

## MassWorks™与气相色谱-质谱联用分析洋甘菊精油成分

李 斌<sup>1</sup>, 周 围<sup>1,2</sup>

(1. 西北师范大学, 地理与环境科学学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 甘肃出入境检验检疫局中心实验室, 甘肃 兰州 730020)

**摘要:**采用气相色谱-质谱联用(GC/MS)技术, 结合 MassWorks™质谱解析软件, 对产自甘肃省永登县的洋甘菊(*Chamomila recutita* L.)精油成分进行分析。对两种不同极性的色谱柱进行分离比较实验, 确定了适合于洋甘菊精油分离分析的色谱条件和质谱条件, 解析并确定出精油中的 35 种化合物。MassWorks 软件在低分辨率质谱上可对化合物分子质量实现精确测量, 为低分辨四极杆质谱确定化合物的元素组成和解析化合物结构提供重要依据, 同时也为植物精油的成分分析提供新的技术手段。

**关键词:**洋甘菊; 气相色谱-质谱联用; MassWorks™质谱解析; 成分分析

**中图分类号:** O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2011)04-0241-05

## Analysis of Essential Oils from *Chamomila recutita* L. by MassWorks™ and Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LI Bin<sup>1</sup>, ZHOU Wei<sup>1,2</sup>

(1. College of Geography and Environmental Science,  
Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. Gansu Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Lanzhou 730020, China)

**Abstract:** The constituents of the *Matricaria recutita* L. essential oil from Yongdeng of Gansu were analyzed by GC/MS and MassWorks™ software. The suitable chromatography and mass spectrometry conditions for the analysis of chamomile essential oil were determined by comparing the separation results in two different polarity columns. 35 kinds of compounds were identified. MassWorks can determine the accurate molecular weight of compounds and provide important basis for the low-resolution quadrupole mass spectrometer to identifying the elemental compositions and the structure of compound, as well as provide a new technical means for the component analysis of the essential oils.

**Key words:** *Matricaria recutita* L.; GC/MS; MassWorks™; component analysis

收稿日期: 2010-10-23; 修回日期: 2011-01-11

作者简介: 李 斌(1987~), 男(汉族), 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: libincheng223@163.com

通信作者: 周 围(1953~), 男(汉族), 研究员, 从事食品营养及食品安全分析研究。E-mail: zhouwei845@163.com

洋甘菊(*Matricaria recutita*. L)又名母菊,系菊科母菊属的花序或全草,一年生或两年生草本植物,其花具有消炎、抑制真菌、解痉等作用<sup>[1]</sup>,是一种重要的药用植物和香料植物。关于洋甘菊精油的化学成分分析国内外已有报道;郑汉臣等<sup>[2]</sup>利用气相色谱-质谱(GC/MS)方法对洋甘菊精油成分进行了分析,鉴定出 24 种成分;刘国声等<sup>[3]</sup>利用 GC/MS 方法对黑龙江省尚志县的洋甘菊精油成分进行分析,鉴定出 26 种成分;姚雷等<sup>[4]</sup>利用 GC/MS 方法对德国洋甘菊和罗马洋甘菊精油成分的差异进行分析;Sashidhara 等<sup>[5]</sup>利用 GC/GC/MC 方法对喜马拉雅低山区的洋甘菊精油进行分析,鉴定出 41 种成分。

鉴别天然产物中的化合物主要是色谱分离后的质谱分析与检索,但低分辨率的四极杆质谱无法精确测定化合物的质量。仅靠 NIST 质谱库的计算机检索对化合物的元素组成进行推断还存在很大的不确定性。根据美国化学会志对文章作者的征稿通知“..... 分子质量低于 1 000 的物质,其测量的质量与计算质量的误差应在 5 ppm 内”<sup>[6]</sup>的原则,对未知化合物的质谱解析,其质谱分子质量的测定应该达到小数点后 4 位。低分辨的四极杆质谱显然是无法达到标准的。MassWorks 质谱解析软件则可以使低分辨率的四极杆质谱仪器提高 100 倍的质量精度,精度可达 5 ppm,利用其同位素峰形校正检索技术(CLIPs),可以实现对未知物分子式的识别<sup>[7]</sup>,从而为推测未知物的元素组成提供方便,也为探究植物精油成分提供新的分析手段。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源

甘肃省永登县 2010 年种植的洋甘菊花采摘后,经工厂生产水蒸气蒸馏法蒸馏,油水分离得到精油,所得精油不经任何处理,直接进样。

### 1.2 主要仪器

QP-2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪:日本岛津公司产品,配有带保留指数功能的质谱解析软件;7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪:美

国 Agilent 公司产品,配有 NIST 08 质谱解析软件;MassWorks 质谱解析软件:美国 Cerno Bioscience 公司产品。

### 1.3 实验条件

**1.3.1 QP-2010 Plus** 色谱条件为 Rxi-5ms 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温:50 ℃保持 5 min,以 3 ℃/min 升至 280 ℃,保持 22 min;进样口温度 250 ℃;进样量 0.2 μL;不分流进样;载气(He)流速 1 mL/min。

质谱条件为 MS 接口温度 250 ℃,离子源温度 200 ℃,溶剂延迟 3.75 min,质量扫描范围  $m/z$  50~600,电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,倍增电压 1.5 kV,以  $C_7\sim C_{33}$  正构烷烃系列为参照物,获取保留指数。

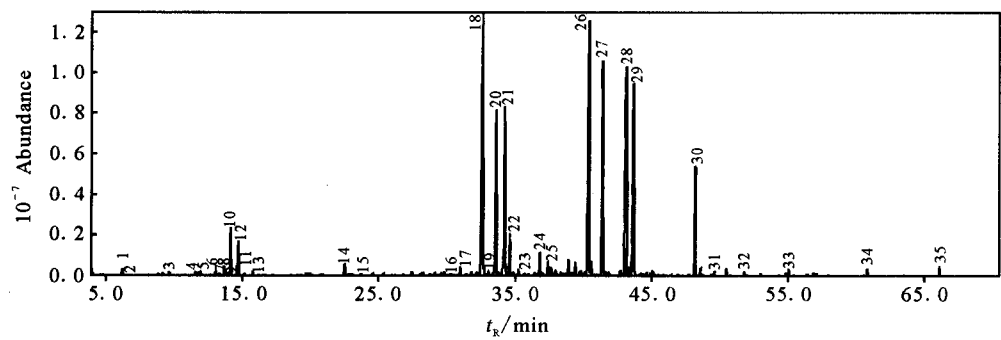
**1.3.2 7890A/5975C** 色谱条件为 CP-WAX 57CB 色谱柱(25 m×0.25 mm×0.20 μm);程序升温:50 ℃保持 5 min,以 2 ℃/min 升至 220 ℃保持 20 min;进样口温度 250 ℃;进样量 1 μL;分流比为 50:1;载气(He)流速 0.8 mL/min。

质谱条件为 MS 接口温度 200 ℃;离子源温度 230 ℃;四极杆温度 150 ℃;溶剂延迟 3.75 min;采样模式:原始扫描;EMV 模式;增益系数;增益系数:8.00;EM 电压 1 671 V;质量扫描范围  $m/z$  50~600。以全氟三丁胺标准品为外标对质谱进行校正。

## 2 实验结果

### 2.1 洋甘菊精油成分定性结果

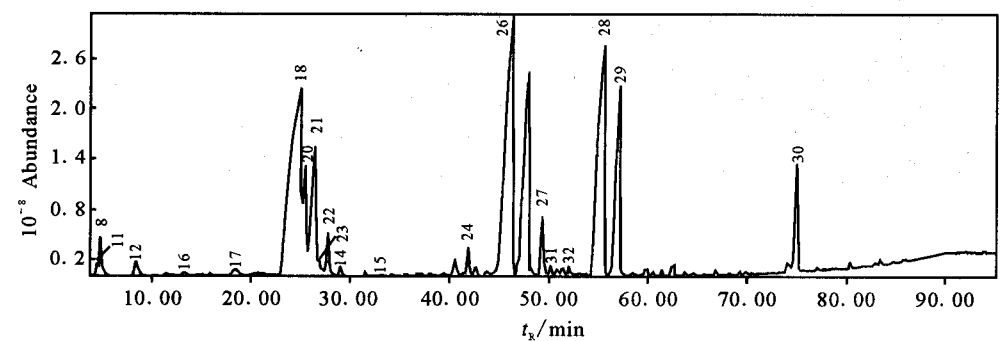
在 QP-2010 Plus 上对洋甘菊精油进行 GC/MS 分析,共检出 98 个色谱组分,其总离子流图示于图 1。在 7890A/5975C 上分析共检出 68 个色谱组分,其总离子流图示于图 2。利用谱库检索技术和保留指数对图 1 中色谱组分进行定性分析,确定精油中的化学成分;利用 MassWorks 软件对图 2 进行定性分析,确定各个组分的相对分子质量和分子式,利用 NIST 08 质谱解析软件检索分子式确定化合物的结构;将图 1 的定性结果和图 2 的分析结果进行相互确证,最终确定了 35 种成分,分析结果列于表 1。



注:仪器为 QP-2010 Plus,色谱柱为 Rxi-5ms

图 1 GC/MS 分析获得的总离子流图

Fig. 1 The total ion current chromatogram obtained by GC/MS



注:仪器为 7890A/5975C,色谱柱为 CP-WAX 57CB

图 2 GC/MS 分析获得的总离子流图

Fig. 2 The total ion current chromatogram obtained by GC/MS

表 1 洋甘菊精油成分

Table 1 Composition of the essential oils from *Chamomila recutita* L.

峰号	化合物	分子式	相对分子质量 <sup>1)</sup>	保留指数		峰面积/%	CAS
				实测值 <sup>2)</sup>	参考值 <sup>3)</sup>		
1	Ethyl 2-methylbutyrate	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		844	820	0.13	7452-79-1
2	Ethyl 3-methylbutyrate	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>		847	820	0.02	108-64-5
3	$\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		931	948	0.04	80-56-8
4	Yomogi alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.102 1	1 000	1 021	0.10	30458-12-9
5	<i>p</i> -Cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>		1 023	1 042	0.08	99-87-6
6	Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		1 027	1 018	0.02	138-86-3
7	1,8-Cineole	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.135 9	1 030	1 059	0.06	470-82-6
8	<i>trans</i> - $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.129 7	1 037	976	0.21	3779-61-1
9	Butyl 2-methylbutanoate	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>		1 041	1 019	0.02	15706-73-7
10	<i>cis</i> - $\beta$ -Ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>		1 048	976	1.37	3338-55-4
11	$\gamma$ -Terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.128 2	1 058	998	0.27	99-85-4
12	Artemisia ketone	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152.105 6	1 060	1 042	1.00	546-49-6
13	Artemisia alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O		1 083	1 068	0.09	29877-38-5

续表

峰号	化合物	分子式	相对分子质量 <sup>1)</sup>	保留指数		峰面积/%	CAS
				实测值 <sup>2)</sup>	参考值 <sup>3)</sup>		
14	Citronellol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156.143 6	1 229	1 179	0.33	106-22-9
15	Geraniol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.110 1	1 255	1 228	0.03	106-24-1
16	$\beta$ -Elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.180 5	1 394	1 398	0.09	515-13-9
17	$\beta$ -Caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.186 0	1 422	1 494	0.27	87-44-5
18	<i>trans</i> - $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.192 3	1 461	1 440	16.87	18794-84-8
19	Caryophyllene oxide	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O		1 472	1 507	0.13	1139-30-6
20	Germacrene-D	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.186 3	1 485	1 515	6.87	23986-74-5
21	Bicyclogermacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.185 7	1 500	1 499	7.09	67650-90-2
22	$\alpha$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.179 2	1 510	1 458	1.44	502-61-4
23	$\beta$ -Cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204.181 4	1 526	1 469	0.21	483-76-1
24	(E)-Nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222.166 1	1 566	1 564	0.75	7212-44-4
25	Spathulenol	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O		1 581	1 536	0.43	6750-60-3
26	$\alpha$ -Bisabolone oxide B	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238.194 6	1 661	1 707	17.00	26184-88-3
27	$\alpha$ -Bisabolol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222.189 4	1 688	1 625	11.11	23089-26-1
28	Chamzulene	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	184.121 8	1 737	1 437	15.63	529-05-5
29	$\alpha$ -Bisabolone oxide A	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	238.179 7	1 752	1 798	9.52	22567-36-8
30	<i>cis</i> -En-yn-dicycloether	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	200.080 2	1 884	1 570	4.83	16863-61-9
31	Methyl hexadecanoate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.246 4	1 927	1 878	0.09	112-39-0
32	Ethyl hexadecanoate	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284.267 7	1 995	1 978	0.11	628-97-7
33	<i>n</i> -Heneicosane	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>		2 101	2 109	0.18	629-94-7
34	<i>n</i> -Tricosane	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>		2 300	2 307	0.22	638-67-5
35	<i>n</i> -Pentacosane	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>		2 501	2 506	0.29	629-99-2

注:1)相对分子质量由 MassWorks 确定;2)实测保留指数为 Rxi-5ms 色谱柱;3)参考保留指数来自 NIST 谱库

### 3 讨论

#### 3.1 色谱柱的选择

从两种色谱柱的分离情况来看,Rxi-5ms 柱共分离出 98 种组分,而 CP-WAX 57CB 柱分离出 68 种组分。这两种色谱柱的性质也不相同,Rxi-5ms 柱为弱极性柱,CP-WAX 57CB 柱为强极性柱。综合这两种色谱柱的特点以及分离谱图,认为选取 Rxi-5ms 柱作为洋甘菊精油的色谱分离柱为宜。

#### 3.2 洋甘菊精油中化学成分的组成

由表 1 可知,洋甘菊精油的主要成分是倍半萜类及其含氧化合物,占总含量的 87.41%,主要有反式- $\beta$ -金合欢烯、大根香叶烯、双叶环香烯、 $\alpha$ -红没药醇、 $\alpha$ -氧化红没药醇(A、B)、母菊萜等;还有少量的单萜类及其含氧化合物,约占 3.6%,主要有  $\beta$ -罗勒烯、 $\gamma$ -松油烯、蒿酮、艾醇

等;其次为一些含量极低的脂肪族化合物,如 2-甲基丁酸乙酯、二十一烷、二十三烷、二十五烷等。

母菊萜(Chamzulene)是洋甘菊精油的特征成分,是蒸馏过程中母菊素(Matricin)的次生产物,具有消炎、增强细胞再生、减轻过敏反应等作用; $\alpha$ -红没药醇、 $\alpha$ -氧化红没药醇(A、B)为洋甘菊精油中的重要成分,含这几种成分高的精油常作为抗炎、解痉剂;另外,反式- $\beta$ -金合欢烯、大根香叶烯、双环香叶烯、 $\alpha$ -金合欢烯、 $\beta$ -罗勒烯等高含量组分是构成天然香料的重要香气成分,也是香料工业中重要的萜烯类化合物。

#### 3.3 定性方法评价

GC/MS 技术在食品安全、香精香料、环境等领域中得到了广泛的应用<sup>[8]</sup>。该技术利用保留时间和 NIST 谱库检索对目标物进行定性,但

在谱库检索时往往会出现匹配度不高或几个待选物的匹配度相似等情况,此时通过谱库检索定性会产生很大的不确定性,若能获得化合物的精确质量信息,将大大提高 GC/MS 定性能力,但低分辨率的四极杆质谱无法测定化合物的精确质量数。MassWorks 质谱解析软件采用美国 Cerno 专利的 MSIntegrity™ 校正技术,通过对质谱峰形的校正提高仪器的质量测量精度<sup>[9]</sup>,利用其同位素峰形校正检索技术(CLIPs),能在质谱上实现对未知化合物分子式的识别<sup>[10-11]</sup>。利用 MassWorks 软件的优势,将其运用到 GC/MS 分析中,可大大提高定性的准确度。例如,图 1 中保留时间为 41.398 min 的色谱峰,质谱检索结果表明,檀香醇(Stantalol, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O)和  $\alpha$ -红没药醇( $\alpha$ -Bisabolol, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O)的匹配度最高,均为 75%,通过质谱匹配度很难确定该化合物;图 2 中保留时间为 49.157 min 的色谱峰经 MassWorks 分析确定该化合物的相对分子质量为 222.198 4,通过 Mass Works 的 CLIPs 检索功能确定分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O,利用 NIST 08 质谱解析软件检索分子式确定为  $\alpha$ -红没药醇;对比 2 张色谱图,可以确定这 2 个色谱峰均为重要的特征峰,而  $\alpha$ -红没药醇在两张总离子流图的其他位置均未出现,因而很容易确定该化合物为  $\alpha$ -红没药醇。同时资料<sup>[4-5]</sup>表明, $\alpha$ -红没药醇为洋甘菊精油的主要特征成分。

从实验结果来看,本研究确定的洋甘菊精油的化合物成分与文献[2-5]的报道基本一致,这说明结合 GC/MS 和 MassWorks 质谱解析软件定性分析植物精油中的化学成分是可行的。

#### 4 结论

结合 GC/MS 技术和 MassWorks™ 质谱解析软件对产自甘肃省永登县的洋甘菊精油中的化学成分进行定性分析,成功地分离并确定了 35 种化合物。MassWorks 软件对化合物相对分子质量的精确测定及对化合物分子式的准确

识别功能,能为低分辨率四极杆质谱确定化合物的元素组成和解析化合物结构提供重要依据,并能提高 GC/MS 定性的可靠性,同时也为植物精油的成分分析提供新的技术手段。

#### 参考文献:

- [1] 《四川中药志》协作编写组. 四川中药志第一卷 [M]. 成都:四川人民出版社,1980:177-178.
- [2] 郑汉臣,陈海生. 国产母菊精油的成分分析[J]. 第二军医大学学报,1990,11(2): 123-127.
- [3] 刘国生,李乃文,姜宝源. 同花母菊挥发油成分研究[J]. 植物学通报,1985,8(2): 32-33.
- [4] 姚 雷,黄 健,迟 强. 两种甘菊生长习性及精油成分差异性分析[C]. 北京:2004 年中国香料香精学术研讨会,2004: 61-69.
- [5] SASHIDHARA K V, VERMA R S, RAM P. Essential oil composition of *Matricaria recutita* L. from the lower region of the Himalayas[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2006, 21 (2): 274-276.
- [6] FU P K L, TURRO C. Energy transfer from nucleic acids to Tb(III): Selective emission enhancement by single DNA mismatches[J]. Journal of the American chemical society, 1999, 121 (1): 1-7.
- [7] 刘 可,马 彬,王永东. 一种新软件方法用于单位分辨质谱仪上药物相对分子质量的准确测定[J]. 药学学报,2007,42(10):1 112-1 114.
- [8] 黄晓晶,黎 路. 气相色谱-单四极杆质谱联用仪性能指标浅析与应用[J]. 现代仪器,2010,16(5): 25-28.
- [9] WANG Y D. Methods for operating mass spectrometry (MS) instrument systems: US, 6983213 [P]. 2003-10-20.
- [10] 周 围,李卫建. MassWorks 结合单位分辨质谱识别喹诺酮类药物分子式[J]. 质谱学报,2009, 30(增刊):126-130.
- [11] 李卫健,袁有荣,欧阳伟民,等. MassWorks™ 分子式识别技术在质谱中的应用[J]. 现代仪器, 2010,16(5):11-14.