

Mass Spectrometry

作者

Avinash Dalmia

George L. Perkins

Craig Whitehouse

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT USA

无需色谱分离及样品 制备采用AxION DSA /TOF快速鉴别天然 与人造香草素

简介：

香草是仅次于藏红花的一种非常昂贵的香料，被广泛用于食品、饮料、化妆品、药品及烟草行业。利用香草最多的是香草提取物，其有两种获取途径，天然产物和人工合成。纯的香草提取物一般是通过将至少13.35盎司的香草豆浸泡在

1加仑最少含有35%乙醇的水溶液溶剂中进行提取。有两种人工合成的香草香精，一种物质是香兰素，采用廉价的原料合成，如愈创木酚，丁子香酚，木质素（木材中发现的，天然高分子等物质合成时生成的）；或另外一种物质：乙基香兰素，该物质是被人为合成的，其味道比香兰素强三倍。

由香草豆制备的产品非常昂贵，因为要花费大量的劳动力，且香草需要2-3年的时间种植，这使得天然的香草香精的价格比人工合成的高3-5倍。考虑到产品质量和在价格下的利益驱动，针对天然香草素的欺诈行为不断发生，因此区别天然和人工合成香草素就变得十分重要的。除香兰素外，天然香草香精含有4-羟基苯甲醛，而人工合成的没有。该化合物可以用作一个标识因子快速的区分天然和人工合成的香草香料。

许多分析的技术，如GC/MS，LC/MS，顶空GC/MS，LC/UV及稳定同位素比例分析，可用于区别天然和人工合成的香草香料。该类测定技术要么费用很高，要么耗时，或两者都有，且需要大量的方法开发和样品制备工作。本应用文献显示AxION®直接进样分析系统（DSA™）与AxION时间飞行（TOF）质谱仪联用技术可用于快速区别人工合成和天然香草提取物，且无需色谱分离和样品制备，几秒钟内就能完成。

实验

从当地市场上购买的5种天然和人工合成或者仿造的香草提取物。所有的香草提取物都使用AxION 2 DSA/TOF系统分析，无需样品制备。每个样品用滴管直接滴10 μ L于AxION DSA的不锈钢样品靶板上。

DSA/TOF MS的条件：

- 电晕电流5 μ A；
- DSA加热温度：300 $^{\circ}$ C；
- 辅助气（N₂）压力为80psi；
- 干燥气（N₂）流速3L/min及干燥气（N₂）温度为25 $^{\circ}$ C。

AxION 2 TOF MS使用负离子的扫描模式，飞行电压为5000V。分析时毛细管出口电压设置为-120V。质谱图的采集质量范围为50-700m/z，采集速率为5spectra/s。每个样品的分析时间总计为15s。为了获得更高的质量准确度，以10 μ L/min的速率注入校准溶液对AxION 2 TOF进行校准。

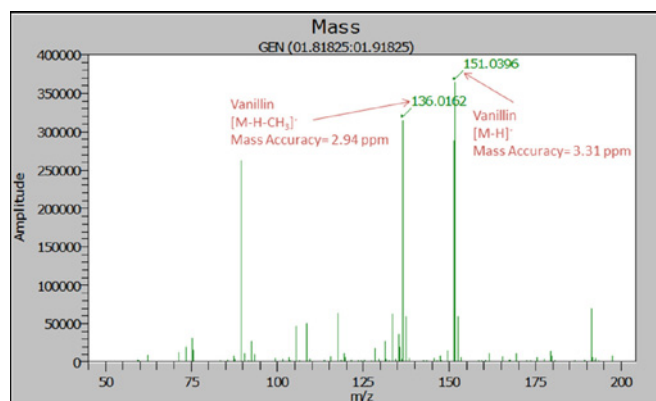


图1 利用AxION DSA/TOF的负离子扫描模式，天然香草提取物的1号样品质谱图

结果

所有10种香草提取物采用AxION DSA/TOF进行分析。图1和2分别是一号天然和1号人工合成香草提取物样品的质谱图。由谱图可知，两个样品均含有香兰素，但是4-羟基苯甲醛仅存在于天然香草的提取物中。该数据显示，在使用DSA/TOF区分天然和人工合成香草提取物时，4-羟基苯甲醛可作为标识化合物。所有的质量测定显示具有良好的质量准确性，误差小于5ppm。

对于其它的四个天然和人工合成的香草提取物样品获得了类似于图1和2的测定结果。其它两种人工合成香草提取物的成分标签标明含有用作防腐剂苯甲酸。苯甲酸与4-羟基苯甲醛具有相同的分子式，因此在这两种样品的谱图中观测到与4-羟基苯甲醛相同的质谱棒图。为了鉴别在人工合成的香草提取物样品中是苯甲酸还是4-羟基苯甲醛，在毛细管的出口处，使用碰撞诱导解离（CID）技术，使其产生碎片离子。

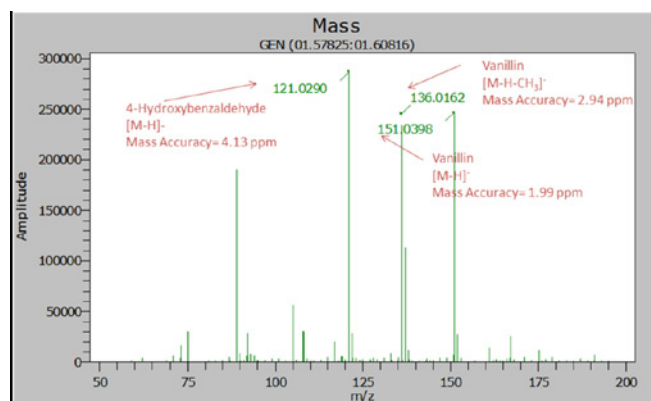


图2利用AxION DSA/TOF的负离子扫描模式，人工合成香草提取物的1号样品质谱图

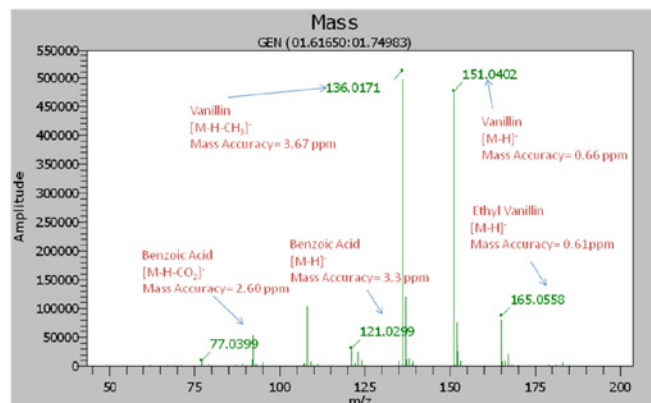


图3利用AxION DSA/TOF的负离子扫描模式，人工合成香草提取物的2号样品质谱图

在此条件下，10ppm的苯甲酸标准品会产生 $m/z=77.0397\text{Da}$ ，该离子对应于 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$ 离子，10ppm的4-羟基苯甲醛不会产生该离子。其中一个人工合成香草提取物样品的质谱图见图3所示。 $m/z=121.0368\text{Da}$ 和 $m/z=77.0397\text{Da}$ 离子很容易确证存在苯甲酸。再者， $m/z=165.0557\text{Da}$ 的离子表明含有乙基香兰素，从而确证该样品是人工合成的香草提取物。

结论

该应用文献表明利用AxION DSA/TOF快速区分天然和人工合成的香草提取物可用于鉴定食品的欺骗。该方法还表明，4-羟基苯甲醛的存在或不存在可用于鉴别天然和人工合成的香草提取物。一些人工合成的提取物中存在的苯甲酸可通过监测 $[\text{M}-\text{H}-\text{CO}_2]^-$ 离子来使其与4-羟基苯甲醛进行区分。一些人工合成提取物中的乙基香兰素也可以将其于天然的提取物分别开来。通过内标物质确保测定的质量准确，误差小于5ppm。所有样品分析无需色谱分离，无需样品制备，在15s内完成。

与其它建立的分析技术相比，如LC/MS和GC/MS，该应用将提高实验室的效率，降低成本和分析时间。

参考文献

1. Herrmann A., Stockli M., J. Chrom., 1982, 246, 313-316.
2. Thompson D. R., Hoffman J. T., M., J. Chrom., 1988, 438, 369-382.
3. Cicchetti, E., Chaintreau E., J. Sep. Sci., 2009, 32, 3043-3052.

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号

邮编：201203

电话：021-60645888

传真：021-60645999

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。