

文章编号: 1673-1689(2010)02-0215-04

烟用香精的极性偶合柱系统分析

熊国玺, 王娜, 司辉, 朱巍, 熊斌, 李丹

(湖北中烟工业公司技术中心, 湖北武汉 430040)

摘要: 为提高烟用香精分析结果的可靠性, 针对在单柱气相色谱/质谱(GC/MS)上分离峰效果不佳或色谱图中有明显重叠峰的烟用香精, 作者采用极性偶合柱系统 GC/MS 进行了定性分析, 并优化分析条件, 与单柱 GC/MS 分析结果进行比较。最后, 比较了不同分析结果所得化学成分和品吸结果之间的对应关系。结果表明, 极性偶合柱系统 GC/MS 比单柱 GC/MS 具有更强的分离能力, 可定性的组分明显多于一维 GC/MS, 并且更符合该香精的评吸结果。这种分析方法有利于更全面地认识香精的化学成分, 更准确地认识香精的组成与功能之间的关系。为增强加香配方研究的科学性、提高调查工作的效率提供有力的支持。

关键词: 烟用香精; 定性分析; 极性偶合柱系统

中图分类号: TS 411

文献标识码: A

Development of a Polar Coupling Column System to Analysis Tobacco Flavors

XIONG Guo-xi, WANG Na, SI Hui, ZHU Wei, XIONG Bin, LI Dan

(Technology Center of China Tobacco Hubei Industrial Corporation, Wuhan 430040, China)

Abstract: The aim of this study is to increase accuracy of tobacco flavors analysis results, for this, a polar coupling column system was adopted to optimize, analyze and compare with GC/MS analysis results and the relationship between taste and chemical compounds obtained by different analysis results was comprised. The results showed that polar coupling column system exhibited greater separate ability, the compounds qualified were much more than that of one-dimensional GC/MS and has higher accordance to the taste result. Those results has proven that the system can fully qualify chemical compounds in tobacco flavors and, increase scientific nature and efficiency of flavor blending.

Key words: tobacco flavor, quality analysis, polar coupling column system

烟用香精是一种十分复杂的挥发性化合物混合物, 气相色谱(GC)作为复杂混合物的分离工具, 已对挥发性化合物的分离分析发挥了很大的作用^[1-4]。目前使用的大多数仪器为单柱色谱, 即: 使用一根柱子, 对组成复杂的样品进行分析。在使用

单柱色谱 GC/MS 对香精进行定性分析时发现, 个别香精样品部分峰严重重叠, 导致部分组分定性结果的匹配率偏低^[5]。根据“相似相溶”的色谱工作原理, 对于香精具有大量不同极性的组分, 将涂布具有不同极性固定液的柱子串联偶合应该是理想

收稿日期: 2009-03-26

基金项目: 湖北省重点科技发展指导性计划项目(992B05)。

作者简介: 熊国玺(1975-), 男, 河南信阳人, 高级工程师, 主要从事卷烟配方研究。Email: xiongguoxi@sohu.com

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

的选择。

作者根据文献采用 3 种不同的色谱柱^[6,7], 根据这些柱子的极性、柱长、内径和膜厚参数的不同, 通过一定的柱连接头方式连接组成 4 种不同的偶合柱系统。并研究极性偶合柱系统 GC/MS 在烟用香精定性分析中的应用。最后, 与单柱 GC/MS 的化学成分分析结果和成分与品吸结果之间的对应关系进行比较。

1 实验部分

1.1 主要仪器

气相色谱 (HP6890plus 型)/质谱 (5973N 型) 联用仪, 配有自动进样器 (安捷伦科技公司, 美国)。质谱检测器的主要参数: 接口温度 280 ℃, EI 离子源温度 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; 扫描范围 30~550; 电子能量 70 eV; 电子倍增器电压 1 725 V。所用色谱柱的主要参数见表 1。

表 1 色谱柱的参数

Tab. 1 Parameters of the different GC column

仪器	柱长/ m	内径/ mm	膜厚/ μm
HP-5MS	30 50	30	30
HP-INNOWAX	0.25 0.22	0.25	0.32
SUPELCO WAX-10	0.25 0.33	0.25	0.25

1.2 柱连接头的处理

毛细管柱接头: 0.25 mm/0.25 mm, 0.32 mm/0.25 mm, (安捷伦科技公司, 美国)。为了确保柱子的总分离效率, 1 μL 注射器的内针均经过硅烷化后才装入柱接头, 以尽量减小柱接头内的死区。硅烷化的目的是增加内针表面的惰性, 减少对组分的吸附。硅烷化方法如下: 将该待处理的内针浸入二氯二甲基硅烷, 避光, 常温反应 24 h。取出内针, 用甲醇淋洗干净, 然后, 置于 150 ℃的烘箱中老化 3 h。

1.3 仪器分析条件

气相色谱分析条件: 手动进样, 进样量: 1 μL; 分流体积比: 50:1; 气相色谱进样口温度: 250 ℃; 载气 He (纯度为 99.999%); 流量: 1.0 mL/min, 恒流。

质谱仪分析条件: 载气 He (纯度为 99.999%); 气相色谱-质谱接口温度: 280 ℃; EI 离子源温度: 230 ℃; 四极杆温度: 150 ℃; 质量扫描范围: 29~400; 电子能量: 70 eV; 溶剂延迟: 2.2 min; 电子倍增

器电压: 1 725 V。

1.4 香精样品及香精溶液的配制

1.4.1 试样 17 种品牌卷烟的 62 种香精样品, 其代号或名称分别为 001~062。

1.4.2 香精溶液的配制 由于直接稀释法能全面、真实地反映香精原液的特点, 避免其它杂质的引入和前处理方法不当造成的组分比例失真, 因此本实验中香精溶液均采用直接稀释配制。具体方法是, 以体积分数 70% 乙醇作溶剂, 按照加香时该香精在混合香精溶液中所占的比例稀释配制。配制完成的溶液应在冰箱内保存, 并于 3 天内使用。

2 结果与讨论

2.1 采用单柱 GC/MS 进行色谱分析

在使用单柱色谱 GC/MS 对 17 种品牌卷烟的 62 种香精样品进行定性分析时发现, 034、027、002 和 056 等 4 种香精样品部分峰严重重叠, 导致部分组分定性结果的匹配率偏低。具体以烟用香精 002 为例说明分析结果。

香精 002 在采用单柱 GC/MS 进行分析时的色谱柱为 HP-5MS (50 m×200 μm×0.33 μm), 具体色谱条件见 1.3, 所得到的总离子流图见图 1。由图 1 可见, 在 11.4~13.2 min 间存在一个“旗帜状”色谱峰, 库检索的定性结果是丙二醇, 峰纯度检验结果认为该色谱峰包含不止一种组分。因为丙二醇在烟用香精中兼有溶剂和保润剂的作用, 所以可能是大量的丙二醇可能影响了其它低含量组分的检出。而致香成分对于香气的贡献程度不是仅由含量来决定的, 阈值低的成分即使含量低但对于香气也是十分重要的。因此, 仅采用单柱 GC/MS 系统对烟用香精进行分析是不全面的。

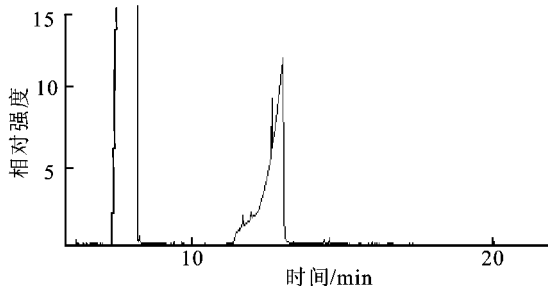


图 1 香精 002 的总离子流图

Fig. 1 TIC of flavor 002

2.2 偶合色谱柱系统的优化

由于烟用香精香料主要由含氧化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物及杂环类化合物等组成, 所以初步拟定利用沸点及极性两维性质来分离, 即用非极性柱和极性柱组成偶合系统。由上述 3 种

色谱柱通过一定的柱连接头连接组成不同的偶合柱系统, 见表 2。

表 2 不同的柱组合
Tab. 2 Parameters of the combination of different column

柱系统	柱 1	柱长/ m	柱 2	柱长/ m
1	SUPELCOWAX-10	30	HP-5MS	30
2	HP-5MS	30	SUPELCOWAX-10	30
3	HP-5MS	50	SUPELCOWAX-10	30
4	HP-INNOWAX	30	SUPELCOWAX-10	30

在相同的色谱条件下(具体见本文 1.3), 比较了不同偶合柱系统的具体情况。以烟用香精 002 为例, 选择最优色谱柱系统。具体说明如下, 对于柱系统 3, 由于整个体系过长(50 m+ 30 m), 所以未得到好的分离效果。使用柱系统 4 分离效果不理想, 选用柱系统 1 作为分离柱系统, 峰的分离效果及峰强度均较好。

2.3 极性偶合柱系统 GC/MS 对烟用香精的定性分析

针对在单柱色谱 GC/MS 上出现分离峰太少或色谱图中有明显重叠峰的 034、027、002 和 056 等 4 种香精样品, 进行极性偶合柱系统 GC/MS 的分析。具体以烟用香精 002 为例说明分析结果, 并进一步与单柱色谱 GC/MS 分析结果比较。最后, 根据香

精品吸效果, 比较了不同分析结果所得化学成分和品吸结果之间的对应, 以说明成分和功能之间的关系。

2.3.1 极性偶合柱系统 GC/MS 对烟用香精 002 的定性分析 在相同的色谱条件下(具体见本文 1.3), 利用偶合柱系统 1(SUPELCOWAX-10+HP-5MS) 获得了烟用香精 002 总离子流图。通过 HP MSD 工作站 Nist98 标准质谱图库自动检索被分析组分的质谱, 并对部分组分用标准品进行确认后, 共鉴定出 15 种化合物。按单一内标校正法对 002 的质谱总离子流进行计算, 求得各化学成分的相对含量。所认定的加料香精 002 的化学成分及其相对含量列于表 3。

表 3 烟用香精 002 的主要化学成分
Tab. 3 Chemical compounds of tobacco flavor 002

峰号	延迟时间/ min	化合物	分子式	相对分子质量	质量分数/ %
1	4.98	苯并酮	C ₁₃ H ₁₀ O	182	1.904
2	6.72	三甲基吡嗪	C ₇ H ₁₀ O ₂	156	0.383
3	7.62	四甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	136	0.878
4	10.03	苯并[<i>g</i>]异喹啉	C ₁₃ H ₉ N	179	0.103
5	10.569	H- 芬-9- 酮	C ₁₅ H ₈ O	180	0.651
6	11.60	菲	C ₁₄ H ₁₀	178	0.567
7	13.55	肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	0.214
8	16.11	4- 氰基二苯酮	C ₁₄ H ₉ NO	207	2.745
9	17.29	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	1.213
10	18.28	茋	C ₁₆ H ₁₀	202	0.5381
11	9.15	茋	C ₁₆ H ₁₀	202	0.554
12	21.34	3- 吡啶酚	C ₁₃ H ₉ NO	195	1.189
13	23.45	十氢-4 α - 甲基-1- 亚甲基-7- (1- 甲基乙烯基) 萘	C ₁₅ H ₂₄	204	0.718
14	24.10	N- (4- 羟基苯基) 邻苯酰胺	C ₁₄ H ₉ NO ₃	239	9.589
15	33.67	三十碳六烯	C ₃₀ H ₅₀	410	7.706

2.3.2 与香精 002 在单柱 GC/MS 上定性分析结果的比较 比较两种分析结果可以看出, 吡嗪、喹

啉和吡啶及其衍生物等多种氮杂环化合物在单柱(HP-5MS)GC/MS 中没有鉴定出来, 这些氮杂环

化合物与烟草本身所固有的致香物质相同。在烟草中,虽然这些组分的含量并不高,但对烟草质量的影响却是比较大的。如三甲基吡嗪、四甲基吡嗪等吡嗪类在卷烟香味中很重要,因为它们具有很大的香气强度,可以增补可可、咖啡、坚果的烤香风味,提高和改善制品的烟香风味。

2 3 3 对烟用香精 002 的定性分析结果与品吸结果的研究 烟用香精 002 提供的品吸结果说明其具有如下特点和功能,“烟支嗅香明显,甜香,能增强协调烟香,掩盖杂气,稍减少刺激性,稍改善余味,使烟气柔和成团”。其中“烟支嗅香明显”和“协调香气”作用恰好可以由三甲基吡嗪、四甲基吡嗪等吡嗪类组分的致香功能上得到印证。

其它组分,如肉豆蔻酸、棕榈酸等长链脂肪酸类及菲、蒽等芳香烃都是烟草中已知的化学成分。肉豆蔻酸有似榛子的香气,味酸甜,能增强烟草的椰子样香味,提调坚果、巧克力、面包等香韵,改善烟气的粗劣感。这些功能恰好可以解释“稍减少刺激性,稍改善余味”的品吸结果。而单柱(HP-5MS) GC/MS 的定性分析结果无法解释其品吸结果。由此可见,偶合柱系统 GC/MS 对烟用香精的定性分析具有重要价值。

3 结 语

对于烟用香精这种复杂体系,目前一般使用单柱气相色谱/质谱(GC/MS)进行定性分析,然而对

于一些香精而言,它们在一维色谱上分离峰太少或色谱图中有明显重叠峰,导致无法得到准确的成分分析结果。因此,作者采用极性偶合柱系统 GC/MS 对烟用香精进行了定性分析,优化分析条件,并与单柱色谱分析结果进行比较。最后,比较了不同分析结果所得化学成分和品吸结果之间的对应关系。结果表明,相对于单柱 GC/MS 的分析结果而言,极性偶合柱系统 GC/MS 具有更强的分离能力,可定性的组分明显多于单柱 GC/MS。通过比较两种分析方法得到的化学成分中,由极性偶合柱系统 GC/MS 得到的结果更符合该香精的评吸结果。

但是,需要指出的是,偶合柱系统本身存在如下固有的缺陷:(1)使用温度偏低。偶合柱系统是由两种极性的色谱柱组成的,其中极性柱的使用温度不超过 220℃,因此,偶合柱系统的最高使用温度也就不超过 220℃。如果香精中含有较多高沸点的组分,那么这些组分就可能缓慢流出,甚至滞留在柱中,这将直接导致检出的组分减少。而采用 HP-5MS 色谱柱的单柱系统,其程升的终温通常是 250~270℃,对高沸点组分的流出有利。(2)已分离的部分组分重新混合。在偶合柱系统中,前柱分离的组分连续进入后柱,但前、后柱的分离机理不同,这可能造成前柱已分离的部分组分在后柱中重新混合,从而导致整个偶合柱系统的分离效能下降。因此,偶合柱系统仅适合中、低沸点组分重叠严重,但高沸点组分不多且组成不是特别复杂的香精样品分析。

参考文献(References):

- [1] 张悠金. 烟用香精香料[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社. 1996.
- [2] 李华, 陶永胜, 康文怀, 等. 葡萄酒香气成分的气相色谱分析研究进展[J]. 食品与生物技术学报. 2006: 1, 99-105.
LI Hua, TAO Yong-sheng, KANG Wen-huai, et al. Wine Aroma Analytical Investigation Progress on GC[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2006: 1, 99-105.
- [3] Maria J Jordan, Carlos A Margaria, Philip E Shaw. Aroma active components in aqueous kiwifruit essence and kiwifruit puree by GC-MS and multidimensional GC/GC-O[J]. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 2002, 50: 5386-5390.
- [4] Maria J Jordan, Kevin L. Goodner, Philip E. Characterization of the aromatic profile in aqueous essence and fruit juice of yellow passion fruit by GC-MS and GC/O[J]. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, 2002, 50: 1523-1528.
- [5] Madsen B C, Lale H W. Qualitative and quantitative in situ fluorometry of citrus oil thin-layer chromatograms[J]. **J Chromatogr**, 1970, 50, 288-291.
- [6] Chanegriha N, Baalouamer A. Evaluation of series-coupled gas chromatographic capillaries of different polarities: Application to the resolution of problem pairs of constituents in Algerian cypress essential oil[J]. **J Chromat A**, 1993, 663: 163-168.
- [7] 董丽, 邢钧, 吴彩樱. 香精香料的分析方法进展. 分析科学学报[J]. 2003: 19, 188-192.
DONG Li, XING Jun, WU Cai-ying. The progress in analytical methods of flavor and essence[J]. **Journal of Analytical Science**, 2003: 19, 188-192.

(责任编辑: 朱明)