

顶空固相微萃取结合气质联用 分析沙葱中挥发性成分

王俊魁¹, 杨帆², 包斌^{1*}

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306;

2. 内蒙古鄂尔多斯市生态环境职业学院, 内蒙古鄂尔多斯 014300)

摘要:沙葱是一种生长于荒漠地带的野生蔬菜, 具有独特的气味。为了确定其挥发性成分, 实验采用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)对其挥发性成分进行萃取, 然后用气相色谱质谱联用(GC-MS)进行检测。结果表明, 共检测到24种化合物, 在DVB/CAR/PDMS、PDMS/DVB、PA三种固相萃取头中, DVB/CAR/PDMS型号的萃取头萃取效果最佳; 沙葱中主要挥发性成分是: 2-己烯醛(27.74%)、甲基-2-烯丙基三硫醚(25.70%)、二甲基三硫化物(13.62%)、烯丙基甲基二硫醚(9.94%)、二烯丙基二硫(7.23%), 占总成分的84.23%, 其中2-己烯醛在沙葱中首次报道。

关键词:沙葱, HS-SPME, GC-MS, 挥发性成分, 2-己烯醛

Identification of volatile compounds in *Allium Mongolicum* Regel by head space solid phase micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS)

WANG Jun-kui¹, YANG Fan², BAO Bin^{1*}

(1. College of Food Science & Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Inner Mongolia Ordos Ecological Environment Vocational Academy, Ordos 014300, China)

Abstract: *Allium Mongolicum* Regel was a kind of wild vegetable which distributed in desert regions with unique odor. HS-SPME-GC-MS was applied to identify the volatile compounds in *Allium Mongolicum* Regel based on three solid phase fibers of DVB/CAR/PDM, PDMS/DVB and PA. Results showed that 24 compounds were identified and DVB/CAR/PDMS was the optimal one to extract more compounds. 2-Hexenal content was 27.74%, which was the most component, and other four compounds were Disulfide methyl 2-propenyl (25.70%), Dimethyl trisulfide (13.62%), and Disulfide methyl 2-propenyl (7.23%), Diallyl disulphide (7.23%), which totally represented 84.23% of the identified compounds, 2-Hexenal was first reported in *Allium Mongolicum* Regel.

Key words: *Allium Mongolicum* Regel; HS-SPME; GC-MS; volatile compounds; 2-Hexenal

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)22-0171-03

沙葱 (*Allium Mongolicum* Regel), 属被子植物门 (Angiospermae)、百合科 (Liliaceae)、葱属 (*Allium*), 学名蒙古韭, 为多年生草本旱生植物, 生于海拔800~2800m的荒漠草原、荒漠带的砂地或干旱山坡。其广泛分布于我国内蒙古自治区的呼伦贝尔盟西部, 锡林郭勒盟、乌兰察布盟、巴彦淖尔盟、伊克昭盟、阿拉善盟; 此外, 在我国的辽宁(西部)、陕西(北部)、宁夏(北部)、甘肃、青海(北部)、新疆(东北部)和俄罗斯(东西伯利亚)、蒙古国南部戈壁地区也有分布^[1-2]。沙葱以其野味浓厚鲜嫩, 具有极高的营养价值和药用价值而成为草原人们颇为喜爱的天然佳蔬, 被誉为“大漠野菜”、“沙原佳蔬”、“菜中灵芝”。刘世巍等^[3]采

用水蒸气蒸馏法提取、乙醚萃取沙葱中的挥发油, 利用GC-MS分析其化学成分, 共鉴定出15种组分, 占挥发油总量的94.5%, 其含量较高的前3种为肉桂酸乙酯(22.6%)、二乙基二缩醛(22.1%)和草酸二丁酯(11.0%)。卢媛^[4]采用常压蒸馏法对沙葱的风味物质进行提取, 并采用气相色谱-质谱联用技术进行分析, 鉴别出26种成分, 主要有酚类、醛类、酮类、酸类、醇类、含硫化合物、烃类等, 但其只对沙葱中挥发性成分进行了定性分析, 并未进行定量的研究。比较两人的研究结果, 在鉴定出的化合物的数量上存在明显的差别, 前者没有鉴定出含硫化合物。同属于葱属植物的洋葱^[5-6]、大葱^[7]等其挥发油的主要成分是硫醚类、硫醇类、硫代亚磺酸脂类等杂环类化合物, 硫化物中主要成分是二硫化物和三硫化物。从目前的研究来看, 刘世巍等^[3]在沙葱中没有发现含硫化合物, 这可能与研究者采用的实验方法有关。与其他常用

收稿日期: 2012-09-07 * 通讯联系人

作者简介: 王俊魁(1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品营养与风味。

的风味抽提技术相比,固相微萃取简便、快速、经济安全、无溶剂、选择性好且灵敏度高,集采样、萃取、浓缩、进样于一体,大大加快了分析检测速度。目前国内关于固相微萃取的研究报道^[8-12]比较多,但未见其在沙葱中挥发性成分的应用。固相微萃取技术对萃取物质有较强的选择性,需选择合适的萃取头对所测定的样品进行萃取以全面地分析样品中的挥发性成分。本研究选择三种不同型号的萃取头结合GC-MS对沙葱的挥发性成分进行测定,以探明这种大漠野菜的成分,为开发利用这种野生植物资源提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

采集于内蒙古阿拉善地区的人工种植沙葱,采集后空运到实验室,打浆后立即分装至福斯离心管中,置于-80℃超低温冰箱(New Brunswick Ultra Low temperature Freezer)中保存,备用。

手动SPME进样器、50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、85 μm Polyacrylate (PA)萃取头 美国Supelco公司;顶空样品瓶(Anpel, 15mL) 上海安普科学仪器有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 河南省巩义市市华仪器有限责任公司;气质联用仪(Agilent, 6890N/5875B) 安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 先将萃取头在气相色谱的进样

口老化,老化温度为250℃,载气流量为1.0mL/min,不分流,老化时间为2h。将-80℃保存的沙葱浆置于4℃冰箱中解冻,取5g迅速放入15mL样品瓶中,再加入5mL 0.36g/mL的食盐溶液,并放入磁力搅拌子,盖上盖子备用。在40℃水浴中平衡15min,将萃取头插入到样品瓶中,退出纤维头,在40℃下吸附40min。随后抽回萃取头,将萃取头插入气相色谱仪进样口于220℃下解吸5min,同时启动仪器采集数据。

1.2.2 色谱柱条件 J & W123-5563DB-5毛细管色谱柱(60.0m \times 320 μm \times 1.0 μm);载气He,流速0.3mL/min;不分流,恒压35kPa;起始柱温55℃(1min),以8℃/min至80℃,无保留;以10℃/min升温至110℃,无保留;以8℃/min升温至150℃(1min);最后以8℃/min升温至220℃(3min)。进样口温度与接口温度均为220℃。质谱条件为:离子源温度200℃,电离方式EI,电子能量70eV,灯丝电流150 μA ,扫描质量范围为33~450m/z。

1.2.3 定性定量方法 定性:化合物经计算机检索同时与NIST Library (107k compounds)和Wiley Library (320k compounds, version 6.0)相匹配。仅报道匹配度和纯度大于800(最大值1000)的鉴定结果。定量:相对百分含量按峰面积归一化法计算。

2 结果与讨论

本实验采用顶空固相微萃取气质联用方法直接对沙葱挥发性成分进行了检测分析,经计算机标准质谱库(NIST08)检索分析,共鉴定出24种物质,其中含硫化物11种,醛类8种,烯烃2种,酯类1种,酮类1

表1 沙葱中挥发性成分的组成及相对百分含量

Table 1 The relative content and composition of volatile compounds in *Allium Mongolicum* Regel

编号	相对保留时间	分子式	化合物名称	相对百分含量(%)		
				DVB/CAR/PDMS	PDMS/DVB	PA
1	4.319	C ₂ H ₄ O	乙醛	4.42	12.65	9.81
2	4.803	C ₃ H ₆ O	丁醛	0.22	1.08	-
3	5.041	C ₅ H ₈	1,3-戊二烯	0.31	1.13	-
4	5.290	CS ₂	二硫化碳	0.29	0.28	-
5	6.343	C ₄ H ₆ O	(E)-2-丁烯醛-	0.63	2.05	-
6	8.004	C ₂ H ₆ S ₂	二甲基二硫化物	3.78	6.34	2.94
7	8.732	C ₆ H ₁₀ O	(Z)-3-己烯醛-	0.61	-	-
8	8.784	C ₆ H ₁₂ O	己醛	1.27	3.33	3.56
9	9.862	C ₆ H ₁₀ O	2-己烯醛	27.74	6.46	25.85
10	11.471	C ₄ H ₈ S ₂	烯丙基甲基二硫醚	9.94	-	13.03
11	12.485	C ₈ H ₁₄ O ₂	正己酸乙酯	1.55	4.32	-
12	12.932	C ₂ H ₆ S ₃	二甲基三硫化物	13.62	24.03	8.72
13	13.363	C ₇ H ₁₀ O	(E, E)2,4-庚二烯醛	0.19	0.60	-
14	13.416	C ₉ H ₁₆	2-甲基双环[2,2,2]辛烷	0.25	1.83	-
15	13.639	C ₇ H ₁₂ O	3-庚烯-2酮	0.25	-	-
16	14.027	C ₁₀ H ₁₆	3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	0.52	1.33	-
17	14.221	C ₈ H ₁₂ O	2-甲基-3-亚甲基-环戊烷甲酯	0.44	1.67	-
18	14.637	C ₂ H ₆ O ₂ S ₂	甲基硫代磺酸甲酯	-	0.29	-
19	15.196	C ₆ H ₁₀ S ₂	二烯丙基二硫	7.23	25.34	13.80
20	16.744	C ₄ H ₈ S ₃	甲基-2-烯丙基三硫醚	25.70	-	-
21	17.269	C ₄ H ₈ S	1-丙烯-1-甲基硫醇	3.67	-	17.73
22	18.020	C ₆ H ₈ S ₂	2-乙基-1,2-二硫杂4-环己烯	0.30	-	2.06
23	18.611	C ₂ H ₆ S ₄	二甲基四硫醚	0.34	-	-
24	20.541	C ₆ H ₁₀ S ₂	二烯丙基硫醚	1.34	3.28	-

注:“-”代表未检出。

种, 烷烃1种(见表1)。从实验结果来看, 该方法与刘世巍等^[9]采用水蒸气蒸馏—乙醚萃取法相比得到了更多的挥发性成分, 且二者的成分差异较大, 本实验所得结果与卢媛采用常压蒸馏法得到的组分基本一致, 但在主要成分上差异很大, 三种萃取头中均未得到酸、酚类和醇类化合物, 醛类和含硫化合物多于卢媛^[9]的研究结果。这可能与卢媛^[9]采用的提取方法有关, 常压蒸馏法由于整个过程在密闭高温条件下进行, 次生反应剧烈, 人工效应物多, 一些不饱和和脂肪酸受热降解生成酸、醇等, 因此常压蒸馏法得到的结果并不能完全反映出样品本身原有的香气物质。

从表1可知, 不同类型的萃取头在萃取物质的种类及相对含量方面存在显著的不同。 $65\mu\text{m}$ PDMS/DVB萃取头主要用于萃取分析极性挥发性的样品, 如乙醇、胺类等; 强极性的化合物则通常选用 $85\mu\text{m}$ PA萃取头; $50/30\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS纤维头由于结合了DVB涂层和CAR涂层的特点, 有较大的表面积和选择性, 因此对各类挥发性成分均有较好的吸附。在本次实验中, $50/30\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS纤维萃取头萃取出的物质中能够确认的化合物的总峰面积为 1.55×10^8 , 包括23种化合物; $65\mu\text{m}$ PDMS/DVB萃取头确认化合物的总峰面积值为 1.19×10^8 , 含有19种化合物; $85\mu\text{m}$ PA萃取头确认化合物的总峰面积值为 5.81×10^7 , 共有10种化合物。由此可知, 在本次实验中, 其他条件相同的情况下, $50/30\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS纤维萃取头的灵敏度最高, 检出物质的种类最多, $65\mu\text{m}$ PDMS/DVB萃取头的灵敏度和检出物质居中, $85\mu\text{m}$ PA萃取头灵敏度最低, 检出物质最少。DVB/CAR/PDMS萃取头萃取出的物质能够更全面代表沙葱中挥发性成分的组成, 下面对DVB/CAR/PDMS萃取头萃取出的物质进行分析比较。

含硫类化合物构成了葱属植物所独有的刺激性气味, 特别是硫醚类化合物, 还具有抗菌等生物活性。沙葱中含硫化合物共发现11种, 其中硫醚类4种, 分别为烯丙基甲基二硫醚、甲基-2-烯丙基三硫醚、二甲基四硫醚和二烯丙基硫醚。葱属植物在化学结构上一般含有丙硫基或烯丙硫基。完整的葱属植物并不产生刺激性气味, 当其细胞受外力作用破碎时, 细胞中的含硫物质S-烷基半胱氨酸亚砷在胞液中酶的作用下, 生成具有挥发性的含硫有机物, 从而具有刺激性气味^[13]。沙葱同属葱属植物, 在这方面沙葱与葱等植物具有一致性。

沙葱中共检测出8种醛类物质, 2-己烯醛是所有检出物质中相对含量最高的化合物。2-己烯醛又名叶醛、青叶醛, 呈浓郁新鲜水果、绿叶清香气, 在苹果^[14]、杏^[15]、甜樱桃^[16]等多种水果中均有发现。同属葱属植物的洋葱、韭菜、大蒜中都未见到有此物质的报道, 前人关于沙葱的挥发性成分的研究中也未见报道, 这解释了沙葱不同于韭菜等葱属植物具有独特的清香气味的原因, 对沙葱的研究及开发利用具有重要的意义。

3 结论

沙葱不仅含有葱属植物所特有的含硫化合物, 同时还含有韭菜、洋葱、蒜所不具有的2-己烯醛。其生长在无污染的荒漠地带, 是一种天然绿色蔬菜, 当地居民长久以来有以沙葱为调味品的习俗, 随着人工种植面积的不断扩大, 沙葱具有很大的开发利用潜力。

参考文献

- [1] 杨忠仁, 郝丽珍, 张凤兰, 等. 大漠野菜——沙葱的研究进展及开发策略[C]. 中国园艺学会第七届青年学术讨论会, 中国山东, 2006, 7: 759-762.
- [2] 贺访印, 刘世增, 严子柱, 等. 野生沙葱的资源分布与保护利用[J]. 中国野生植物资源, 2007, 26(2): 14-17.
- [3] 刘世巍, 赵堂, 杨敏丽. GC-MS分析沙葱挥发油的化学成分[J]. 华西药理学杂志, 2007, 22(3): 313-314.
- [4] 廉宜君, 李元元, 李敏. 超临界 CO_2 萃取和水蒸气蒸馏法萃取沙葱挥发油工艺的比较研究[J]. 中国中医药信息杂志, 2010, 17(1): 51-53.
- [5] 卢媛. 沙葱、地椒风味活性成分及其对绵羊瘤胃发酵和羊肉风味的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2002.
- [6] 李杰红, 陈代武. 洋葱中挥发性成分的气相色谱-质谱法测定[J]. 邵阳学院学报: 自然科学版, 2006, 3(3): 66-68.
- [7] 魏永生, 杨振, 郑敏燕. GC/MS研究洋葱挥发油的化学成分[J]. 西北农业学报, 2006, 15(5): 195-197.
- [8] 黄雪松. 大葱挥发油含量与化学成分的分析[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(10): 114-117.
- [9] Damian Conrad Frank, Caroline Mary Owen, John Patterson. Solid phase microextraction (SPME) combined with gas-chromatography and olfactometry - mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds[J]. Food Science and Technology, 2004, 37(2): 139-154.
- [10] Alicia Olivares, José Luis Navarro, Mónica Flores. Establishment of the contribution of volatile compounds to the aroma of fermented sausages at different stages of processing and storage[J]. Food Chemistry, 2009, 115(4): 1464-1472.
- [11] H M Solís-Solís, M Calderón-Santoyo, S Schorr-Galindo, et al. Characterization of aroma potential of apricot varieties using different extraction techniques[J]. Food Chemistry, 2007, 105(2): 829-837.
- [12] 衣宇佳. 国产类契达干酪的风味研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [13] Kubec R, Drhoca V, Velisek J. Volatile compounds thermally generated from S-propylcysteine sulfoxide aroma precursors of Allium vegetables[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47(3): 1132-1138.
- [14] 靳兰, 陈佰鸿, 毛娟, 等. 两个品种苹果果皮和果肉中香气成分的比较[J]. 甘肃农业大学学报, 2009, 45(6): 149-154.
- [15] 陈美霞, 陈学森, 周杰, 等. 杏果实不同发育阶段的香味组分及其变化[J]. 中国农业科学, 2005, 38(6): 1244-1249.
- [16] 韦节华. 肥城桃香气组成及其影响因素研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2008.