

全二维 GC × GC-qMS 用于紫苏叶挥发油的成分分析

GCMS-176

摘要：紫苏叶挥发油是从天然紫苏属植物的叶子中提取的挥发油，属于一种天然提取物，是一种香料，同时也有一定的药用价值。本文采用全二维气相色谱质谱联用法 (GC × GC-qMS) 对市购的一种紫苏叶挥发油进行定性分析，共鉴定出质谱相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 165 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、更强的分离能力和高灵敏度，结合岛津 GCMS-QP2010 Ultra 四极杆气质联用仪的 ASSP 高速扫描技术，能够为天然提取物等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 紫苏叶油 化学组成 定性分析

紫苏叶为唇形科紫苏属植物紫苏 *Perilla frutescens* (L.) Brit 的干燥叶，是一种常用的辛温解表药，具有解表散寒、行气和胃等功效，用于治疗风寒感冒、咳嗽呕恶、妊娠呕吐、鱼蟹中毒等症。紫苏叶中含有丰富的挥发油，不仅具有药用价值，而且可以作为香料添加到食品、烟草、化妆品中。紫苏叶挥发油成分一般采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 法，但由于紫苏叶挥发油是一个复杂的分析体系，其中性质相似的组分保留时间较近，色谱重叠严重，在色谱峰的认识和定量上常会遇到较大困难。

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。

本实验将全二维气相色谱质谱联用法 (GC × GC-qMS) 应用于紫苏叶挥发油成分的分析。结果表明，GC × GC-qMS 为紫苏叶挥发油成分的分析提供了很好的手段，这对于紫苏叶挥发油的药用成分及食用成分的研究提供借鉴，同时也可以对不同产地的紫苏叶挥发油进行分类。

实验部分

1.1 仪器

岛津全二维气相色谱质谱联用仪

GCMS-QP2010 Ultra (GC × GC-qMS)

1.2 GCMS 分析条件

GC 条件

色谱柱一：InertCap Pure Wax, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;

色谱柱二：BPX-1, 2.5 m × 0.1 mm × 0.1 μm

柱温程序：40°C (2 min)_2°C /min_230°C (23 min)

载气：He

载气控制方式：恒压 200 kPa

进样口温度：220°C

调制周期：5 sec

进样方式：分流进样

分流比：50:1

进样量：1 μL

MS 条件

离子化方式：EI

离子源温度：200°C

接口温度：230°C

溶剂延迟时间：3 min

采集方式：全扫描 Scan

质量范围：31~325 amu

采样频率：50 Hz

1.3 样品制备

称取紫苏叶挥发油 0.1 g，用乙醇：正己烷 = 1:1 定容至 10 mL 后，混匀分析。

结果讨论

2.1 紫苏叶挥发油色谱图

采用 GC×GC-qMS 对紫苏叶挥发油进行分析，得到的二维轮廓图如图 1 所示。通过 GC Image 软件对结果进行分析，共有 3000 多个峰被检出。

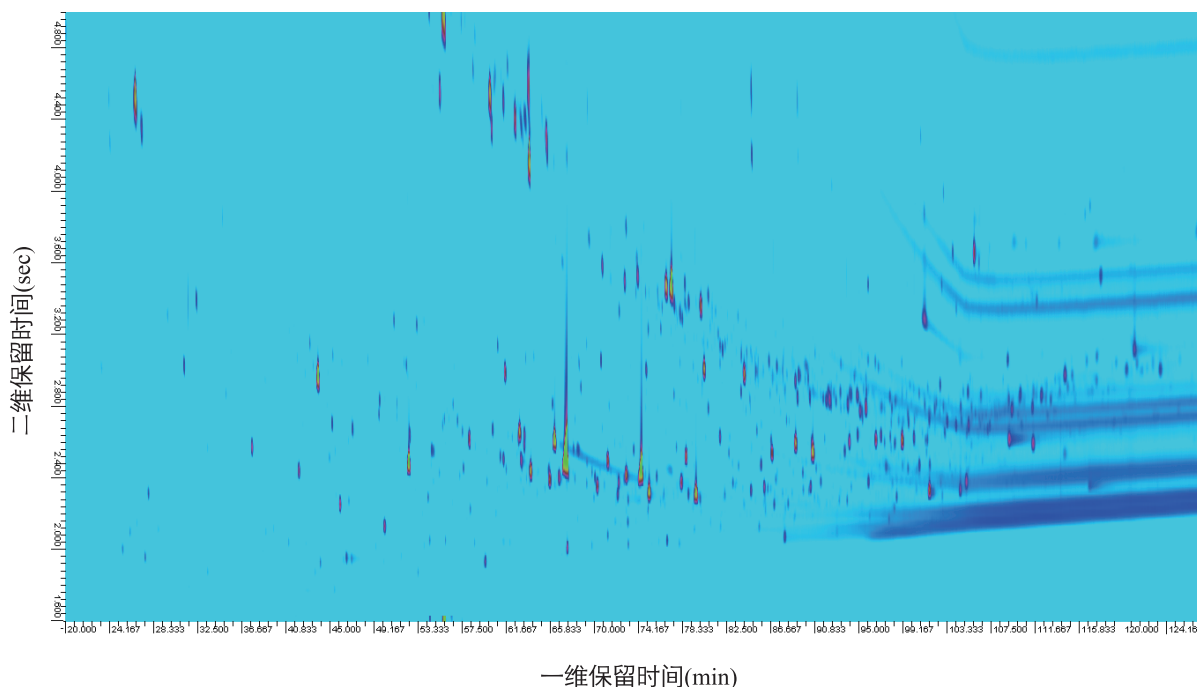
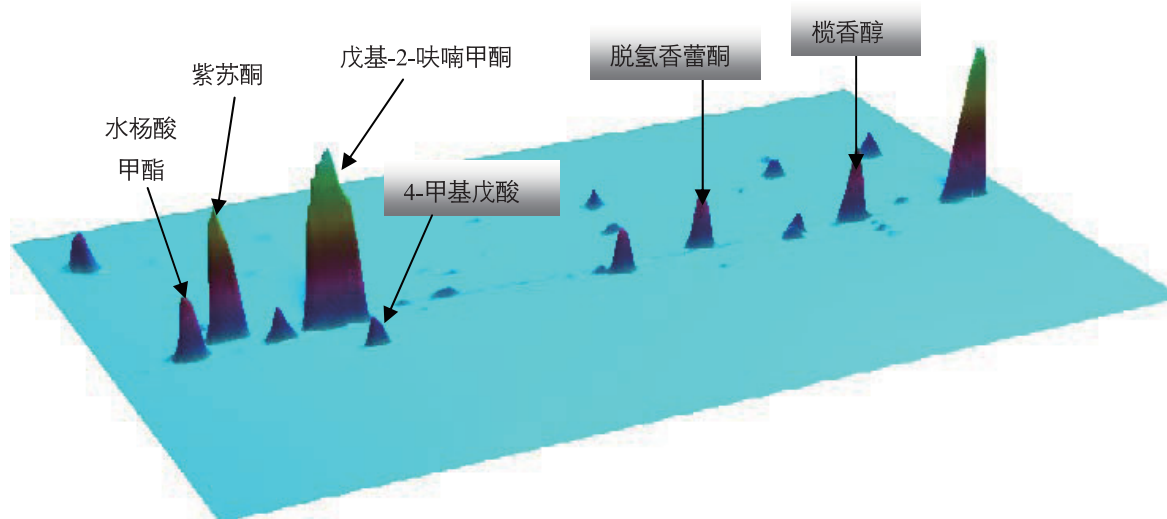


图1 紫苏叶挥发油二维轮廓图

紫苏叶挥发油是一个复杂的分析体系，如果使用常规 GCMS 对其成分定性时，会使得有些化合物被掩盖（如图 2 上中 4- 甲基戊酸包裹在主成分戊基 -2- 呋喃甲酮中），同时对于结构相近的化合物，因出峰时间接近，色谱峰重叠严重，无法准确定性（图 2 下所示），而利用全二维 GC×GC-qMS 的高分离能力，使得各个化合物被尽可能分离从而定性出来，对于研究紫苏叶挥发油的功能成分更加准确。



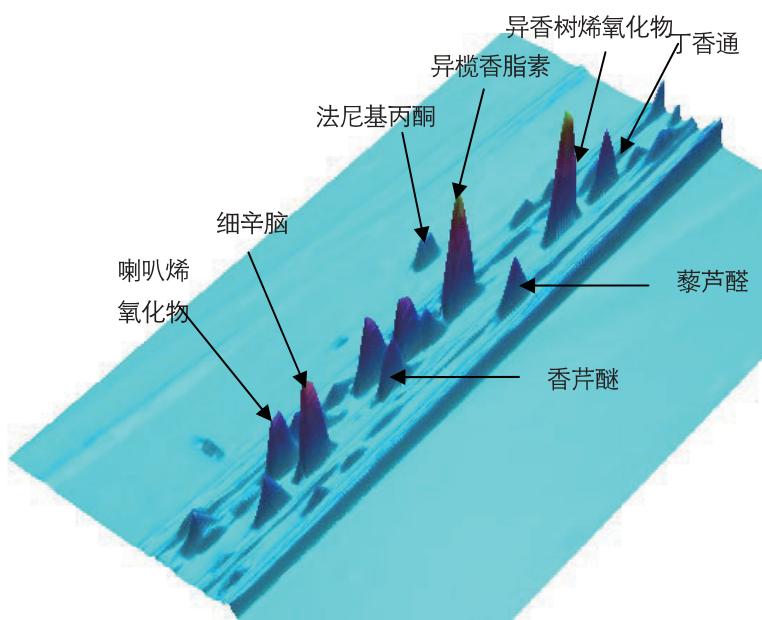


图2 紫苏叶挥发油三维色谱图

2.2 定性检索结果

得到的 GC×GC 数据经 ZOEX 公司的 GC image 软件处理, 自动积分后, 利用 NIST 标准谱图库对色谱峰进行自动检索, 检索结果自动生成峰表。根据文献报道, (正向检索) 相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 时, 表明化合物的质谱具有较高的匹配度。通过检索结果进行人工核对, 并结合相关文献对紫苏叶挥发油成分分析的报道, 最后共鉴定出相似度和反向检索相似度分别大于 800 和 900 的化合物 165 种, 其分类见表 1, 化合物详细结果见表 2

表1 GC×GC-qMS对紫苏叶挥发油的分析结果

No.	化合物分类	定性组分数
1	醇类	25
2	醚类	32
3	烯类	37
4	酮类	29
5	其他	42

表2 紫苏叶挥发油定性结果

No.	第一维保留时间	第二维保留时间	化合物名称	分子式	相似度	反相似度	CAS号
1	26.58	4.56	L-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	975	976	
2	31.25	3.00	3-辛酮	C ₈ H ₁₀ O	941	941	106-68-3
3	37.67	2.56	甲基庚烯酮	C ₈ H ₁₄ O	964	964	110-93-0
4	42.08	2.42	3-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	953	954	589-98-0
5	50.17	2.12	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	969	987	100-52-7
6	52.50	2.48	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	954	959	78-70-6
7	58.17	2.60	香薷酮	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	907	967	488-05-1
8	62.92	2.64	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	940	955	89-81-9
9	66.25	2.62	紫苏醛	C ₁₀ H ₁₄ O	974	974	18031-40-8
10	67.42	2.62	戊基-2-呋喃甲酮	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	901	943	14360-50-0

11	77.25	3.50	石竹素	C ₁₅ H ₂₄ O	980	985	1139-30-6
12	78.67	2.52	丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	971	974	93-15-2
13	79.58	2.30	肉桂醛	C ₉ H ₈ O	904	921	104-55-2
14	84.17	2.98	桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	975	977	6750-60-3
15	86.83	2.52	异丁香酚甲醚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	955	958	93-16-3
16	89.00	2.58	榄香素	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	944	965	487-11-6
17	90.67	2.54	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	926	941	607-91-0
18	99.08	2.60	细辛脑	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	955	957	5273-86-9
19	105.92	3.64	植物醇	C ₂₀ H ₄₀ O	965	972	150-86-7
20	111.5	2.58	三甲氧基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	919	940	4460-86-0

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-QP2010 Ultra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100Hz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分析紫苏叶挥发油可以鉴定出更多的物质，有利于更全面地鉴定紫苏叶挥发油的化学成分，为更好的认识紫苏叶挥发油的成分与药用及食用功能的研究提供借鉴，同时也可以更好地对紫苏叶挥发油的产地分类提供参考。