

天然大蒜油及合成大蒜素的气相色谱 质谱分析

郑 屏 盛 旋* 张 祥

(安徽出入境检验检疫局,合肥 230061)

胡艳云

(中国科学技术大学化学系,合肥 230026)

摘 要 利用气相色谱-质谱联用方法对天然大蒜油和合成大蒜素进行了分析和鉴定,给出了其主要组分及分布情况。对两者质谱图进行了比较,发现在合成大蒜素中含有微量的氯丙烯,据此发展了一种快速灵敏的分析方法,用来判断实际大蒜油样品中是否含有合成大蒜素。

关键词 天然大蒜油,合成大蒜素,气-质联用,氯丙烯

1 引 言

大蒜是百合科葱属植物蒜的地下鳞茎。天然大蒜油是由大蒜经过清洗、组织捣浆、提取过滤、蒸馏等工艺得到的产品。由于大蒜油中含有大量有药用价值的有机硫醚组分,还含有少量的碳水化合物和近 20 种氨基酸、铁、硒等对人体健康有益的成分,所以被广泛应用于医疗卫生、保健和食品工业。人们常把大蒜油中的有效组分有机硫醚化合物统称为大蒜素。但是大蒜转化为大蒜油生产成本很高,转化率不到 1%^[1]。因此,合成大蒜素在一些领域已经可以作为高价值天然大蒜油的补充和替代,但由于合成大蒜素中含有少量化学残留,不适合用于食品领域。

国内外学者对大蒜油成分分析进行了较多研究。Martin-Lagos 等^[2]采用气相色谱-质谱对大蒜提取液中的有机硫化物进行了定性定量分析;Bocchini 等^[3]用反相液相色谱柱后衍生法测定了蒜素;陈光伟^[4]采用气相色谱-质谱对大蒜油中主要营养成分进行了分析;Han 等^[5]则采用光度法定量测定了大蒜提取液中蒜素的总浓度,无需蒜素标准品。但是,对于天然大蒜油及合成大蒜素两者组成成分的比较研究,还未见报道。本实验利用气相色谱-质谱方法对天然大蒜油和合成大蒜素进行了分析和鉴定,给出了其主要组分及相对含量比较,并对两者质谱图进行了对比,发现在合成大蒜素中含有微量的氯丙烯,据此发展了一种快速、灵敏的分析方法,用来判断实际大蒜油样品中是否含有合成大蒜素。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

6890GC/5973MSD 型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司);DB-5MS 石英毛细管柱,30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;NIST02 检索谱库。天然大蒜油,安徽六安香料厂生产;合成大蒜素,山东省化工研究院提供。

2.2 实验方法

色谱分析条件:进样口温度 100 °C,氦气作载气,恒流 1.0 mL/min,分流比为 100:1,进样量 1 μL;程序升温条件:起始温度 45 °C $\xrightarrow{5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 80 °C $\xrightarrow{20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 180 °C (12 min);离子源为 EI 源,能量 70 eV。

3 结果与讨论

3.1 天然大蒜油与合成大蒜素的气相色谱-质谱分析

图 1 是天然大蒜油和合成大蒜素在相同条件下的总离子流图。由图可以看出样品中的每个组分都得到了较好的分离。

天然大蒜油和合成大蒜素的成分鉴定通过 NIST 谱库检索,组分含量通过色谱峰面积归一化得到。从结果中可以看出,合成大蒜素的主要成分为二烯丙基单硫醚、二烯丙基二硫醚、二烯丙基三硫醚和二

2004-09-17 收稿;2005-03-21 接受

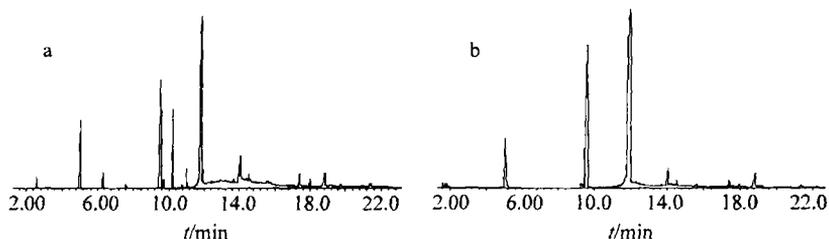


图 1 天然大蒜油 (a)和合成大蒜素 (b)的总离子流图

Fig 1 The total ion current chromatogram of nature garlic oil (a) and synthetical allicin (b)

烯丙基四硫醚等 4 种化合物,这些成分占合成大蒜素总相对含量的 93.94%。但天然大蒜油的主要成分较合成大蒜素要复杂些,除以上 4 种组分在总相对含量中占 73.74%,还有甲基烯丙基单硫醚、甲基烯丙基二硫醚、二甲基三硫醚和甲基烯丙基三硫醚等化合物,这部分占 20%以上。对其中含量大于 0.2%的主要组分在两种样品中分布情况做了比较,结果如表 1 所示。

合成大蒜素的质谱图中在 1.61 ~ 1.86 min 出现了一组杂质峰,而这在天然大蒜油的质谱图中并未发现,这也是合成大蒜素的质谱图唯一与天然大蒜油不同的地方。经过检索,确定这些杂质是氯丙烯和 1 氯丙烷、2 氯丙烷等化合物。

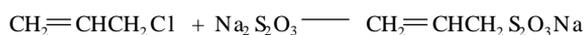
表 1 天然大蒜油和合成大蒜素主要组分的 GC-MS 定性定量结果

Table 1 Qualitative and quantitative results of main components of nature garlic oil and synthetical allicin

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	分子式 Formula	分子量 M. W.	天然大蒜油中 相对含量 Relative content (WT%)	相似度 Analogy (%)	合成大蒜素中 相对含量 Relative content (WT%)	相似度 Analogy (%) A
氯丙烯 Allyl chloride	1.61	C ₃ H ₄ Cl	76	-	96	0.24	96
甲基烯丙基单硫醚 Sulfide allyl methyl	2.58	C ₄ H ₈ S	88	0.80	91	-	-
二烯丙基单硫醚 1-Proene, 3, 3-thiobis	5.06	C ₆ H ₁₀ S	114	9.01	95	5.56	95
甲基烯丙基二硫醚 Disulfide methyl-2-propenyl	6.33	C ₄ H ₈ S ₂	120	1.63	78	-	-
二甲基三硫醚 Dimethyl-trisulfide	7.62	C ₂ H ₆ S ₃	126	0.41	97	-	-
二烯丙基二硫醚 Diallyl disulfide	9.55	C ₆ H ₁₀ S ₂	146	17.49	93	29.02	88
甲基烯丙基三硫醚 Trisulfide methyl-2-propenyl	10.25	C ₄ H ₈ S ₃	152	7.68	76	-	-
3-乙烯基-1,2-二硫环己-5-烯 3-Vinyl-1,2-dithiocyclohex-5-ene	11.02	C ₆ H ₈ S ₂	144	1.29	93	-	-
二烯丙基三硫醚 Trisulfide-di-2-propenyl	11.88	C ₆ H ₈ S ₃	178	40.05	70	57.54	94
二烯丙基四硫醚 Diallyl tetrasulphide	14.09	C ₆ H ₁₀ S ₄	210	7.19	93	1.82	94
5-三甲硅基 戊酮-2 5-Trimethylsilyl-2-pentanone	14.55	C ₆ H ₁₈ SiO	158	0.45	80	0.22	76
5-乙基噻唑 5-Ethylthiazole	17.43	C ₅ H ₇ SN	113	2.06	90	0.62	-

3.2 出现氯丙烯的原因

大蒜素的人工合成目前国内普遍采用的路线是合成二烯丙基二硫化合物和二烯丙基三硫化合物,具体的合成路线如下^[6]:



可以看出,整个合成路线是以氯丙烯为原料进行的。由此可以推断合成大蒜素中氯丙烯杂质的存在是合成反应过程中的原料残留,1 氯丙烷、2 氯丙烷等化合物可能是反应过程中的副产物。而在天然大蒜油的提取过程中不会出现氯丙烯。

3.3 合成大蒜素中氯丙烯的稳定性实验

合成大蒜素是一种有刺激性气味、易挥发的物质,需要较为严格的密封保存。由于氯丙烯是一种低沸点(45℃)、易挥发的化合物,为了研究其在保存过程中相对含量的变化,实验分析了不同保存时间内的合成大蒜素样品。图 2 给出了常温保存条件下合成大蒜素中氯丙烯的相对含量与时间的关系图。从图可以看出,合成初期氯丙烯的含量变化较大,2 个月后趋于稳定。

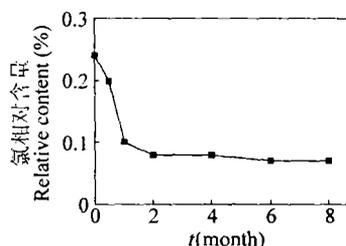


图 2 氯丙烯的相对含量与时间的关系

Fig 2 The relationship between the relative content of allyl chloride and the time

3.4 对实际样品的分析

根据实际大蒜油样品中是否含有微量的氯丙烯,可以判断天然大蒜油中是否添加了合成大蒜素。据此对 36 个大蒜油样品进行了气相色谱 质谱分析,结果发现有 5 个样品中含有氯丙烯成分。

利用 GC-MS 法对天然大蒜油和合成大蒜素中的主要组分及其分布情况进行了分析比较,在合成大蒜素中发现了微量的氯丙烯杂质的存在,而天然大蒜油中却没有,并以此为依据,提出一个新的快速灵敏的方法,判断大蒜油样品是否添加合成大蒜素。这对进出口商品检验以及有关实验的标准方法的制定有重要意义。

References

- 1 Ling Guanting (凌关庭), Tang Shuchao (唐述潮), Tao Minqiang (陶民强). *Handbook of Food Additives* (食品添加剂手册). Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003: 199
- 2 Martin-Lagos R, Serrano M F O, Lopez M D R. *Food Chem.*, 1995, 53: 91 ~ 93
- 3 Bocchini P, Andalo C, Pozzi R, Galletti G C, Antonelli A. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 441: 37 ~ 43
- 4 Chen Guangwei (陈光伟). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 1997, 11 (25): 1327 ~ 1330
- 5 Han J, Lawson L, Han G, Han P. *Anal. Biochem.*, 1995, 225: 157 ~ 160
- 6 Lin Chengyi (林承仪). *Chinese Journal of Feed Industry* (饲料工业), 2001, 22 (11): 13 ~ 14

Analysis of Nature Garlic Oil and Synthetical Allicin by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Zheng Ping¹, Sheng Xuan^{*1}, Zhang Xiang¹, Hu Yanyun²

¹ (Anhui Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Hefei 230061)

² (Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Nature garlic oil and synthetical allicin were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry, and the main components and their relative contents were obtained. Compared mass chromatograms of nature garlic oil with that of synthetical allicin, relative content of 0.24% of allyl chloride was found in synthetical allicin, but not in nature garlic oil. The presence of allyl chloride in synthetical allicin was deduced resulting from the material residue in the synthesis process. According to the presence or absence of allyl chloride, the rapid, accurate method could be used to judge whether the synthetical allicin was added to garlic oil samples or not.

Keywords Nature garlic oil, synthetical allicin, gas chromatography-mass spectrometry, allyl chloride

(Received 17 September 2004; accepted 21 March 2005)