

doi:10.11937/bfyy.20170891

长白山茗葱挥发油成分分析

才 燕¹, 王克凤², 董 然¹, 刘晓嘉¹, 安佰义¹

(1. 吉林农业大学 园艺学院, 吉林 长春 130118; 2. 长春科技学院 长白山生态资源开发工程研究中心, 吉林 长春 130600)

摘 要:以长白山茗葱为试材,采用顶空固相微萃取法对其不同部位的挥发油进行提取,通过 GC-MS 联用技术进行分析鉴定,利用峰面积归一化法计算各化合物的相对质量分数。结果表明:从茗葱根挥发油中得到 37 个色谱峰,共鉴定出 33 种化合物,其中 2,3-去氢-1,8-桉叶素(50.616%)、甲基-2-烯丙基二硫醚(19.036%)质量分数相对较高;鳞茎挥发油中得到 21 个色谱峰,共鉴定出 19 种化合物,其中硫化丙烯(28.459%)、二烯丙基二硫(27.765%)质量分数较高;叶片挥发油中得到 24 个色谱峰,共鉴定出 22 种化合物,其中(Z)乙酸叶醇酯(55.910%)、乙酸反-2-己烯酯(9.183%)2 种化合物质量分数较高。HS-SPME GC-MS 是一种可用于分析不同部位茗葱挥发油成分变化的简单可行的分析方法。

关键词:长白山茗葱;挥发油;固相微萃取;气相色谱-质谱联用

中图分类号:S 633.901 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2017)21-0140-06

茗葱(*Album victorialis* L.)属百合科多年生草本植物,别名寒葱、早葱、山葱、格葱^[1]。性味:“辛,微温,无毒。”《千金·食治》。归经:肺经。功能主治:散瘀、止血、解毒。主跌打损伤;血瘀肿痛;疮痈肿痛。高寒植物,极抗严寒,株高 20~40 cm。鳞茎长椭圆形,叶片倒披针状至椭圆形,全缘,具有弧形脉。花葶圆柱状,伞形花序顶生,球形;花白色或带绿色,蒴果倒心形。花期 6 月、果期 8 月。萌芽期 4 月初^[2-3]。分布于东北、华北、湖北、四川、甘肃、云南等地,生于海拔 200~450 m 的阴湿坡山坡、林下、草地或沟边。我国茗

葱主要分布在长白山自然保护区,面积及数量极少,列为珍稀保护植物^[4]。

国内有关洋葱挥发油^[5-7]、大蒜^[8]提取方法的研究报道较多,而对于长白山地区茗葱的挥发油化学成分的研究尚鲜见报道。该研究利用顶空固相微萃取装置提取茗葱中的挥发油,应用气相色谱-质谱(GC-MS)分析其不同部位挥发油化学成分,利用峰面积归一化法计算各化合物的相对质量分数,以期为茗葱这一药用资源的研究开发提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试的 5 年生健壮茗葱植株于 2016 年 6 月采集于吉林省长春市吉林农业大学园林基地内,由吉林农业大学园艺学院董然教授鉴定为‘茗葱’。

5975-6890N 气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司);手动固相微萃取(SPME)装置(美国 Supelco 公司);萃取头为 PDMS 100 μm ,室温下萃取时间 40 min,进样口热解析 1 min。

第一作者简介:才燕(1982-),女,硕士,讲师,研究方向为长白山特色植物资源开发与利用。E-mail:10058218@qq.com

责任作者:董然(1966-),女,教授,博士生导师,研究方向为长白山特色植物资源开发与利用。E-mail:1836630983@qq.com

基金项目:吉林省发改委产业技术与开发资助项目(2013-779);国家科技部星火计划资助项目(2012GA660002);2013 年长春市农业先进实用技术的示范推广计划资助项目(14NK009)。

收稿日期:2017-06-22

1.2 试验方法

使用前先将 SPME 的萃取纤维头在气相色谱的进样口老化 10 min, 老化温度为 250 ℃, 载气体积流量为 1.0 mL · min⁻¹。取茗葱鳞茎、叶片、根鲜样各 0.7 g, 分别置于 10 mL 的样品瓶中, 盖上盖子, 插入 100 μm PDMS 萃取纤维头, 于室温下顶空取样 40 min 后立即取出, 插入色谱仪进样口(250 ℃), 脱附 1 min。

色谱条件。HP-1MS 石英弹性毛细管柱(30.0 m×250.00 μm×0.25 μm); 载气为高纯氮气(99.999%), 流速为 1.0 mL · min⁻¹; 进样口温度为 250 ℃; 色谱柱初始温度 60 ℃(保持 3.0 min), 以 5 ℃ · min⁻¹升温至 120 ℃, 最后以 10 ℃ · min⁻¹升温至 250 ℃(保持 10 min), 不分流进样。

质谱条件。电离方式: EI 源, 电离能量 70 eV;

离子源温度为 230 ℃; 四极杆温度为 150 ℃; 传输线温度为 260 ℃; 电子倍增器电压 1 765 V。质量扫描范围为 20~500 amu, NIST08. L 进行谱图检索。

2 结果与分析

2.1 茗葱根挥发油成分分析

茗葱根挥发油总离子流色谱图, 发现了 37 个组分峰(图 1-A), 经质谱扫描及检索 NIST08. L 谱图库, 共鉴定出 33 种化合物。已鉴定的化合物相对质量分数中含硫类化合物总量合计 44.165%, 化学成分及相对质量分数见表 1。其中 2,3-去氢-1,8-桉叶素 50.616%、甲基 2-丙烯基二硫醚 19.036% 相对质量分数最高。

表 1

茗葱根挥发油成分

Table 1

Compounds of volatile oils in roots of *Allium victorialis* L.

类别 Species	组分峰号 Peaks No.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	R. T. 时间 R. T. time /min	相似度 Similarity degree	相对质量分数 Relative mass fraction/%
含硫化 合物 Sulfur- containing compounds	1	甲硫醇 Methanethiol	CH ₄ S	48	0.390	91.8	0.928
	2	硫化丙烯 Thiirane, methyl-	C ₃ H ₆ S	74	0.638	83.0	3.560
	3	丙烯基甲基硫醚 Sulfide, allyl methyl	C ₄ H ₈ S	88	1.051	85.2	0.362
	4	二甲基二硫 Disulfide, dimethyl	C ₂ H ₆ S ₂	94	1.376	98.8	3.769
	5	1-乙炔基亚硫酰基丙烷 Propane, 1-(ethynylsulfenyl)	C ₅ H ₈ OS	116	2.820	85.4	0.026
	6	二烯丙基硫醚 1-Propene, 3,3'-thiobis-	C ₆ H ₁₀ S	114	2.957	96.3	0.869
	7	3,4-二甲基噻吩 3,4-Dimethyl thiophene	C ₆ H ₈ S	112	3.954	72.1	0.048
	8	甲基 2-丙烯基二硫醚 Disulfide, methyl 2-propenyl	C ₄ H ₈ S ₂	120	4.246	80.2	19.036
	9	1,3-二噻烷 1,3-Dithiane	C ₄ H ₈ S ₂	120	4.588	81.5	0.663
	10	甲基丙基二硫醚 Disulfide, methyl propyl	C ₄ H ₁₀ S ₂	122	4.775	92.0	1.258
	11	甲基丙烯基二硫醚 Disulfide, methyl 1-propenyl	C ₄ H ₈ S ₂	120	5.414	86.7	0.210
	12	二甲基三硫醚 Dimethyl trisulfide	C ₂ H ₆ S ₃	126	6.086	97.8	0.075
	13	二烯丙基二硫 Diallyl disulphide	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	9.000	76.5	7.080
	14	2,3,5-三硫杂己烷 Disulfide, methyl(methylthio)methyl	C ₃ H ₈ S ₃	140	9.942	87.1	2.222
	15	甲基烯丙基三硫醚 Trisulfide, methyl 2-propenyl	C ₄ H ₈ S ₃	152	13.661	86.8	0.503
	16	甲基甲基硫代甲砜 Methane, (methylsulfenyl)(methylthio)-	C ₃ H ₈ OS ₂	124	13.936	85.1	1.997
	17	二烯丙基三硫醚 Trisulfide, di-2-propenyl	C ₆ H ₁₀ S ₃	178	14.630	98.7	1.261
	18	1-丙基-2-(4-庚硫醇-2-烯-5-基)二硫醚 1-Propyl-2-(4-thiohept-2-en-5-yl) disulfide	C ₉ H ₁₈ S ₃	222	16.514	86.2	0.053
	19	2,2-二甲硫基丙烷 Propane, 2,2-bis(methylthio)-	C ₅ H ₁₂ S ₂	136	16.828	87.4	0.134
	20	二烯丙基四硫醚 Tetrasulfide, di-2-propenyl	C ₆ H ₁₀ S ₄	210	19.285	78.7	0.111
其它化 合物 Other compounds						合计	44.165
	21	十三烷 Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	184	16.134	78.8	0.090
	22	3-辛酮 3-Octanone	C ₈ H ₁₆ O	128	6.367	86.5	0.031
	23	2,3-去氢-1,8-桉叶素 2,3-Dehydro-1,8-cineole	C ₁₀ H ₁₆ O	152	8.747	89.5	50.616
	24	正十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	254	18.899	66.1	0.232
	25	正十五烷 Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	212	19.021	56.1	0.161

2.3 茗葱叶挥发油成分分析

茗葱鳞茎挥发油总离子流色谱图,发现了 24 个组分峰(图 1-C),经质谱扫描及检索 NIST08. L 谱图库,共鉴定出 22 种化合物。已鉴定的化合物

相对质量分数中含硫类化合物总量 19. 715%,化学成分及相对质量分数见表 3,其中(Z)乙酸叶醇酯 55. 910%、乙酸反-2-己烯酯 9. 183% 2 种化合物较高。

表 3
Table 3
Compounds of volatile oils in leaves of *Allium victorialis* L.

类别 Species	组分峰号 Peaks No.	化合物名称 Compounds	分子式 Molecular formula	相对分子质量 Relative molecular mass	R. T. 时间 R. T. time /min	相似度 Similarity degree	相对质量分数 Relative mass fraction/%
含硫化 合物 Sulfur- containing compounds	1	甲硫醇 Methanethiol	CH ₄ S	48	0. 325	98. 6	4. 007
	2	硫化丙烯 Thiirane, methyl	C ₃ H ₆ S	74	0. 583	85. 6	6. 176
	3	丙烯基甲基硫醚 Sulfide, allyl methyl	C ₄ H ₈ S	88	1. 002	88. 0	0. 760
	4	二甲基二硫 Disulfide, dimethyl	C ₂ H ₆ S ₂	94	1. 327	97. 3	2. 023
	5	1-乙炔基亚硫酰基丙烷 Propane, 1-(ethynylsulfinyl)	C ₅ H ₈ OS	116	2. 798	77. 6	0. 153
	6	二烯丙基硫醚 1-Propene, 3,3'-thiobis	C ₆ H ₁₀ S	114	2. 914	95. 9	0. 956
	7	甲基 2-丙烯基二硫醚 Disulfide, methyl 2-propenyl	C ₄ H ₈ S ₂	120	4. 120	76. 9	2. 667
	8	二烯丙基二硫 Diallyl disulphide	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	8. 488	96. 9	2. 378
	9	甲基甲基硫代甲砜 Methane, (methylsulfinyl) (methylthio)	C ₃ H ₈ OS ₂	124	13. 705	71. 2	0. 595
合计 Total							19. 715
其它化 合物 Other compounds	10	正辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	128	6. 467	90. 3	0. 135
	11	(Z)乙酸叶醇酯 3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	6. 687	94. 9	55. 910
	12	乙酸反-2-己烯酯 2-Hexen-1-ol, acetate, (E)	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	6. 869	83. 6	9. 183
	13	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	142	9. 331	80. 5	1. 182
	14	乙酸辛醇酯 Octen-1-ol, acetate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	9. 585	82. 8	0. 381
	15	乙酸-3-辛醇酯 3-Octanol, acetate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	9. 954	95. 9	0. 476
	16	Bicyclo[2. 2. 1]heptan-2-one, 5,5,6-trimethyl-, exo	C ₁₀ H ₁₆ O	152	10. 086	78. 2	0. 164
	17	反-2-十一烯醇 trans-2-Undecen-1-ol	C ₁₁ H ₂₂ O	170	10. 995	67. 73	0. 216
	18	癸醛 Decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	156	11. 893	75. 4	1. 043
	19	醋酸辛酯 Acetic acid, octyl ester	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	12. 141	88. 0	0. 213
	20	十二烷 Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	170	12. 240	74. 43	0. 158
	21	芹子烯 Selinene	C ₁₅ H ₂₄	204	16. 691	83. 9	0. 250
	22	肉豆蔻酸 Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	23. 621	77. 7	0. 847
	23	十五烷酸 Pentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	25. 185	88. 4	0. 569
	24	棕榈酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	25. 973	88. 6	0. 349
合计 Total							71. 076

3 讨论与结论

茗葱中含有多种化学成分,主要为含硫化合物、黄酮类化合物、甾体化合物及糖类^[9]。其中含硫化合物绝大部分集中在挥发油成分中,为葱属植物的特有成分,是其气味的主要来源。茗葱各部位中含硫化合物以二硫化合物和三硫化合物为主。茗葱根、鳞茎、叶片各部位通过顶空固相微萃取的方法测得硫化丙烯相对含量分别达到 3. 560%、28. 459%和 6. 176%,硫化丙烯多存在于蒜、洋葱等植物的鳞茎中,可以杀灭病原菌和寄生虫,能预防感冒发生,减轻发烧、咳嗽、喉痛及鼻

塞等感冒症状,具有增加人的食欲、预防心脑血管疾病的保健功能^[10-11],可用于保鲜、脱水加工的理想原料和食品工业不可缺少的调味品。

有研究发现,茗葱鳞茎部位含硫相对质量分数最高,食用药用效果最佳^[12],其中二烯丙基二硫化合物(大蒜辣素)相对含量达到最高 27. 765%,根部和叶片中二烯丙基二硫相对含量分别为 7. 080%、2. 378%,茗葱鳞茎中二烯丙基三硫化合物(大蒜新素)含量 0. 514%,二烯丙基二硫 27. 765%、茗葱根部二烯丙基四硫 0. 111%都是大蒜油的主要成分^[13-14]。大蒜鳞茎中在细胞被破坏时,生成带强烈刺激性臭味的油状物及多种含硫化合物,其主要抗菌活性成分就是二烯

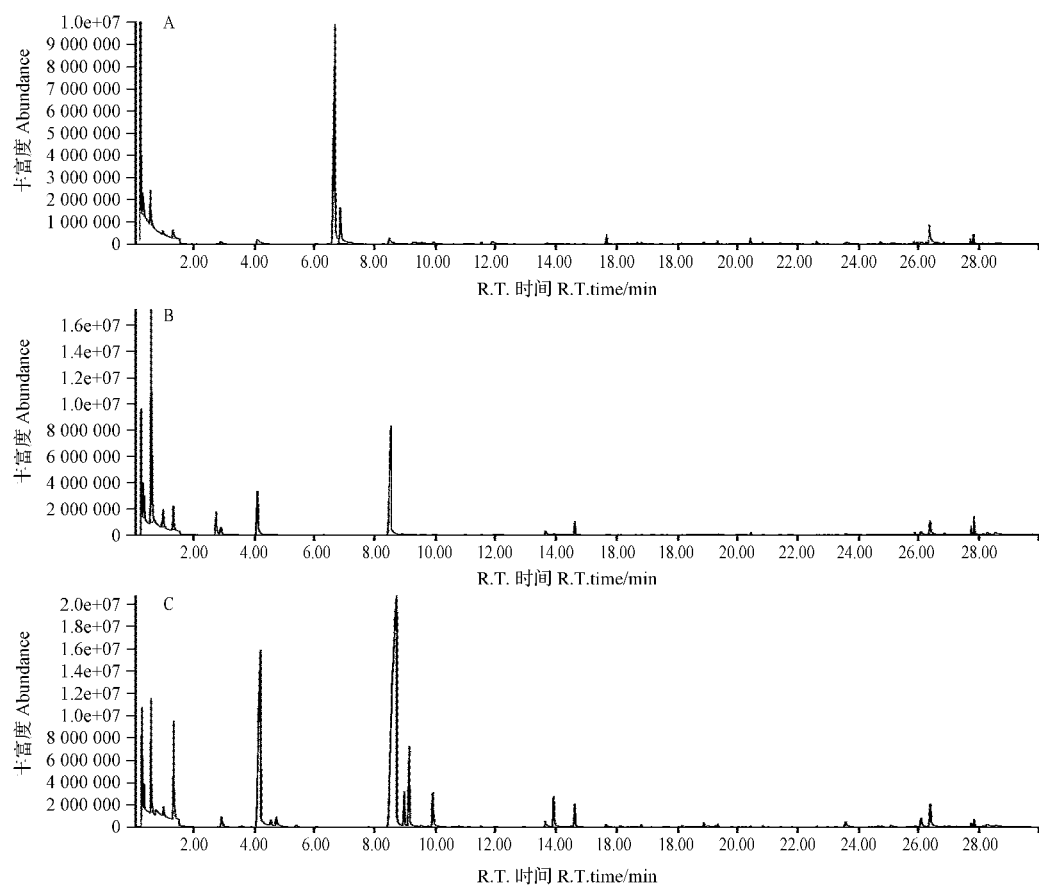


图1 茗葱根、鳞茎、叶片挥发油总离子流色谱

Fig.1 Chromatographic peaks of volatile oils in roots, leaves, bulbs of *Allium victorialis* L.

丙基二硫化物(大蒜辣素)和二烯丙基三硫化物(大蒜新素)。茗葱鳞茎中1,3-二噻烷在有机合成方面被应用广泛,测得相对含量达到9.319%。茗葱鳞茎食用可产生较强抗菌杀菌成分^[15]。

茗葱叶片中乙酸叶醇酯含量高达55.910%,其具有强烈的香蕉香气。二烯丙基二硫醚^[16-17]、甲基 2-丙烯基二硫醚、甲基 2-丙烯基三硫醚、二烯丙基硫醚、二-2-丙烯基三硫醚、烯丙硫醇、二甲基二硫醚等是大蒜挥发性风味物质中的主要香气成分^[18-19],其中在茗葱各个部位中,共有的含硫类化合物有甲硫醇、硫化丙烯、二甲基二硫、二烯丙基硫醚、二烯丙基二硫和甲基甲基硫代甲硫,为研究茗葱挥发性风味物质的化学成分和产品的开发应用提供了参考。

顶空固相微萃取法用于分析挥发性风味物质的化学成分研究和产品的开发应用提供了参考,与其它常用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的速度。该研究结果可为长白山茗葱的药食两用的开发提供参考。HS-SPME-GC-MS是一种可用于分析不同部位茗葱挥发油成分变化的简单可行的分析方法^[20]。此外,茗葱中可溶性糖、可溶性蛋白质、维生素C的含量均比较高^[21],因此茗葱具有很高的营养价值,茗葱作为长白山区特有植物资源,其挥发油中许多成分都具有较高的应用价值,作为一种药食两用的特色山野菜开发前景良好。除具有传统的食用价值外,还可广泛应用于药品^[22-25]、食品添加剂、饲料等领域,具有广阔的发展前景。

参考文献

- [1] 周麟,朱俊义,于俊林.中国长白山观赏植物彩色图志[M].长春:吉林教育出版社,2005.
- [2] 许介眉.葱属-中国植物志(第十四卷)[M].北京:科学出版

社,1980.

- [3] 王明焱,徐连杰,杨利民. 茗葱种子萌发的生态学特性研究[J]. 北方园艺,2011(7):35-37.
- [4] 张忠宝,刘丽艳,许善花. 长白山茗葱生长习性及其栽培技术[J]. 北方园艺,2011(4):76-77.
- [5] 李丽梅,李景明,孙亚青. 同时蒸馏—萃取法(SDE)提取洋葱精油的研究[J]. 食品工业科技,2004,25(6):86-89.
- [6] 王建军,孙智华,侯喜林. 洋葱油提取工艺的研究[J]. 南京农业大学学报,2003,26(2):20-23.
- [7] 孙雪君,徐怀德,米林峰. 鲜洋葱和干洋葱挥发性化学成分比较[J]. 食品科学,2012,33(22):290-293.
- [8] 尹华,章建华. 大蒜的化学成分药理及应用[J]. 浙江中医学院学报,1996,20(6):37-38.
- [9] 尹永芹. 茗葱的化学成分研究[D]. 哈尔滨:黑龙江中医药大学,2004.
- [10] 赵怀清,王学娅,难波恒雄. 茗葱中含硫化合物对培养心肌细胞的作用[J]. 药学报,2000,35(1):4-6.
- [11] 赵怀清,难波恒雄. 茗葱浸膏及其化合物对培养心肌细胞的作用[J]. 沈阳药科大学学报,1999,16(4):274-277.
- [12] 王明焱,徐连杰,杨利民. 茗葱种子萌发的生态学特性研究[J]. 北方园艺,2011(7):35-38.
- [13] 刘建涛,王杉,张维民,等. 葱属植物生物活性物质的研究进展[J]. 食品科学,2007,28(4):348.
- [14] 李倩竹,赵玉娟,刘乔,等. 野生茗葱提取物抑菌作用研究[J]. 食品科技,2015,40(4):288-291.
- [15] 孙小媛. 黄皮洋葱和紫皮洋葱挥发油化学成分分析[J]. 食品科学,2008,29(10):474-476.
- [16] 张卫明,肖正春. 中国辛香料植物资源开发利用[M]. 南京:东南大学出版社,2007.
- [17] 李晓丽,冯志红,张京政,等. 茗葱主要性状的研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(10):4052-4053.
- [18] 王强,曹爱丽,王苹,等. 洋葱油的提取价值及其技术研究[J]. 食品科学,2001,11(8):56-58.
- [19] 王新芳,董岩,刘洪玲. 大蒜挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用法测定[J]. 时珍国医国药,2008,19(1):71-72.
- [20] 周江菊. 顶空固相微萃取气质联用分析大蒜挥发性风味成分[J]. 中国调味品,2010,35(9):95-99.
- [21] 宋廷宇. 遮荫对茗葱生物学特性影响的初步研究[D]. 长春:吉林农业大学,2005.
- [22] 邵红军,程俊侠,段玉峰. 花椒挥发油化学成分、生物活性及加工利用研究进展[J]. 食品科学,2013,34(11):319-322.
- [23] WIJAYA H, NISHIMURA H, NAKA T T, et al. Influence of drying methods on volatile sulfur constituents of caueas (*Allium victorialis* L.) [J]. Journal of Food Science, 1991, 56: 72-75.
- [24] HAIROYUK N, TOMONARI T, WIJAYA C H, et al. Thermochemical transformation of sulfur compounds in Japanese domestic *Allium* [J]. Academic Source Premier, 2000(13): 1-4.
- [25] HIROYUK N, HANNY W C, JUNYA M. Volatile flavor components and antithrombotic agents: Vinylidithiins from *Allium victorialis* L. [J]. J Agric Food Chem, 1988, 36: 563-566.

Components of Volatile Oil From *Allium victorialis* L.

CAI Yan¹, WANG Kefeng², DONG Ran¹, LIU Xiaojia¹, AN Baiyi¹

(1. College of Horticulture, Jilin Agricultural University, Changchun, Jilin 130118; 2. Changbai Mountain Ecological Resources and Development Engineering Research Center, Changchun Sci-Tec University, Changchun, Jilin 130600)

Abstract: Taking *Allium victorialis* L. as test material, the volatile oils extracted from the *Allium victorialis* L. by HS-solid-phase microextraction (SPME) were studied. Chemical constituents were identified by GC-MS. The compound quantification was calculated using the area normalization method. The results showed that 37 chromatographic peaks separated well were found in the roots of the volatile oils; 33 compounds were identified in the oils of roots of *Allium victorialis* L., including 2,3-Dehydro-1,8-cineole (50.616%), Disulfide, methyl 2-propenyl (19.036%). From the volatile oils of bulbs, 21 chromatographic peaks separated well were found in the respective GC total ion current chromatograms of oils. 19 compounds were identified in the oils of bulbs including Thirane, methyl (28.459%), Diallyl disulphide (27.765%); 24 chromatographic peaks separated well were found in the respective GC total ion current chromatograms of oils; 22 compounds were identified in the oils of leaves of *Allium victorialis* L. 3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-(55.910%) 2-Hexen-1-ol, acetate, (E)-(9.183%) were the main components. Headspace SPME-GC-MS is a simple sampling method for measuring the variations of main constituents in volatile fragrance from fresh *Allium victorialis* L.

Keywords: *Allium victorialis* L.; volatile oils; HS-solid-phase microextraction (SPME); GC-MS