

GC-MS 与 HELP 法分析玫瑰精油化学成分

余 峰, 张 彬*, 周 武, 任 杰, 王国宇
(南昌大学中德食品工程中心, 江西 南昌 330047)

摘 要: 气相色谱-质谱法(GC-MS)分析江西大马士革玫瑰精油的化学成分。各色谱峰对应的质谱于 NIST 标准质谱库中进行相似度检索, 共匹配鉴定 64 个组分, 占总峰面积的 92.8%; 分别提取 6 个色谱峰的色谱-质谱二维数据, 直观推导式演进特征投影分析法(HELP)解析获得新的色谱和质谱。结果结合 NIST 质谱库检索, 与纯品色谱对照, 共鉴定出 7 个组分, 总相对含量为 49.77%。解析所得组分中, β -苯乙醇、橙花醇、*L*-香茅醇和香叶醇的相对含量接近 ISO 9842:2003《玫瑰油》保加利亚同类油的要求。

关键词: 气相色谱-质谱法(GC-MS); 直观推导式演进特征投影法(HELP); 玫瑰精油; 化学成分

Component Analysis of Essential Oil from Rose by GC-MS Combined with HELP

YU Feng, ZHANG Bin*, ZHOU Wu, REN Jie, WANG Guo-yu
(Sino-German Food Engineering Center, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the compositions of the essential oil from Jiangxi *R. damascene*. A total of 64 components accounting for 92.80% of total relative content were identified by similarity searching in NIST mass database. Chromatographic profiles and mass spectra for seven components were resolved from six peak clusters of 2-dimensional multi-component data by using heuristic evolving latent projection (HELP). These components accounting for 49.77% of the total relative content were identified by similarity searches using the NIST, and verified by comparing the retention time with that of pure samples. Relative contents of phenethyl alcohol, nerol, *L*-citronellol and geraniol were close to requirements of the standard of ISO 9842:2003.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); heuristic evolving latent projection (HELP); essential oil; chemical components

中图分类号: S573.7; O657.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)10-0237-04

玫瑰精油是一种使用历史悠久、价格昂贵的花香类香料, 具有呵护般的芳香和卓越的美容保健功效^[1]。气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)法是分析天然产物的常用手段, 其化学成分的定性结果主要是将质谱数据在标准质谱库中进行相似度匹配获得, 相对含量则可用峰面积归一化法^[2]计算得出。该法同样适用于玫瑰精油的分析, 但由于玫瑰精油的化学成分复杂, 其中性质相近的成分保留时间接近, 从而使色谱峰重叠, 加之背景的存在, 给精油的定性定量分析造成困难, 这势必影响精油品质的评价。即便是最精密的仪器, 这种现象也难以避免^[3]。作为化学计量法之一的直观推导式演进特征投影分析法

(heuristic evolving latent projection, HELP)^[4-5]可以有效解决上述问题, 并且已有成功的先例, 如 Mehdi 等^[6]对伊朗天竺葵挥发油中 61 种组分进行定性定量分析, Zhao 等^[7]结合 HELP 和移动窗口搜索方法测定了丁香花挥发油中的 95 种化学成分。本实验用水蒸汽蒸馏法从江西首次引种的大马士革玫瑰花瓣中提取精油, GC-MS 法分析精油的化学成分, 由 GC-MS 工作站生成总离子流图, 并从中提取待解析色谱峰的色谱-质谱二维数据; HELP 法解析二维数据, 将解析后组分的质谱在 NIST 标准质谱库中进行相似度检索, 鉴定各个组分, 对照该组分纯品的色谱, 比较保留时间以进一步确认组分; 用峰面积归一化法计算各组分的相对含量, 并将

收稿日期: 2010-08-01

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ09067)

作者简介: 余峰(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然产物的提取及应用。E-mail: ynfwwi2005@sina.com

* 通信作者: 张彬(1956—), 男, 教授, 学士, 研究方向为天然产物的提取及应用。E-mail: binzhangsu@126.com

玫瑰精油特征香气成分的相对含量与 ISO 9842:2003《玫瑰油》国际标准^[8]进行比较。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

玫瑰精油采用水蒸汽蒸馏法从江西农科院引种的大马士革玫瑰花瓣中提取。

乙醚(色谱纯) 天津市天大化学试剂厂。

6890N/5973i 气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent 公司。

1.2 玫瑰精油化学成分 GC-MS 分析

配制 0.02g/mL 精油乙醚溶液, 取 1 μ L 过有机滤膜后注入气质联用仪分析, 生成总离子流色谱图, 各色谱峰对应的质谱于计算机 NIST 标准谱库中进行相似度检索, 共匹配出 64 个组分, 占总峰面积的 92.80%。其中 6 个色谱峰由于峰重叠或背景干扰而使匹配结果存疑, 如应检出组分中橙花醇缺失且 *L*-香茅醇、 β -苯乙醇和香叶醇等组分检索的相似度低于 85%, 这将不利于江西大马士革玫瑰精油品质的较准确评估, 因此, 将这 6 个峰列为待解析色谱峰。

1.3 气相色谱-质谱条件

气相色谱: HP-5MS 石英毛细管柱(30m \times 0.25mm, 0.25 μ m), 连接质谱(MSD); 升温程序: 75 $^{\circ}$ C 保持 2min, 以 2.5 $^{\circ}$ C/min 升至 210 $^{\circ}$ C, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 240 $^{\circ}$ C, 保持 10min; 载气(He)流速 1.0mL/min, 压力 8.86psi; 进样量 1 μ L, 分流比 5:1; 进样口温度 250 $^{\circ}$ C。

质谱: 电子轰击(EI)离子源, 离子源温度 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度 150 $^{\circ}$ C; 质量扫描范围 m/z 10~400。

1.4 色谱峰 HELP 法解析

将待解析色谱峰的色谱-质谱二维数据从气质工作站中提取出来, HELP 法对二维数据进行解析^[5,9-10]。数据分析在计算机上进行, 程序用 Matlab 7.0 编写, 所分辨的质谱在 NIST 标准质谱库中进行相似检索, 比较解析后各组分及其对应纯品的色谱, 通过对比保留时间以进一步确认解析结果。

2 结果与分析

2.1 待解析色谱峰的 HELP 法解析^[5]

2.1.1 测定结果

图 1 为玫瑰精油的总离子流色谱图(TIC), 图中编号 A~F 标识为 6 个待解析色谱峰。以 D 色谱峰为例对 HELP 法解析结果进行说明, 通过与纯品色谱图对照发现 *L*-香茅醇和橙花醇的保留时间点几乎完全重合, 图 2 为 D 色谱峰的放大, 它可能是 *L*-香茅醇和橙花醇的混合峰, 该峰在 NIST 质谱库中的第一匹配结果为 *D*-香茅醇, 相似度为 96%, 第二匹配结果为应检出组分 *L*-香茅醇, 相似度仅为 80%。图 3 为 D 色谱峰的色谱-质谱二维数据

谱图, 它包含了 D 色谱峰保留时间段内所有核质比离子碎片的色谱图, 所有离子碎片色谱图相加即为对应保留时间段内的总离子流色谱图。

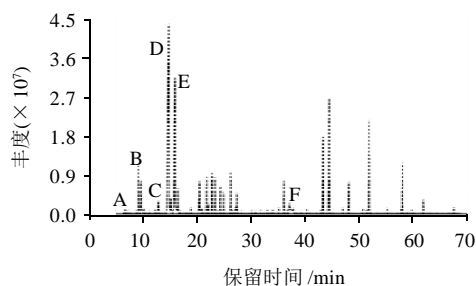


图 1 江西大马士革玫瑰精油总离子流色谱图

Fig.1 TIC of essential oil from Jiangxi *R. damascene*

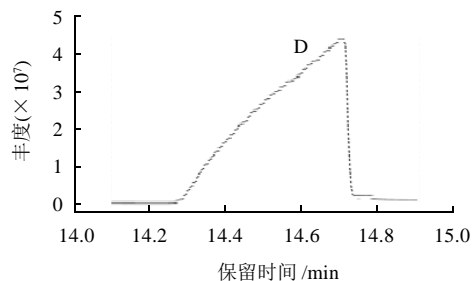


图 2 D 色谱峰的放大图

Fig.2 TIC of peak cluster D

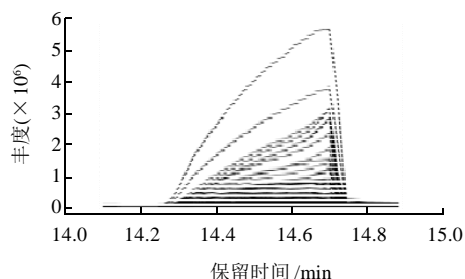


图 3 D 色谱峰的二维数据谱图

Fig.3 2-Dimensional multi-component data of peak cluster D

2.1.2 背景的检测与扣除

对重叠峰前后的零组分区域数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA), 通过最小二乘法拟合背景并将其扣除。计算和观察 D 色谱峰的二维数据, D 色谱峰没有明显的背景存在。

2.1.3 组分纯浓度区域和零浓度区域的确定

图 4 为 D 色谱峰二维数据的演进特征投影图, 图中有一段较短直线段 b 通过坐标原点 O, 是一个组分的纯浓度区域, 其他各点几乎全为重叠区域。用固定尺寸移动窗口渐进因子分析法(FSMWEFA)制出 D 色谱峰二维数据的秩图(图 5), 表明 D 色谱峰是一个双组分体系, 图中 a 部分为基线, 是第一个组分的零浓度区域; b 部

分只有一个显著大的特征值,是第一个组分的纯浓度区域;b部分之后第二个显著大的特征值出现,表明第二个组分流,这一区间存在两个组分;到c部分,又只有一个显著大的特征值,说明第一个组分流完,只剩下第二个组分。

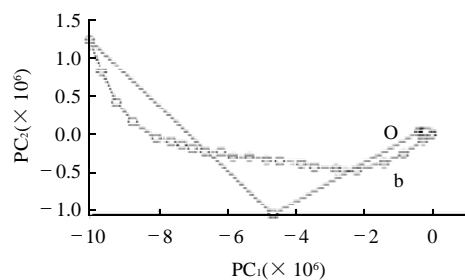


图4 D色谱峰演进特征投影图
Fig.4 Latent projection graph for peak cluster D

2.1.4 纯组分质谱和色谱的满秩分辨

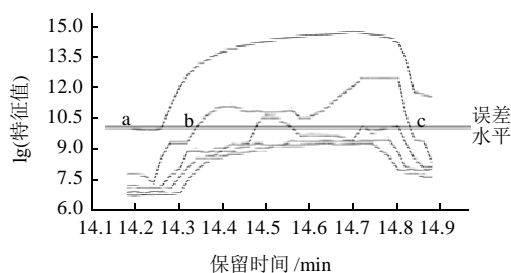


图5 D色谱峰秩图
Fig.5 FSMWEFA plot for peak cluster D

如图5所示,利用a、b、c区间可以从D色谱峰的二维数据中分辨出第一个组分的二维数据,并由此得出第一个组分的解析色谱(图7曲线1)和解析质谱(图8A)。将第一个组分的二维数据从D色谱峰二维数据中剥离,得到新二维数据如图6所示,同样的方法对新二维数据进行解析,得到第二个组分的解析色谱(图7曲线2)和解析质谱(图8B)。

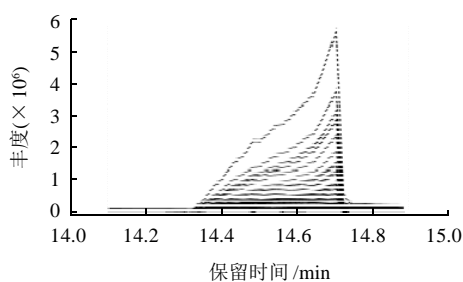


图6 扣除第一个组分的二维数据谱图
Fig.6 2-dimensional multi-component data of peak cluster D excluded the first component

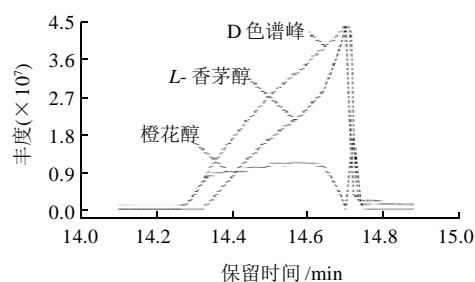


图7 D色谱峰的解析色谱
Fig.7 Analysis of TICs for peak cluster D

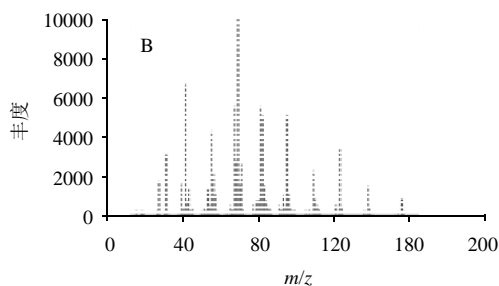
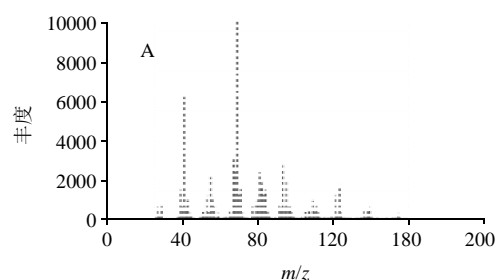


图8 橙花醇(A)和L-香茅醇(B)的解析质谱
Fig.8 Analysis of mass spectrum for nerol (A) and L-citronellol (B)

2.1.5 纯组分的定性

将D色谱峰两个组分的解析质谱于NIST质谱库检索,第一匹配结果为:橙花醇和L-香茅醇,相似度分别为96%和94%,二者对应的色谱图和质谱图如图7~9所示,最后,分别对照L-香茅醇和橙花醇纯品的色谱图,通过比较保留时间进一步确认组分。与上述解析D峰的方法相似,利用HELP法对其他色谱峰进行逐一解析,解析前后的NIST谱库的检索结果如表1所示。

2.2 解析组分的定量分析

解析工作全部结束后,用峰面积归一化法计算各解析组分的相对含量,总相对含量为49.77%,结果见表1。 β -苯乙醇、橙花醇、L-香茅醇和香叶醇是玫瑰精油的特征香气组分,ISO 9842:2003亦对其相对含量有规定,比较发现,解析后由于从D色谱峰中分出了橙花醇,从而使江西大马士革玫瑰精油的特征香气成分相对含量更接近ISO 9842:2003的要求。

表 1 色谱峰解析前后分析结果对比
Table 1 Comparison of components from peak clusters before and after analysis

色谱峰	组分	保留时间 /min	解析前		解析后		ISO 9842:2003 中保加利亚 同类油规定相对含量 /%
			相对含量 /%	NIST 相似度 /%	相对含量 /%	NIST 相似度 /%	
A	D- 柠檬烯	6.63	0.16	80	0.15	95	N
B	β - 苯乙醇	9.49	2.45	72	2.39	94	—~3.5
C	α - 松油醇	12.68	0.87		800.88	94	N
D	橙花醇	14.60	—	—	10.40	96	5.0~12.0
	L- 香茅醇	14.71	29.76	80	19.35	94	20.0~34.0
E	香叶醇	15.86	15.63	70	15.45	95	15.0~22.0
F	(E,E)- 金合欢醇	37.08	1.28	85	1.15	94	N

注：—表示不存在或未检出；N 表示未作规定。

3 结 论

采用 GC-MS 法分析玫瑰精油的化学成分，结合 NIST 标准质谱库进行相似度检索共匹配鉴定出 64 个组分，占总峰面积的 92.80%。用 HELP 法对 6 个色谱峰进行解析，NIST 谱库检索，纯品色谱对照，共解析鉴定了 7 个组分，总相对含量为 49.77%，其中特征性香气成分—— β - 苯乙醇、橙花醇、L- 香茅醇和香叶醇的相对含量接近 ISO 9842:2003 保加利亚同类油的要求。需指出的是，随着计算机技术的快速发展，快速、简单、易操作已是化学计量学方法发展的趋势，一些解析软件如 Matlab^[11]以及 AMDIS^[12]已在这方面体现其优势。

参考文献：

[1] 马希汉. 玫瑰精油芬芳的诱惑[J]. 生命世界, 2006(2): 18-23.
 [2] 刘约权. 现代仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 260.
 [3] JALALI-HERAVI M, PARASTAR H, SERESHTI H. Development of a method for analysis of Iranian damask rose oil: Combination of gas chromatography-mass spectrometry with Chemometric techniques[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 623(1): 11-21.
 [4] KVALHEIM O M, LIANG Yizeng. Heuristic evolving latent projec-

tions-resolving 2-way multicomponent data. 1. Selectivity, latent-projective graph, datascope, local rank and unique resolution[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(8): 936-946.
 [5] 杜一平, 潘铁英, 张玉兰. 化学计量学应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 172-198.
 [6] JALALI-HERAVI M, ZEKAVAT B, SERESHTI H. Characterization of essential oil components of *Iranian geranium* oil using gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometric resolution techniques[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1114(1): 155-163.
 [7] ZHAO Chenxi, LIANG Yizeng, FANG Hongzhuang, et al. Temperature-programmed retention indices for gas chromatography-mass spectroscopy analysis of plant essential oils[J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1096(1/2): 76-85.
 [8] ISO/TC54 委员会. ISO 9842:2003 玫瑰油国际标准[J]. 香精香料化妆品, 2003(6): 36-37.
 [9] 齐云鹏, 孙胜利, 吴玉田, 等. 直观推导式演进特征投影法测定不同方法提取的国产血竭中龙血素 B 的含量[J]. 分析化学, 2002, 30(7): 797-800.
 [10] 李国辉, 李晓茹. GC/MS 和化学计量学解析法分析桂枝挥发油成分[J]. 现代中药研究与实践, 2007, 22(3): 31-34.
 [11] 曹永生, 陈奕卫, 朱金林, 等. MATLAB 程序设在化学计量学中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2003, 20(3): 274-276.
 [12] 许大年, 刘石磊. 色谱-质谱自动处理与鉴定系统 AMDIS 简介[J]. 现代科学仪器, 2002(6): 42-44.