

固相微萃取-气相色谱-质谱法分析中国葱中的挥发性成分

刘松忠¹, 陈 清¹, 高莉敏², 唐晓伟³, 冯 固¹, 陈运起², 何洪巨³

(1. 中国农业大学资源与环境学院植物营养系, 北京 100094;

2. 山东省农业科学院蔬菜研究所, 山东 济南 250100; 3. 国家蔬菜工程技术中心, 北京 100097)

摘要:采用固相微萃取法提取 4 种类型葱中的挥发性成分,并用气相色谱-质谱联用仪分析其化学组成。一硫代有机物主要以 3,4-二甲基噻吩为主,在章丘大梧桐葱中其相对含量最高,在新 108 分葱中其相对含量最低;二硫代有机物主要是二丙基二硫醚和甲基丙基二硫醚,4 个品种中二丙基二硫醚相对含量差异较小,而新 108 分葱中甲基丙基二硫醚相对含量最高,隆尧鸡腿葱中其含量最低;三硫代有机物主要以二丙基三硫醚为主,章丘大梧桐葱中未检测到二丙基三硫醚。结果表明,固相微萃取可以得到更多的成分,不同类型的葱中形成辣味的主要成分不同。

关键词:固相微萃取;气相色谱-质谱联用仪;大葱;分葱;有机硫化物

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2008)02-88-04

Analysis of Aroma Components in Chinese Onion by SPME-GC-MS

LIU Song-zhong¹, CHEN Qing¹, GAO Li-min², TANG Xiao-wei³,
FENG Gu¹, CHEN Yun-qi², HE Hong-ju³

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China;

2. Institute of Vegetables, Shandong Academy of Agricultural Sciences, Jinan 250100, China;

3. National Engineering Research Center for Vegetables, Beijing 100097, China)

Abstract: Aroma components, especial organo-sulfur compounds in four types of Chinese onion were extracted by SPME, and then identified by GC/MS. The results indicate that 3,4-dimethyl-thiophene is the major mono-thiosulphinates in Chinese spring onion, the highest content of which is in Zhangqiu spring onion, while the lowest content is in Xin108 onion; Dipropyl disulfide and methyl propyl disulfide are main di-thiosulphinates in the spring onions, the highest content of which is in Xin108 onion, compared to the lowest in Longyao spring onion. The tri-thiosulphinates is in contest of Dipropyl trisulfide, which is identified in all the onion, except Zhangqiu spring onion. It can conclude that different types of onion have different types of the major organo-sulfur compounds.

Key words: SPME; GC/MS; Chinese spring onion; branchy onion; organo-sulfur compounds

葱是人们日常生活中必不可少的蔬菜和调味品,除此之外,葱中还含有一类具有保健作用

的物质——有机硫化物。研究表明^[1-5],有机硫化物具有抗癌、抗肿瘤、抗基因突变、抗菌、抗氧

收稿日期:2007-07-12;修回日期:2007-08-20

基金项目:北京市自然科学基金重点基金(6051001)资助;农业部 948“葱姜蒜”项目(2006-g15)资助

作者简介:刘松忠(1978~),男(汉族),山东潍坊人,博士研究生,从事蔬菜品质与养分调控研究。E-mail: szliu1978@163.com

通信作者:何洪巨,男(汉族),河北泊头人,研究员,从事蔬菜营养与人体健康研究。E-mail: hongjuhe@hotmail.com

化、保护心血管、降血压、提高人体免疫力和防止衰老等功能,因此,如何提取其成分也相应的成为研究热点。固相微萃取技术是近年来发展的一种新的样品前处理技术,该技术通过吸附/解吸技术,富集样品中的挥发性和半挥发性成分,与传统的水蒸气蒸馏法相比,具有无需有机溶剂、所需样品量少、灵敏度高、操作简单、方便快捷等特点。本工作选取了葱中的几类典型品种,通过固相微萃取-气相色谱-质谱技术,分析其有机硫化物成分,以期建立一种比较合理的葱中含硫化物提取方法,并为葱保健品的开发利用提供初步依据。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

固相微萃取器:美国 Supelco 公司产品;岛津 GC/MS-QP5050A 气质联用仪;日本 Shimadzu 公司产品。

实验材料为 4 个品种葱:章丘大梧桐葱(长白型大葱,代号 ZQ,下同)、天津五叶齐(短白型大葱,TJ)、隆尧鸡腿葱(鸡腿型大葱,LY)、新 108 分葱(分葱,XF)。

1.2 挥发性物质提取

将样品洗净,切成 5 mm 小段,混匀。称取

10 g 样品,快速研磨粉碎后,迅速将其装入 15 mL 样品瓶内,上部留有约 2 cm 左右的空间,加盖封口。将老化好的萃取头插入样品瓶顶空部分,在 35 ℃ 水浴锅中萃取 40 min,然后将萃取头(100 μm,PDMS 100)^[6]抽出,插入 GC/MS 联用仪,于 250 ℃ 解吸 2 min,进行 GC/MS 检测分析。

1.3 GC/MS 条件

毛细管柱(DB-5MS):30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;载气(高纯 He)流速:1 mL · min⁻¹;进样量 1 μL;程序升温:60 ℃ 保持 2 min,以 8 ℃ · min⁻¹ 升温到 220 ℃,保持 20 min;进样口温度 250 ℃;EI 离子源;电子能量 70 eV;质量扫描范围 *m/z* 30~550。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

对 4 个品种葱样品萃取气进行 GC/MS 测定,其总离子流图示于图 1。通过岛津工作站对总离子流图进行处理,峰面积归一化法测量各组分的百分含量,各组分的谱图在 Nist 27 和 Nist 147 谱库中自动检索后选用高相关的检索结果,初步分离确定出各化合物成分、相对含量,其结果列于表 1。

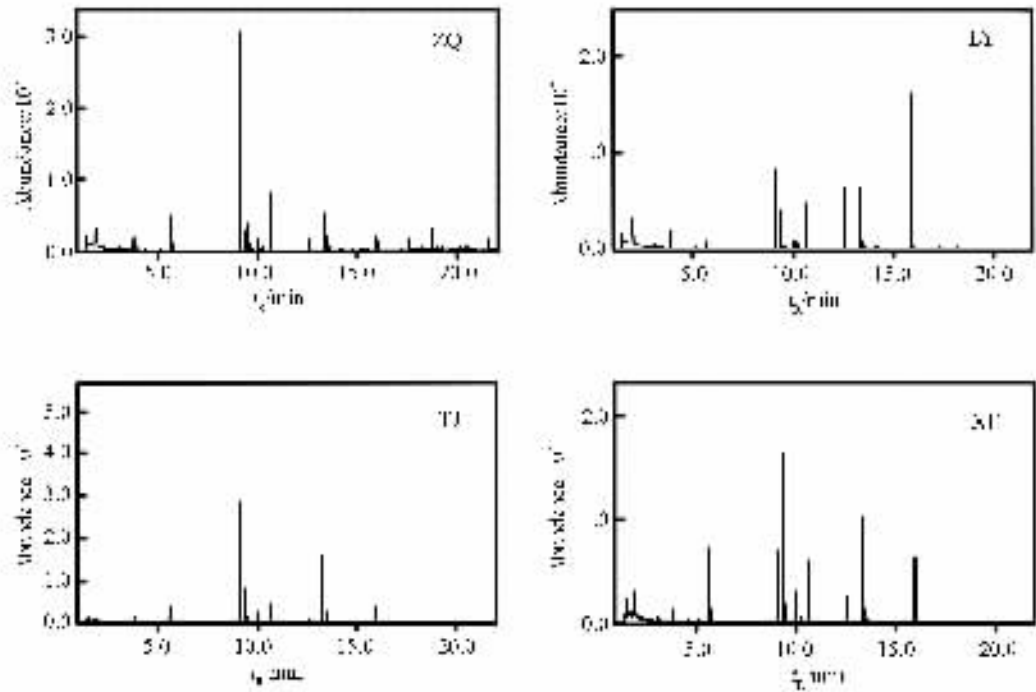


图 1 四个品种葱 GC/MS 测定总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of aroma components from four spring onion cultivars by GC/MS

表 1 GC/MS 测定四个品种葱挥发性成分的分析结果

Table 1 Analysis results of aroma components from four spring onion cultivars by GC/MS

序号	保留时间 /min	化合物名称	分子式	相对百分含量/%			
				ZQ	TJ	LY	XF
1	1.643	丙醇 Propanal	C ₃ H ₆ O	—	1.58	2.49	1.03
2	1.766	1-丙硫醇 1-Propanethiol	C ₃ H ₈ S	—	2.72	—	—
3	1.925	甲基环硫乙烷 Methyl thiirane	C ₃ H ₆ S	4.32	2.59	6.31	5.16
4	2.229	氨基磺酸 Sulfamic acid	H ₃ NO ₃ S	—	—	—	0.14
5	2.828	二甲基二硫醚 Dimethyl disulfide	C ₂ H ₆ S ₂	—	—	—	0.50
6	3.111	1-氧-二硫杂环丁烷 1-Oxide thietane	C ₄ H ₆ OS ₂	0.81	0.47	1.65	—
7	3.859	反式-2-乙基- 2-丁烯醛 <i>trans</i> -2-Ethyl-2-butenal	C ₆ H ₁₀ O	2.46	0.90	3.31	2.00
8	4.352	二丙基亚砷 Dipropyl sulfoxide	C ₆ H ₁₄ OS	—	—	0.13	0.12
9	4.41	二丙基二硫醚 Dipropyl disulfide	C ₆ H ₁₄ S ₂	15.35	13.29	13.37	9.98
10	4.55	1-甲氧基-2-丙基乙酸 1-Methoxy-2-propyl acetate	C ₆ H ₁₂ O ₃	—	—	—	0.14
11	5.148	3,4-二甲基噻吩 3,4-Dimethyl thiophene	C ₆ H ₈ S	15.16	8.16	8.91	1.66
12	5.672	甲基丙基二硫醚 Methyl propyl disulfide	C ₄ H ₁₀ S ₂	5.94	8.99	1.92	19.05
13	5.805	2-甲基-丙基二硫醚 2-Methyl-propenyl disulfide	C ₄ H ₈ S ₂	0.83	1.05	0.20	—
14	5.808	1,3-二噻烷 1,3-Dithiane	C ₄ H ₈ S ₂	—	—	—	2.81
15	6.444	二甲基三硫醚 Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	—	—	—	0.35
16	7.996	1-丙基-1-丙炔基硫醚 1-Propenyl-1-propynyl sulfide	C ₆ H ₈ S	—	0.51	2.83	3.04
17	9.342	1,2-二噻吩 1,2-Dithiolane	C ₃ H ₆ S ₂	5.05	23.35	2.97	7.63
18	9.506	烯丙基硫醚 3,3'-Thiobis-1-propene	C ₆ H ₁₀ S	7.17	5.66	0.29	3.94
19	10.238	1-甲基硫代-1-丙烯 1-(Methylthio)-1-propene	C ₄ H ₈ S	—	0.90	—	—
20	10.241	2-甲氧基-3-(1-甲基丙基)-吡嗪 2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazine	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	0.88	—	1.06	—
21	12.564	甲基正壬酮 2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	1.71	1.12	8.39	2.86
22	13.299	二丙基三硫醚 Dipropyl trisulfide	C ₆ H ₁₄ S ₃	—	13.55	8.34	12.18
23	13.458	3,5-二乙基-1,2,4-三噻吩 3,5-Diethyl-1,2,4-trithiolane	C ₆ H ₁₂ S ₃	2.75	2.00	5.56	0.44
24	13.659	丙烯基硫醚 1,1'-Thiobis-1-propene	C ₆ H ₁₀ S	0.49	0.32	0.67	0.38
25	14.05	2,4-辛二烯酮 2,4-Octanedione	C ₈ H ₁₂ O	—	—	0.41	—
26	14.207	2-丙硫醇 2-Propanethiol	C ₃ H ₈ S	—	0.16	—	0.24
27	15.08	2-己基-5-甲基-3(2H)-呋喃酮 2-Hexyl-5-methyl-3(2H)-furanone	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	—	—	0.11	—
28	15.961	2-十三酮 2-Tridecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	1.87	3.00	22.59	7.12
29	16.032	十四烷 Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	0.47	—	—	—
30	17.326	2,4-十三二酮 2,4-Dione-tridecane	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	—	—	0.38	—
31	17.567	十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	0.74	—	—	—
32	17.827	甲氧基乙酸环戊酯 Methoxyacetic acid cyclopentyl ester	C ₈ H ₁₄ S ₃	—	0.53	0.18	—
33	18.174	2-庚烯酸乙酯 2-Heptenoic acid ethyl ester	C ₉ H ₁₆ O ₂	6.86	—	—	—
34	18.25	3,6-二甲基-十一烷 3,6-Dimethyl-undecane	C ₁₃ H ₂₈	0.37	—	—	—
35	18.27	5-甲基-辛基-3(2H)-呋喃酮 5-Methyl-2-octyl-3(2H)-furanone	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	—	—	0.35	—
36	19.067	2,6,10,14-四甲基-十五烷 2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecane	C ₁₉ H ₄₀	0.50	—	—	—
37	20.185	2-甲基-2-丙烯酸-2-羟基丙酯 2-Methyl-2-propenoic acid-hydroxypropyl ester	C ₇ H ₁₂ O ₃	—	—	—	—
38	20.477	2,6,10,14-四甲基-十六烷 2,6,10,14-Tetramethyl hexadecane	C ₂₀ H ₄₂	0.62	—	—	—

2.2 讨论

从 4 个品种葱中共检测到 38 种相对含量较高的挥发性成分,并对其作了鉴定和结构推测。相关资料表明,葱中具有保健作用的物质是有机硫化物,主要是硫代化合物^[7]。四个品种葱的 GC/MS 分析结果表明,一硫代有机物主要以 3,4-二甲基噻吩、甲基环硫乙烷、烯丙基硫醚为主,其中章丘大梧桐葱中 3,4-二甲基噻吩和烯丙基硫醚相对含量最高,在新 108 分葱中 3,4-二甲基噻吩相对含量最低,烯丙基硫醚则在隆尧鸡腿葱中相对含量最低;二硫代有机物主要是二丙基二硫醚、甲基丙基二硫醚和 1,2-二噻吩,其中二丙基二硫醚在 4 个品种中相对含量差异较小,而新 108 分葱甲基丙基二硫醚相对含量最高,天津五叶齐 1,2-二噻吩相对含量最高,而两种成分在隆尧鸡腿葱中含量均最低;三硫代有机物主要以二丙基三硫醚和 3,5-二乙基-1,2,4-三噻吩,章丘大梧桐葱中未检测到二丙基三硫醚,新 108 分葱中检测到痕量 3,5-二乙基-1,2,4-三噻吩。

本实验的前期研究结果表明^[8],使用水蒸气蒸馏-GC/MS 方法能够获得较多的二硫和三硫代有机物。而本实验使用固相微萃取可以提取到一硫代有机物,这说明应用该方法提取葱中含硫化物可以得到比较精确的结果。实验也表明,不同类型的葱形成辣味的成分不一致,这为葱品种资源的开发利用和保健物质的提取提供一定的依据。

参考文献:

- [1] MIRON T, RABINKOV A, MIRELMAN D, et al. A spectrophotometric assay for alliinase activity: reaction of 2-Nitro-5-thiobenzoate with thiosulfinates[J]. *Anal Biochem*, 1998, 265(2):317-325.
- [2] SIEGERS C P, ROBKE A, PENTZ R. Effects of garlic preparations on superoxide production by phorbol ester activated granulocytes[J]. *Phyto-medicine*, 1999, 6(1):13-16.
- [3] YIN M C, CHENG W S. Antioxidant activity of several *Allium* members[J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(10): 4097-4101.
- [4] XIAO H, PARKIN K L. Antioxidant functions of selected *Allium* Thiosulfinates and S-alk(en)yl-L-cysteine sulfoxides[J]. *J Agr Food Chem*, 2002, 50(9):2 488-2 493.
- [5] KODERA Y, SUZUKI A, IMADA O, et al. Physical, chemical, and biological properties of S-allylcysteine, an amino acid derived from garlic[J]. *J Agr Food Chem*, 2002, 50(3):622-632.
- [6] CALVO-GÓMEZ O, MORALES-LÓPEZ J, LÓPEZ M G. Solid-phase microextraction-gas chromatographic-mass spectrometric analysis of garlic oil obtained by hydrodistillation[J]. *Jouranal of Chromatography A*, 2004, 1 036(1):91-93.
- [7] RANDLE W M, BLOCK E, LITTLEJOHN M, et al. Onion (*Allium cepa* L.) thiosulfinates respond to increasing sulfur fertility[J]. *J Agr Food Chem*, 1994, 42: 2 085-2 088.
- [8] 何洪巨,王希丽,张建丽. GC/MS 法测定大葱、细香葱、小葱中的挥发性物质[J]. *分析测试学报*, 2004, 23(增刊): 98-103.