

顶空萃取-气相色谱-质谱法分析香雪兰的挥发性成分

任雪冬,程光荣,王永明

(辽宁省分析科学研究院,辽宁 沈阳 110015)

摘要:采用顶空萃取-气相色谱-质谱联用技术分析鉴定香雪兰中的香味成分。经 Nist 质谱数据库检索和文献对照,共确定香雪兰白花 17 种成分、红花 18 种成分,主要成分包括烷、烯、酮、醇等,其中以芳樟醇、 γ -萜品烯、 α -萜品醇、 β -紫罗兰酮、桉树脑为构成香雪兰气味的主要物质。

关键词:香雪兰;挥发性成分;顶空萃取;气相色谱-质谱

中图分类号:O657.63; Q949.71 文献标识码:A 文章编号:1004-2997(2007)02-83-04

Analysis of Volatile Flavor Components in *Freesia Refacta* by Headspace Extraction-GC/MS

REN Xue-dong, CHENG Guang-rong, WANG Yong-ming

(Liaoning Province Academy of Analytic Science, Shenyang 110015, China)

Abstract: The volatile flavor components from *freesia refacta* were extracted and determined by headspace extraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC/MS). 17 components (white) and 18 components (red) of *freesia refacta* were separated and identified by comparing their mass spectra with those contained in the NIST mass spectral database and with some references. The components include alkane, alkene, ketone, alcohol etc. Linalol, γ -Terpinene, α -Terpineol, β -Ionone and Eucalyptol are important to *freesia refacta* odors. The result shows that HS-GC/MS could be effective in volatiles analysis of *freesia refacta*.

Key words: *freesia refacta*; volatile flavor components; headspace; gas chromatography-mass spectrometry

香雪兰(*freesia refacta*)又名小苍兰、小菖兰、素香兰等,为鸢尾科、香雪兰属,多年生球根类草本植物,原产南非好望角一带。其形态特征为:球茎鳞茎状,有鳞皮,卵圆或圆锥形;茎细长,有分枝;具数枚小叶,叶基生者为条形;总状花序,弯曲,花疏生一侧;花直立,有香气,狭漏斗形,有细长花筒,花瓣不相等。香雪兰花似百合,

叶若兰蕙,不仅馨香馥郁,而且色彩丰富,有红、粉、黄、白、蓝、紫以及复色等,作为盆花栽培点缀于室内,深受消费者欢迎。顶空法是一种有效的气味提取法,广泛应用于挥发性成分的研究。此方法样品制备简单,无需其他溶剂,造成假相的可能性小^[1],可以最大限度地保留香雪兰本来气味。本工作拟采用顶空气相色谱-质谱联用法分

离鉴定香雪兰挥发性气味成分,为进一步开发利用香雪兰提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

Agilent 7694E 自动顶空进样器、Agilent GC/MS 6890N/5975i 联用仪;美国 Agilent 公司产品。

1.2 实验材料

实验用香雪兰购自花市。

1.3 实验条件

1.3.1 顶空条件 瓶温:70 ℃;环温:80 ℃;传输线温度:90 ℃;瓶平衡时间:10 min;载气 He;样品压力: 1.03×10^5 Pa;加压时间:6 s;进样时间:1 min。

1.3.2 色谱条件 色谱柱:HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30.0 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);载气(He)流速 1.0 mL \cdot min $^{-1}$,恒流模式;进样口温度 150 ℃;分流进样,分流比 10:1;柱温:初温 30 ℃,保持 1 min,以 5 ℃ \cdot min $^{-1}$ 升至 150 ℃,保持 5 min;传输线温度 280 ℃。

1.3.3 质谱条件 电子轰击(EI)离子源;电子能量 70 eV;电子倍增器电压 980 V;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;扫描方式:全扫描;质量扫描范围: m/z 30~300。

1.4 实验步骤

取香雪兰白花、红花各三朵于 20 mL 顶空瓶中,橡胶密封垫及铝盖封口。放入顶空进样器中,按 1.3 中实验条件对香雪兰进行 GC/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

按 1.3 中实验条件对香雪兰进行分析,得总离子流图示于图 1、图 2,通过质谱软件、香精香料库、Nist 谱库检索结合人工检索和参考有关文献^[2-4] 鉴定检出香雪兰白花 17 种成分、红花 18 种成分。用质谱软件进行数据处理,按峰面积归一化法计算各组分的相对含量,分析确定香雪兰中各挥发性成分的相对百分含量列于表 1、表 2。

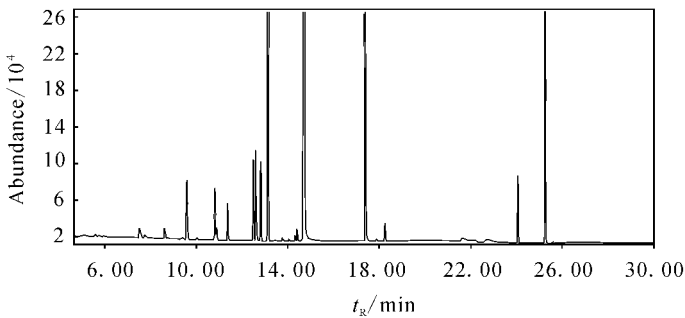


图 1 香雪兰(白花)的总离子流图

Fig. 1 TIC of *freesia refacta* (white) by GC/MS

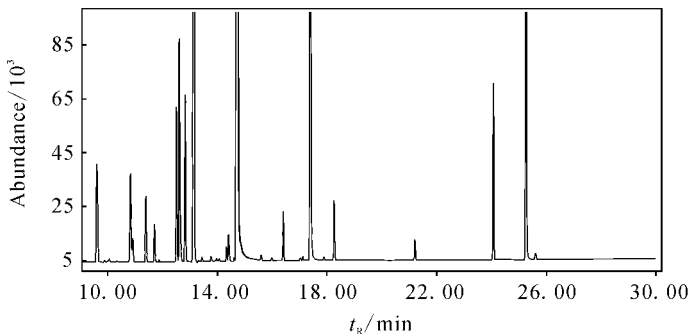


图 2 香雪兰(红花)的总离子流图

Fig. 2 TIC of *freesia refacta* (red) by GC/MS

表 1 香雪兰(白花)挥发性成分化学组成表及相对含量

Table 1 Chemical components and relative contents in volatile components of *freesia refacta* (white)

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 t_R /min	相对百分含量 Relative content/%
1	顺式丁基醛肟 S-2-Methyl-butylaldoxime	C ₅ H ₁₁ NO	7.54	0.21
2	庚烷 Heptane	C ₇ H ₁₆	8.62	0.18
3	α -蒎烯 α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	9.59	0.92
4	桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	10.82	0.70
5	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	10.89	0.18
6	月桂烯 Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	11.38	0.45
7	柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	12.50	0.95
8	桉树脑 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	12.60	1.24
9	罗勒烯 Ocimene	C ₁₀ H ₁₆	12.82	0.88
10	γ -萜品烯 γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	13.14	26.19
11	萜品油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	14.33	0.07
12	芳樟醇氧化物 Linaloloxide(<i>trans</i> , isomerA)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	14.42	0.14
13	芳樟醇 Linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	14.73	57.27
14	α -萜品醇 α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	17.38	6.51
15	β -环柠檬醛 β -Cyclocitral	C ₁₀ H ₁₆ O	18.26	0.22
16	α -萜品烯 α -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	24.06	0.79
17	β -紫罗兰酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	25.25	3.11

表 2 香雪兰(红花)挥发性成分化学组成及相对含量

Table 2 Chemical components and relative contents in volatile components of *freesia refacta* (red)

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 t_R /min	相对百分含量 Relative content/%
1	α -蒎烯 α -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	9.60	2.40
2	莰烯 Camphene	C ₁₀ H ₁₆	10.05	0.01
3	桉烯 Sabinene	C ₁₀ H ₁₆	10.81	1.59
4	β -蒎烯 β -Pinene	C ₁₀ H ₁₆	10.92	0.41
5	月桂烯 Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	11.39	1.10
6	α -萜品烯 α -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	12.14	0.12
7	柠檬烯 Limonene	C ₁₀ H ₁₆	12.51	2.43
8	桉树脑 Eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	12.60	2.46
9	罗勒烯 Ocimene	C ₁₀ H ₁₈	13.13	0.11
10	γ -萜品烯 γ -Terpinene	C ₁₀ H ₁₆	13.44	0.20
11	萜品油烯 Terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	14.34	0.18
12	芳樟醇氧化物 Linaloloxide(<i>trans</i> , isomerA)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	14.41	0.21
13	芳樟醇 Linalol	C ₁₀ H ₁₈ O	14.72	79.41
14	香芹薄荷醇 4-Carvomenthenol	C ₁₀ H ₁₈ O	17.01	0.12
15	α -萜品醇 α -Terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	17.40	8.15
16	β -环柠檬醛 β -Cyclocitral	C ₁₀ H ₁₆ O	18.27	0.01
17	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯)-2-丁酮 4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butanone	C ₁₃ H ₂₂ O	24.07	0.24
18	β -紫罗兰酮 β -Ionone	C ₁₃ H ₂₀ O	25.25	0.85

2.2 讨论

(1)通过气相色谱-质谱联用仪分离鉴定,共鉴定香雪兰白花 17 种成分、红花 18 种成分的化学结构和相对含量,确认其主要成分为烷、烯、酮、醇等。

(2)检出物质对香雪兰香味贡献各有不同,含量较多的体现为芳樟醇、 α -萜品烯、 γ -萜品烯、 α -蒎烯、柠檬烯、桉树脑、 β -紫罗兰酮、桉烯、月桂烯。

(3)香雪兰白花与红花挥发性成分中的化学组成略有不同,但主要成分相同。

(4)关于香雪兰香气成分分析,文献[5]采用吹扫捕集法鉴定香雪兰红花 20 种组分、黄花 21 种组分。其中芳樟醇、 α -蒎烯、柠檬烯、桉树脑、桉烯、月桂烯与本实验结果所述相同;但此文献中所述的甲苯、乙苯、邻二甲苯、3-乙基甲苯、十一烷等 10 种成分在顶空萃取法时没有发现。文献[5]采用吸附丝/居里点裂解器法鉴定香雪兰红花 32 种组分、黄花 37 种组分;芳樟醇、 α -萜品

醇、 α -萜品烯、 α -蒎烯、柠檬烯、桉树脑、 β -紫罗兰酮、桉烯、月桂烯、罗勒烯、环柠檬醛与本实验所述相同,但其他组分如甲苯、乙酸乙酯、对二甲苯、糠醛、乙酰呋喃等与顶空萃取法鉴定结果不同。

参考文献:

[1] 王德培,白卫东. 粮油产品加工与贮藏新技术[M]. 广州:华南理工大学出版社,2001:167-178.

[2] 济南市轻工研究所. 合成食用香料手册[M]. 北京:中国轻工出版社,1985:1-15.

[3] HUI Y H. 油脂化学与工艺学[M]. 徐生庚,裘爱泳,译. 北京:中国轻工出版社,2001:500-501.

[4] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,1987:596.

[5] 黄巧巧. 鲜花香气成分与生长状态关系的研究[D]. 杭州:浙江大学,2004:17-70.



关于召开“同位素稀释质谱法研讨会”的通知

受《化学成分量计量基标准共享体系及同位素稀释质谱测量开放平台的建设》项目组委托,将于2007年10月13日(即无机质谱、同位素质谱、质谱仪器与教育学学术交流会之后)召开《同位素稀释质谱法研讨会》,促进IDMS方法的开展和测量量值的溯源性研究,推动IDMS的广泛应用,使这种权威方法在我国分析测量研究工作中发挥更大的作用。会议在湖北宜昌召开,与2007年全国无机质谱、同位素质谱、质谱仪器与教育学学术交流会的地点相同。

会议主要内容:

1、同位素稀释质谱法原理和特点;2. 同位素稀释质谱法测量技术;3. 测量量值的溯源性研究;4. 测量量值不确定度的评定;5. 方法的应用和进展;

会议费:参加2007年无机质谱、同位素质谱、质谱仪器与教育学学术交流会的会议人员,每人200元;仅仅参加此次研讨会的人员,每人600元。会议费主要用于购买资料、租用场地及其配套设备和考察,参会代表食宿自理。

报名内容:姓名、性别、年龄;工作单位及通讯地址,职称及职务,电话和E-mail;有无参会论文。

报名联系人:赵墨田,北京北三环东路十八号 中国计量科学研究院化学所,邮编100013;

E-mail:motian_zhao@263.net.cn