

全二维 GC×GC-qMS 分析中药挥发油成分

GCMS-246

摘要：本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对中药挥发油成分进行定性分析，共鉴定出质谱相似度正向和反向结果分别大于 800 和 850 的化合物 127 种。结果表明，全二维气相色谱较常规气相色谱具有更大的峰容量、更高的分辨率和灵敏度，结合岛津 GCMS-QP2020 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够为复杂样品的测定提供准确的分析结果。

关键词：全二维气相色谱质谱联用法 中药挥发油 定性分析

中国应用中草药的历史悠久，药用资源丰富。由于中药水煎剂和粗提取物中含有多种化学成分，其抗菌有效成分既不明确，含量也相对较少。因此，近年的研究重点从筛选研究转向从中药提取有效成分进行活性抗菌研究。中药挥发油即为其中一类活性成分，主要是由萜类和芳香族化合物以及它们的含氧衍生物如醇、醛、酮、酚、醚、内脂等组成，此外还包括含氮及含硫化合物，具有较好的抗菌效果。采用 GCMS 检测时，由于分离度、峰容量有限，所以定性、定量分析受到基质的严重干扰。

全二维气相色谱 (GC×GC) 是 20 世纪 90 年代发展起来的一种分离复杂混合物的全新手段，它是把分离机理不同而又相互独立的两根色谱柱通过调制器 (或称调

制解调器) 以串联方式连接在一起的二维气相色谱柱系统。全二维气相色谱比普通一维气相色谱具有分辨率更高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快等优点。目前，全二维气相色谱已在食品、石化产品、香精、环境研究等多个领域得到应用。

本实验利用全二维气相色谱质谱联用法 (GC×GC-qMS) 对一种中药挥发油的成分进行了分析。结果表明，GC×GC-qMS 为中药挥发油中活性成分的分析提供了有效的方法，这对于研究中草药挥发油中抗菌、抗病毒等有效活性成分及中国中草药的生产与发展等均具有重要意义。

实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪
GCMS-QP2020(GC×GC-qMS)

1.2 GCMS 分析条件

GC 条件

色谱柱一：DB-5 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)
色谱柱二：BPX-50 (2.5 m×0.1 mm×0.1 μm)
柱温程序：40°C (5 min)_2°C /min_240°C (20 min)
载气控制方式：恒压 220.8 kPa
进样口温度：280°C
调制周期：5 sec 进样量：0.4 μL
进样方式：分流进样分流比：30:1

MS 条件

离子化方式：EI
离子源温度：200°C 接口温度：280°C
溶剂延迟时间：3 min
采样频率：50 Hz
采集方式：全扫描 Scan
质量范围：30~320 amu

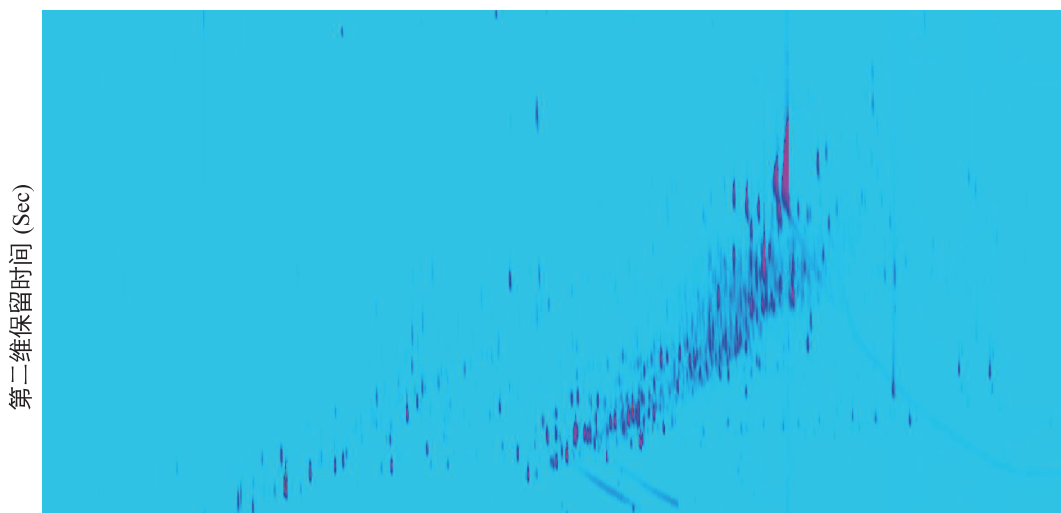
1.3 样品制备

将样品用正己烷稀释 10 倍，0.22 μm 微孔滤膜过滤，进样测定。

■ 结果讨论

2.1 中药挥发油成分色谱图

采用 GC \times GC-qMS 对该样品进行分析，得到的二维轮廓图如图 1 所示。其中，横坐标为第一根色谱柱上的保留时间，纵坐标为第二根色谱柱上的保留时间，三维轮廓图如图 2 所示。



第一维保留时间(min)
图1 中药挥发油成分二维轮廓图

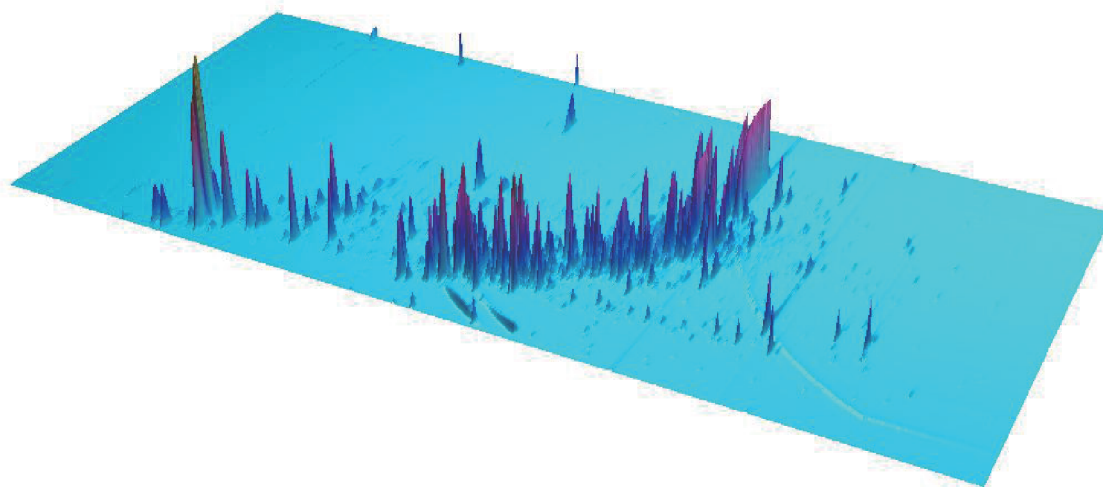


图2 中药挥发油成分三维轮廓图

2.2 定性检索结果

得到的 GC \times GC 数据经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理，自动积分后，利用 NIST 标准谱图库对各色谱峰进行自动检索，检索结果自动生成峰表。通过检索结果进行人工核对，最后共鉴定出正向检索相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 850 的化合物 127 种，化合物的详细结果见表 1。

表1 中药挥发油成分定性结果

峰号	RT1 (min)	RT2 (sec)	化合物名称(英文)	化合物名称(中文)	正向 相似度	反向 相似度
1	25.45	0.92	(1R)-2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene	(1R)-蒎烯	931	942
2	28.70	1.18	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	桉烯	905	932
3	28.95	1.24	Bicyclo[3.1.1]heptane, 6,6-dimethyl-2-methylene-, (1S)-	β -蒎烯	919	940
4	30.12	1.12	β -Myrcene	β -月桂烯	901	921
5	30.12	1.38	Furan, 2-pentyl-	2-戊基呋喃	846	910
6	31.03	1.58	Octanal	辛醛	846	963
7	32.20	1.28	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	α -蒎品烯	880	900
8	32.87	1.62	<i>o</i> -Cymene	邻-异丙苯	896	921
9	33.37	1.52	Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R)-	松节油萜	917	935
10	35.70	1.52	τ -Terpinene	τ -松油烯	922	948
11	38.12	1.52	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	异松油烯	893	916
12	38.12	2.04	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	2,4-二甲基苯乙烯	838	927
13	38.87	0.78	Undecane	十一烷	912	918
14	38.87	1.58	Linalool	芳樟醇	904	910
15	39.20	1.64	Nonanal	壬醛	809	883
16	42.20	2.18	Isopinocarveol	异松香芹醇	858	924
17	43.45	1.78	Benzene, pentyl-	戊基苯	923	950
18	43.53	1.92	2-Nonenal, (E)-	反式-2-壬烯醛	803	931
19	43.62	1.52	5-Pentylcyclohexa-1,3-diene	5-戊基环己-1,3-二烯	874	876
20	45.12	2.04	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-	(-)-4-松油醇	904	923

备注：因篇幅所限仅列出 20 种化合物

结论

与常规气相色谱-质谱分析相比，GC×GC 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度高、分析速度快等优点，而岛津四极杆气质联用仪 GCMS-QP2020 的高速扫描控制技术 ASSP 能够提供高达 20000 u/sec 的扫描速度和最高 100 Hz 的采样频率，保证了全二维色谱中宽度很窄的色谱峰的有效采集，且四极杆质谱检测器采集得到的质谱图与标准质谱图具有更好的匹配度，保证了定性结果的准确性。利用 GC×GC-qMS 分析中药挥发油可以鉴定出更多复杂物质，有利于进一步对中药挥发油中抗菌、抗病毒成分进行研究，为中国历史悠久的中草药科学的发展做出贡献。