

# 溶剂萃取 / 溶剂辅助风味蒸发 - 气相色谱 / 质谱联用分析野韭菜花挥发性成分

杨梦云<sup>1</sup>, 郑福平<sup>1,2,\*</sup>, 段 艳<sup>1</sup>, 谢建春<sup>1,2</sup>, 黄明泉<sup>1,2</sup>, 任天鹭<sup>1</sup>, 孙宝国<sup>1,2</sup>

(1.北京工商大学 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048;

2.食品添加剂与配料北京市高等学校工程研究中心, 北京 100048)

**摘 要:** 以乙醚为溶剂, 采用溶剂萃取 / 溶剂辅助风味蒸发法(solvent extraction/solvent-assisted flavor evaporation, SE/SAFE)提取新鲜野韭菜花精油, 采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography/mass spectrometry, GC-MS)法结合双柱(RTX-5 色谱柱和 DB-WAX 色谱柱)保留指数(retention index, RI)定性分析精油中的挥发性成分。结果共鉴定出 47 种挥发性成分, 其中包括含硫化合物 28 种、醛类 4 种、醇类 3 种、酮类 3 种、烃类化合物 9 种。含硫化合物数量多且含量大, 是新鲜野韭菜花中的主要挥发性成分。

**关键词:** 新鲜野韭菜花; 溶剂萃取 / 溶剂辅助风味蒸发; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分

## Analysis of Volatiles in Wild Chinese Chive Flowers by Solvent Extraction/Solvent-Assisted Flavor Evaporation Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

YANG Meng-yun<sup>1</sup>, ZHENG Fu-ping<sup>1,2,\*</sup>, DUAN Yan<sup>1</sup>, XIE Jian-chun<sup>1,2</sup>,

HUANG Ming-quan<sup>1,2</sup>, REN Tian-lu<sup>1</sup>, SUN Bao-guo<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

2. Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Food Additives and Ingredients, Beijing 100048, China)

**Abstract:** The essential oil in fresh flowers of wild Chinese chive was extracted by solvent extraction/solvent-assisted flavor evaporation (SE/SAFE) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) carried out on the non-polar capillary column RTX-5 and the polar capillary column DB-WAX, respectively based on retention index (RI). Totally 47 compounds were identified, including 28 sulfur-containing compounds, 4 aldehydes, 3 alcohols, 3 ketones and 9 hydrocarbons. The major volatiles of fresh flowers of wild Chinese chive were sulfur-containing compounds.

**Key words:** fresh wild Chinese chive flowers; solvent extraction/solvent-assisted flavor evaporation (SE/SAFE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); volatiles

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)20-0211-06

野韭菜为百合科葱属多年生宿根草本, 主要分布于我国新疆东北部、青海北部、甘肃、宁夏北部、陕西北部、内蒙古、辽宁西部, 长于海拔 2000m 以下的山坡、草地或沙丘上。野韭菜茎叶可炒食、做汤或馅食用, 其花可直接食用或腌渍成野韭菜花酱食用。野韭菜不仅外形较之人工培植的韭菜更粗壮, 生长环境绿色未受污染, 其所含营养和药用价值也更加丰富。野韭菜嫩叶中的 VC 含量明显比同属的栽培植物青蒜、大

蒜及韭菜高; 野韭菜花中不仅粗蛋白、粗纤维、粗脂肪及多种维生素的含量高出普通韭菜花十几倍, 其所含微量元素的总含量为 30.59mg/100g, 更是远比栽培韭菜花的 7.02mg/100g 高<sup>[1]</sup>。另外, 野韭菜中的挥发性含硫化合物还具有良好的杀螨杀菌消炎、抗癌、降血脂以及预防心血管疾病等食疗功能<sup>[2-5]</sup>。随着人们生活水平的提高, 这种绿色有机、营养丰富的可食保健野菜越来越受到人们的青睐。

收稿日期: 2011-06-30

基金项目: 国家“863”计划项目(2011AA100903); 北京市属高等学校人才强教计划项目(PHR20090504)

作者简介: 杨梦云(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为香料化学。E-mail: yangmengyun137@126.com

\* 通信作者: 郑福平(1969—), 男, 教授, 博士, 研究方向为香料化学。E-mail: zhengfp@th.btbu.edu.cn

硫醚及多硫醚等含硫化合物对于新鲜野韭菜花的特征香气有很大贡献,它们大多来自于S-烷基或S-烯基取代的半胱氨酸亚砜(S-alk(en)yl cysteine sulfoxide)在蒜氨酸酶(alliinase)作用下的分解产物,亚磺酸酯类成分即是分解时生成的一种中间体,性质很不稳定,受热容易分解成单硫醚和多硫醚类成分<sup>[6]</sup>。采用水蒸气蒸馏(hydro distillation, HD)、同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)等方法对样品预处理时,长时间加热则会使样品中亚磺酸酯类成分过度分解,产生过多的硫醚及多硫醚类成分,从而明显改变样品的原有香气。溶剂萃取/溶剂辅助风味蒸发法(solvent extraction/solvent-assisted flavor evaporation, SE/SAFE)是一种从复杂食品基质中温和、全面地提取挥发性成分的方法。该方法使挥发性成分在高真空接近室温条件下蒸发,样品中的热敏性挥发性成分损失少,萃取物具有样品原有的自然、逼真的香味,尤其适于野韭菜等复杂的天然食品中挥发性化合物的分离分析<sup>[7]</sup>。目前,国内外对大蒜、洋葱、韭菜、细叶韭等葱属植物中挥发性成分及其生理活性有许多研究<sup>[8-11]</sup>,但少见中国产新鲜野韭菜花挥发性成分的研究报道。因此,研究新鲜野韭菜花的挥发性成分及其生理活性,对于韭菜营养和药用成分的利用及其野韭菜绿色食品的开发都有着重要的意义。本实验采用SE/SAFE分离提取新鲜野韭菜花精油,采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)结合双柱技术对新鲜野韭菜花精油中的挥发性成分进行分析鉴定。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新鲜野韭菜花,于8月初采于内蒙古赤峰巴林右旗大板镇。

乙醚(分析纯,重蒸处理);无水硫酸钠(分析纯,120℃烘箱中烘烤5h,干燥器中冷却备用);普通氮气(纯度99.9%);C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>正构烷烃标准品(色谱纯)美国Supelco公司。

### 1.2 仪器与设备

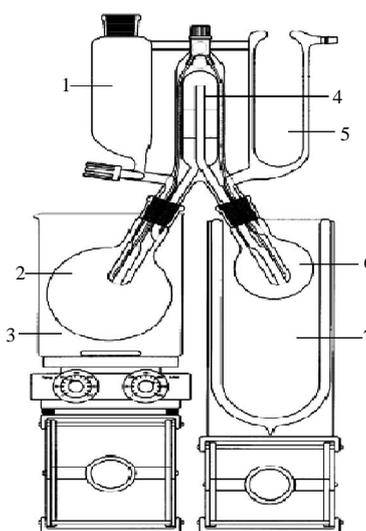
溶剂辅助风味蒸发装置(定制加工)北京肯堡博美玻璃仪器厂;FJ-110A型分子扩散泵机组北京中科科仪技术发展有限公司;N-EVAP-12干浴氮吹仪美国Organomation Associates公司;TRACE ULTRA-DSQ气相色谱-质谱联用仪(配有Xcalibur 2.0.7数据处理系统和Nist 05质谱图数据库)美国Thermo Fisher公司;6980N-5973I气相色谱-质谱联用仪(配有MSD ChemStationD.01.02.16数据处理系统和Nist 08质谱图数据库)美国Agilent公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 SE/SAFE法样品预处理

称取150g新鲜野韭菜花,用400mL乙醚于2℃条件下浸泡12h,倾析法得300mL绿色透明液体,依图1安装SAFE装置,将500mL圆底烧瓶作为蒸馏瓶置于30℃的恒温水浴中,将另一500mL圆底烧瓶作为接收瓶置于液氮环境中,冷阱中也充满液氮。SAFE的蒸馏头夹层循环水温度为40℃,用分子扩散泵使系统压力保持在10<sup>-4</sup>Pa。在2h内将300mL野韭菜花的乙醚浸提液由滴液漏斗缓慢、均匀地滴入蒸馏瓶中。

蒸发完后,将接收瓶取下,于背光处室温自然融化后,加入无水硫酸钠干燥12h,将萃取液过滤至圆底烧瓶中,40℃水浴条件下,用韦式精馏柱精馏滤液,得到约4mL芳香透明液体,用氮气流缓慢吹扫至总体积约0.5mL,封口置于冰箱中备用。



1.滴液漏斗;2.蒸馏瓶;3.恒温水浴;  
4.蒸馏头;5.冷阱;6.接收瓶;7.保温瓶。

图1 SAFE装置示意图<sup>[7]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of an SAFE instrument

#### 1.3.2 分析测定条件

##### 1.3.2.1 TRACE ULTRA-DSQ 气相色谱-质谱联用分析

色谱分析条件:RTX-5(30m×0.25mm,0.25μm)色谱柱;柱升温程序:起始温度50℃,以5℃/min升温至130℃,再以10℃/min升温至150℃,再以3℃/min升温至180℃,保持1min,再以10℃/min升温至260℃,保持3min;进样口温度250℃;进样量1.0μL,分流比100:1;色谱柱载气均为氮气,其流速为1.0mL/min。

质谱检测条件:电子轰击离子源(electron impact, EI),EI电子能量70eV;质谱传输线温度260℃;离子源温度250℃;扫描方式为全扫描,质量扫描范围15~450 m/z,溶剂延迟时间2min。

### 1.3.2.2 6980N-5973I 气相色谱-质谱联用分析

色谱分析条件: DB-Wax(30m × 0.25mm, 0.25 μm) 色谱柱; 柱升温程序: 起始温度 50 , 以 5 /min 升温至 200 , 再以 20 /min 升温至 230 , 尾吹 2min; 进样口温度 230 ; 进样量 2.0 μL, 分流比 10:1; 色谱柱载气均为氦气, 其流速为 1.0mL/min。

质谱检测条件: EI, EI 电子能量 70eV; 质谱传输线温度 280 ; 离子源温度 230 ; 扫描方式为全扫描, 质量扫描范围 30 ~ 400m/z, 溶剂延迟时间 2min。

### 1.3.3 数据处理

GC-MS 结果的分析鉴定采用在 RTX-5、DB-Wax 色谱柱上所得成分的气相色谱保留指数(retention index, RI)进行双柱定性, 并分别结合 Nist 05、Nist 08 质谱图数据库进行检索, 通过面积归一化法确定相对含量, 对野韭菜花中各挥发性成分进行分析。

## 2 结果与分析

用 SE/SAFE 法得到的精油具有新鲜野韭菜花浓郁的香气, 自然逼真, 总离子流图如图 2 所示, 所鉴定出的挥发性成分结果如表 1 所示。

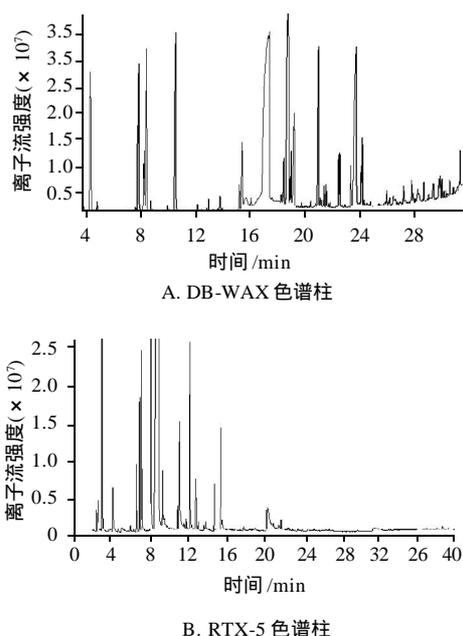


图 2 新鲜野韭菜花挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ion chromatograms of volatiles in fresh flowers of wild Chinese chive

由表 1 可知, 以乙醚为溶剂, 采用 SE/SAFE 法从新鲜野韭菜花中提取的挥发性化合物经过两种不同极性色谱柱共鉴定出 47 种成分, 其中 RTX-5 色谱柱共鉴定出 31 种成分, DB-WAX 色谱柱共鉴定出 43 种成分, 其

中 27 种成分在两只柱子上共同鉴定出。分析结果共包括含硫化合物 28 种(92.92%/77.48%)、醛类 4 种(—/0.24%)、醇类 3 种(—/0.36%)、酮类 3 种(1.69%/2.50%)、烃类 9 种(0.41%/2.90%)。其中含量较大的成分为甲基硫代亚磺酸甲酯(62.52%/25.97%)、甲基硫代磺酸甲酯(3.35%/9.04%)、二甲基三硫醚(6.17%/6.38%)、二甲基二硫醚(3.83%/4.43%)、3- 乙烯基-1,2- 二硫杂 5- 环己烯(2.37%/4.39%)、3- 乙烯基-1,2- 二硫杂 4- 环己烯(0.89%/8.77%)、(顺)- 甲基丙烯基二硫醚(2.61%/3.79%)、(反)- 甲基丙烯基二硫醚(1.76%/0.96%)、甲基叔丁基硫醚(2.03%/3.29%)、甲基烯丙基二硫醚(0.91%/3.34%)、5,8- 二硫杂螺[3.4]辛烷(3.36%/1.80%)、3- 羟基-2- 丁酮(1.55%/1.02%)等。综上所述, 含硫化合物是新鲜野韭菜花精油的主要组成部分。本实验中采用两根柱子鉴定的成分有些不同, 总的来说在 DB-WAX 色谱柱上的色谱峰数目比在 RTX-5 色谱柱上的更多、峰信号更强, 因此利用双柱色谱与保留指数相互补充、相互验证可以提高定性结果的可靠性。

在鉴定出的 47 种挥发性成分中, 含硫化合物无论是从数量还是含量上都占绝对优势。一般而言, 含硫香料化合物是各类香料化合物中阈值最低的一类, 在浓度很低时可以对食品的特征香味产生很大的影响<sup>[12]</sup>。本实验中共鉴定出的 28 种含硫化合物中, 包括 2 个硫代(亚)磺酸酯类(65.87%/35.01%)、14 个硫醚和多硫醚类(18.92%/23.48%)和其他含硫化合物(16.26%/18.99%)。其中硫醚和多硫醚类是由 S- 烷基或 S- 烯基取代的半胱氨酸亚砜在蒜氨酸酶作用下分解而形成的<sup>[6]</sup>。新鲜野韭菜花精油中含量较大的甲基硫代亚磺酸甲酯(62.52%/25.97%)、甲基硫代磺酸甲酯(3.35%/9.04%)是 S- 甲基半胱氨酸亚砜降解时形成的一种不稳定中间体, 它很容易进一步降解形成一系列 S- 甲基取代的单硫醚和多硫醚类成分, 例如二甲基二硫醚和二甲基三硫醚等均来源于此<sup>[13-14]</sup>, 其降解过程如图 3 所示。

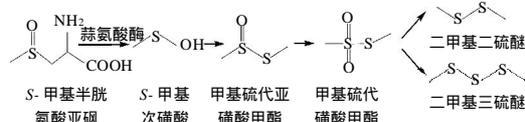


图 3 S-甲基取代的半胱氨酸硫氧化物降解形成二甲基二硫醚、二甲基三硫醚反应机理

Fig. 3 Scheme of the formation of dimethyl disulfide and dimethyl trisulfide from S-methyl cysteine sulfoxide

在很多关于韭菜挥发油的研究报道中只鉴定出大量的硫醚和多硫醚类成分, 而亚磺酸酯类成分很少量甚至没有, 这是由于样品预处理方法中提取温度过高且加热

表1 新鲜野韭菜花精油挥发性成分的GC-MS分析结果  
Table 1 GC-MS analysis of volatiles in fresh flowers of wild Chinese chive

化合物名称	保留指数		相对含量/%		鉴定方式
	RTX-5	DB-WAX	RTX-5	DB-WAX	
甲基硫代亚磺酸甲酯 <i>S</i> -Methyl methanethiosulfinate	1105	1633	62.52	25.97	MS
甲基硫代磺酸甲酯 <i>S</i> -Methyl methanethiosulfonate	1105	1931	3.35	9.04	MS
二甲基三硫醚 dimethyl trisulfide	999	1352	6.17	6.38	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
二甲基二硫醚 dimethyl disulfide	743	1052	3.83	4.43	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
(顺)-甲基丙烯基二硫醚 methyl <i>cis</i> -1-propenyl disulfide	960	1263	2.61	3.79	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
(反)-甲基丙烯基二硫醚 methyl <i>trans</i> -1-propenyl disulfide	950	1253	1.76	0.96	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
3-乙烯基-1,2-二硫杂5-环己烯 3-vinyl-1,2-dithiacyclohex-5-ene	1260	1799	2.37	4.39	MS、RI <sub>n</sub>
3-乙烯基-1,2-二硫杂4-环己烯 3-vinyl-1,2-dithiacyclohex-4-ene	1232	1696	0.89	8.77	MS、RI <sub>n</sub>
5,8-二硫杂螺[3.4]辛烷 5,8-dithiaspiro [3.4] octane	1143	1551	3.36	1.80	MS、RI <sub>n</sub>
甲基乙基二硫醚 methyl ethyl disulfide	847	1123	0.07	0.02	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
二烯丙基硫醚 diallyl sulfide	906	1160	0.01	0.04	MS、RI <sub>p</sub>
含硫化合物 甲基烯丙基二硫醚 methyl 2-propenyl disulfide	936	1239	0.91	3.34	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
二烯丙基二硫醚 diallyl disulphide	1128	1450	0.16	0.23	MS
甲基叔丁基硫醚 <i>tert</i> -butyl methyl sulfide	1040	1717	2.03	3.29	MS
烯丙基甲基硫醚 allyl methyl sulfide	< 700	—	0.21	—	MS
甲基甲硫基甲基二硫醚 methyl(methylthio)methyl-disulfide	1165	—	0.89	—	MS、RI <sub>n</sub>
甲基烯丙基三硫醚 methyl 2-propenyl trisulfide	1173	—	0.17	—	MS、RI <sub>n</sub>
二甲基四硫醚 dimethyl tetrasulfide	—	1702	—	0.64	MS、RI <sub>p</sub>
二甲基亚砷 dimethyl sulfoxide	869	1542	0.34	0.61	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
甲基甲磺酰基甲烷 (methylsulfinyl)(methylthio)-methane	1340	2045	0.06	0.27	MS
硫代乙醇酸 mercapto-acetic acid	824	1235	0.89	1.65	MS
巯基丙酮 mercaptoacetone	—	1327	—	0.15	MS、RI <sub>p</sub>
1,3,5-三噻烷 1,3,5-trithiane	1382	1741	0.05	0.14	MS
2,4-二硫杂戊烷 methyl sulfide methylenebis	912	1824	0.10	0.36	MS、RI <sub>n</sub>
1-丙硫醇 1-propanethiol	—	1006	—	0.10	MS
1,2,4-三硫环戊烷 1,2,4-trithiolane	—	1706	—	1.00	MS
3,4-二甲基噻吩 3,4-dimethyl-thiophene	923	1227	0.02	0.11	MS、RI <sub>p</sub>
3,5-二甲基-1,2,4-三硫环戊烷 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiolane	1195	—	0.15	—	MS、RI <sub>n</sub>
小计			92.92/77.48*		
醛类 反-2-丁烯醛 ( <i>E</i> )-2-butenal	—	1018	—	0.09	MS、RI <sub>p</sub>
2-甲基-2-丁烯醛 2-methyl-2-butenal	—	1071	—	0.03	MS、RI <sub>p</sub>
2-己烯醛 2-hexenal	—	1194	—	0.05	MS、RI <sub>p</sub>
3,5-二甲基苯甲醛 3,5-dimethyl-benzaldehyde	—	1767	—	0.07	MS、RI <sub>p</sub>
小计			—/0.24		
醇类 苯甲醇 benzyl alcohol	—	1827	—	0.04	MS、RI <sub>p</sub>
茴香醇 4-methoxy-benzenemethanol	—	2218	—	0.10	MS、RI <sub>p</sub>
1-丙烯-3-醇 1-propen-3-ol	—	1087	—	0.22	MS、RI <sub>p</sub>
小计	—/0.36				
酮类 3-羟基-2-丁酮 3-hydroxy-2-butanone	704	1256	1.55	1.02	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
2(3 <i>H</i> )-5-戊基-呋喃酮 dihydro-5-pentyl-2(3 <i>H</i> )-furanone	—	1979	—	0.05	MS
双环[3.2.2]壬-6-烯-3-酮 bicyclo[3.2.2]non-6-en-3-one	1119	1683	0.14	1.43	MS、RI <sub>n</sub>
小计			1.69/2.50		
烃类 丁羟甲苯 butylated hydroxytoluene	1532	1867	0.22	0.83	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
十四烷 tetradecane	—	1377	—	0.02	MS、RI <sub>p</sub>
十五烷 pentadecane	1518	1476	0.07	0.05	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
十六烷 hexadecane	1618	1578	0.04	0.28	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
十七烷 heptadecane	1718	1674	0.05	0.44	MS、RI <sub>p</sub> 、RI <sub>n</sub>
十八烷 octadecane	—	1772	—	0.16	MS、RI <sub>p</sub>
二十二烷 docosane	—	2165	—	0.30	MS
二十三烷 tricosane	—	2257	—	0.34	MS
二十四烷 tetracosane	2432	> 2300	0.03	0.48	MS
小计			0.41/2.90		
总计			95.02/83.48		

注：\*.比值为“RTX-5 色谱柱成分相对含量/DB-WAX 色谱柱成分相对含量”，下同；“—”表示未检出；“MS”表示鉴定方式为谱库检索；“RI<sub>p</sub>”表示鉴定方式为 DB-WAX 色谱柱所得化合物的保留指数；“RI<sub>n</sub>”表示鉴定方式为 RTX-5 色谱柱所得化合物的保留指数。

时间过长造成了不稳定亚磺酸酯类成分的降解。因此,合适的样品预处理方法对于各种挥发性含硫化合物的提取比例有很大影响。如图4所示,比较了吴莉等<sup>[15]</sup>、王鸿梅等<sup>[16]</sup>、Pino等<sup>[17]</sup>分别采用SE、HD、SDE方法与本实验所采用的SE/SAFE预处理方法对甲基硫代亚磺酸甲酯、甲基硫代磺酸甲酯、二甲基二硫醚及二甲基三硫醚的不同提取效果。

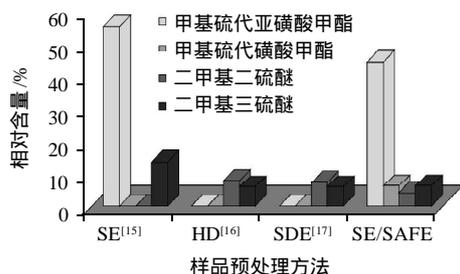


图4 3种提取方法与SE/SAFE提取方法对4种含硫化合物提取效果的比较

Fig.4 Comparison of 3 different extraction methods on extraction efficiencies of 4 sulfur-containing compounds

从图4可知,HD和SDE长时间高温蒸馏所得的韭菜精油中,甲基硫代亚磺酸甲酯全部分解,而溶剂萃取法提取出的三种含硫化合物的量都很大,但同时也会萃取出很多不挥发性物质,不利于GC-MS检测。而本实验中采用SE/SAFE提取的野韭菜花精油中含有大量的甲基硫代亚磺酸甲酯、甲基硫代磺酸甲酯、二甲基二硫醚及二甲基三硫醚的量较少,这表明SE/SAFE方法可以很好的避免因热敏性物质的过度分解而使萃取物香气发生明显改变,最大限度地保持样品原有的特征香气。大多含硫化合物均具有强烈的葱蒜、洋葱样等辛香气,不仅是野韭菜花中的主要香气成分,还是重要的生理活性物质,例如,二烯丙基二硫醚、二烯丙基三硫醚、甲基烯丙基三硫醚、蒜辣素等在体外大部分均能抑制ADP诱导的血小板聚集<sup>[18]</sup>;S-甲基甲烷硫代亚磺酸酯对于食品中的微生物——*Escherichia coli* O157:H7有很好的杀菌性<sup>[19]</sup>;除此之外,挥发性含硫化合物还可以抗菌消炎,对于治疗癌症、高血压以及冠心病等均有一定的作用。

醛类化合物的阈值一般较低,所以它们在浓度较低时对野韭菜花整体香气会产生比醇类和酮类更大的影响。本实验结果共鉴定出4种醛(0.24%),其中2-甲基-2-丁烯醛(0.03%)天然存在于香叶油、洋葱、大蒜、薄荷、炖鸡肉中,具有清香、坚果香,并带有水果味;(反)-2-己烯醛(0.05%)天然存在于苹果、葡萄、覆盆子、草莓等水果中,具有清香、果香、辛香、脂肪香,

类似新鲜洋葱的味道,是鲜韭菜中的重要香味成分<sup>[19]</sup>;这些醛类成分共同赋予了新鲜野韭菜花一定的清香和花果香。

醇类化合物和酮类化合物大部分都具有令人愉快的香气,新鲜野韭菜花中所含大多为不饱和醇,它们的风味阈值较低,对风味贡献较大。其中含量较大的为3-羟基-2-丁酮(1.55/1.02%),它高度稀释后有令人愉快的甜香、奶香、脂肪样香气;苯甲醇天然存在于苹果、圆柚汁、桃子、丁香花等中,具有甜的果香、花香香气;4-甲氧基苯甲醇又称茴香醇,天然存在于香子兰荚、茴香油、蜜中,具有花香、桃子、甘草、樱桃的味道;2(3H)-5-戊基-呋喃酮天然存在于桃子、杏子、番茄中,具有奶油、椰子样香气<sup>[20]</sup>;这些化合物对野韭菜花的整体香味起到柔和修饰作用。烃类化合物具有微弱的石油气息,在野韭菜花中虽然含量较大,但大部分属于高碳烃类,这些化合物可能来自花蕾中未成熟种子及其外壳的蜡质层,对新鲜野韭菜花的整体香气贡献不大。

### 3 结论

3.1 SE/SAFE法在高真空条件下低温提取的优点是,能够有效完整地提取出新鲜野韭菜花中的挥发性成分,野韭菜花精油中很少有热敏性成分甲基硫代亚磺酸甲酯、甲基硫代磺酸甲酯的分解,保持了新鲜野韭菜花的原有香气成分。本实验采用GC-MS结合双柱(RTX-5色谱柱、DB-WAX色谱柱)分离同一样品,根据其峰面积和保留指数等定性,可以提高样品成分识别的准确性。

3.2 采用SE/SAFE法和GC-MS从新鲜野韭菜花中共分离鉴定出47种挥发性化合物,占色谱流出成分总量的95.02%/83.48%,其中对新鲜野韭菜花整体风味的形成起主要作用的挥发性成分有甲基硫代亚磺酸甲酯(62.52%/25.97%)、甲基硫代磺酸甲酯(3.35%/9.04%)、二甲基三硫醚(6.17%/6.38%)、二甲基二硫醚(3.83%/4.43%)、3-乙炔基-1,2-二硫杂5-环己烯(2.37%/4.39%)、3-乙炔基-1,2-二硫杂4-环己烯(0.89%/8.77%)、(顺)-甲基丙基二硫醚(2.61%/3.79%)、(反)-甲基丙基二硫醚(1.76%/0.96%)、甲基叔丁基硫醚(2.03%/3.29%)、甲基烯丙基二硫醚(0.91%/3.34%)、5,8-二硫杂螺[3.4]辛烷(3.36%/1.80%)、3-羟基-2-丁酮(1.55%/1.02%)、(反)-2-己烯醛(—/0.05%)等,挥发性成分中以含硫化合物为主,少量醛、醇、酮类化合物相互作用构成了新鲜野韭菜花的整体香气。

### 参考文献:

[1] 包萨如拉. 内蒙古野生葱属(*Allium* L.)植物的民族植物学研究[D]. 呼

- 和浩特: 内蒙古师范大学, 2007.
- [2] 吴莉, 陈文利. 韭叶中化学成分的生物活性研究[J]. 化学与生物工程, 2005, 22(2): 49-51.
- [3] 唐传核. 植物功能性食品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 95-133.
- [4] TAKAHASHI M, SHIBAMOTO T. Chemical compositions and anti-oxidant/anti-inflammatory activities of steam distillate from freeze-dried onion (*Allium cepa* L.) sprout[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(22): 10462-10467.
- [5] 吴莉, 张平. 韭菜中香味成分的最佳检测条件的研究[J]. 化工时刊, 2005, 19(7): 29-31.
- [6] NIELSEN G S, POLL L. Determination of odor active aroma compounds in freshly cut leek (*Allium ampeloprasum* var. *bulga*) and in long-term stored frozen unblanched and blanched leek slices by gas chromatography olfactometry analysis[J]. J Agric Food Chem, 2004, 52(6): 1642-1646.
- [7] ENGEL W, BAHR W, SCHIEBERLE P. Solvent assisted flavour evaporation—a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices[J]. Eur Food Res Technol, 1999, 209(3/4): 237-241.
- [8] 穆启运. 细叶韭花化学成分的研究[J]. 西北植物学报, 2001, 21(6): 1204-120.
- [9] BLOCK E, NAGANATHAN S, PUTMAN D, et al. *Allium* chemistry: HPLC analysis of thiosulfonates from onion, garlic, wild garlic (ramson), leek, scallion, shallot, elephant (great-headed) garlic, chive, and Chinese chive. Uniquely high allyl to methyl ratios in some garlic samples[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40(12): 2418-2430.
- [10] MONDY N, DUPLAT D, CHRISTIDES I, et al. Aroma analysis of fresh and preserved onions and leek by dual solid-phase microextraction-liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 903(1/2): 89-93.
- [11] 卫煜英, 曹艳平, 李延墨, 等. 韭菜花挥发性成分的气相色谱-质谱分析[J]. 色谱, 2003, 21(1): 96.
- [11] 孙宝国. 含硫香料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 1-13.
- [13] KREST I, GLODEK J, KEUSGEN M. Cysteine sulfoxides and alliinase activity of some *Allium* species[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(8): 3753-3760.
- [14] YABUKI Y, MUKAIDA Y, SAITO Y, et al. Characterisation of volatile sulphur-containing compounds generated in crushed leaves of Chinese chive (*Allium tuberosum* Rottler)[J]. Food Chemistry, 2010, 120(2): 343-348.
- [15] 吴莉, 张平. 气-质联用法检测韭菜中香味成分的研究[J]. 广东化工, 2005(7): 67-68.
- [16] 王鸿梅, 冯静. 韭菜挥发油中化学成分的研究[J]. 天津医科大学学报, 2002, 8(2): 191-192.
- [17] PINO J A, FUENTES V, CORREA M T. Volatile constituents of Chinese chive (*Allium tuberosum* Rottl. ex Sprengel) and rakkyo (*Allium chinense* G. Don)[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(3): 1328-1330.
- [18] SEO K I, MOON Y H, CHOI U S, et al. Antibacterial Activity of S-methyl methanethiosulfinate and S-methyl 2-propene-1-thiosulfinate from Chinese chive toward *Escherichia coli* O157:H7[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2001, 65(4): 966-968.
- [19] FERARY S, AUGER J. What is the true odour of cut *Allium* Complementarity of various hyphenated methods: gas chromatography mass spectrometry and high-performance liquid chromatography mass spectrometry with particle beam and atmospheric pressure ionization interfaces in sulphenic acids rearrangement components discrimination [J]. J Chromatogr A, 1996, 750(1/2): 63-74.
- [20] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.