

同时蒸馏萃取和固相微萃取与气相色谱-质谱法分析 洋葱的挥发性风味成分

王依春, 王锡昌

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘要: 洋葱是百合科葱属的一种世界性的蔬菜, 具有很高的营养价值和药用价值。洋葱的多种含硫化合物使其具有特殊的辛辣气味。本文采用传统的同时蒸馏装置和固相微萃取技术结合气相色谱-质谱分析了洋葱的挥发性风味成分。通过对固相微萃取的纤维头、萃取时间和解吸时间的选择来优化其实验条件。共鉴定出52种成分, 其中硫醇类、硫醚类是洋葱挥发性风味成分的主要贡献物质。

关键词: 洋葱; 同时蒸馏萃取; 固相微萃取; 挥发性风味成分

中图分类号: TS207.3; **文献标识码:** B; **文章篇号:** 1673-9078(2007)01-0087-04

Analysis of Volatile Flavour of Onions by Simultaneous Distillation and Extraction and Solid-Phase Microextraction Combined with GC-MS

WANG Yi-chun, WANG Xi-chang

(Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: Onion is a universal vegetable of *Allium sativum* with high nutritional and medicinal value. It was pungent in taste due to containing many kinds of sulfur compounds. In this paper, simultaneous distillation and extraction and solid-phase microextraction combined with GC-MS were used to analyze the volatile flavor of onion. The solid-phase microextraction conditions were further optimized by carefully selection of the fibers, the extraction time and the desorption time. The results showed that there were 52 compounds in onions. Among them, mercaptan and sulfide compounds mainly contributed to the volatile flavour of onions.

Key words: Onion; Simultaneous Distillation Extraction; Solid Phase Microextraction Extraction; Volatile flavor compounds

洋葱(*Allium cepa* L.)是百合科葱属的一种世界性的蔬菜, 又名圆葱、球葱、葱头、玉葱, 二年生草本植物, 以内质鳞片和鳞芽构成鳞茎供食用。洋葱被西欧国家誉为“蔬菜皇后”, 其营养价值很高, 是公认的药食两用蔬菜。据分析, 每100g中, 含蛋白质1.0g, 脂肪0.3g, 碳水化合物5.0~8.0g, 粗纤维0.5g, 钙12mg, 磷46mg, 铁0.6mg, Vc 14mg, 尼克酸0.5mg, 核黄素0.05mg, 硫胺素0.08mg, 胡萝卜素1.2mg, 热量130kJ。此外还含有桂皮酸、咖啡酸、阿桂酸、芥子酸、多糖A与多糖B, 槲皮素、多种氨基酸。挥发油中富含蒜素、硫醇、二甲二硫化物、硫化丙烯、三硫化物等。^[1]

洋葱挥发性风味形成的机理: 在完整、没有损伤的洋葱鳞茎中不存在风味物质, 只存在风味物质的前体物质: S-烷基-L-半胱氨酸亚砷(ACSO)。由于 ACSO 和催化其分解的酶——蒜氨酸酶分别存在于细胞质

和细胞液中, 所以完整的洋葱并不表现出其独特的风味。只有当鳞茎被切分或破碎以后, 无味、非挥发性的非蛋白含硫氨基酸前体物质 ACSO 才与蒜氨酸酶接触, 并在蒜氨酸酶的作用下分解产生洋葱的特征性风味。酶促反应的主要产物是次磺酸, 其中丙烯基次磺酸不稳定, 很快转化为硫代丙醛-S-氧化物, 这就是洋葱的催泪成分。次磺酸相互聚合, 很快转为硫代亚磺酸酯, 硫代亚磺酸酯又接着分解产生含甲基、丙基和1-丙烯基的二硫醚、硫代磺酸酯、三硫醚等^[2,3]。

本文采用传统的同时蒸馏萃取(SDE)装置以及新颖的固相微萃取(SPME)技术萃取洋葱挥发性风味成分, 用GC-MS鉴定。

1 材料与方法

1.1 主要材料

红皮洋葱: 购自当地超市。

1.2 主要仪器与装置

6890N / 5973 GC / MS气相色谱-质谱联用仪: 美

收稿日期: 2006-08-01

作者简介: 王依春, 在读硕士, 食品科学专业, 从事洋葱风味方面的研究
本研究受上海市重点学科建设项目资助(编号: T1102)

国安捷伦(Agilent)公司产品; 萃取装置: SPME手柄; 纤维头(85 μm CAR-PDMS、65 μm PDMS-DVB、100 μm PDMS); 美国Spelco公司产品; 顶空进样瓶: 中国安谱公司产品, 15mL; 同时蒸馏萃取仪: 自制。

1.3 样品前处理

取洋葱最外层鳞片, 切成0.2cm \times 0.2cm小块。

1.4 实验条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: HP-5MS弹性毛细管柱(30m \times 0.25mm \times 0.25 μm); 程序升温: 柱初温40 $^{\circ}\text{C}$, 保持2min, 以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至250 $^{\circ}\text{C}$, 保持10min; 进样口温度40 $^{\circ}\text{C}$; 载气: He流量0.8mL/min; 分流比10:1。

1.4.2 质谱条件

传输线温度280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$; 四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$; 电子能量70eV; 质量扫描范围 m/z 35~350。

1.5 实验方法

1.5.1 同时蒸馏萃取

迅速称取样品5g, 置于2000mL圆底烧瓶中, 加入600mL蒸馏水制成浆液, 加入少许沸石, 置于同时蒸馏萃取仪的一端, 用可控制电压的电热套加热; 同时蒸馏萃取装置的另一端为盛60mL正戊烷的250mL圆底烧瓶, 该端用恒温水浴加热, 水浴温度40 $^{\circ}\text{C}$ 。采用此同时蒸馏萃取法提取2h。所得萃取液用旋转蒸发仪浓缩后, 无水 Na_2SO_4 干燥, 气质联机分析。

1.5.2 固相微萃取

迅速将5g样品放入15mL的顶空瓶中, 将SPME针管插入顶空瓶中, 调整并固定纤维头在顶空体积中的位置, 25 $^{\circ}\text{C}$ 下顶空萃取30min后取出, 迅速插入到气相色谱仪的进样口, 解吸5min后, 取出SPME针管。

2 结果与讨论

2.1 固相微萃取条件的优化

2.1.1 纤维头的选择

SPME使用的第一步是选择合适的纤维头, 试验中采用85 μm CAR-PDMS、65 μm PDMS-DVB、100 μm PDMS三种不同涂层的纤维头。萃取对象为上述1.3项的样品, 按1.5.1项的萃取和分析步骤进行比较, 发现萃取目标化合物主要是极性物质, 而涂层100 μm PDMS适合萃取非极性物质。并发现涂层为85 μm CAR-PDMS和65 μm PDMS-DVB两种纤维头都可以有效地吸附样品中的挥发性风味成分。但根据洋葱挥发性风味成分的分子量范围, 选用85 μm CAR-PDMS纤维头比较合适, 因此本试验选择涂层为85 μm CAR-PDMS纤维头。

2.1.2 萃取时间的选择

萃取时间主要指达到或接近平衡所需要的时间。在萃取的初始阶段, 待分析组分很容易且很快富集到固相微萃取的纤维头上, 随着时间的延长, 富集的速度越来越慢, 因此萃取过程中不必达到完全平衡, 因为平衡之前纤维头涂层中吸附的物质质量与其最终浓度就已存在一个比例关系, 所以在接近平衡时即可完成萃取过程。从图1中可以看出, 在30min(先平衡10min) SPME对待测组分的吸附已基本达到平衡。

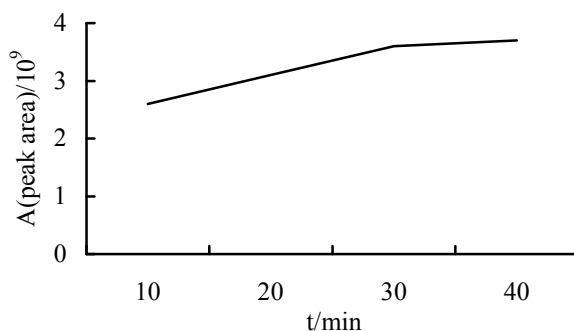


图1 吸附时间对萃取效率的影响

Fig.1 Effect of absorption time on extraction efficiency

2.1.3 解吸时间的选择

将已经吸附目标化合物的SPME纤维头插入到气相色谱仪的进样口, 利用进样口的高温热解目标化合物, 然后通过载气将其导入色谱柱内, 进行分析。分别比较了热解吸时间为3.0min、5.0min、10.0min时的信号值变化, 结果示于图2。热解吸时间超过3.0min后, 信号的峰面积变化不明显, 为了确保吸附在纤维头固定相上的化合物完全解吸下来, 防止将吸附的物质带入下一次分析中且延长纤维头的寿命, 实验选定热解吸时间为5min。

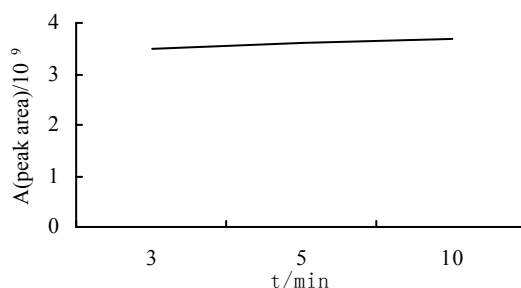


图2 解吸时间对萃取效率的影响

Fig.2 Effect of desorption time on extraction efficiency

2.2 挥发性风味成分的鉴定

洋葱挥发性风味成分的GC-MS总离子色谱图分别见图3(SDE)和图4(SPME)。经NIST图库检索以及文献参考共检出并确定52种成分, 各成分列于表1。

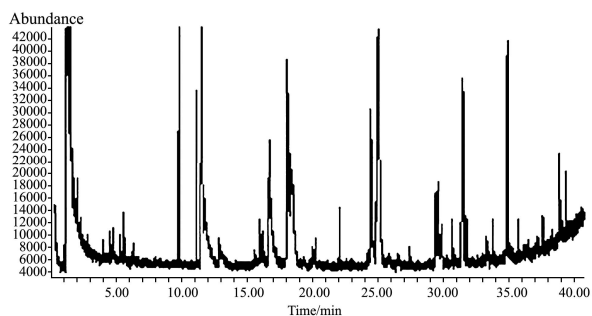


图3 SDE 萃取洋葱挥发性成分 GC-MS 总离子流色谱图

Fig.3 Total ion chromatogram of volatile compounds of onion by SDE and GC-MS

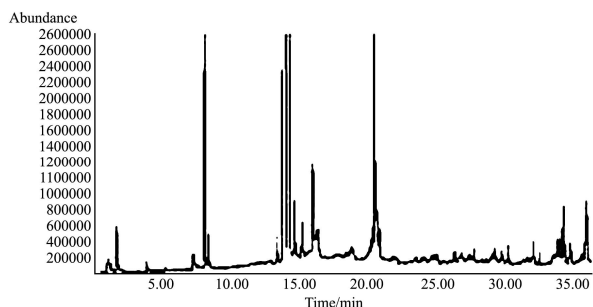


图4 SPME 萃取洋葱挥发性成分 GC-MS 总离子流色谱图

Fig.4 Total ion chromatogram of volatile compounds of onion by SPME and GC-MS

表1 洋葱的挥发性风味成分

Table 1 Volatile compounds identified in the Onion

名称	分子 量	萃取方法	
		SDE	SPME
戊烯(1-pentene)	70	3.31	0.37
环戊烷(cyclopentane)	82	0.24	0.00
2,4-己二烯(2,4-hexadiene)	82	0.49	0.32
正己烷(hexane)	86	0.51	1.35
十氢化萘(decahydronaphthalene)	97	2.65	1.73
3-乙基-2-丁烯(3-ethyl-2-pentene)	98	0.81	0.21
4-羟基-1,6-庚烯(1,6-heptadien-4-ol)	112	1.63	0.97
2,3,4-三甲基己烷(2,3,4-trioethyl)	128	0.50	0.33
十一烯(1-undecene)	154	0.00	1.58
2,3,8-三甲基癸烷 (2,3,8-trioethyl decane)	184	1.74	0.01
十三醛(tridecanal)	198	0.00	0.25
2-甲基十四烷(2-methyl tetradecane)	212	2.40	0.55
10-甲基十九烷(10-methylnonadecane)	282	0.59	1.01
二十五烷(pentacosane)	352	0.57	2.20
Σ		15.44	10.88

(转下页)

接上表

醇 酮 类	1,3-丁二烯醇((E)-1,3-butadienol)	70	0.00	0.23
	环丁酮(cyclobutanone)	70	2.12	0.67
	环丁醇(cyclobutanol)	72	0.26	0.96
	5-甲氧基-3-戊烯醇 (5-methoxy-3-pentene-1-ol)	102	0.90	0.00
	辛醛(octanal)	128	0.54	2.06
	2-丁基辛醇(2-butyl-1-octanol)	366	0.92	0.00
Σ		4.74	3.92	
酸 类	丙酮酸(pyruvic acid)	88	0.66	0.97
	1-羟基-2-环己酸(2-cyclohexen-1-ol)	98	0.00	0.56
	5-己烯酸(5-hexenoic acid)	114	0.00	0.23
	2-乙基己酸(2-ethyl hexanoic acid)	158	1.11	0.58
	新癸酸(neodecanoic acid)	172	2.42	0.98
	Σ		4.19	4.32
硫 醇 类	甲硫醇(methanethiol)	48	0.37	4.23
	烯丙硫醇(allyl mercaptan)	74	5.95	3.09
	丙硫醇(1-propanethiol)	76	0.48	1.79
	2-甲基-1-丙硫醇 (2-methyl-1-propanethiol)	86	0.00	0.34
	1,2-丙二硫醇(1,3-propanedithiol)	108	4.50	0.43
	1,3-丙二硫醇(1,3-propanedithiol)	108	3.76	0.56
Σ		15.06	10.44	
硫 醚 类	甲基 1-丙烯硫醚 (methyl-1-allyl sulfide)	88	0.87	13.98
	二甲基二硫醚(dimethyl disulfide)	94	2.00	7.27
	甲乙基二硫醚(methyl ethide disulfide)	108	1.34	6.24
	二丙烯硫醚(dipropylene sulfide)	114	0.00	5.45
	甲丙基二硫醚(methyl propyl disulfide)	122	2.78	6.50
	二甲基三硫醚(dimethyl trisulfide)	126	3.78	1.24
	1-丙烯丙基二硫醚 (1-propylene propyl disulfide)	148	5.23	3.94
	二丙基二硫醚(dipropyl disulfide)	150	7.80	3.22
	甲基 1-丙烯三硫醚 (methyl 1 propylene trisulfide)	152	2.13	0.00
	二烯丙基三硫醚 (diene propyl trisulfide)	178	0.00	0.02
	1-丙烯丙基三硫醚 (1-propylene propyl trisulfide)	180	5.23	0.88
	二丙基三硫醚(dipropyl trisulfide)	182	7.00	2.11
二丙基四硫醚(dipropyl tetrasulfide)	214	3.98	0.00	
Σ		42.14	50.85	

(转下页)

接上页

	四氢噻吩-3-酮 (4,5-dihydro-3(2H)-thiophenone)	102	1.69	0.87
	1,4-二噻烷(1,3-dithiolane)	106	6.18	0.92
其它	3, 4-二甲基噻吩 (2, 4-dimethylthiophene)	112	0.43	6.03
含	1,3-二硫环己烷(1,3-dithiane)	120	0.45	0.86
硫	3-巯基-2-甲基戊醛 (3-mercapto-2-methyl-pentane)	132	0.00	4.93
化	二乙基-1,2,4-三噻烷 (3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane)	180	0.98	1.05
合	反-二乙基-1,2,4-三噻烷 (cis-3,5-diethyl-1,2,4-trithiolane)	180	0.50	0.79
物	环八元硫(cyclic octatomic sulfur)	256	3.93	0.00
	Σ		14.16	15.45
其它	未知物(unknown compound)	Σ	4.27	5.14

洋葱中的挥发性风味成分主要由硫醇、硫醚类等含硫化合物组成。SDE 测得总硫化物 69.36%,SPME 测得总硫化物 76.74%。烷烃类、醇酮类、酸类也都占据了一定比例,对洋葱挥发性风味都有一定贡献。

硫醇类物质如甲硫醇、烯丙硫醇、丙硫醇等占洋葱挥发性风味成分 15.06%(SDE), 10.44%(SPME)。其中甲硫醇是一种具有强冲击力的硫磺气物质,具有强烈大蒜味,这也是洋葱具有辛辣刺鼻的主要原因之一。烯丙硫醇、丙硫醇由洋葱原生产生的,具有浓郁的洋葱香味。硫醚类物质如二甲基二硫醚、甲乙基二硫醚、二甲基三硫醚、二丙基二硫醚、二丙基三硫醚等共占洋葱挥发性风味成分 40.14%(SDE), 50.85%(SPME),是洋葱挥发性风味成分的主要贡献物质,具有刺辣的和扩散性的气息。其中影响较大的是二丙基二硫醚和二丙基三硫醚,前者是一种散发出辛辣味的风味物质,在稀释时有青草香韵。后者具有洋葱、蒜味等香气特征的一种风味物质。其它含硫化物中 1,4-二噻烷具有尖刺的气息,稀释后有大蒜、洋葱的气味。2,4-二甲基噻吩、3-巯基-2-甲基戊醛由洋葱原生产生,也具有洋葱浓郁的香气。

图3和图4表明,2种提取方法获得的TIC有明显的差别。SPME作为一种新的样品处理技术,不仅操作方便,而且对许多成分的取样灵敏度超过传统的SDE。SDE对高沸点成分的分离比较有利,用SDE才分离出来并得到明确的质谱鉴定,例如:2-丁基辛醇、新葵酸、

二丙基三硫醚、二丙基四硫醚、环八元硫等。而SDE的不足之处在于,由于SDE蒸馏时样品一直处于高温状态,使原有部分风味化合物热分解。例如SDE测得硫醇类以及三和四硫化物浓度(特别是二丙基二硫醚 7.80%,1-丙烯丙基三硫醚5.23%,二丙基三硫醚7.00%)比SPME测得要高很多,这是由于热反应作用,部分一硫和二硫化物分解成硫醇类物质,因此硫醇类物质在熟洋葱中含量较高,也使熟洋葱失去了原由的辛辣气味。

3 小结

采用传统的同时蒸馏萃取装置和固相微萃取技术联合气相色谱-质谱法并经过实验条件的优化测得洋葱含有 52 种物质,其中硫醇类、硫醚类是洋葱挥发性风味成分的主要贡献物质。实验表明 85 μ m CAR-PDMS 纤维头比较合适,最佳萃取时间是 30min,解吸时间是 5min。

参考文献

- 1 史公军,侯喜林.洋葱的营养及食疗价值[J].山东蔬菜.2000,(3):44.
- 2 孙君社,高孔荣.大蒜和洋葱风味物及其萃取[J].中国调味品.1995,(10):9-13.
- 3 葛毅强,倪元颖,张振华,乔旭光,黄雪峰,解放.生姜、大蒜、洋葱 3 种传统香辛调味料的研究开发[J].食品与发酵工业.29,(7):59-64.
- 4 赵大云,高明清.一种分析检测食品风味物质的新方法—固相微萃取法(SPME)[J].中国调味品.1999,(7):24—28.
- 5 刘百战.固相微萃取和同时蒸馏萃取与气相色谱/质谱法分析芥末膏制品的风味成分[J].分析化学研究简报.2000,28,(12): 1489—1492.
- 6 彭秧锡.同时蒸馏萃取器及其使用方法[J].理化检验—化学分册.2004,40,(5): 296.
- 7 孙宝国,刘玉平编著.食用香料手册[M].中国石化出版社.2004.
- 8 N. Mondy, D.Duplat, J.P.Christides, I.Arnault and J.Auger. 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, 963,(1-2): 89-93