

气相色谱/质谱法结合保留指数分析甜橙油中香味成分

李源栋, 刘秀明, 蒋举兴, 夏建军, 党立志, 段焰青, 者为*

(云南中烟工业有限责任公司 技术中心, 云南 昆明 650202)

摘要: 利用 GC/MS 联用技术检测, 通过质谱库检索, 保留指数比对, 分析并确定了 60 个化合物, 并用峰面积归一化法计算各成分相对含量, 占甜橙油香味成分 98.69%, 结合香气评价, 确定了甜橙油中关键致香成分为柠檬烯, 月桂烯, 芳樟醇, 癸醛, α -蒎烯, 桉烯, 辛醛, α -松油醇, 丁酸乙酯, 香茅醛, 壬醛, 正壬醇等。

关键词: 甜橙油; 气相色谱/质谱; 香味成分; 保留指数

中图分类号: O 657.71 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2017)04—0438—05

Analysis of Aroma Components in Orange Oil by GC/MS Combined with the Retention Index

LI Yuandong, LIU Xiuming, JIANG Juxing, XIA Jianjun, DANG Lizhi, DUAN Yanqing, ZHE Wei*
(Technology Center, China Tobacco Yunnan Industrial Co., LTD, Kunming 650202, China)

Abstract: The aroma components in orange oil were analyzed in this study by gas chromatography spectrometry (GC-MS). Sixty compounds account for 98.69% were identified using mass spectrometry database search. The peak area normalization method was used to calculate the relative content of each component. Combining with the odor evaluation, the characteristic aroma compositions in the orange oil were identified as limonene, myrcene, linalool, decanal, α -pinene, sabinene, octanal, α -terpineol, ethyl butyrate, citronellal, nonanal, 1-nonanol and so on. This study provided theoretical basis and technical support for the development and application of orange oil.

Keywords: orange oil, gas chromatography / mass spectrometry, aroma components, retention index

甜橙全果或者果皮可用来提取甜橙油, 常用于提取甜橙油方法有以下 3 种: 冷磨法、冷榨法及水蒸气蒸馏法, 目前, 甜橙油主要被用于果香香料调香, 另外, 因其具有独特清甜花香、橘香, 也被用于牙膏、肥皂等调香中, 同时甜橙富含维生素 C、抗

氧化物, 在医药行业也经常被用到。甜橙油中萜烯、柠檬烯等含量较高, 能够抑制食品中细菌生长, 因此, 食品行业中常用其作为抗菌剂来提高食品安全性^[1-2]。为了更加科学有效利用甜橙油, 分析其香味成分含量对其实际应用具有相当重要意义, 目前国

收稿日期: 2015-04-16

基金项目: 云南省自然科学基金项目(2015BA006); 中国烟草总公司科技项目(110201402040)。

作者简介: 李源栋(1985—), 男, 土家族, 湖南永顺人, 理学硕士, 工程师, 主要从事香精香料质量控制研究。E-mail: liyuandong03@163.com

* 通信作者: 者为(1975—), 男, 云南昆明人, 回族, 高级工程师, 主要从事香精香料评香选香研究。E-mail: gabbriel@139.com

引用本文: 李源栋, 刘秀明, 蒋举兴, 等. 气相色谱/质谱法结合保留指数分析甜橙油中香味成分[J]. 食品与生物技术学报, 2017, 36(04): 438-442.

内关于甜橙油香味成分研究相对较少^[3-5],同时在分析天然香原料香味成分过程中,为了准确性其中成分,常规方法是通过 GC/MS 分析,利用质谱库检索,根据匹配度来定性,该法不足在于不能够区分同分异构体或同系物,但是,同分异构体或同系物在天然香原料中普遍存在^[6]。作者为了克服常规方法在定性过程中存在不足,结合保留指数定性,对甜橙油香味成分进行了分析研究,较好地鉴别了同分异构体或同系物,经质谱检索后,结合保留指数对其定性,避免了在定性过程中出现误判,提高定性的准确性。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 研究对象 甜橙油,由某香精香料公司提供。

1.1.2 主要试剂 二氯甲烷、甲醇、正己烷,GR 级,由百灵威科技有限公司提供;正构烷烃 C₇-C₃₀,由美国 Sigma-Aldrich 公司提供。

1.2 主要仪器

Agilent7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪+自动进样器:美国安捷伦科技有限公司产品;电子天平:瑞士 Mettler Tloede 公司产品;10 mL 移液器:德国 Eppendorf 公司产品。

1.3 仪器工作条件

1.3.1 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(纯度为 99.999%),流量:1.0 mL/min。升温程序:初始温度 60 ℃,保持 6 min;以 3 ℃/min 的速率升温至 180 ℃;再以 10 ℃/min 的速率升温至 230 ℃,保持 10 min。进样口温度:250 ℃,进样量:1.0 μL,分流比:10:1,溶剂延迟 6 min。

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

1.3.3 定性定量方法 甜橙油经过 GC/MS 分析后,改变工作站积分参数,确保色谱图中小峰尽可能被积到,利用仪器自带的 Nist11 质谱库对甜橙油中成分进行自动检索,然后通过自我开发的保留指数软件求出各成分保留指数,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%),对其进行定性,之后采用色谱峰面积归一化法计算得出各化学成分的相对百分含量。

1.4 实验方法

1.4.1 样品的处理 将样品用一定量溶剂稀释后直接进气质,具体操作如下:准确称取甜橙油 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。

1.4.2 正构烷烃溶液配制 移取正构烷烃 C₇-C₃₀ 标准品,用正己烷溶液将其稀释成质量分数为 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,为下一步计算甜橙油中各组分保留指数作准备。

2 结果与讨论

2.1 甜橙油香味成分

甜橙油经 GC/MS 检测所得总离子流色谱图见图 1,其结果采用 Nist11 进行检索后,结合 ESO 香精保留指数进行对比对其定性,利用峰面积归一化计算得出甜橙油中香味成分相对百分含量,结果见表 1 所示。

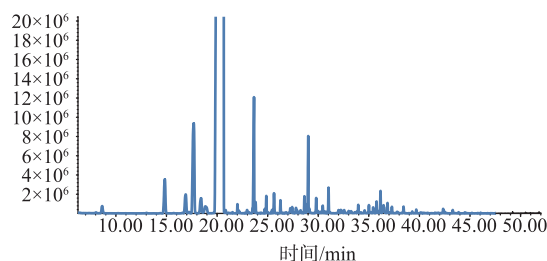


图 1 甜橙油气相色谱/质谱总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of orange oil by GC/MS

表 1 GC/MS 方法对甜橙油香味成分定性结果

Table 1 Qualitative analysis of aroma components in orange oil by GC/MS

化合物名称	相似度	峰面积 百分 含量/%	CAS 号	保留指数	
				计算值	引用值
芳樟醇	98	2.275	78-70-6	1 102	1 101
(Z)-对萜--2,8- 二烯-1-醇	93	0.372	3886-78-0	1 140	1137
α-松油醇	99	0.343	98-55-5	1 198	1191
(E)-香芹醇	99	0.262	1197-07-5	1 222	1223
(E)-对萜--2,8- 二烯-1-醇	98	0.253	7212-40-0	1 125	1133

化合物名称	相似 度	峰面积 百分 含量/%	CAS 号	保留指数	
				计算值	引用值
对萜--8-烯-1,2-二醇	96	0.178	1946-00-5	1 349	
正壬醇	97	0.146	143-08-8	1 171	1174
正辛醇	99	0.115	111-87-5	1 071	1075
(Z)-香芹醇	98	0.114	1197-06-4	1 236	1232
香茅醇	95	0.052	106-22-9	1 226	1231
4-松油醇	91	0.045	562-74-3	1 185	1180
紫苏醇	92	0.034	536-59-4	1 303	1301
异胡薄荷醇	90	0.024	7786-67-6	1 163	1155
正庚醇	99	0.019	111-70-6	970	975
榄香醇	94	0.014	639-99-6	1 555	1548
2,6-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	90	0.009	29414-56-0	1 157	
异胡薄荷醇	87	2.275	78-70-6	1 102	1101
醇类化合物峰面积含量(%):3.599					
癸酸	91	0.271	334-48-5	1 365	1376
棕榈酸	92	0.034	57-10-3	1 957	1959
酸类化合物峰面积含量(%):0.305					
癸醛	93	1.352	112-31-2	1 206	1206
辛醛	99	0.648	124-13-0	1 004	1002
香茅醛	99	0.181	106-23-0	1 152	1158
壬醛	98	0.150	124-19-6	1 105	1104
癸醛二甲基缩醛	95	0.141	7779-41-1	1 373	1375
十二醛	94	0.123	112-54-9	1 409	1408
辛醛二甲基缩醛	99	0.093	10022-28-3	1 175	1175
紫苏醛	98	0.069	2111-75-3	1 280	1281
柠檬醛	98	0.061	5392-40-5	1 268	1254
橙花醛	99	0.032	106-26-3	1 239	1246
α-甜橙醛	95	0.019	17909-77-2	1 756	1751
醛类化合物峰面积含量(%):2.871					
丁酸乙酯	98	105-54-4	801	802	0.253
棕榈酸甲酯	95	112-39-0	1922	1 924	0.021
酯类化合物峰面积含量(%):0.274					
柠檬烯	99	81.631	138-86-3	1 045	1032
月桂烯	98	4.355	123-35-3	991	990
α-蒎烯	99	1.325	7785-70-8	937	930
桉烯	98	0.777	3387-41-5	976	975
3-萜烯	98	0.480	13466-78-9	1 012	1011
α-咕巴烯	99	0.116	3856-25-5	1 383	1379
瓦伦西亚烯	95	0.069	4630-7-3	1 501	1496
δ-杜松烯	91	0.060	483-76-1	1 525	1524
β-蒎烯	99	0.057	127-91-3	982	979
(Z)-氧化柠檬烯	98	0.056	13837-75-7	1 136	1132
β-萜烯茄烯	97	0.054	13744-15-5	1 438	1390
(Z)-β-罗勒烯	95	0.049	3338-55-4	1 050	1038
萜品油烯	99	0.048	586-62-9	1 089	1089
α-依兰油烯	99	0.042	31983-22-9	1 505	1501

化合物名称	相似 度	峰面积 百分 含量/%	CAS 号	保留指数	
				计算值	引用值
α-萜烯茄烯	96	0.034	17699-14-8	1 353	1355
β-石竹烯	93	0.033	87-44-5	1 429	1427
大根香叶烯 D	92	0.019	23986-74-5	1 490	1484
西柏烯	90	0.019	1898-13-1	1 990	1937
γ-松油烯	99	0.016	99-85-4	1 062	1063
γ-依兰油烯	99	0.009	30021-74-0	1 482	1478
(E)-β-金合欢烯	95	0.007	28973-97-9	1 453	1453
烷烯炔类化合物峰面积含量(%):89.260					
香芹酮	99	0.404	99-49-0	1 248	1248
2-十一酮	94	0.019	112-12-9	1 291	1295
2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-酮	90	0.018	41702-60-7	1 114	1117
圆柚酮	87	0.011	4674-50-4	1 779	1799
薄荷酮	90	0.009	89-90-5	1 160	1159
香芹酮	91	0.404	99-49-0	1 248	1248
酮类化合物峰面积含量(%):5.472					
白菖蒲油萜	98	17334-55-3	1394	1 429	0.045
大茴香脑	95	104-46-1	1289	1 293	0.036
石竹烯氧化物		17909-77-2	1756	1 751	0.019
其它类化合物峰面积含量(%):0.093					

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 ESO 精油数据库中保留指数数据 (数据来源于 Leffingwell. (2010)ESO 2006[DB/CD]. Georgia: Bolens Aroma Chemical Information Service)

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 60 个化合物,占甜橙油中香味成分 98.69%,其中醇类 16 个(3.599%),酸类 2 个(0.305%),醛类 11 个(2.871%),酯类 2 个(0.274%),烷烯炔类 21 个(89.260%),酮类 5 个(5.472%),其他化合物 3 个(0.093%),主要香味成分为柠檬烯(82.631%),月桂烯(4.355%),芳樟醇(2.276%),癸醛(1.352%),α-蒎烯(1.325%),桉烯(0.777%),辛醛(0.648%)等,从分析结果来看,甜橙油中烷烯炔类化合物占主导地位,研究结果为准确定性甜橙油中香味成分可以提供借鉴作用。

2.2 甜橙油中化学成分香气评价

甜橙油因其具有独特清甜果香,常被用于食品、饮料、牙膏、香皂等调香中,同时在化妆品和医药中的应用也较为广泛。甜橙油作为一种天然香原料,成分复杂,各种香味成分对整体香味贡献值不一样,因此对甜橙油中成分进行香气评价,分析其

关键致香成分,能够为甜橙油产品质量控制提供科学依据,评价结果见表 2、表 3。

表 2 香气评价

Table 2 Aroma evaluation

名称	香气特征	峰面积分数/%
芳樟醇	花香,木香,微弱的柑橘香;花甜香味。	2.275
α-松油醇	甜香,铃兰花香,白柠檬香;稀释后的甜味很强。	0.343
香芹醇	似香菜的气味,似荷兰薄荷的香甜味。	0.376
正壬醇	玫瑰花香,桔子香,油香;似桔子的味道。	0.146
正辛醇	桔子香,玫瑰香,蜡香,甜香;药草味、柑桔味和油味。	0.115
香茅醇	似玫瑰的香味。	0.114
4-松油醇	甜香,壤香,青香,莓味,微有胡椒香和木香。	0.052
异胡薄荷醇	与松油醇和芳樟醇类似的特征香	0.045
正庚醇	清新的青香和脂肪香,葡萄酒和坚果味。	0.034
榄香醇	甜香,木香,有花香样的基香。	0.024
醇类化合物		
癸酸	脂腊气息,奶酪和牛奶香味。	0.271
棕榈酸	几乎无气味,淡淡的蜡味,增加口感。	0.034
酸类化合物		
癸醛	强烈的具有渗透性的桔子皮样和果甜香;柑桔味道。	1.352
辛醛	脂肪香,水果香;桔子和柑桔的甜味,脂肪味。	0.648
香茅醛	新鲜的柑桔和柠檬香,青香,油香,木香;香茅醛油的味道。	0.181
壬醛	玫瑰花香,脂蜡香;稀释后具有柑桔味。	0.150
癸醛二甲基缩醛	青香,桔子和柑桔样的果香,蜡味。	0.141
十二醛	甜香,脂蜡香,柑橘香,药草香,稀释后有紫罗兰香。	0.123
辛醛二甲基缩醛	清新的桔子和柑桔香,蜡香,康酿克酒香。	0.093
紫苏醛	辛香,脂肪香,药草香,枯茗香和茴蓂香。	0.069
柠檬醛	强烈的似柠檬的香味。	0.061
橙花醛	强烈的柑橘香和柠檬香,微有药草香和脂肪香。	0.032
α-甜橙醛	桔子的特征香味。	0.019
醛类化合物		
柠檬烯	烷烃气息,柑橘香和松香。	82.631
月桂烯	树脂香,萜烯香;膏香味,药草味和柑桔味。	4.355
α-蒎烯	树脂香,松香;松脂味。	1.325
桉烯	辛香,萜烯香和柑桔香。	0.777
3-蒎烯	清新的刺鼻的萜烯气息。	0.480
α-咕巴烯	木香,辛香。	0.116
瓦伦西亚烯	柑橘香,烷烃气味。	0.069

名称	香气特征	峰面积分数/%
δ-杜松烯	干木香,略有辛香和焦香的特征香(混合物的香味)。	0.060
β-蒎烯	干木香,树脂香,松香;似松脂的味道。	0.057
β-葑澄茄烯	温和的木香和膏香。	0.054
(Z)-β-罗勒烯	甜香,萜烯香,青香和水果香。	0.049
萜品油烯	甜香,松香、微有茴香、有悦人的气息。	0.04
α-葑澄茄烯	温和的木香和膏香。	0.034
β-石竹烯	干木香,辛香;弱的木香味,略有苦味。	0.033
大根香叶烯 D	木香,薄荷香,干草香,茶香,烟草香。	0.019
γ-松油烯	使人清新的柑桔香和药草香。	0.016
(E)-β-金合欢烯	柑橘香,药草香,蔬菜青香,对苹果香精很重要。	0.007
烷烯烃类化合物		
丁酸乙酯	飘逸的水果香,黄油香,成熟的水果香。	0.253
棕榈酸甲酯	微弱的蜡香,甜香;几乎无味。	0.021
酯类化合物		
香芹酮	d-香芹酮:香菜的气味;l-香芹酮:荷兰薄荷的气味。	0.404
2-十一酮	脂香,果香,玫瑰-橙样的气息,油味,水果及椰子味。	0.019
圆柚酮	十分强烈的柑桔香和柚子香味。	0.011
薄荷酮	薄荷香,药草香(不含青香),干木香。	0.009
酮类化合物		
大茴香脑	茴香(人工甘草)样的香甜味,药草香。	0.036
石竹烯氧化物	干木香,弱的柏木香,似烟草的香韵。	0.012
其它化合物		

表 3 致香成分

Table 3 Characteristic aroma compositions

类别	致香成分
醇类化合物	芳樟醇,α-松油醇,正壬醇,正辛醇,4-松油醇,异胡薄荷醇,正庚醇,榄香醇等
酸类化合物	无明显的致香成分
醛类化合物	癸醛,辛醛,香茅醛,壬醛,癸醛二甲基缩醛,十二醛,辛醛二甲基缩醛,橙花醛,α-甜橙醛等
烷烯烃类化合物	柠檬烯,月桂烯,α-蒎烯,桉烯,瓦伦西亚烯,(Z)-β-罗勒烯,萜品油烯,(E)-β-金合欢烯等
酯类化合物	丁酸乙酯等
酮类化合物	圆柚酮等
其它化合物	无明显的致香成分

通过对甜橙油中香味成分进行香气评价,研究发现甜橙油中致香成分主要是醇类、醛类及烷烯烃类化合物,酯类及酮类含致香成分较少。

2.3 保留指数在定性鉴定中的应用

保留指数已经被国际上广泛用于未知化合物定性,但天然香原料中成分及其复杂,同时还存在大量同分异构体或同系物,往往会出现定性结果不

准确^[6]。ESO 精油数据库已经收录了大量香精香料保留指数,作者经质谱库检索后,利用 ESO 精油数据库进行辅助定性,缩小了检索范围,能够提高天然化合物定性准确性,尽量减少误判和错判,表 4 列举了保留指数用于甜橙油挥发性成分定性鉴定的 2 个实例。

表 4 保留指数在甜橙油香味成分鉴定中的应用实例

Table 4 Application of retention index used for identifying aroma components in orange oil

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
				文献值	实测值	
松油醇	98	α -松油醇	98-55-5	1191	1193	α -松油醇
	97	β -松油醇	138-87-4	1160		
	96	γ -松油醇	586-81-2	1211		
	98	δ -松油醇	7299-42-5	1166		
香芹醇	98	(E)-香芹醇	1197-07-5	1223	1222	(E)-香芹醇
	96	(Z)-香芹醇	1197-06-4	1232		

对自动检索出 60 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、参照匹配度结果进行定性,存在会难以判定甚至出现误判,如表 4 所示,松油醇、香芹醇经质谱检索,同分异构体、顺反式异构体相似度较接近,往往难以最终确认其化合物构型,但辅助比对保留指数,可判定出这两个化合物分别是 α -松油醇、(E)-香芹醇。另外, α -蒎烯,(E)-香芹醇,(E)- β -金合欢烯等化合物定性必须采用保留指数作为辅助手段来进一步确认化合物结构式。

3 结 语

利用气相色谱/质谱法,对甜橙油挥发性成分进行了分析,并用峰面积归一化法计算了各成分相对含量,通过质谱库检索,保留指数比对,分析并确定了 60 个挥发性化合物,占甜橙油挥发性成分的 98.75%,利用保留指数来鉴别同系物及同分异构体,提高了对甜橙油中成分定性准确性。通过香气评价,确定了甜橙油中关键致香成分为柠檬烯,月桂烯,芳樟醇,癸醛, α -蒎烯,桉烯,辛醛, α -松油醇,丁酸乙酯,香茅醛,壬醛,正壬醇等。

参考文献:

- [1] 朱亮锋. 芳香植物及其化学成分(增订版)[M]. 海口:海南出版社,1993.
- [2] SHEN Yan,FU Yu,CHEN Jianchu,et al. Application of citrus essential oils in food preservation as antimicrobials [J]. **Science and Technology of Food**,2009,30(9):315-318.(in Chinese)
- [3] DONG Li,WANG Xiang. Analysis of chemical constituents of sweet orange oil by GC/MS [J]. **Journal of Leshan Teachers College**,2003,18(3):39-41.(in Chinese)
- [4] LIU Kemei,CHEN Qiulin,XIE Jing,et al. Enrichment of characteristic aroma compounds in sweet orange oil by molecular distillation[J]. **Food Science**,2012,33(10):200-203.(in Chinese)
- [5] SHI Lujin,SUN Jincai,CHEN Shan,et al. Influence of high hydrostatic pressure processing on the aroma compounds of orange cyst[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2014,33(5):504-509.(in Chinese)
- [6] LIANG Sheng,LI Yawen,ZHAO Chenxi,et al. Qualitative analysis of the essential oils of traditional Chinese medicines using GC-MS and retention indices[J]. **Journal of Instrumental Analysis**,2008,27(1):84-87. (in Chinese)