

顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析细叶韭花水提液易挥发成分

于海英¹, 丁鹏霞², 李美萍^{2,*}, 张生万²

(1. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006; 2. 山西大学 生命科学学院, 山西 太原 030006)

摘要: 采用5种不同涂层纤维的萃取头对细叶韭花水提液中易挥发性成分进行萃取, 结合顶空固相微萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)-气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对细叶韭花水提液中的易挥发成分进行分析鉴定。结果表明, 细叶韭花水提液的易挥发性成分共检测出97种化合物, 其中含硫化合物7种, 酯类化合物15种, 酸类化合物8种, 碳氢化合物31种, 醇类化合物12种, 酮类化合物7种, 醛类化合物10种, 酚类化合物3种, 醚类和其它类化合物各2种。相对含量较高化合物主要是含硫化合物、酯类、酚类、酸类物质, 且5种萃取头得到的10种共有成分中对细叶韭花水提液风味成分贡献最大的是二甲基三硫醚、二甲基四硫醚和大马士酮。

关键词: 气相色谱-质谱联用; 顶空固相微萃取; 细叶韭花; 提取液; 易挥发成分

Analysis of Volatile Component from *Allium tenuissimum* Flowers Water Extracts by HS-SPME-GC-MS

YU Hai-ying¹, DING Peng-xia², LI Mei-ping^{2,*}, ZHANG Sheng-wan²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China;

2. College of Life Science, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China)

Abstract: The volatile components from *Allium tenuissimum* flowers water extracts were analyzed and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) using five extraction heads with different coated fiber combined with head space solid phase micro-extraction (HS-SPME). The results showed that a total of 97 components were confirmed in water extract, in which included 7 sulfurs, 15 esters, 8 acids, 31 hydrocarbons, 12 alcohols, 7 ketones, 10 aldehydes, 3 phenols, 2 ethers and 2 other compounds. The main compounds with higher relative content were sulfur compounds, esters, phenols and acids, and the common compounds coming from the five kinds of extraction heads studied with most significant contribution to the flavor components of the water extract of *Allium tenuissimum* flowers a was found to be dimethyl trisulfide, dimethyl tetrasulphide and β -damascenone.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); headspace solid phase microextraction (HS-SPME); *Allium tenuissimum* flowers; water extract; volatile components

引文格式:

于海英, 丁鹏霞, 李美萍, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析细叶韭花水提液易挥发成分[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(14): 169-176

YU Haiying, DING Pengxia, LI Meiping, et al. Analysis of Volatile Component from *Allium tenuissimum* Flowers Water Extracts by HS-SPME-GC-MS[J]. Food Research and Development, 2020, 41(14): 169-176

作者简介: 于海英(1970—), 女(汉), 讲师, 硕士, 研究方向: 药物合成与分析方面的研究。

* 通信作者: 李美萍(1977—), 女(汉), 副教授, 博士, 研究方向: 食品化学。

细叶韭(*Allium tenuissimum* L)又名麻麻花、摘麻花、细叶葱,属于百合科葱属,多年生野生草本植物^[1],其花可食用,主要分布于中国的东北、河北、内蒙古、山西晋北等地区^[2]。细叶韭花具有独特的风味,常被作为一种蔬菜、腌制品、调味品,其调味效果优于葱蒜。近年越来越受到人们的喜爱,有些学者对其精油进行了提取以作为面食佐料^[3]。此外,细叶韭花作为新型调味品资源,具有降血糖、降血脂、软化血管、防止肿瘤、补肾、解毒等功效^[4-5]。

目前,对细叶韭花的研究相对较少。栗利元等^[6]、张未芳等^[7]分别对细叶韭花生物学和采收保存技术进行了研究;杨忠仁等^[8]对细叶韭花的营养成分进行了初步研究;许曼筠等^[9]采用顶空-气相色谱-质谱联用技术对细叶韭花中易挥发性成分的萃取条件及气相色谱-质谱分离检测条件进行优化,并结合嗅闻仪确定了其挥发性风味成分;穆启运^[10]对细叶韭花的醇提取物进行气相色谱-质谱分析;张小莉等^[11]采用超临界CO₂技术对细叶韭花精油提取工艺进行了研究。目前采用顶空固相微萃取(head space solid-phase micro-extraction, HS-SPME)和气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用法已经被广泛应用于食品检测方面^[12-20],但对细叶韭花水提液中易挥发性成分的分析尚未见报道。本试验以细叶韭花水提液为研究对象,采用不同涂层纤维的萃取头对其挥发性成分进行提取,结合GC-MS对细叶韭花水提液的挥发性成分进行系统分析,旨在为细叶韭花的品质评价及其综合利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

细叶韭花:山西省朔州市朔城区山老汉农产品开发有限公司;NaCl(分析纯):天津市光复科技发展有限公司;C₇~C₄₀正构烷烃混合标准品(色谱纯):上海安谱科学仪器有限公司;试验用水为蒸馏水。

1.2 仪器与设备

50/30 μm 二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)、65 μm 聚二甲基硅氧烷/二乙基苯(polydimethylsiloxane/divinylbenzene, PDMS/DVB)、75 μm 碳分子筛聚二甲基硅氧烷(carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)、85 μm 聚丙烯酸酯(polyacrylate, PA)、100 μm 聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)萃取头及萃取手柄:美国Supelco公司;7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪:美国Agilent公司;DF-

101S 集热式恒温加热磁力搅拌器:郑州长城科工贸易有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

将细叶韭花粉碎至80目,称取5.0 g置于250 mL锥形瓶中,加入100.0 mL蒸馏水,40℃水浴提取30 min,减压抽滤,得到细叶韭花水提液,冷藏(3℃~4℃)备用。

1.3.2 HS-SPME 萃取条件

准确移取5.0 mL细叶韭花水提液置于20 mL顶空瓶中,加入3.0 g NaCl,用带有橡胶隔垫的瓶盖密封,放入集热式恒温加热磁力搅拌器中,在80℃搅拌平衡30 min,然后将老化后的不同萃取头插入密封顶空瓶中,距离液面1 cm处,在80℃条件下萃取45 min后插入GC进样口解吸3 min。

1.3.3 GC-MS 分析条件

GC条件:进样口温度250℃;载气He,流速1 mL/min;不分流;HP-5色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:40℃保持8 min, 5℃/min升至100℃,不保持, 3℃/min升至200℃,不保持, 10℃/min升至280℃,保持9 min。MS条件:电子电离源(EI);电子能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;质量扫描范围m/z 30~500;扫描模式为全扫描。

1.3.4 定性与定量分析

在1.3.3条件下对样品进行色谱扫描,结合质谱和保留指数两种方法对化合物结构进行确定。质谱通过人工解析并与标准谱库(质谱库NIST11)对照匹配;保留指数(retention index, RI)是在相同色谱条件下对C₇~C₄₀正构烷烃进行色谱扫描,根据文献[21-26]计算得各化合物的保留指数,并与参考文献[9, 27]及质谱库对照,对化合物进行有效鉴定。采用峰面积归一化法计算各组分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 细叶韭花水提液在HP-5色谱柱HS-SPME-GC-MS分析结果

按照1.3.3的试验条件,在HP-5色谱柱上,对5种不同萃取头萃取的细叶韭花水提液挥发性成分进行GC-MS测定,结果如表1所示。

由表1可知,采用5种不同萃取头在HP-5色谱柱上共分离鉴定出97种化合物,包括含硫化合物7种、酯类化合物15种、酸类化合物8种、碳氢化合物31种、醇类化合物12种、酮类化合物7种、醛类化合物10种、酚类化合物3种、醚类及其它化合物各2种。

表 1 细叶韭花水提液易挥发性成分 HS-SPME-GC-MS 分析结果

Table 1 HS-SPME-GC-MS analysis results of the volatile components from *Allium tenuissimum* flowers water extracts

序号	保留时间/min	化合物类型及名称	相对含量/%					匹配度/%	RI 计算值/参考值	结构鉴定方法
			50/30 μ m DVB/ CAR/PDMS	65 μ m PDMS/DVB	75 μ m CAR/ PDMS	85 μ m PA	100 μ m PDMS			
1	8.216	2,4-二甲基噻吩	0.85	0.06	1.54	—	0.39	93	905/872	MS, RI
2	8.274	3,4-二甲基噻吩	0.74	1.21	—	—	—	91	906/901	MS, RI
3	9.006	1,3-二噻烷	6.00	4.96	10.26	3.34	—	92	929/924	MS, RI
4	10.205	二甲基三硫醚	9.37	7.79	9.34	8.70	4.66	96	966/956	MS, RI
5	16.193	1-(甲硫基)丙烯	10.33	—	—	—	—	82	1 177	MS
6	16.378	烯丙基甲基硫醚	—	—	—	—	8.63	83	1 185	MS
7	17.991	二甲基四硫醚	7.05	6.80	5.94	3.45	3.55	93	1 260	MS
		含硫化合物(7种)合计	34.33	20.8	27.07	15.49	17.23			
8	17.453	辛酸乙酯	—	0.41	—	—	—	94	1 228	MS
9	27.379	2-丁烯二酸十二烷基酯	—	—	—	0.97	—	94	1 475	MS
10	29.364	二氢猕猴桃内酯	2.01	2.51	1.25	2.07	1.19	96	1 528	MS
11	31.274	戊二酸二丁酯	—	—	—	—	3.11	84	1 580/1 507	MS
12	31.839	邻苯二甲酸二乙酯	—	—	—	—	1.20	98	1 596	MS
13	35.118	己二酸二异丁酯	—	5.07	9.50	4.71	15.11	97	1 687	MS
14	39.94	肉豆蔻酸异丙酯	—	—	—	—	0.82	86	1 828	MS
15	43.205	棕榈酸甲酯	0.18	0.97	0.44	0.64	1.59	92	1 928/1 927	MS, RI
16	45.359	棕榈酸乙酯	0.29	0.76	0.21	0.82	2.11	91	1 996/1 996	MS, RI
17	47.036	11,13-二甲基-12-十四碳烯-1-醇 乙酸酯	—	—	0.14	—	—	84	2 051	MS
18	53.477	辛酸-3-十三烷基酯	—	—	—	—	0.73	88	2 273	MS
19	58.913	己酸-2-乙基十六烷基酯	—	—	—	—	0.57	83	2 477	MS
20	60.695	邻苯二甲酸酯	—	—	—	2.23	—	86	2 548	MS
21	60.701	邻苯二甲酸单乙基己基酯	0.24	—	—	—	6.23	91	2 548	MS
22	60.703	邻苯二甲酸二异辛酯	—	0.20	—	—	—	88	2 548	MS
		酯类化合物(15种)合计	2.72	9.50	11.54	10.47	32.64			
23	16.775	辛酸	0.81	0.88	0.66	1.44	—	86	1 157/1 183	MS, RI
24	20.087	壬酸	4.63	5.14	4.28	7.12	1.01	94	1 275/1 275	MS, RI
25	20.333	3-壬烯酸	—	—	—	0.43	—	90	1 282	MS
26	23.768	癸酸	2.00	4.94	3.74	8.07	—	98	1 377/1 373	MS, RI
27	30.897	月桂酸	3.78	—	3.49	8.08	0.67	98	1 570	MS
28	34.281	十三烷酸	—	—	—	0.83	—	84	1 664	MS
29	37.835	肉豆蔻酸	1.34	3.92	1.38	4.99	—	99	1 766	MS
30	44.39	十六烷酸	1.88	—	—	—	—	96	1 965	MS
		酸类化合物(8种)合计	14.44	14.88	13.55	30.96	1.68			
31	16.917	萘	0.24	0.23	—	—	—	93	1 172/1 186	MS, RI
32	17.216	3-萘烯	—	—	0.20	—	—	95	1 203	MS
33	22.811	1,1,6-三甲基-1,2-二氢萘	—	—	0.25	—	0.68	87	1 351	MS
34	25.79	1,7,7-三甲基-2-乙烯基双环 [2.2.1]庚-2-烯	—	0.94	—	—	—	88	1 432	MS
35	27.385	环癸烷	—	0.97	—	—	—	90	1 475	MS
36	28.336	十五烷	—	—	—	—	1.07	97	1 500/1 500	MS, RI

续表 1 细叶韭花水提液易挥发性成分 HS-SPME-GC-MS 分析结果

Continue table 1 HS-SPME-GC-MS analysis results of the volatile componets from *Allium tenuissimum* flowers water extracts

序号	保留时间/min	化合物类型及名称	相对含量/%					匹配度/%	RI 计算值/参考值	结构鉴定方法
			50/30 μm DVB/ CAR/PDMS	65 μm PDMS/DVB	75 μm CAR/ PDMS	85 μm PA	100 μm PDMS			
37	33.754	2,6,10-三甲基十五烷	—	—	—	—	2.15	90	1 649	MS
38	33.765	3,6-二甲基癸烷	—	0.92	—	—	—	80	1 650	MS
39	35.581	十七烷	1.20	2.33	2.62	0.99	2.53	96	1 700/1 702	MS, RI
40	35.793	姥鲛烷	1.67	—	3.86	—	3.01	93	1 706	MS
41	35.844	2,2',5,5'-四甲基-1,1'-联苯	—	—	—	0.47	—	86	1 708	MS
42	37.892	菲	—	—	—	2.39	1.59	96	1 767	MS
43	38.489	1-十九碳烯	0.78	2.73	0.75	—	—	94	1 785	MS
44	39.026	十八烷	0.46	2.61	1.94	—	0.85	90	1 800/1 800	MS, RI
45	39.314	植烷	0.99	—	—	—	2.33	95	1 809	MS
46	40.523	2-甲基十八烷	—	2.00	—	—	—	81	1 846	MS
47	40.958	2-甲基二十三烷	—	1.55	—	—	—	95	1 859	MS
48	41.657	环十五烷	—	—	—	—	3.00	96	1 880	MS
49	42.336	十九烷	—	2.41	—	0.37	0.68	93	1 901/1 900	MS, RI
50	45.495	二十烷	—	0.64	0.06	—	0.33	98	2 000/2 045	MS, RI
51	48.023	8-十六碳烯	—	0.24	—	—	—	93	2 084	MS
52	48.54	二十一烷	0.23	0.64	0.17	—	—	95	2 101/2 100	MS, RI
53	51.449	二十二烷	0.10	0.28	—	—	—	90	2 201/2 250	MS, RI
54	53.475	10-二十一碳烯	—	0.69	—	—	—	99	2 273	MS
55	53.479	9-二十三烯	—	—	0.06	—	1.10	84	2 273	MS
56	54.246	二十三烷	—	0.49	—	—	—	94	2 301/2 300	MS, RI
57	54.249	9-辛基-十七烷	0.28	—	—	—	—	90	2 301	MS
58	56.941	二十四烷	0.05	0.14	—	0.55	—	94	2 401/2 400	MS, RI
59	59.513	9-甲基十九烷	—	—	—	0.62	—	94	2 501	MS
60	59.526	二十五烷	—	0.06	—	—	—	91	2 501/2 500	MS, RI
61	59.53	8,8-戊十七烷	0.05	—	—	—	—	86	2 501	MS
		碳氢化合物(31 种)合计	6.05	19.88	9.90	5.39	19.32			
62	12.42	苯甲醇	0.25	—	0.84	—	—	94	1 045/1 032	MS, RI
63	14.382	芳樟醇	0.46	0.59	—	—	—	86	1 101/1 104	MS, RI
64	14.826	苯乙醇	0.48	0.53	0.81	0.37	—	89	1 115/1 116	MS, RI
65	16.628	薄荷醇	—	—	—	1.14	1.10	90	1 196/1 173	MS, RI
66	17.212	松油醇	0.43	0.51	—	0.32	—	93	1 203	MS
67	17.37	正十一醇	9.87	—	8.87	10.66	—	90	1 474/1 369	MS, RI
68	31.154	桉油烯醇	1.73	2.07	1.50	2.16	—	99	1 577	MS
69	33.626	2-己基-1-癸醇	—	—	2.90	—	0.89	92	1 646	MS
70	33.897	喇叭茶醇	—	—	—	0.76	—	90	1 653	MS
71	34.743	1-十五醇	—	—	—	1.35	—	93	1 677	MS
72	37.222	9-甲基三环[4.2.1.1(2,5)]癸-3,7-二烯-9,10-二醇	—	—	—	0.30	—	89	1 748	MS
73	41.757	二十六烷醇	—	—	—	—	0.61	95	1 900	MS
		醇类化合物(12 种)合计	13.21	3.69	14.93	17.07	2.60			

续表 1 细叶韭花水提液易挥发性成分 HS-SPME-GC-MS 分析结果
Continue table 1 HS-SPME-GC-MS analysis results of the volatile componets from *Allium tenuissimum* flowers water extracts

序号	保留时间/min	化合物类型及名称	相对含量/%					匹配度/%	RI 计算值/参考值	结构鉴定方法
			50/30 μm DVB/ CAR/PDMS	65 μm PDMS/DVB	75 μm CAR/ PDMS	85 μm PA	100 μm PDMS			
74	24.073	大马士酮	7.84	6.24	2.82	5.51	9.16	97	1 385	MS
75	26.594	香叶基丙酮	—	—	—	0.60	0.77	87	1 453/1 449	MS, RI
76	29.932	3,4-二氢-8-羟基-3-甲基-1H-2-苯并吡喃-1-酮	1.98	1.63	—	—	—	96	1 544	MS
77	29.932	(3-甲基苯基)苯基-甲酮	—	—	—	0.24	—	89	1 544	MS
78	32.917	二苯甲酮	1.03	1.03	—	1.29	—	96	1 626	MS
79	40.519	植酮	—	—	—	—	2.77	90	1 845	MS
80	42.891	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮	1.24	2.22	0.80	2.18	6.26	99	1 918	MS
		酮类化合物(7种)合计	12.08	11.13	3.62	9.81	18.96			
81	10.018	苯甲醛	0.55	—	1.07	—	—	96	960/960	MS, RI
82	12.643	苯乙醛	1.34	1.12	2.66	—	—	93	1 054/1 045	MS, RI
83	14.514	壬醛	1.29	0.73	1.32	0.71	—	86	1 105/1 107	MS, RI
84	17.706	癸醛	0.98	0.33	0.68	0.38	—	93	1 251/1 217	MS, RI
85	18.19	3-甲基苯甲醛	—	—	1.30	—	—	80	1 265	MS
86	21.246	十一碳烯醛	0.31	—	—	—	—	80	1 308	MS
87	23.228	椰子醛	1.32	—	—	0.75	—	84	1 362	MS
88	24.679	香草醛	—	—	—	0.30	—	95	1 402/1 391	MS, RI
89	32.454	7,11-十六二烯醛	0.74	—	—	—	—	94	1 613	MS
90	37.751	3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醛	0.73	—	1.56	—	2.55	97	1 763	MS
		醛类化合物(10种)合计	7.26	2.17	8.59	2.14	2.55			
91	13.753	对甲基苯酚	0.08	—	0.68	—	—	93	1 096	MS
92	21.469	对乙炔基愈疮木酚	5.54	5.53	4.81	3.48	—	93	1 314	MS
93	28.825	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	—	—	1.67	1.88	1.65	91	1 514	MS
		酚类化合物(3种)合计	5.62	5.53	7.17	5.36	1.65			
94	24.825	丁香酚甲醚	0.69	2.75	1.42	2.34	0.34	97	1 406/1 401	MS, RI
95	26.235	二乙二醇二丁醚	0.89	0.89	0.55	—	0.59	91	1 444/1 377	MS, RI
		醚类化合物(2种)合计	1.58	3.64	1.97	2.34	0.93			
96	20.748	吡啶	0.95	—	—	—	—	96	1 294/1 290	MS, RI
97	27.075	2,6-二叔丁基苯醌	1.70	8.35	1.67	—	2.43	98	1 466	MS
		其它化合物(2种)合计	2.65	8.35	1.67	—	2.43			

注:—表示未检出;MS: 质谱;RI:保留指数。

50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头共检测到 51 种化合物, 且相对含量>2%的成分有 10 种; 65 μm PDMS/DVB 萃取头共检测到 48 种化合物, 相对含量>2%的成分有 19 种; 75 μm CAR/PDMS 萃取头共检测到 42 种化合物, 其中相对含量>2%的成分有 14 种; 85 μm

PA 萃取头共检测到 42 种化合物, 其中相对含量>2%的成分有 17 种; 100 μm PDMS 萃取头共检测到 40 种化合物, 其中相对含量>2%的成分有 17 种。其余组分相对含量均较低。

另外, Venn 图可用来统计多组或多个样品中共有

和特有的化合物,其结果如图 1 所示。

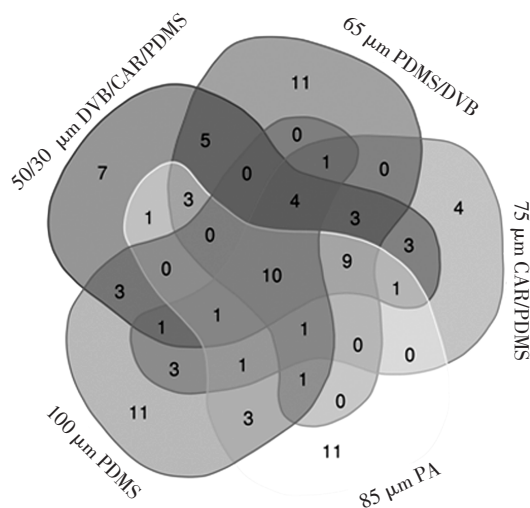


图 1 化合物种类 Venn 图

Fig.1 Venn diagram of compound species

由图 1 可知,5 种萃取头萃取的挥发性物质共有成分有 10 种,其中含硫化合物有 2 种,为二甲基三硫醚、二甲基四硫醚;酸类化合物 1 种,为壬酸;碳氢化合物 1 种,为十七烷;酯类化合物 3 种,为棕榈酸甲酯、棕榈酸乙酯、二氢猕猴桃内酯;酮类化合物 2 种,为大马士酮、7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮;醚类化合物 1 种,为丁香酚甲醚。二甲基三硫醚(9.37 %、7.79 %、9.34 %、8.70 %、4.66 %)、二甲基四硫醚(7.05 %、6.80 %、5.94 %、3.45 %、3.55 %)、大马士酮(7.84 %、6.24 %、2.82 %、5.51 %、9.16 %)含量较高,二甲基三硫醚、二甲基四硫醚等硫醚类化合物具有洋葱、蔬菜气味,是被允许添加的食品香料,即使添加少量,也会对食品的香气产生显著性影响^[28-30];大马

士酮的阈值较低,是细叶韭花水提液中典型的呈香物质,赋予其玫瑰香味^[31]。

综合 5 种萃取头萃取到化合物种类和含量来看,50/30 μm DVB/CAR/PDMS 可以较多萃取到样品中的挥发性物质,但对含硫化合物的萃取效果最好;65 μm PDMS/DVB 萃取头对含硫化合物和碳氢化合物萃取效果较好;75 μm CAR/PDMS 对含硫化合物、醇类萃取效果较好,85 μm PA 更适合萃取酸类化合物,100 μm PDMS 更适合萃取酯类化合物。不同萃取头的萃取效果既有相似又有所不同,仅使用传统的方法不能选择出最佳的萃取头,故在此基础上进行主成分分析。

2.2 细叶韭花水提液易挥发性成分主成分分析(principal component analysis, PCA)

主成分分析是一种通过降维方式,将多个变量转变为少数几个相对独立且包含了原有所有变量或是大部分变量信息的综合变量的统计学分析方法,不受主观因素的影响^[21]。对 5 种萃取头所萃取的细叶韭花水提液易挥发性成分进行主成分分析,其结果如表 2 所示。

表 2 3 个主成分的特征值以及贡献率

Table 2 Eigenvalues and contribution rate of the three principal components

主成分	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	5.076	50.755	50.755
2	2.415	24.153	74.908
3	1.894	18.944	93.852

由表 2 可知,提取前 3 个主成分,其累积贡献率可达 93.852 %,可基本反映原始变量信息。各主成分的特征向量与载荷值见表 3。

表 3 主成分的特征向量与载荷矩阵

Table 3 Principal component eigenvectors and loading matrix

挥发性成分	第一主成分		第二主成分		第三主成分	
	特征向量	载荷	特征向量	载荷	特征向量	载荷
含硫化合物	0.107	0.541	-0.064	-0.154	0.406	0.769
酯类化合物	-0.166	-0.842	-0.159	-0.383	-0.063	-0.120
酸类化合物	0.130	0.659	0.106	0.256	-0.365	-0.692
碳氢化合物	-0.167	-0.848	0.164	0.396	0.137	0.259
醇类化合物	0.178	0.905	-0.121	-0.293	-0.162	-0.307
酮类化合物	-0.166	-0.845	-0.098	-0.236	-0.034	-0.063
醛类化合物	0.127	0.643	-0.150	-0.363	0.342	0.649
酚类化合物	0.178	0.902	0.147	0.356	0.083	0.157
醚类化合物	0.039	0.200	0.402	0.970	-0.070	-0.134
其它类化合物	-0.069	-0.350	0.342	0.825	0.225	0.426

各主成分的载荷值代表该主成分对该类物质反映程度的大小。由表 2 和表 3 可知,第一主成分贡献率达到 50.755 %,其反映的指标主要有酚类、醇类、碳氢化合物、酮类、酯类五类物质,其中与酚类和醇类呈正相关关系,与碳氢化合物、酮类、酯类呈负相关;第二主成分的贡献率为 24.153 %,主要反映的指标是醚类,

且高度正相关;第三主成分的贡献率为 18.944 %,主要解释了含硫化合物的变量信息,呈正相关关系。

另外,由细叶韭花水提液易挥发性成分 3 个主成分 10 类物质各自的特征向量,可以得到各个主成分的得分,用 S1、S2 和 S3 来代表,进行挥发性成分品质的综合评价,结果见表 4。

表 4 标准化后主成分得分
Table 4 Principal components scores after standardization

萃取头种类	各组得分			综合得分	排名
	S1	S2	S3		
50/30 μm DVB/CAR/PDMS	0.608 301	-0.155 256	-0.077 326	0.256 830	2
65 μm PDMS/DVB	-0.338 456	0.733 165	0.072 840	0.019 257	4
75 μm CAR/PDMS	0.511 252	-0.146 420	-0.042 642	0.216 223	3
85 μm PA	0.549 871	0.038 556	-0.075 315	0.274 430	1
100 μm PDMS	-1.331 363	-0.470 203	0.122 462	-0.766 976	5

由表 4 可知,第一主成分得分最高的是 85 μm PA,第二主成分为 65 μm PDMS/DVB,第三主成分为 100 μm PDMS。由该模型可知,不同萃取头萃取的挥发性成分综合得分由高到低依次为 85 μm PA、50/30 μm DVB/CAR/PDMS、75 μm CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、100 μm PDMS,因此在 HP-5 色谱柱上采用 85 μm PA 萃取头进行富集效果较好。

3 讨论与结论

本试验采用 HS-SPME-GC-MS 方法对细叶韭花水提液易挥发性成分进行了系统考察。细叶韭花水提液的易挥发成分共检测出 97 种化合物,其中含硫化合物 7 种,酯类 15 种,酸类 8 种,碳氢化合物 31 种,醇类 12 种,酮类 7 种,醛类 10 种,酚类 3 种,醚类 2 种,其它类化合物 2 种。相对含量较高化合物主要是含硫化合物、酯类、酚类、酸类物质,且对细叶韭花水提液风味成分贡献最大的有 1,3-二噻烷、二甲基三硫醚、二甲基四硫醚、大马士酮和对乙烯基愈疮木酚等物质。含硫化合物具有洋葱香味,王文亮等^[27]发现含硫化合物与抑菌、降血脂、降血糖等功效有关,并对肥胖、冠心病等疾病均有治疗作用;据文献报道酯类化合物赋予食品甜香气味和轻微油脂气味^[32];酚类化合物是植物中最重要且分布最广泛的次生代谢物质^[33],具有抗氧化、抗癌等功效,对乙烯基愈疮木酚具,有康乃馨花香味^[30]。这些活性成分将为细叶韭花作为抗氧化剂以及杀菌剂提供科学理论依据。

参考文献:

[1] 贺学林.细叶韭花的生物学特性及开发利用研究[J].安徽农业科

学,2008(5): 1814-1823
[2] 栗利元,张未芳,郑联寿.细叶韭花生活习性的研究[J].黑龙江农业科学,2011(2): 63-65
[3] 刘建文.葱属 4 种植物物候期观测及不同生育期营养成分的研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2009
[4] 栗利元,张未芳.细叶韭调味品的产业化初探[J].黑龙江农业科学,2011(9): 104-106
[5] 邹总梅,于得泉,丛浦珠,等.葱属植物化学及药理研究进展[J].药学报,1999,34(5): 395-400
[6] 栗利元,张未芳,张素珍,等.细叶韭花一年实生苗发育节律生物学特性研究[J].黑龙江农业科学,2011(5): 68-70
[7] 张未芳,栗利元,郑联寿.细叶韭花采收保存技术[J].现代农业科技,2014(17): 124-125
[8] 杨忠仁,刘建文,郝丽珍,等.内蒙古地区四种葱属野菜花期物候及花营养成分研究[J].北方园艺,2013(8): 1-4
[9] 许曼筠,张婕,李美萍,等.HS-GC-O-MS 分析细叶韭花易挥发性风味成分[J].食品科学,2017,38(10): 199-203
[10] 穆启运.细叶韭花化学成分的研究[J].西北植物学报,2001,21(6): 1204-1208
[11] 张小利,刘烈森.超临界 CO₂ 提取细叶韭花提取液花精油的工艺研究[J].中国调味品,2012,37(8): 74-78
[12] 卢静茹,林向阳,张如,等. HS-SPME-GC-MS 联用分析美国巴旦木香气成分[J].食品科学,2015,36(2): 120-125
[13] 余丽,王灼琛,程江华,等.SDE/SPME-GC-MS 分析苦荞的挥发性香气成分[J].中国酿造,2015,34(2): 148-152
[14] 冯佳祺.白豆蔻香气成分萃取、分析及功能性研究[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2015
[15] 陆宽,王雪雅,孙小静,等.电子鼻结合顶空 SPME-GC-MS 联用技术分析贵州不同品种辣椒发酵后挥发性成分[J].食品科学,2018,39(4): 199-205
[16] 李平,贾红婕,靳毓,等.核桃分心木水提液易挥发性成分分析[J].食品科学,2016,37(16): 142-148
[17] 回瑞华,刁全平,侯冬岩,等. SP ME-GC/MS 法不同萃取头对分析

- 挥发组分的影响[J]. 鞍山师范学院学报, 2016, 18(2): 41-44
- [18] 郑伟颖, 俞志刚, 陈延辉, 等. HS-SPME/GC-MS 法分析 5 个不同品种芍药花挥发性成分[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(3): 355-359
- [19] 刘敬科, 张爱霞, 李少辉, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法测定小米黄酒风味成分[J]. 色谱, 2017, 35(11): 1184-1191
- [20] 席嘉佩, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于 SPME-GC-MS 和 PCA 的不同萃取头对新疆烤羊肉香气成分萃取效果比较[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 234-241
- [21] HUANG X H, ZHENG X, CHEN Z H, et al. Fresh and grilled eel volatile fingerprinting by e-Nose, GC-O, GC-MS and GC×GC-QTOF combined with purge and trap and solvent-assisted flavor evaporation[J]. Food Research International, 2019, 35: 32-43
- [22] KOO I, SHI X, KIM S, et al. iMatch2: Compound identification using retention index for analysis of gas chromatography-mass spectrometry data[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1337: 202-210
- [23] WANG B, SHEN H, FANG A, et al. A regression model for calculating the second dimension retention index in comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1451: 127-134
- [24] VEENAAS C, HAGLUND P. A retention index system for comprehensive two-dimensional gas chromatography using polyethylene glycols[J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1536: 67-74
- [25] ZHAO Y, ZHANG J, WANG B. A method of calculating the second dimension retention index in comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(18): 2577-2583
- [26] 李梁. 硫醚的合成分析及工艺提纯[J]. 广州化工, 2013, 41(15): 103-105
- [27] 王文亮, 王世清, 李晓玲, 等. 洋葱的活性成分药理功效及产品开发综述[J]. 中国食物与营养, 2013, 19(11): 37-39
- [28] 王春燕. 甲硫醇合成二甲基二硫醚应动力学研究与反应器设计[D]. 重庆: 重庆大学, 2014
- [29] 孙宝国, 田红玉, 郑福平, 等. 中国含硫香料的现状和发展趋势[C]. 上海: 中国香料香精学术研讨会, 2006
- [30] 王华, 宋建强, 梁艳英, 等. 搅拌棒萃取-气相色谱-质谱联用法分析‘媚丽’桃红葡萄酒中的香气成分[J]. 食品科学, 2014, 35(2): 177-181
- [31] 李树萍, 邱诗棋, 吴宛芹, 等. 气相色谱-嗅闻-质谱联用分析红枣白兰地风味成分[J]. 食品科学, 2017, 38(4): 187-191
- [32] SUN W, ZHAO Q, ZHAO H, et al. Volatile compounds of Cantonese sausage released at different stages of processing and storage [J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 319-325
- [33] 王玲平, 周生茂, 戴丹丽, 等. 植物酚类物质研究进展[J]. 浙江农业学报, 2010, 22(5): 696-701

收稿日期: 2019-06-30

欢迎订阅 2021 年《食品研究与开发》

《食品研究与开发》是由天津市食品研究所有限公司和天津市食品工业生产力促进中心主办, 国内外公开发行的食品专业科技期刊, 1980 年创刊, 半月刊, 采用国际流行开本大 16 开。其专业突出, 内容丰富, 印刷精美, 是一本既有基础理论研究, 又包括实用技术的刊物。本刊已被“万方数据库”、“中文科技期刊数据库”、《乌利希期刊指南》、美国《化学文摘》、英国国际农业与生物科学研究中心 (CABI)、英国《食品科技文摘》(FSTA) 等知名媒体收录, 并被列入“中文核心期刊”、“中国科技核心期刊”、RCCSE 中国核心学术期刊 (A)。主要栏目有: 基础研究、应用技术、检测分析、生物工程、专题论述、食品机械等。

本刊国内统一刊号 CN 12-1231/TS; 国际刊号 ISSN 1005-6521; 邮发代号: 6-197。全国各地邮局及本编辑部均可订阅。从本编辑部订阅全年刊物享八折优惠。2020 年定价: 30 元/册, 全年 720 元。

本编辑部常年办理邮购, 订阅办法如下:

(1) 邮局汇款。地址: 天津市静海区静海经济开发区南区科技路 9 号; 收款人: 《食品研究与开发》编辑部; 邮政编码: 301600。

(2) 银行汇款。开户银行: 工商银行静海支行, 行号: 102110000863。

账号: 0302095119300204171; 单位: 天津市食品研究所有限公司。

《食品研究与开发》编辑部

www.tjfrad.com.cn

E-mail: tjfood@vip.163.com

电话(传真): 022-59525671