

## 电喷雾内部萃取电离质谱直接分析蒜瓣组织的研究

张华 朱亮 陈焕文\*

(江西省质谱科学与仪器重点实验室, 东华理工大学, 南昌 330013)

**摘要** 固态复杂基体样品的直接电离一般仅发生在样品浅层表面,对固体内部深层物质的质谱分析往往需将样品破碎后才能进行。本研究以蒜瓣样品为例,无需样品预处理,带电的甲醇溶液以 2  $\mu\text{L}/\text{min}$  持续流经蒜瓣深层组织,内部组织中的化学物质选择性地溶解到流动液中,并在蒜瓣组织的尖端形成电喷雾,产生相应气态离子供后续质谱分析。在正离子检测模式下,实验记录了两种蒜瓣样品(共 24 个)、经不同方式贮存加工后的同种蒜瓣样品(共 36 个)在  $m/z$  50~2000 范围内的化学指纹谱图,并将指纹谱图数据进行主成分分析(PCA),获得了令人满意的分组结果。研究表明,电喷雾内部萃取电离质谱(iEESI-MS)可以直接获取蒜瓣内部组织生物化学信息,鉴定蒜瓣组织中重要的化学成分(如蒜氨酸、蒜素、精氨酸、多糖等),快速识别蒜瓣组织中代谢组分的变化。本方法无需样品预处理、操作简单、分析速度快(单个样品分析时间小于 2 min),最大程度避免了生物组织分析过程中活性物质受环境作用(如酸解、空气氧化等)的降解,有望为生物组织样品的代谢组学研究提供一种直接、快速的质谱分析方法。

**关键词** 电喷雾内部萃取电离; 大蒜; 直接分析; 质谱

### 1 引言

常压质谱技术(Ambient mass spectrometry, AMS)是实现复杂基体样品直接分析的重要手段,在生命科学、化学、食品安全、刑侦等领域具有重要的应用<sup>[1,2]</sup>。常压电离是复杂样品直接质谱分析的前提,要求在无需样品预处理的条件下快速获得复杂基体样品中痕量特定组分的气态离子<sup>[3]</sup>。近年来,为适应不同形态复杂基体样品的分析,国内外提出了 50 余种新型电离技术,极大地拓宽了质谱技术的应用领域<sup>[3]</sup>。常见的表层解吸电离技术如电喷雾解吸电离( DESI)<sup>[4]</sup>、低温等离子体探针(LTP)<sup>[5]</sup>、实时在线分析(DART)<sup>[6]</sup>、微波等离子体炬(MPT)<sup>[7]</sup>、空气动力辅助电离(AFAI)<sup>[8]</sup>、表面解吸常压化学电离(SDAPCI)<sup>[9]</sup>等可以直接电离复杂样品表面痕量的分析物,甚至对样品进行质谱成像研究;纸喷雾(Paper spray)<sup>[10]</sup>、电喷雾萃取电离(EESI)<sup>[11]</sup>可以对液态或气态复杂样品进行实时质谱分析;借助高能激光的强解吸电离作用发展起来的电离技术(如常温常压表面辅助激光解吸/离子化技术(Ambient SALDI)<sup>[12]</sup>、激光消融电喷雾电离(LAESI)<sup>[13]</sup>)可以将分析深度延深到表面以下数微米。受采样体积及电离效率的限制,这些方法的灵敏度受到影响。Liu 等<sup>[14]</sup>提出的叶子喷雾(Leaf spray)为植物组织样品的分析提供了更快捷的方法,但是该方法只能分析样品的浅表层。更重要的是,在传统分析中,样品中的有效物质均暴露在空气中,一些具有生物活性的物质容易发生降解、失活,对分析结果带来影响。可见,在不破碎样品的前提下,实现凝聚态样品(如动植物组织)内部物质的直接质谱分析更具科学意义,因为样品内部蕴含更加丰富的信息将为全面了解样品的特性提供更多的科学依据。

蒜瓣是日常生活中常用的香辛蔬菜,含有丰富的生物活性成分如有机硫化物、氨基酸、多糖等,常见的分析手段往往只能分析其中的某一类成分,无法高通量地实现蒜瓣组织中多种成分的分析<sup>[15,16]</sup>。本研究以蒜瓣为代表性样品,利用电喷雾内部萃取电离质谱技术(iEESI-MS)<sup>[17,18]</sup>在无需样品预处理的前提下原位分析蒜瓣组织中的多种化学成分,并借助数学统计学方法分析蒜瓣的化学指纹谱图数据,建立了一种从分子水平上快速分析植物组织成分的质谱学方法。

2014-05-04 收稿; 2014-08-27 接受

本文系长江学者和创新团队发展计划资助(No. IRT13054); 国家自然科学基金(No. 21105010); 江西省科技厅科技计划项目(Nos. 2010EHA01000, 2010DD01300)资助

\* E-mail: chw8868@gmail.com

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

LTQ-XL 线性离子阱质谱仪(美国 Thermo Scientific 公司)配有 Xcalibur 数据处理系统; 质谱仪设置为正离子检测模式, 质量扫描范围 50~2000 Da, 电离电压 4.5 kV, 离子传输管温度为 150 °C; 在进行串联质谱时, 设置碰撞能量为 10%~30%, 碰撞时间为 30 ms, 母离子隔离宽度为 1.5 Da; 其他参数由 LTQ-Tune 系统自动优化。石英毛细管(内径 0.10 mm, 外径 0.15 mm, 美国 Agilent Technologies); 甲醇和醋酸均是色谱纯, 购于美国 ROE 公司, 实验用水为二次蒸馏水。

### 2.2 实验方法

电喷雾内部萃取电离(iEESI)的原理如图 1 所示, 将喷射溶剂的石英毛细管平行于样品表面插入样品内部至一定深度, 溶剂对样品内部的待测物进行选择性地萃取, 然后在电场作用下向质谱进样口定向移动并在样品尖端形成电喷雾, 所形成的微米级带电液滴随后去溶剂化从而获得气态待测物离子。待测物离子在电场的作用下进入质谱仪进行质谱分析<sup>[17,18]</sup>。本实验以甲醇作为萃取剂, 流速为 2  $\mu\text{L}/\text{min}$ ; 在每个蒜瓣相同的部位切取一块三角形(边长约为 10 mm, 厚度约为 3 mm)的蒜瓣组织作为 iEESI-MS 样品, 插入样品内部的石英毛细管尖端与样品顶端相距 2 mm; 样品顶端到质谱入口的距离为 5 mm。

普通蒜瓣和独头蒜均购于当地超市, 选取个头相近的蒜瓣/独头蒜用于 iEESI-MS 实验。分别选取 12 个普通蒜瓣和 12 个独头蒜, 每个蒜瓣平行测定 3 次。选取 3 组蒜瓣(每组 12 个蒜瓣), 分别进行冷冻处理(-18 °C 冰箱中冷冻 6 h)和绿变处理(10% 醋酸溶液浸泡 6 d), 以未处理的蒜瓣为空白对照组, 每个蒜瓣样品分析 1 次。所有的蒜瓣样品用蒸馏水洗净后直接用于 iEESI-MS 实验, 无需进行其它样品预处理。

将分析得到的蒜瓣化学指纹谱图数据导入 Excel 中, 利用 Matlab(version 7.8.0, Mathworks, Inc., Natick, MA) 软件中的 'Princomp' 函数对 Excel 中的质谱数据进行主成分分析(PCA), 将前 3 个主成分方向上的得分及载荷结果通过 Matlab 软件以图形化的方式显示。

## 3 结果与讨论

### 3.1 iEESI-MS 分析不同品种蒜瓣

分别对普通蒜瓣和独头蒜样品进行 iEESI-MS 分析, 得到两种蒜瓣的化学指纹谱图(图 2)。由于电喷雾直接产生于蒜瓣组织的尖端表面, 组织中丰富的无机离子(如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )参与电离反应, 使蒜瓣组织中的物质电离得到多种形态的离子化产物, 如  $[\text{M}+\text{H}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{K}]^+$ 、 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$  等。选择/隔离相关的离子进行碰撞诱导解离(CID)分析可以得到该离子的特征碎片离子信息。通过特征碎片分析与相关文献[15,19]比较, 证实 iEESI-MS 检测到蒜瓣组织中丰富的有机硫化物, 如  $m/z$  178  $[\text{Alliin}+\text{H}]^+$ 、 $m/z$  216  $[\text{Alliin}+\text{K}]^+$ 、 $m/z$  163  $[\text{Allicin}+\text{H}]^+$ 、 $m/z$  180  $[\text{Allicin}+\text{NH}_4]^+$ 、 $m/z$  185  $[\text{Allicin}+\text{Na}]^+$ 、 $m/z$  201  $[\text{Allicin}+\text{K}]^+$  等都是蒜氨酸(alliin,  $M_w$  177)和蒜素(allicin,  $M_w$  162)离子化得到的产物(图 2a)。图 3a 和图 3b 分别是蒜素  $m/z$  201  $[\text{Allicin}+\text{K}]^+$  和蒜氨酸  $m/z$  216  $[\text{Alliin}+\text{K}]^+$  的二级质谱图。蒜素  $m/z$  201  $[\text{Allicin}+\text{K}]^+$  主要得到特征碎片离子  $m/z$  111 和 139, 分别是由母离子丢失碎片  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{H}$  或  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{S}$  得到的(图 3a); 而蒜氨酸  $m/z$  216  $[\text{Alliin}+\text{K}]^+$  主要的碎片离子峰为  $m/z$  125, 这是由母离子丢失  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{S}(\text{O})-\text{H}$  得到的(图 3b), 与文献[20]一致。

研究证实, 蒜素(大蒜中的辛辣物质)是由蒜氨酸在蒜氨酸酶的作用下产生的。正常情况下蒜氨酸

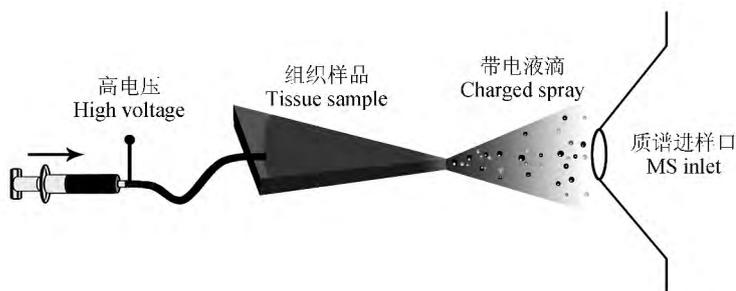


图 1 电喷雾内部萃取电离质谱(iEESI-MS)装置图

Fig.1 Schematic diagram of internal extractive electrospray ionization (iEESI) process

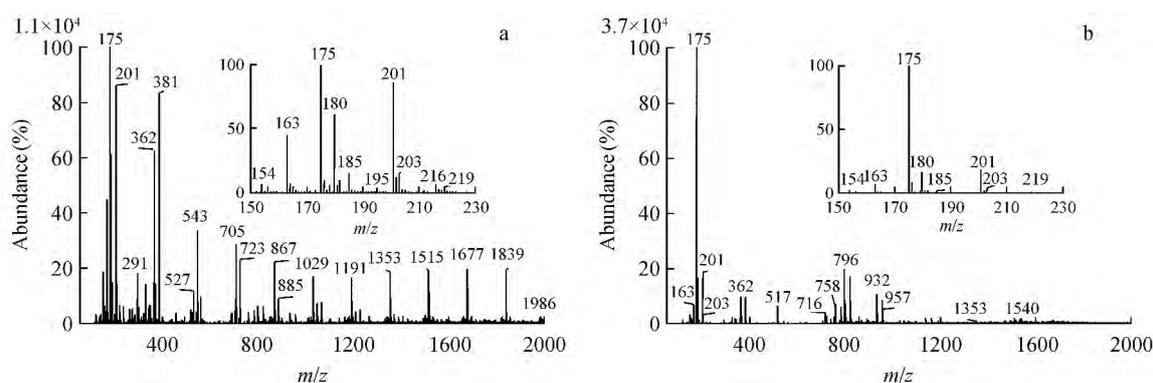


图 2 iEESI-MS 分析两类大蒜品种: (a) 普通蒜瓣 (b) 独头蒜; 插图为  $m/z$  150~230 局部放大图

Fig.2 iEESI-MS analysis of two garlic species: (a) common garlic bulb; (b) Single-clove garlic bulb, the insets show the zoomed-in mass spectra

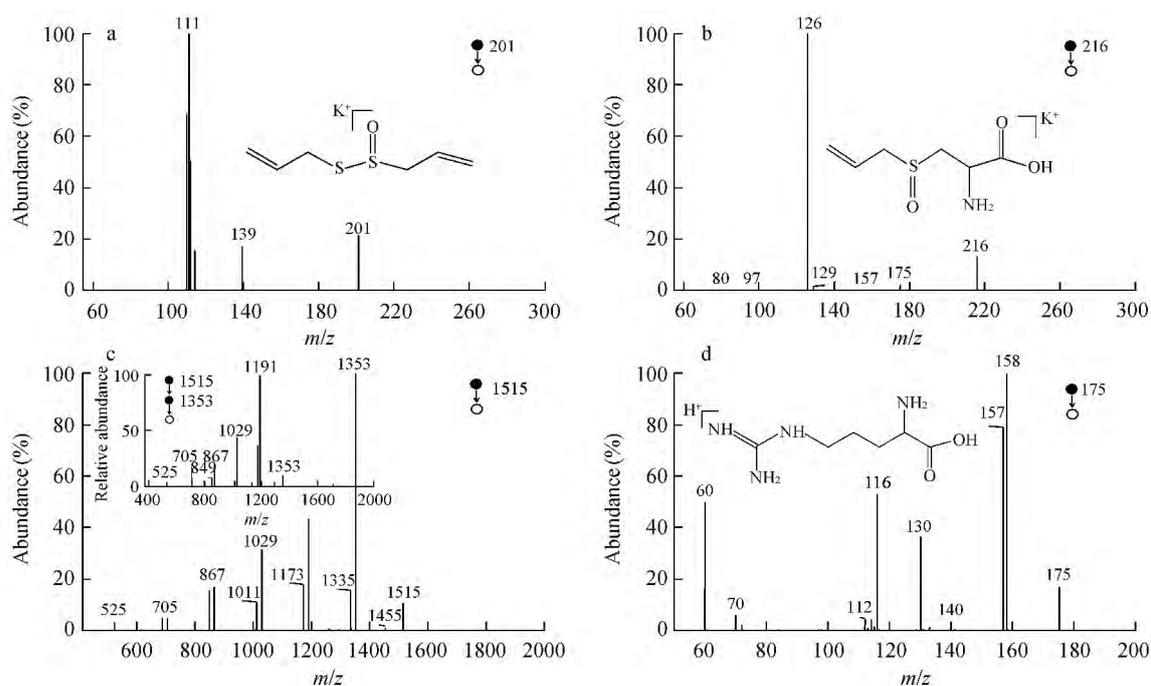


图 3 蒜瓣中蒜素 ( $m/z$  201)、蒜氨酸 ( $m/z$  216)、大蒜多糖 ( $m/z$  1515, DP=9) 和精氨酸 ( $m/z$  175) 的串联质谱: a. 蒜素的二级质谱图; b. 蒜氨酸的二级质谱图; c. 大蒜多糖的二级质谱图 插图为碎片离子  $m/z$  1353 的三级质谱图; d. 精氨酸的二级质谱图

Fig.3  $MS^2$  spectrum of allicin ( $m/z$  201), alliin ( $m/z$  216), polysaccharide ( $m/z$  1515, DP=9), and arginine ( $m/z$  175), respectively. The inset shows  $MS^3$  spectra of polysaccharide (DP=9)

能稳定存在于大蒜鳞茎的细胞质中,当组织受到损伤时,稳定状态的蒜氨酸与共存的蒜氨酸酶作用生成蒜素,这是一个快速的生物酶催化反应,常温下 10 s 内即可完成<sup>[21]</sup>。iEESI-MS 对蒜瓣组织中蒜氨酸的直接检出说明,iEESI 可以很好的保护蒜组织中的蒜氨酸并直接使其离子化,从而避免了常规分析方法中所需的灭酶处理等程序<sup>[17]</sup>。上述结果表明,iEESI-MS 对生物组织样品的分析具有直接、快速的特点,特别是可以原位分析组织样品中的酶促反应。

此外,主要质谱峰(如  $m/z$  543, 705, 867, 1029, 1191, 1353 和 1515 等)以 162 Da 递增(图 2a),与果聚糖的特征糖元残基 ( $-C_6H_{10}O_5-$ ) 162 Da 吻合,推测这是由蒜瓣中糖类离子化得到的。例如对于聚合度(DP)为 8 或 9 的果聚糖的  $[M+K]^+$  峰,根据分子质量计算公式计算,离子峰约为 1353 或 1515 Da。将这些质谱信号峰依次隔离进行串联质谱分析,结果证实了这一假设,以离子峰  $m/z$  1515 为例,二级谱图如图 3c 所示。母离子  $m/z$  1515 产生的主要碎片离子为  $m/z$  1353, 1191, 1209, 867 和

705, 而这些碎片峰分别与聚合度为 8, 7, 6, 5 和 4 的果聚糖  $[M+K]^+$  的离子质量相符合, 说明母离子  $m/z$  1515 在 CID 中丢失了若干个果聚糖残基 (162 Da); 选择碎片离子  $m/z$  1353 进行三级质谱分析 (图 3c 插图), 离子  $m/z$  1353 进一步丢失若干个果聚糖残基或  $H_2O$ , 得到碎片离子  $m/z$  1191, 1173, 1029, 867, 849 和 705。本实验结果与文献 [22] 报道一致, 说明 iEESI-MS 能够同时检测到蒜瓣组织中不同聚合形态的大蒜多糖。上述结果说明, iEESI-MS 对复杂基体样品具有很强的承受能力, 在无需样品预处理的情况下高通量地实现蒜瓣组织中有机硫化物、大蒜多糖的直接质谱分析。

比较两类蒜瓣的化学指纹谱图 (图 2a 和图 2b) 可见, 两类蒜瓣的化学组成存在显著差异。 $m/z$  175 是独头蒜的主要质谱峰 (图 2b), 选择离子  $m/z$  175 进行二级串联质谱分析, 二级谱图如图 3d 所示。母离子  $m/z$  175 产生的碎片离子峰主要有  $m/z$  158、157、130、116、60 等, 通过特征碎片分析和与相关文献 [23] 比较, 证实  $m/z$  175 为精氨酸质子化产生的离子峰。在二级质谱中, 质子化的精氨酸 ( $m/z$  175) 丢失  $NH_3$  (17) 或  $H_2O$  (18) 得到离子峰  $m/z$  158、 $m/z$  157, 同时  $[M+H]^+$  也可以丢失 ( $NH_3+CO$ ) (45) 或 ( $NH=C(NH_2)_2$ ) (59) 得到离子峰  $m/z$  130、116。蒜素和蒜氨酸的信号峰 ( $m/z$  201、216 等) 在独头蒜的化学指纹谱图中也存在但丰度很低; 此外, 独头蒜瓣中大蒜多糖的质谱峰的丰度也相对较低。

对两组蒜瓣的化学指纹谱图数据进行 PCA 分析, 图 4a 表明两类大蒜品种可以得到很好地区分。PCA 中 3 个主成分的载荷分布图 (图 4b) 可以清晰地显示特征峰  $m/z$  163, 175, 201, 381, 543, 705, 1029, 1191, 1353, 1515 等对区分两种蒜瓣的贡献较大, 说明这些物质在两种蒜瓣中的含量存在较大的差异。研究表明, 大蒜的保健作用与蒜氨酸分解产生的一系列含硫化合物 (如大蒜素等) 密切相关, 此外, 大蒜多糖具有降低血糖、促进益生菌生长等多方面的生理功能 [24]。iEESI-MS 可在分子水平上快速地检测出大蒜组织中的多种营养成分, 本方法为果蔬等食材的营养评价提供一种快速分析的途径。

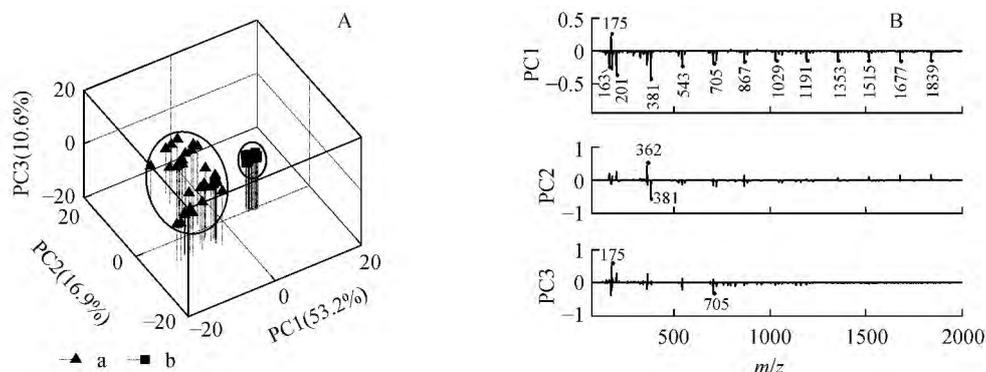


图 4 两类不同品种的蒜瓣 iEESI-MS 数据 PCA 分析结果

Fig.4 PCA results of iEESI-MS data of two of garlic species

A. 三维得分图 (a. 普通大蒜; b. 独头大蒜); B. 3 个主成分上的 PCA 载荷分布图。

A. 3D-PCA score plots (a. common garlic; b. single-clove garlic); B. PCA loading plots.

### 3.2 iEESI-MS 分析不同处理的蒜瓣

大蒜的保存或加工处理会使大蒜的营养成分流失。本实验选择冷冻大蒜和绿变大蒜进行 iEESI-MS 分析。如图 5 所示, 以未处理蒜瓣为对照组 (图 5a), 得到差异显著的化学指纹谱图。如谱图 5b 所示, 绿变大蒜中低聚合度多糖的质谱信号峰 (如  $m/z$  867, 1029, 1191, 1353 等) 的丰度与未处理的蒜瓣 (图 5a) 相比, 发生了显著的升高。绿变大蒜是由普通大蒜经酸浸泡得到的, 酸能促进高聚合度多糖分子中糖苷键的水解, 促使低聚合度多糖的含量升高。此外, 在绿变大蒜中, iEESI-MS 检测到的蒜氨酸的丰度 ( $m/z$  216) 比未处理大蒜中的高, 这与大蒜长时间处于低酸度环境下使细胞中蒜氨酸酶活性降低的原因相符合。从图 5c 可见, 冷冻处理对蒜氨酸水解酶有显著的抑制作用, 使得蒜氨酸的质谱信号峰 ( $m/z$  216) 的丰度急剧升高, 说明只有小部分蒜氨酸水解生成了蒜素。将三组蒜瓣的 iEESI-MS 指纹谱图数据导出进行 PCA 分析, 经不同方式处理后的蒜瓣可以得到很好的区分 (图 5d)。

### 3.3 iEESI-MS 的速度与稳定性

iEESI-MS 对蒜瓣组织的分析具有操作简单、快速的特点, 单个样品的分析时间小于 2 min。在实验

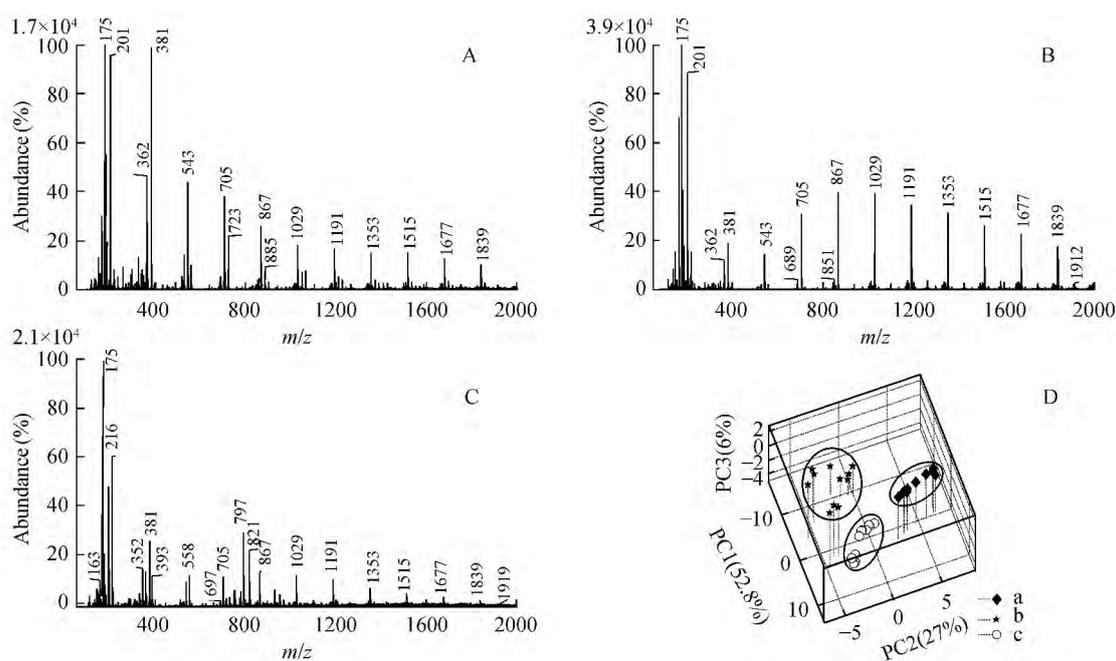


图 5 iEESI-MS 分析 3 类不同处理的大蒜

Fig.5 Mass spectra of three kinds of garlic samples

(A) 未处理大蒜; (B) 绿变大蒜; (C) 冷冻大蒜; (D) 三维得分图: a. 未处理大蒜; b. 绿变大蒜; c. 冷冻大蒜。

(A) Untreated garlic; (B) Greened garlic; (C) Frozen garlic; (D) 3D-PCA score plots of iEESI-MS fingerprints of the three sets of garlic: a. untreated garlic; b. greened garlic; c. frozen garlic.

条件优化的条件下, 蒜瓣中多糖信号峰  $m/z$  705 (DP=4) 的相对强度在普通大蒜、绿变大蒜、冷冻大蒜的 RSD ( $n=6$ ) 分别为 7.35%, 11.24%, 9.73%。实验中得到较大 RSD 的原因与手动进样等因素有关。在定量实验中, 应该对样品的形状和空间位置、毛细管与样品尖端的距离、样品与质谱口的距离等参数进行控制, 尽量减少因手动进样造成的实验误差。此外, 在后续的实验中可以在萃取剂中加入一定浓度的外标物质, 将有助于减少实验过程中人为因素产生的误差, 增强 iEESI-MS 定量分析能力。

## 4 结 论

本研究采用电喷雾内部萃取电离质谱法 (iEESI-MS) 在无需样品预处理的条件下, 快速分析蒜瓣组织样品, 实现了蒜瓣组织内部的氨基酸、含硫化合物、多糖等生物活性物质的直接质谱分析。本方法具有无需样品预处理、操作简单、检测速度快、高通量等特点, 对固态或者半固态生物组织样品中不稳定活性分子和生物大分子的分析提供了一种快速途径。

## References

- 1 Wu C P, Dill A L, Eberlin L S, Cooks R G, Ifa D R. *Mass. Spectrom. Rev.*, **2013**, 32(3): 218-243
- 2 Wang X, Wang S, Cai Z. *Trac-trend. Anal. Chem.*, **2013**, 52: 170-185
- 3 CHEN Huan-Wen, HU Bin, ZHANG Xie. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(8): 1069-1088  
陈焕文, 胡斌, 张燮. *分析化学*, **2010**, 38(8): 1069-1088
- 4 Badu-Tawiah A K, Eberlin L S, Ouyang Z, Cooks R G. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2013**, 64: 481-505
- 5 Liu Y Y, Ma X X, Lin Z Q, He M J, Han G J, Yang C D, Xing Z, Zhang S C, Zhang X R. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2010**, 49(26): 4435-4437
- 6 Chang C L, Xu G G, Bai Y, Zhang C S, Li X J, Li M, Liu Y, Liu H W. *Anal. Chem.*, **2013**, 85(1): 170-176
- 7 Zhang T, Zhou W, Jin W, Zhou J, Handberg E, Zhu Z, Chen H, Jin Q. *J. Mass. Spectrom.*, **2013**, 48(6): 669-676
- 8 Luo Z G, He J M, Chen Y, He J J, Gong T, Tang F, Wang X H, Zhang R P, Huang L, Zhang L F, Lv H N, Ma S G, Fu Z D, Chen X G, Yu S S, Abliz Z. *Anal. Chem.*, **2013**, 85(5): 2977-2982

- 9 ZHU Zhi-Qiang , YAN Jian-Ping , WANG Yu , CHEN Shun-Zong , CHEN Huan-Wen. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2013** , 41( 6) : 905-910  
朱志强, 闫建平, 汪 雨, 陈瞬宗, 陈焕文. 分析化学, **2013** , 41( 6) : 905-910
- 10 Zhang Y , Ju Y , Huang C , Wysocki V H. *Anal. Chem.* , **2014** , 86( 3) : 1342-1346
- 11 ZHANG Yan , PAN Su-Su , ZHU Zhi-Qiang , ZHANG Xing-Lei , XU Gao-Si , WEI Yi-Ping , CHEN Huan-Wen , DING Jian-Hua. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2013** , 41( 8) : 1220-1225  
张 燕, 潘素素, 朱志强, 张兴磊, 徐高四, 魏益平, 陈焕文, 丁健桦. 分析化学, **2013** , 41( 8) : 1220-1225
- 12 Zhang J L , Li Z , Zhang C S , Feng B S , Zhou Z G , Bai Y , Liu H W. *Anal. Chem.* , **2012** , 84( 7) : 3296-3301
- 13 Nemes P , Barton A A , Vertes A. *Anal. Chem.* , **2009** , 81( 16) : 6668-6675
- 14 Liu J , Wang H , Cooks R G , Ouyang Z. *Anal. Chem.* , **2011** , 83( 20) : 7608-7613
- 15 HUANG Xue-Song , LÜ Meng-Sha. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2012** , 40( 2) : 309-312  
黄雪松, 吕梦莎. 分析化学, **2012** , 40( 2) : 309-312
- 16 HUANG Xue-Song , YAN Feng-Chao , WU Jian-Zhong. *Food Sci. ( in Chinese)* , **2011** , ( 2) : 146-149  
黄雪松, 阎凤超, 吴建中. 食品科学, **2011** , ( 2) : 146-149
- 17 Zhang H , Zhu L , Luo L , Wang N , Chingin K , Guo X , Chen H. *J. Agric. Food Chem.* , **2013** , 61( 45) : 10691-10698
- 18 Zhang H , Gu H W , Yan F Y , Wang N A , Wei Y P , Xu J J , Chen H W. *Sci. Rep.* , **2013** , 3: 2495
- 19 Lee J , Hamly J M. *J. Agric. Food Chem.* , **2005** , 53( 23) : 9100-9104
- 20 CHANG Jun-Min , XIANG Yang , WANG Yan , CHEN Jian. *Food Sci. ( in Chinese)* , **2008** , 29( 9) : 485-486  
常军民, 向阳, 王 岩, 陈 坚. 食品科学, **2008** , 29( 9) : 485-486
- 21 Lanzotti V. *J. Chromatogr. A* , **2006** , 1112( 1-2) : 3-22
- 22 Losso J N , Nakai S. *J. Agric. Food Chem.* , **1997** , 45( 11) : 4342-4346
- 23 XU Ning , ZHU Zhi-Qiang , YANG Shui-Ping , WANG Jiang , GU Hai-Wei , ZHOU Zhen , CHEN Huan-Wen. *Chinese J. Anal. Chem.* **2013** , 41( 4) : 523-528  
许 柠, 朱志强, 杨水平, 王 姜, 顾海威, 周 振, 陈焕文. 分析化学, **2013** , 41( 4) : 523-528
- 24 YAN Chang-Kai , ZENG Fan-Dian. *Chinese J. New Drugs* , **2004** , ( 8) : 688-691  
严常开, 曾繁典. 中国新药杂志, **2004** , ( 8) : 688-691

## Direct Molecular Analysis of Garlic Using Internal Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry

ZHANG Hua , ZHU Liang , CHEN Huan-Wen\*

( Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation ,  
East China Institute of Technology , Nanchang 330013 , China)

**Abstract** The application of internal extractive electrospray ionization mass spectrometry ( iEESI-MS) was extended to direct molecular analysis of garlic tissues. By obviating time-consuming sample preparations , fragile active garlic substances such as organosulfur compounds ( e.g. , alliin , allicin) were successfully detected and identified via collision-induced dissociation ( CID) , together with amino acids ( e.g. , arginine) and saccharides ( glucose , polysaccharides) . Mass spectral fingerprints of different kinds of garlic cloves , as well as various post-treatment ones , were further processed via principal component analysis ( PCA) to better visualize the differences. Our experimental results indicated that iEESI-MS allowed rapid recognition of metabolic changes in the garlic tissue subject to various external stimuli. The merits included simplicity of analysis , high speed ( less than 2 min per sample) , good specificity , and minimal disturbance to the bioactivity of analytes.

**Keywords** Internal extractive electrospray ionization; Garlic; Direct analysis; Mass spectrometry

( Received 4 May 2014; Accepted 27 August 2014)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China ( No.21105010)