

天然产物的气味分析:

IMS系统作为补充检测器与气相色谱-质谱联用的优势

概述

在香精和食品工业中，天然、植物来源的原料是很常见的原料之一，而精油、植物提取物或分离物的质量控制和气味分析是一项非常艰巨的任务。



图 1: 典型的植物原料来源

供应商面临的挑战

定义分析与感官规格

遵守监管指南

气味分析的常见工具

分析仪器: GC-FID, GC-MS, GC-O, HPLC-MS

感官评价: 由专家小组进行感官评价

背景介绍

目前气味分析通常采用气相色谱技术，如气相色谱-质谱联用仪，该领域的专家通常会配置嗅闻仪，以获取气味的感官信息。

植物和花卉中许多气味分子都属于萜烯类物质，对于原料质量的等级区分在气相色谱柱上分离这些分子并进行定性和定量是一项特别的挑战的工作。

离子迁移谱仪具有极高灵敏度，可以检测低至 ppb 级的典型气味，具有与人类鼻子相当的灵敏度。

FlavourSpec®

G.A.S.研发的FlavourSpec®是一种基于GC-IMS原理联用的分析仪器，配备自动顶空进样器，无需样品前处理可对固体/液体直接顶空分析。该仪器已被证明在食品和气味相关检测中提供独特的补充信息，如质量控制、公正的数字化风味文件、产品的真实性分析、产品分类和过程控制等，这些应用大多是在弱极性色谱柱上开发的方法，主要用于分析具有较高挥发性的气味物质(保留指数RI ≤1100)。

如何扩大检测范围

FlavourSpec® 的设计是在气相色谱柱中通过载气流速的变化等温分离分析物的，当前最高色谱温度限制在 80°C。使用最先进的台式 GC，可以使用更多的GC 控制选项，例如程序升温。分析半挥发性物质 (1100 < RI <1500) 如倍半萜需要程序升温，采用优化最佳 GC 条件来实现包括萜烯类在内的高挥发性物质的分离。G.A.S.研发的 IMS 检测器，以类似于 MS 检测器的方式与台式GC联用，通过在色谱柱末端进行合适的分流 (Y 分流器或 Dean Switch)，可以同时运行 MS 和 IMS。这种配置的使用，即使是质谱领域经验丰富的工作人员也能从离子迁移谱上获取更多新信息，使得数据更为全面客观。



图 2: PAL 3 顶空进样器, HS 和 ITEX 模块, Agilent GC 6890 偶联 MS 检测器 5975C 和 G.A.S. 的离子迁移谱检测器(蓝色圈出部分)

物质的保留指数 (RI) 可提高至 1400

G.A.S. 专有的数据分析软件 VOCal 嵌入了一个实用程序来执行 GC 的标准化, 根据 GC 分离方法的不同, 实际保留时间可能会有所不同, 故必须与 RI 相关联, 离子迁移谱采用 6 种正构酮 (2-丁酮至 2-壬酮) 的水溶液进行色谱柱的标准化, 基于此归一化曲线, 可以使用来自 NIST GC (Kovats-) RI 库以及 G.A.S. 的迁移时间 Dt 库进行定性, 有效性可以外推至归一化范围外物质的 RI, 即归一化曲线可以包含已知的分子与更高 RI 的物质。为便于理解, 我们在正构酮混合物中添加香兰素 (RI 1400) 作为演示, 如下图所示。

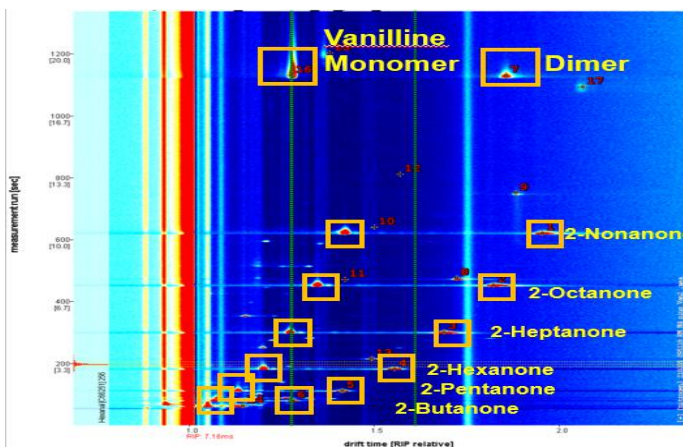


图 3: 香兰素是一种具有高强度的香味物质 (RI ~1400 弱极性柱), 在 GCxIMS 色谱中可以检测到信号峰

IMS 系统的优点

IMS 可以非常灵敏的检测含有酯类、醇类、酮类或醛类等官能团的风味化合物 (样品上方顶空的低 ppb 级别的挥发性有机物)。特别是醛类物质, 它们是产品新鲜度的重要指标, 通常是由与产品老化有关的有机脂肪酸氧化降解过程中形成的。此外, IMS 对萜烯类和倍半萜类的灵敏度更为明显, 下图为从一种商业薄荷茶的顶空中测得的 GCxIMS 色谱图。

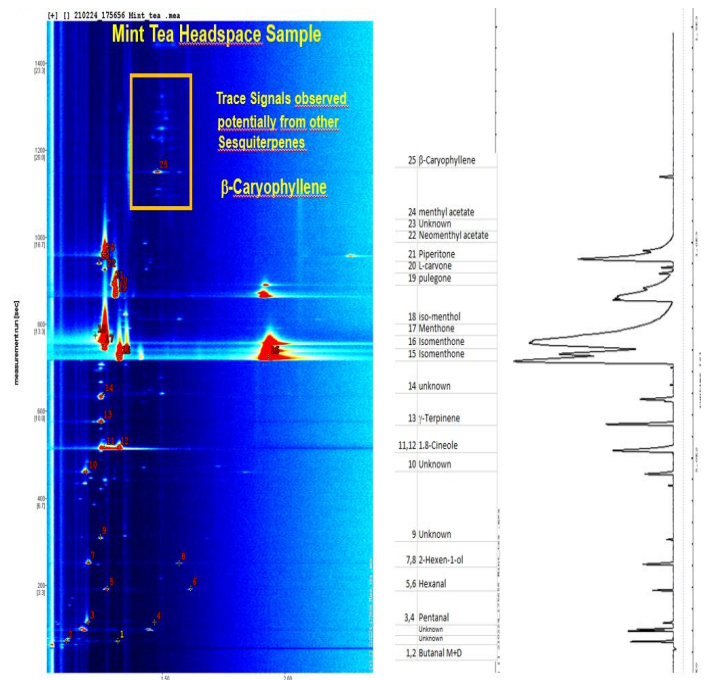


图 4: 薄荷茶顶空 GC-IMS 色谱图和 IMS 色谱图

薄荷茶顶空的 GCxIMS 色谱数据表明感官评价为薄荷味成分的各种分子的存在, 如桉树油、薄荷酮、薄荷醇、香芹酮等单萜类化合物经 NIST MS 数据库检索确认。图 4 中的黄色矩形为检测到的倍半萜石竹烯, 所有物质的鉴定由 NIST-RI 和 NIST-MS 数据库进行确认。

互补的色谱信息

由 MS 检测器给出的 GC 总离子流图和由 IMS 给出的色谱图对比，根据检测的信号峰可以给出重要的互补信息，如图 5 中的红线所示，在 MS 检测器上显示为噪声。

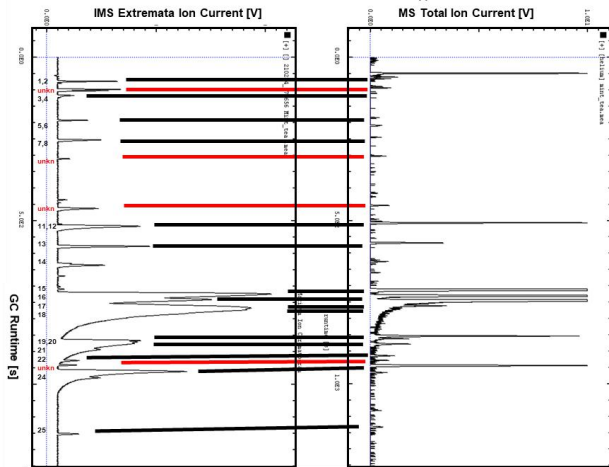


图 5: MS-TIC 色谱图与 GC-IMS 色谱图进行比较。标有红线的信号表示在 NIST MS 数据库检索无法识别的分子，而在 VOCal 化合物数据库中可以检测（暂定识别）

	Compound	CAS#	Rt [sec]	NIST MSD Lib
1,2	Butanal M+D	C123728	73	confirmed
	Unknown		93	ni
	Unknown		102	ni
3,4	Pentanal M+D	C110623	115	confirmed
5,6	Hexanal M+D	C66251	192	confirmed
7,8	2-Hexen-1-ol M+D	C2305217	251	confirmed
9	Unknown		461	ni
10	Unknown		461	ni
11,12	1,8-Cineole M+D	C470826	516	confirmed
13	g-Terpinene	C99854	577	confirmed
14	unknown		638	ni
15	Isomenthone	C491076	725	confirmed
16	Isomenthone	C491076	725	confirmed
17	Menthone	C89805	751	confirmed
18	iso-menthol	C490993	773	confirmed
19	pulegone	C89827	867	confirmed
20	L-carvone	R412063	883	confirmed
21	Piperitone	C89816	898	confirmed
22	Neomenthyl ac.	C2230877	925	confirmed
23	Unknown		942	ni
24	menthyl acetate	C89485	961	confirmed
25	b-Caryophyllene	C87445	1152	confirmed

天然产物分析的优势

在其他气味剂中，萜烯是一类化合物，它们在植物、花、提取物或精油中产生特定的香味，例如柑橘类精油或柑橘类馏分，广泛应用于香水或饮料工业。对于训练有素的专家来说，可以通过图谱上的微小变化来确定重要的感官差异。但不同的萜烯比例很难用 MS 检测器（结构相似度，灵敏度）进行表征，不同感官性质的精油其总离子流图可能没有显示出分子组成差异；另一方面，IMS 系统便可给出新的信息，如红色圆圈所示，这是非常有用的感官评价的结果支撑。

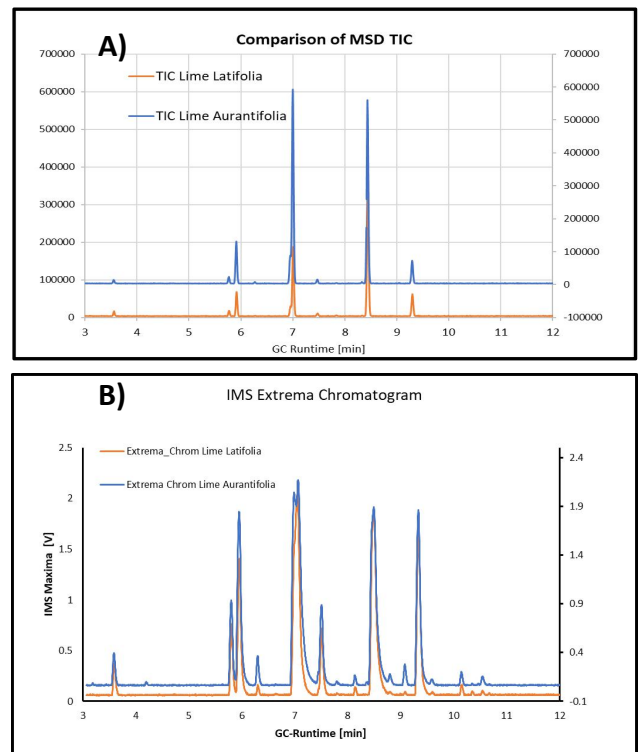


图6: A) 两种不同柠檬油的质谱图。色谱图没有显示出明显的差异；B) IMS 色谱图进行了比较：枳壳酸橙给出更多的色谱特征峰（红色图谱），并且在 RT = 7 分钟时显示出为两个分子的共流出；

软件: Gallery-Plot插件

VOCal 软件允许定义评估区域，可以在分子峰位置上绘制。如图 7 所示的 GCxIMS 色谱图中单萜已初步鉴定出来，结果可以直接在 Gallery-Plot 中进行比较，可以目测评估信号峰的强度。

酸橙枳壳样品GC-IMS 色谱图 (放大图)

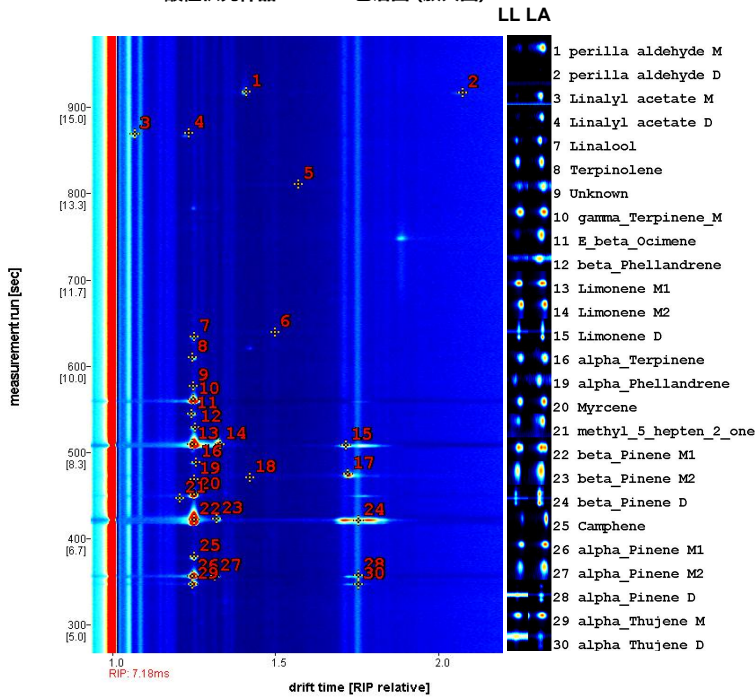


图 8 左图: 经 GC - IMS 色谱(放大图)初步鉴定出 30 个峰。
右图: Gallery-Plot 指纹图谱, 直接比较相关峰, 只有少数分子具有类似的强度 (编号 8, 10, 13-15 和 22-25)

IMS 系统可检测倍半萜类物质

在柑橘类产品中, 存在大量倍半萜烯, 例如 β -石竹烯。该化合物无需任何样品前处理, 直接顶空进样, 便可由 IMS 系统检测到。为了说明不同柑橘产品挥发性有机物的指纹图谱, 仪器分析酸橙 (LL/LA)、橙子、柠檬和柑橘样品, 在没有详细鉴定分析的情况下, 指纹图谱表明除了单萜的变化之外, 倍半萜的强度 (区域 32-42 对应于 $1300 < RI < 1550$) 也可用于产品区分, 其中可以观察到 β -石竹烯的存在。

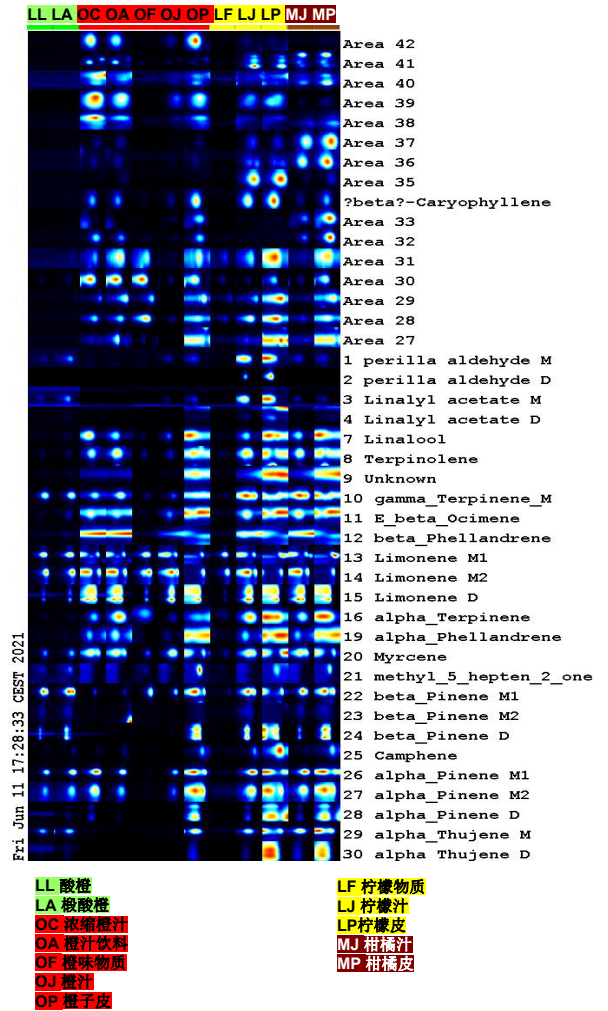


图 9: Gallery-Plot 指纹图谱显示柑桔 3 个亚科产品的单萜和倍半萜的强度 (酸橙、柠檬和柑橘), 每一种柑橘类产品都有自己的指纹

IMS 系统显著性优势

- IMS 与台式 GC/GC-MS 仪器耦合可以得到更多的数据信息, 使得与 GC-MS 的数据互补
- 检测范围扩大到倍半萜等半挥发性化合物
- 对天然产物的分析非常有帮助

IMS 系统目前可以耦合

- Agilent GC 6890, 7890B 和 8890
- Shimadzu GC 2010 Plus / Nexis 2030
- 其他型号的 GC 需要另外咨询