

GC/MS 法分析甘牛至油中香味成分

李源栋,刘秀明,冒德寿,夏建军,者为,段焰青

(云南中烟工业有限责任公司,云南 昆明 650202)

摘要:利用 GC/MS 对甘牛至油中香味成分进行了分析,并用峰面积归一化法计算各成分相对含量,通过质谱库检索,保留指数比对,分析并确定了 58 个化合物,占甘牛至油香味成分 95.61%,采用保留指数来鉴别同系物及同分异构体,提高了对甘牛至油中成分定性的准确性。通过香气分析,确定了甘牛至油中关键致香成分分别为芳樟醇、 α -松油醇、1,8-桉叶素、乙酸芳樟酯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、月桂烯、蒎烯、 β -石竹烯、桉烯、樟脑、龙脑等,为甘牛至油产品开发和应提供了理论依据。

关键词:甘牛至油;气相色谱/质谱;香味成分;保留指数

中图分类号:TS 207.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-7561(2016)01-0072-05

The analysis of aroma components in marjoram oil by GC/MS

LI Yuan-dong, LIU Xiu-ming, MAO De-shou, XIA Jian-jun, zhewei, DUAN Yan-qing

(Tobacco Yunnan Industrial Co., LTD, Kunming Yunnan 650202)

Abstract: The aroma components of marjoram oil were analyzed by GC/MS, and the peak area normalization method was used to calculate the relative content of each component. With the mass spectrometry library search, 58 compounds which account for 95.61% in the aroma components of marjoram oil, were identified by using reference literature, retention index. The cis(trans)-isomers isomers were confirmed by using retention index, and the accuracy of compound qualitative analysis in natural flavor was improved. The aroma of the key aroma compositions of the marjoram oil (linalool, α -terpineol, 1,8-cineole, linalyl acetate, α pinene, β -pinene, myrcene, camphene, β -caryophyllene, sabinene, camphor, borneol, et al) was determined, and the results provided the technical support for the development and application of marjoram oil.

Key words: marjoram oil; GC/MS; aroma components; retention index

甘牛至,又名马郁兰,属于唇形科,牛至属,为多年生草本植物,原产于西亚和北非,主产区为法国、美国、德国、意大利及欧洲其他地区,在我国也有引种。甘牛至油采用水蒸气蒸馏法,从甘牛草中提起,为绿黄色液体,具有治疗哮喘、咳嗽、消化不良、风湿牙痛和心脏病等功效,广泛应用于医药行业。因其具有独特辛香、木香,味道甘甜,略有苦药香味、辣味、樟脑味^[1-4],已经被 GB 2760—2014《食品安全国家标准食品添加剂使用标准》批准允许使用的食品香精,可用于调配食品、日用香精、酒类等。目前关于甘牛至油中香味成分报道相对较少^[5],而针对其成分进行香

气特征分析研究未见报道,同时,关于天然提取香料中应用保留指数法对其色谱分析结果进行鉴定报道较少^[6]。本实验通过质谱库检索,结合保留指数辅助定性,对甘牛至油香味成分进行研究,鉴别同分异构体或同系物,提高定性准确性。通过对甘牛至油成分进行香气特征评价,确定其关键致香成分,为甘牛至油产品开发和质量控制提供了理论指导。

1 材料及方法

1.1 材料及仪器

甘牛至油:由某香精香料公司提供;二氯甲烷、甲醇、正己烷(GR级):百灵威科技有限公司;正构烷烃($C_7 \sim C_{30}$):美国 Sigma-Aldrich 公司。

Agilent7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪:美国安捷伦科技有限公司;万分之一电子天平:瑞士

收稿日期:2015-05-29

基金项目:云南省科技厅项目(2014-01);中国烟草总公司科技项目(110201402040)

作者简介:李源栋,1985年出生,男,硕士。

通讯作者:段焰青,男,博士。

Mettler Tloede 公司; 10 mL 移液器: 德国 Eppendorf 公司。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 色谱条件

RXi-5sil MS 石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为氦气(纯度 99.999%), 流速: 1.0 mL/min。升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 6 min; 以 3 °C/min 的速率升温至 180 °C; 再以 10 °C/min 的速率升温至 230 °C, 保持 10 min。进样口温度: 250 °C, 进样量: 1.0 μL, 分流比: 10:1, 溶剂延迟 6 min。

1.2.2 质谱条件

离子源: 电轰击电离(EI)源; 离子源温度: 230 °C; 四极杆温度: 150 °C; 电离能量: 70 eV; 传输线温度: 280 °C; 扫描范围(m/z): 40 ~ 450, 质谱检索库: Nist11 谱库。

1.2.3 定性定量方法

甘牛至油经过 GC/MS 分析后, 通过 Nist11 质谱库进行自动检索, 然后利用本实验开发的保留指数软件计算出各香味成分保留指数, 将软件计算的保留指数与 ESO 精油数据库中保留指数进行比对

(可接受误差不超过 3%), 对其各个成分进行定性, 并采用色谱峰面积归一化法计算各成分相对百分含量。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的处理

根据样品性质, 采用直接稀释进样, 具体操作如下: 准确称取甘牛至油 0.20 g, 用甲醇: 二氯甲烷(体积比为 1:4)混合溶液稀释到 10 mL, 进样前需要将样品用 0.45 μm 有机相滤膜过滤, 测定按照 1.3 仪器工作条件进行。

1.3.2 正构烷烃溶液配制

准确称取正构烷烃 C7 ~ C30 标准品, 用正己烷稀释成质量分数为 5% 溶液, 按照 1.3 仪器操作条件进样, 求出正构烷烃 C7 ~ C30 保留时间。

2 结果与分析

2.1 甘牛至油香味成分分析

甘牛至油经 GC/MS 检测所得到总离子流色谱图见图 1, 采用 Nist11 质谱库进行检索后, 与 ESO 香精保留指数进行对比对其定性, 利用面积归一化计算出甘牛至油各成分相对百分含量, 结果见表 1 所示。

表 1 甘牛至油香味成分的定性结果

化合物名称	保留时间/min	相似度	峰面积/%	CAS	保留指数	
					计算值	引用值
芳樟醇	24.04	99	17.16	78-70-6	1109	1101
α-松油醇	28.84	91	4.894	98-55-5	1202	1186
γ-松油醇	29.11	92	0.751	586-81-2	1206	1199
(Z)-氧化芳樟醇(呋喃型)	22.23	91	0.683	5989-33-3	1075	1077
(E)-氧化芳樟醇(呋喃型)	23.03	99	0.651	34995-77-2	1090	1092
月桂烯醇	27.56	97	0.600	543-39-5	1176	1119
4-松油醇	28.01	95	0.479	562-74-3	1186	1174
萜品烯-1-醇	25.68	97	0.282	586-82-3	1141	1130
α-松油醇乙酸酯	35.78	95	0.174	80-26-2	1349	1346
异匙叶桉油烯醇	45.82	99	0.173	6750-60-30	1588	1578
新二氢香芹醇	27.31	98	0.123	18675-33-70	1172	1193
喇叭花醇	46.54	93	0.102	577-27-5	1607	1603
(E)-松香芹醇	26.06	95	0.089	547-61-5	1148	1144
橙花醇	30.03	94	0.079	106-25-2	1227	1227
β-桉叶油醇	48.44	96	0.066	473-15-4	1671	1649
醇类化合物峰面积含量/%: 26.310						
1,8-桉叶素	20.69	99	44.34	470-82-6	1047	1033
杂环类化合物峰面积含量/%: 44.34						
柠檬醛	32.05	89	0.023	5392-40-5	1269	1254
醛类化合物峰面积含量/%: 0.023						
乙酸芳樟酯	31.21	90	3.603	115-95-7	1251	1263
乙酸龙脑酯	32.98	90	0.398	76-49-3	1288	1284
乙酸异龙脑酯	33.13	91	0.283	125-12-2	1291	1283
α-松油醇乙酸酯	35.78	95	0.174	80-26-2	1349	1346
乙酸香叶酯	37	89	0.159	105-87-3	1376	1379
乙酸榄香酯	44.51	95	0.148	639-99-60	1555	1548
乙酸橙花酯	36.14	91	0.100	141-12-8	1357	1359

续表

化合物名称	保留时间/min	相似度	峰面积/%	CAS	保留指数	
					计算值	引用值
丁酸香叶酯	40.92	87	0.083	106-29-6	1467	1558
苯乙酸乙酯	30.82	99	0.034	101-97-3	1243	1243
乙酸芳樟酯	31.21	90	3.603	115-95-7	1251	1263
酯类化合物峰面积含量/%:4.983						
β-蒎烯	17.3	98	4.650	127-91-3	983	979
α-蒎烯	14.91	99	3.475	7785-70-8	938	940
月桂烯	17.69	97	1.661	123-35-3	991	991
茨烯	15.77	94	1.431	79-92-5	954	951
β-石竹烯	39.35	90	1.326	87-44-5	1430	1427
桉烯	16.92	99	0.804	3387-41-5	976	975
(Z)-β-罗勒烯	20.85	95	0.206	3338-55-4	1050	1039
γ-松油烯	21.54	93	0.195	99-85-4	1062	1064
α-蛇麻烯	40.84	99	0.135	6753-98-6	1465	1461
对葑-1(7),8-二烯	18.59	96	0.107	499-97-8	1008	1006
绿花白千层烯	42.3	91	0.092	21747-46-6	1500	1496
α-侧柏烯	14.43	95	0.074	353313	929	924
别香橙烯	41.05	99	0.069	25246-27-9	1470	1458
δ-杜松烯	43.32	93	0.059	483-76-1	1525	1522
雅樞兰树油烯	42.81	91	0.048	10219-75-7	1512	1490
α-古芸香烯	38.75	99	0.044	489-40-7	1416	1409
β-榄香烯	37.84	89	0.043	515-13-9	1395	1389
β-咕巴烯	41.89	90	0.042	18252-44-3	1490	1445
去氢白菖蒲烯	43.46	94	0.039	483-77-2	1529	1531
β-波旁烯	37.71	94	0.038	5208-59-3	1392	1387
γ-依兰油烯	43.17	97	0.037	30021-74-0	1521	1478
α-咕巴烯	37.31	87	0.030	3856-25-5	1383	1379
烷烯炔类化合物峰面积含量/%:14.611						
马鞭草烯酮	29.39	90	0.044	80-57-9	1214	1209
松香芹酮	27.07	94	0.036	16812-40-1	1168	1160
4-羟基香芹艾菊酮	39.46	89	0.021	446	1433	1380
酮类化合物峰面积含量/%:0.102						
樟脑	26.37	99	1.710	76-22-2	1154	1145
龙脑	27.67	96	1.588	507-70-0	1179	1165
异龙脑	27.2	99	0.795	507-70-0	1170	1155
对伞花烃	19.69	98	0.792	99-87-6	1028	1026
石竹烯氧化物	46.08	95	0.341	1139-30-6	1594	1582
蛇麻烯环氧化物 II	47.07	99	0.016	19888-34-7	1625	1606
其它化合物峰面积含量/%:5.242						

注:保留指数(计算值)由自我开发的保留指数软件计算而得,保留指数(引用值)采用文献^[7]的数据。

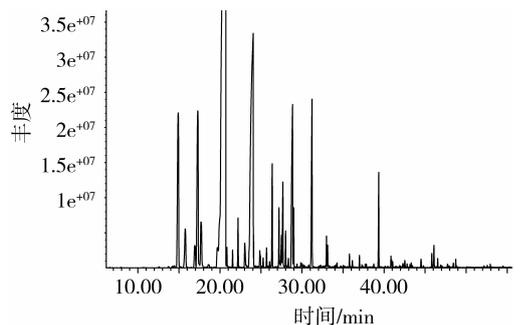


图1 甘牛至油气相色谱/质谱总离子流色谱图

通过质谱库检索和人工图谱解析,结合保留指数比对,分析并确定了58个化合物,占甘牛至油中化学成分95.61%,其中醇类15个,杂环类1个,醛类1个,酯类10个,烷烯炔类22个,酮类3个,其它化合物6个。主要化学成分包括:1,8-桉叶素(44.34%)、芳樟醇(17.16%)、α-松油醇(4.89%)、β-蒎烯(4.65%)、乙酸芳樟酯(3.60%)、α-蒎烯(3.47%)、樟脑(1.71%)、月桂烯(1.66%)、龙脑(1.59%)、茨烯(1.43%)、β-石竹烯(1.33%)。

2.2 甘牛至油的香气评价

甘牛至油具有独特辛香、木香,味道甘甜,略含些苦药香味、辣味、樟脑味,可用于调配食用香精、日用香精、酒用香精。因其成分复杂,各种香味成分对

整体香味贡献值不一样,因此,对甘牛至油成分进行香气评价,分析其关键致香成分,能够为其产品质量控制提供科学依据,也为调香工作者提供理论指导,评价结果见表2、表3。

表2 香气评价

名称	香气特征	峰面积
醇类化合物		
芳樟醇	花香,木香,微弱的柑橘香;花甜香味。	17.164
α -松油醇	甜香,铃兰花香,白柠檬香;稀释后甜味很强。	4.894
γ -松油醇	甜香,铃兰花香,白柠檬香;稀释后甜味很强。	0.751
(Z)-氧化芳樟醇(呋喃型)	强烈的甜香,木香,微有花香和薄荷香。	0.683
(E)-氧化芳樟醇(呋喃型)	强烈的甜香,木香,微有花香和薄荷香。	0.651
月桂烯醇	花香,白柠檬香,木香的基香。	0.600
4-松油醇	甜香,壤香,青香,莓味,微有胡椒香和木香。	0.479
萜品烯-1-醇	干木香,松香,微有霉味	0.282
α -松油醇乙酸酯	药草香,辛甜香,香柠檬香;辛甜味。	0.174
新二氢香芹醇	薄荷香,留兰香,药草香和霉味。	0.123
(E)-松香芹醇	甜香,松香,樟脑香,微有薄荷香。	0.089
橙花醇	清新的玫瑰花甜香味。	0.079
杂环类化合物		
1,8-桉叶素	强烈清新的樟脑气息,有凉感。	44.34
醛类化合物		
柠檬醛	强烈的似柠檬的香味。	0.023
酯类化合物		
乙酸芳樟酯	花香,甜香,柑桔香和梨香。	3.603
乙酸龙脑酯	药草香,松香,让人联想到松针的气味。	0.398
乙酸异龙脑酯	松针香,木香,树脂香,樟脑香,水果香。	0.283
α -松油醇乙酸酯	药草香,辛甜香,香柠檬香;辛甜味。	0.174
乙酸香叶酯	果香,花甜香,玫瑰香;稀释后,似苹果香。	0.159
乙酸橙花酯	强烈的果甜香味和花香味。	0.100
丁酸香叶酯	甜香,浓郁水果香,似玫瑰香,似杏子香气。	0.083
苯乙酸乙酯	强烈的蜂蜜样的香甜味,可可香。	0.034
酮类化合物		
马鞭草烯酮	温暖的树脂香,附有药草,芹菜的香韵。	0.044
松香芹酮	强烈的樟脑和薄荷气味。	0.036
烷烯烃类化合物		
β -蒎烯	干木香,树脂香,松香;似松脂的味道。	4.650
α -蒎烯	树脂香,松香;松脂味。	3.475
月桂烯	树脂香,萜烯香;膏香味,药草味和柑桔味。	1.661
蒎烯	油味,樟脑气味,甜味。	1.431
β -石竹烯	干木香,辛香;弱的木香味,略有苦味。	1.326
桉烯	辛香,萜烯香和柑桔香。	0.804
(Z)- β -罗勒烯	甜香,萜烯香,青香和水果香。	0.206
γ -松油烯	使人清新的柑桔香和药草香。	0.195
α -蛇麻烯	柔和的木香,壤香和辛香。	0.135
δ -杜松烯	干木香,略有辛香、焦香特征香(混合物香味)。	0.059
β -榄香烯	木香,树脂气息,松节油香。	0.043
β -波旁烯	木香,略有壤香,另有薄荷气息。	0.038
α -咕巴烯	木香,辛香。	0.030

续表

名称	香气特征	峰面积
醇类化合物		
其它类化合物		
樟脑	刺鼻的薄荷凉感,樟脑特征香;有苦味。	1.710
龙脑	尖刺樟脑气息,木香,胡椒香,薄荷香。	1.588
异龙脑	尖刺樟脑气息,木香,让人联想到薄荷香。	0.795
对伞花烃	强烈的萜烯样的特征气息,氧化柠檬油的香韵。	0.792
石竹烯氧化物	干木香,弱的柏木香,似烟草的香韵。	0.341
其它类化合物		

表3 致香成分

类别	致香成分
醇类化合物	芳樟醇,α-松油醇
杂环类化合物	1,8-桉叶素
烷烯炔类化合物	α-蒎烯,β-蒎烯,月桂烯,茨烯,β-石竹烯,桉烯
酯类化合物	乙酸芳樟酯
其它化合物	樟脑,龙脑

从评价结果可以看出:α-松油醇、芳樟醇、乙酸芳樟酯使甘牛至油具有甜香、花香、木香、柑橘香;蒎烯、月桂烯、茨烯、β-石竹烯、桉烯使甘牛至油具有萜气香气、松香、药香、辛香;1,8-桉叶素、樟脑、龙脑使甘牛至油具有樟脑特征香。萜气香、甜香、花香、松木香、药香、樟脑香等构成了甘牛至油特征香气。

2.3 保留指数在定性鉴定中的应用

天然香原料成分及其复杂,存在大量同分异构体或同系物,仅采用质谱库检索定性,往往会出现定性结果不准确^[8]。ESO精油数据库收录了大量香精香料保留指数。为了保证定性可靠性,往往通过质谱库检索后,利用ESO精油数据库进行辅助定性,这样能够提高天然化合物定性准确性,减少了误判和错判,表4列举了保留指数用于甘牛至油香味成分定性鉴定的2个实例。

表4 保留指数在甘牛至油香味成分鉴定中的应用实例

需要确认化合物	相似度	质谱库检索	CAS号	保留指数		确认化合物
				引用值	实测值	
桉叶素	98	1,4-桉叶素	470-67-7	1014	1047	1,8-桉叶素
	97	1,8-桉叶素	470-82-6	1033		
蒎烯	98	α-蒎烯	80-56-8	940	938	α-蒎烯
	96	β-蒎烯	127-91-3	979		

注:保留指数(计算值)由开发的保留指数软件计算而得,保留指数(引用值)采用文献^[7]的数据。

本实验对检索出的58个化合物进行定性分析

时,发现许多同分异构体和同系物若仅用质谱库检索定性会难以判定甚至误判,如表4所示,桉叶素、蒎烯通过质谱检索,其两者相似度较接近,难以确认其构型,比对保留指数,可确认为1,8-桉叶素、α-蒎烯。此外,(E)-松香芹醇,α-松油醇,β-石竹烯等化合物的定性必须经保留指数辅助方可进一步确认化合物结构式。

3 结论

利用GC/MS对甘牛至油中香味成分进行了分析,并用峰面积归一化法计算各成分相对含量,通过质谱库检索,保留指数比对,分析并确定了甘牛至油中58个香味化合物,占甘牛至油挥发性成分95.61%,利用保留指数来鉴别同系物及同分异构体,提高了甘牛至油中成分定性的准确性。通过香气分析,确定了甘牛至油关键致香成分为芳樟醇、α-松油醇、1,8-桉叶素、乙酸芳樟酯、α-蒎烯、β-蒎烯、月桂烯、茨烯、β-石竹烯、桉烯、樟脑、龙脑等,为甘牛至油产品开发和应提供了理论依据。

参考文献:

[1]王建新. 香料原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
 [2]林进能. 天然实用香料生产与应用[M]. [北京]:中国轻工业出版社,1991:333.
 [3]林翔云. 调香术(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,2008:57.
 [4]汪开治. 香辛药中有牛至[J]. 植物杂志,2002(5):13.
 [5]王花俊,张峻松,刘利锋. 甘牛至挥发性成分的GC-MS分析研究[J]. 香精香料化妆品,2010(3):24-26.
 [6]杨眉,冒德寿,李智宇,等. 气相色谱/飞行时间质谱法分析格蓬油中的挥发性成分[J]. 食品工业科技,2013(9):280-284.
 [7]Leffingwell. ESO 2006[DB/CD]. Georgia: Bolens Aroma Chemical Information Service,2010.
 [8]梁晟,李雅文,赵晨曦,等. GC-MS结合保留指数对中药挥发油的定性[J]. 分析测试学报,2008,27(1):84-87. ㊟