

蒜苔挥发油化学成分的研究

费菁 李重九 刘建波 冯双庆

(北京农业大学, 100094, 北京)

摘要 用色质联机分析蒜苔挥发油, 鉴定出24个有机硫化物, 其中1,2,3-三噻环己烷1,2,3,4-四噻环庚烷, 甲基烯丙基四硫化物以及二烯丙基四硫化物为首次在蒜中发现。

关键词 蒜苔; 挥发油; 色谱质谱分析; 有机硫化物

中图分类号 TS201.2

蒜苔, 是大蒜(*Allium sativum*)抽出的花葶, 因具有独特的风味, 是我国人民喜爱的蔬菜品种。已发现大蒜的风味物质为有机硫化物(王杰, 1987), 而蒜苔的风味物质尚未见报道。我们用色质联机分析了蒜苔挥发油, 与报道的大蒜油的成分作了比较, 发现它们很有共同点。并首次在蒜苔中发现了多噻烷及烯丙基四硫化物, 探讨了其质谱裂解规律。

1 材料与方法

1.1 蒜苔挥发油的提取

1.1.1 供试材料 蒜苔6 kg, 由北京农业大学食品系提供。

1.1.2 挥发油的提取 将蒜苔切成1 cm长的小段, 用蒸馏提取器提取。蒜苔经蒸馏水煮沸, 挥发油回收在乙醚溶液中。在30℃左右用旋转蒸发器蒸去乙醚, 得到蒜苔挥发油。保存于冰箱内待测。

1.2 挥发油的定性定量分析

将提取出的蒜苔挥发油用色质联机(Finnigan Mat 4510型)进行分析, 分析条件如下。

1.2.1 色谱部分 SE-54弹性石英毛细管柱, 30 m×0.25 mm; 柱初始温度为70℃, 保持1 min, 最终温度200℃, 保持10 min, 升温速度4℃/min; 载气(He)流速26 cm/s, 分流比1:20。

1.2.2 质谱部分 电离方式为EI, 电子能量70 eV。

2 结果与讨论

从6 kg蒜苔中, 提取出2.3 mL淡黄色, 有强烈刺激气味的挥发油。将挥发油经色谱分析, 得到41个组份。其总离子流色谱图见图1。

1993-04-10 收稿

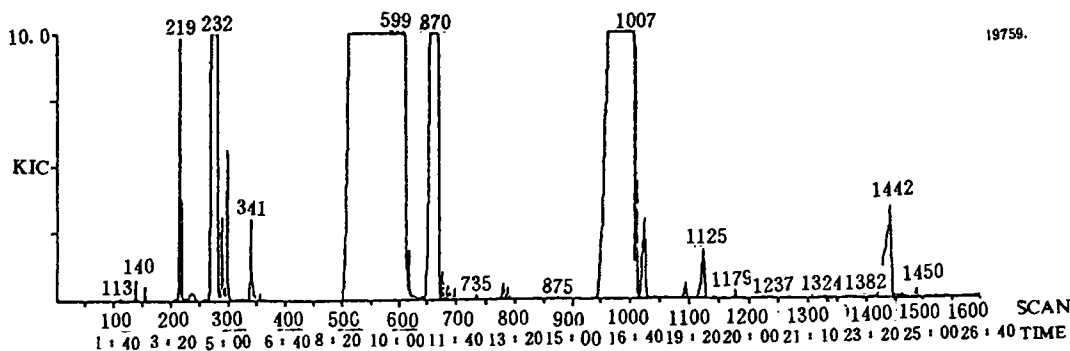


图1 蒜苔挥发油的总离子流色谱图

对图1中各组份进行质谱分析,鉴定出24个有机硫化物,列于表1,并对它们的峰面积进行归一化,得到其相对百分含量。

表1中的化合物可分为3类:(1)硫醚;(2)多噻烷;(3)硫代环己烯。硫醚中的大多数化合物以及硫代环己烯(No. 16, No. 17)与大蒜挥发油中的组份相同(王杰,1987; Morton et al, 1982; Michael et al, 1971);从色谱峰面积可知,主要成分为599号和1007号化合物,其相对含量分别为57.91%和20.37%,这也与大蒜主要成份相同。No. 13, No. 22, No. 23, No. 24尚未在大蒜风味物质中报道过,根据它们的质谱裂解规律(见图2、图3、图4、图5),我们建议其分子结构为多噻烷及烯丙基四硫化物。

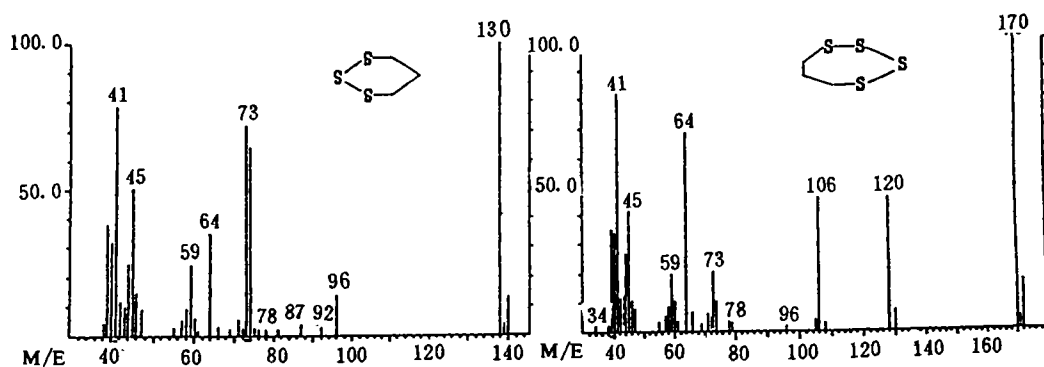

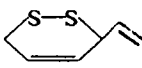
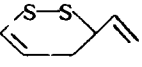
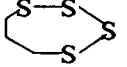


图2 多噻烷的质谱图

多噻烷具有环状结构,因而分子离子峰很高;其次,图中可见脱硫的碎片峰(m/z 64, m/z 96, m/z 128);此外,环可在C-C键处开裂(α 开裂)或在S-S键处开裂并伴随氢重排。其裂解过程见图3,(以No. 22, 1, 2, 3, 4-四噻环庚烷为例)。

烯丙基四硫化物的主要裂解方式是脱硫, $M-2S$ 成为基峰(m/z 120, m/z 146);其次,由S-S键断裂形成的 m/z 73 m/z 105的碎片峰为烯丙基硫化物的特征峰;而烷基脱落的碎片峰丰度很低。图5是以No. 23, 甲基烯丙基四硫化物为例说明其裂解规律。

表1 蒜苔挥发油中的有机硫化物

No.	扫描号	分子量	结构式	含量/%
1	140	88	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.02
2	156	94	CH_3SSCH_3	0.02
3	219	114	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1.27
4	228	116	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	*
5	282	120	$\text{CH}_3\text{SSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	6.47
6	291	122	$\text{CH}_3\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.10
7	300	120	$\text{CH}_3\text{SSCH}=\text{CHCH}_3$	0.20
8	341	126	$\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$	0.13
9	599	146	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	57.91
10	602	148	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.86
11	670	152	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSSCH}_3$	5.19
12	677	154	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SSSCH}_3$	0.03
13	686	138		0.03
14	690	152	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHSSSCH}_3$ (反式)	*
15	698	152	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHSSSCH}_3$ (顺式)	0.02
16	735	144		*
17	781	144		0.03
18	790	158	$\text{CH}_3\text{SSSCH}_3$	0.02
19	1007	178	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	20.37
20	1011	180	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0.30
21	1025	178	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHSSSCH}=\text{CHCH}_3$	0.24
22	1095	170		0.03
23	1126	184	$\text{CH}_3\text{SSSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.17
24	1442	210	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SSSCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0.49

* 含量少于0.01%

脱硫

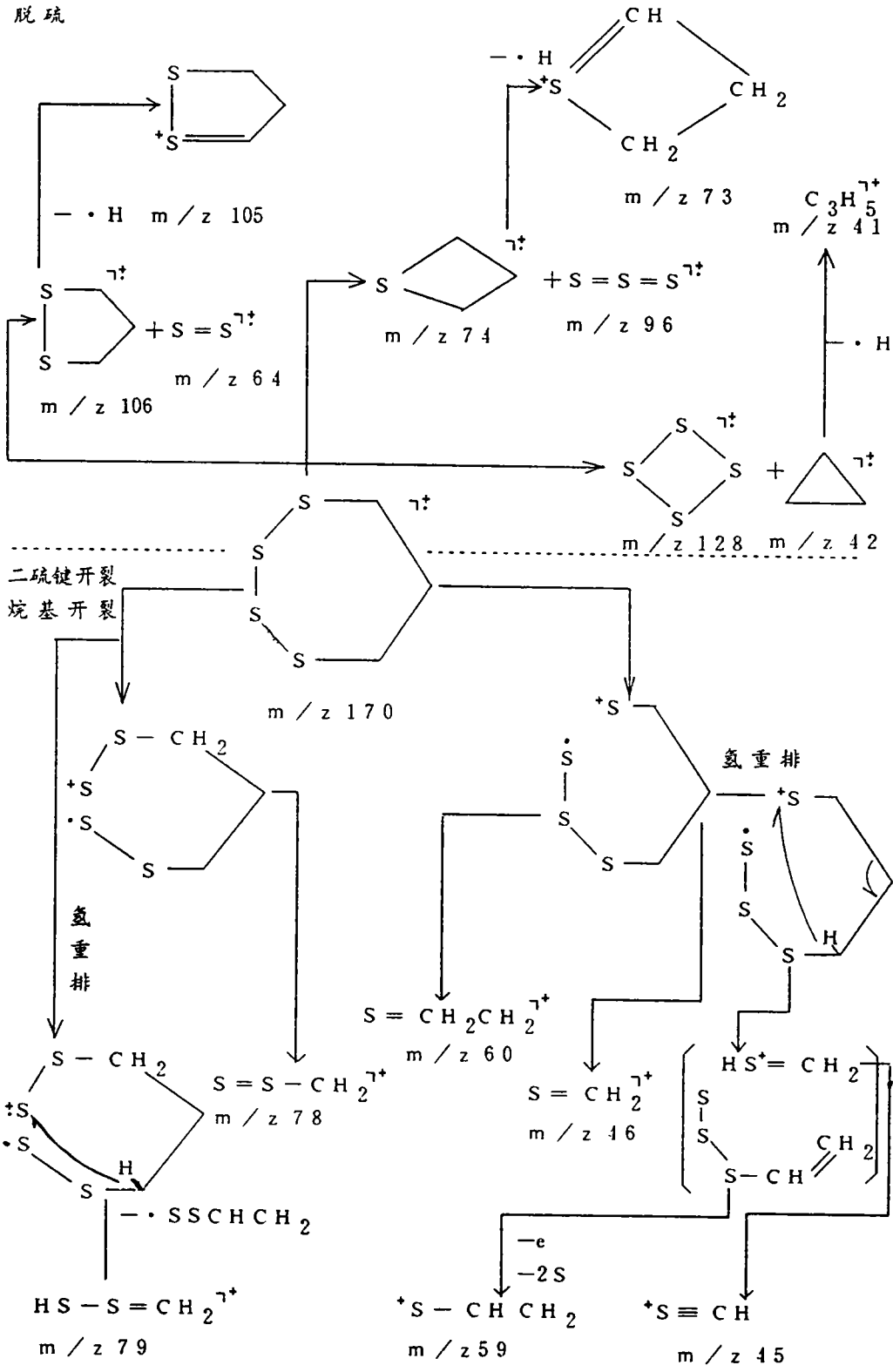


图3 1,2,3,4-四噻环庚烷的主要裂解方式

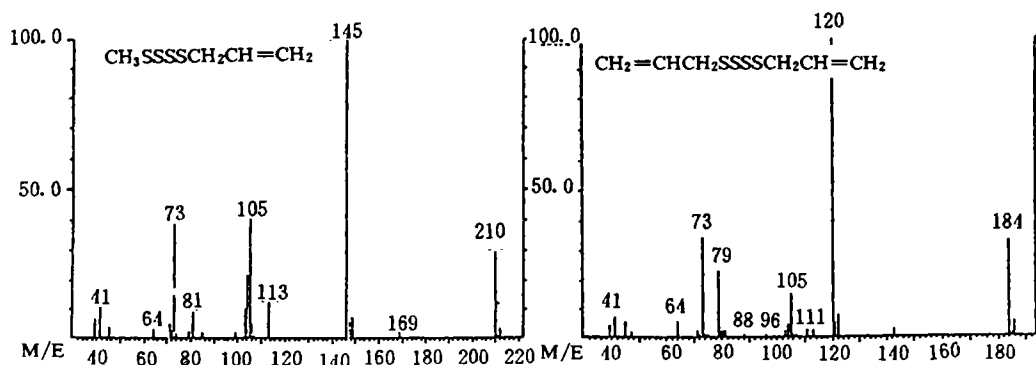


图4 烯丙基四硫化物的质谱图

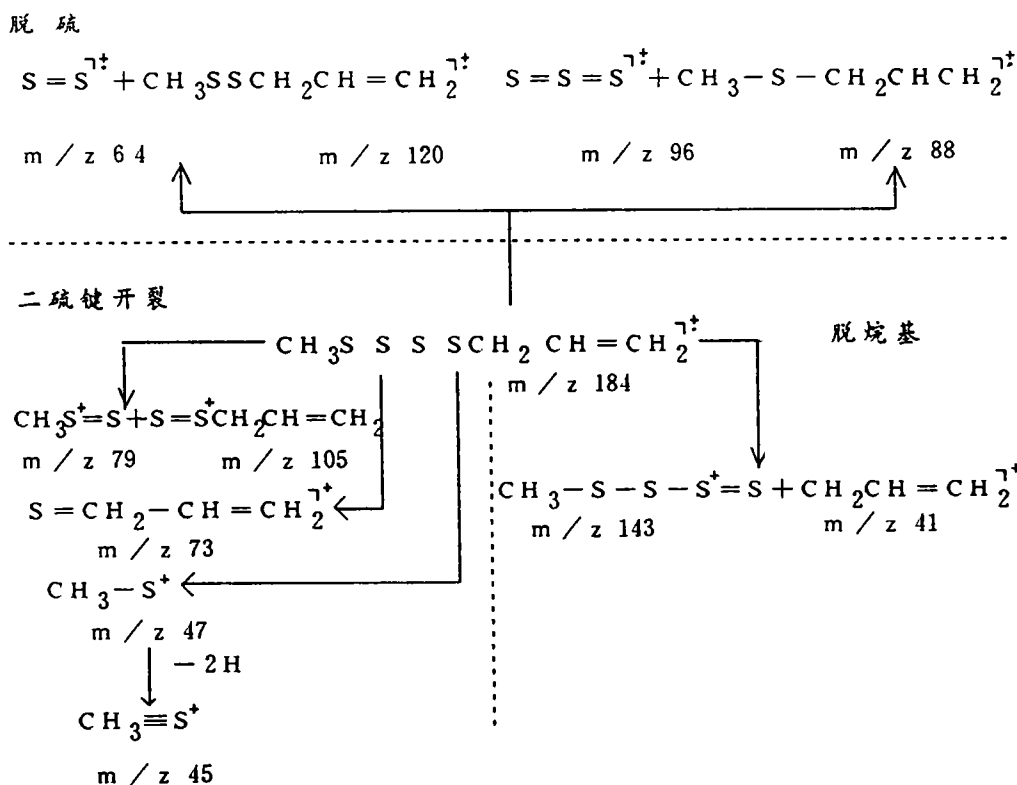


图5 $CH_3-SSSS-CH_2-CH=CH_2$ 的主要裂解方式

其他硫醚类的化合物的裂解方式与甲基烯丙基四硫化物相同,硫代环己烯的质谱分析见参考文献(郭海忱等,1988)。

致谢 质谱解析得到中国医科院的丛蒲珠老师的指教。

参 考 文 献

王 杰. 1987. 大蒜和洋葱的风味化学. 食品科学, (2): 41~43

郭海忱, 王 玲, 唐 非. 1988. 腊八醋中有机硫化物的质谱研究. 质谱学报, 9(增刊): 41~46

Brodnitz M H, Pascale J V, Van Derslice L. 1971. Flavor Components of Garlic Extract. J Agr Food Chem, 19(2): 273~275

Morton I. D., Macleod A. J. 1982. Food Flavours. New York : Elsevier Sci Pub Comp, 173~185

RESEARCH ON VOLATILE OIL COMPONENTS OF GARLIC STEM WITH GC/MS

Fei Jing Li Chongjiu Liu Jianbo Feng Shuangqing

(Beijing Agr. Univ. 100094, Beijing)

Abstract The Volatile oil components of garlic stem were researched with GC/MS, and 24 sulphur compounds were identified. Among them, 1, 2, 3-trithiane, 1, 2, 3, 4-tetrathiepane, methyl allyl tetrasulphide, diallyl tetrasulphide were newly recorded for the garlic plant, and their mass spectra fragmentation pathways were discussed.

Key words Garlic stem; Volatile oil; GC/MS; Sulphur compounds