying, ZHANG Li'na, LIU Chongsheng, GAO Yang, HUANG Zhongping, LIU Huijun, WU Zhaoming, ZHANG Ruichao, SHI Hong. Application of ion chromatographic fingerprint analysis for quality evaluation of tobacco flavors[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2024, 42(8): 805-811(in Chinese).
- [5] 杜欢哲,孔波,虞苏行,李燕春,卢红兵. ODP-GC-MS 在香精香料分析及辨香、仿香中的应用[J]. *香料香精化妆品*, 2022, 195(6): 44-52.
DU Huanzhe, KONG Bo, TUO Suxing, LI Yanchun, LU

- Hongbing. Application of ODP-GC-MS technology in identification and imitation of tobacco flavoring aroma[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2022, 195(6): 44-52(in Chinese).
- [6] GENG D, CHEN X, JIN J, LU D, HUO Y, CHEN B. Optimization of GC-IMS parameters and determination of volatile fingerprint of flavors and fragrances using GC-IMS[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2024, 22: 2 386-422.
- [7] 冷月, 胡芸, 张进, 李博岩, 谢锋. 基于代谢组学方法的混合香精香料差异性物质鉴定与品质分析[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(2): 226-235.
- LENG Yue, HU Yun, ZHANG Jing, LI Boyan, XIE Feng. Identification of differential components and quality analysis of blended flavors and fragrances based on metabolomics methods[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2024, 43(2): 226-235(in Chinese).
- [8] 高铭遥, 李翔宇, 陈欢, 王新胜, 侯宏卫, 胡清源. 基于香精香料指纹图谱的相似度评价进展[J]. *质量与安全检验检测*, 2023, 33(2): 32-41.
- GAO Mingyao, LI Xiangyu, CHEN Huan, WANG Xincheng, HOU Hongwei, HU Qingyuan. Progress in similarity evaluation based on flavors and fragrances fingerprint[J]. *Quality Safety Inspection and Testing*, 2023, 33(2): 32-41(in Chinese).
- [9] 张艳芳, 鲍峰伟, 陈伟华, 马桂芹. 烟用香精香料的GC/MS指纹图谱[J]. *烟草科技*, 2014, 84(7): 60-63.
- ZHANG Yanfang, BAO Fengwei, CHEN Weihua, MA Guiqing. Fingerprint spectra of GC/MS of tobacco flavor[J]. *Tobacco Science & Technology*, 2014, 84(7): 60-63(in Chinese).
- [10] 刘秀明, 王艳芳, 李超, 马明, 王家俊, 段焰青. GC-MS指纹图谱结合多元统计方法用于香精质量差异分析[J]. *中国测试*, 2018, 44(6): 42-47.
- LIU Xiuming, WANG Yanfang, LI Chao, MA Ming, WANG Jiajun, DUAN Yanqing. Quality variance analysis of flavors by GC-MS fingerprint and multivariate statistical[J]. *China Measurement & Test*, 2018, 44(6): 42-47(in Chinese).
- [11] 邵佩, 刘吟, 明翠梅, 刘兴乐, 谢超. 基于主成分及聚类分析的不同香精香料品质综合评价研究[J]. *中国调味品*, 2022, 47(10): 86-92.
- SHAO Pei, LIU Yin, MING Cuimei, LIU Xingle, XIE Chao. Study on comprehensive evaluation of the quality of different flavors and fragrances based on principle component and cluster analysis[J]. *China Condiment*, 2022, 47(10): 86-92(in Chinese).
- [12] 龙君, 朱晓琼, 杨涓, 李芳芳, 李婧, 杨钦兰, 肖丹. 电子鼻对烟用香精香料检测参数的研究[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(3): 395-400.
- LONG Jun, ZHU Xiaojiong, YANG Juan, LI Fangfang, LI Jing, YANG Qinglan, XIAO Dan. Study on parameters of electronic nose measuring tobacco flavors and fragrances[J]. *Chemical Research and Application*, 2014, 26(3): 395-400(in Chinese).
- [13] 范茜, 韩晓哲, 徐潇. 质谱技术在烟用香精香料品质分析与安全控制中的应用[J]. *广东化工*, 2023, 50(15): 167-169.
- FAN Xi, HAN Xiaozhe, XU Xiao. Applications of mass spectrometry in quality analysis and safety control of tobacco flavor[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2023, 50(15): 167-169(in Chinese).
- [14] TAKÁTS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, COOKS R G. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization[J]. *Science*, 2004, 306(5 695): 471-473.
- [15] ALBERICI R M, SIMAS R C, SANVIDO G B, ROMÃO W, LALLI P M, BENASSI M, CUNHA I B, EBERLIN M N. Ambient mass spectrometry: bringing MS into the "real world"[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398: 265-294.
- [16] DING X, DUAN Y. Plasma-based ambient mass spectrometry techniques: the current status and future prospective[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2015, 34(4): 449-473.
- [17] LU H, ZHANG H, CHINGIN K, XIONG J, FANG X, CHEN H. Ambient mass spectrometry for food science and industry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 107: 99-115.
- [18] LIU C, ZHU Y, ZHOU Z, YANG J, QI F, PAN Y. Ultrasonic nebulization extraction/low pressure photoionization mass spectrometry for direct analysis of chemicals in matrices[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 891: 203-210.
- [19] LIU C, QI K, YAO L, XIONG Y, ZHANG X, ZANG J, TIAN C, XU M, YANG J, LIN Z, LV Y, XIONG W, PAN Y. Imaging of polar and nonpolar species using compact desorption electrospray ionization/postphotoionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(10): 6 616-6 623.
- [20] LIU C, ZHU Y, YANG J, ZHAO W, LU D, PAN Y. Effects of solvent and ion source pressure on the analysis of anabolic steroids by low pressure photoionization mass spectrometry[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2017, 28(4): 724-728.
- [21] YU Y, JIANG J, HUA L, LI X, LI H. Pressure-driven switching of photoelectron impact ionization-chemical ionization/penning ionization in vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(14): 5 686-5 693.

(收稿日期: 2025-04-09; 修回日期: 2025-12-10)