

苍葱不同部位挥发油成分的 HS-SPME-GC-MS 分析

李雅萌, 王亚茹, 周柏松, 杨娜, 刘金平, 李平亚*
(吉林大学药学院, 长春 130021)

[摘要] 目的:对苍葱鳞茎、茎叶、花柱、须根 4 个部位的挥发性化学成分进行测定分析,为探究苍葱不同部位的有效成分提供参考,为进一步开发苍葱的药用价值提供理论依据。方法:采用顶空固相微萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPME)技术提取苍葱 4 个部位的挥发油,运用气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对挥发油成分进行分析和鉴定,采用色谱峰面积归一化法确定各成分的相对含量。结果:从苍葱 4 个部位中共分离鉴定出 179 种挥发性成分,共有化合物 12 种。从鳞茎中鉴定出甲基烯丙基二硫醚、二烯丙基二硫醚、二甲基二硫醚等 57 种成分,质量分数占 98.94%;茎叶中鉴定出 1,3-二噻烷,2-己烯醛,二甲基二硫醚等 48 种成分,质量分数占 97.36%;花柱中鉴定出 1,3-二噻烷、二甲基二硫醚等 82 种成分,质量分数占 92.90%;须根中鉴定出二甲基二硫醚,1,3-二噻烷,二甲基三硫醚等 51 种成分,质量分数占 85.89%。结论:苍葱 4 个部位挥发油的量和成分均存在一定的差异,但主要成分都为含硫化合物,含硫化合物最多的部位是鳞茎,占总质量分数 79.75%。

[关键词] 苍葱;挥发油;顶空-固相微萃取;气相色谱-质谱法;含硫化合物

[中图分类号] R284.1;R282.6;R22;R243 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)08-0070-09

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.20180896

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20171212.1738.008.html>

[网络出版时间] 2017-12-13 13:14

Chemical Constituents of Volatile Oil from Different Parts of *Allium victorialis* by HS-SPME-GC-MS

LI Ya-meng, WANG Ya-ru, ZHOU Bai-song, YANG Na, LIU Jin-ping, LI Ping-ya*
(School of Pharmaceutical Sciences, Jilin University, Changchun 130021, China)

[Abstract] **Objective:** To determine the constituents of the volatile oil from bulbs, stems and leaves, styles and fibrous roots of *Allium victorialis*, so as to provide reference for studying the effective components on different parts of *A. victorialis*. **Method:** The volatile oil was extracted from 4 parts by using headspace solid phase microextraction (HS-SPME), and then analyzed by gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). The relative content of each component was determined by chromatographic peak area normalization. **Result:** A total of 179 volatile compounds were isolated from the four parts of the *A. victorialis*, including 12 common compounds. Among them, 57 compounds, like methyl allyl disulfide, diallyl disulfide and dimethyl disulfide in bulbs, were identified, and the relative content was 98.84%. Among them, 48 compounds, like 1, 3-dithiane, 2-hexenal and dimethyl disulfide in stems and leaves, were identified, and the relative content was 97.36%. Eighty-two components, such as 1, 3-dithiane and dimethyl disulfide in styles, were identified, and the relative content was 92.90%. Fifty-one components, like dimethyl disulfide, 1, 3-dithiane and dimethyl trisulfide, were identified in the roots, and the relative content was 85.89%. **Conclusion:** The components of volatile oil are mainly sulfur compounds. Bulb has the largest content of sulfur compounds, accounting for 79.75% of the total content.

[Key words] *Allium victorialis*; volatile oil; headspace solid phase micro extraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); sulfur compounds

[收稿日期] 20170926(004)

[第一作者] 李雅萌,在读硕士,从事天然药物化学成分及其生物活性的研究,E-mail:liyameng2012@sina.cn

[通信作者] *李平亚,教授,从事天然药物化学成分及其生物活性的研究,Tel:0431-85619803,E-mail:lipy@jlu.edu.cn

苍葱别名格葱、隔葱、鹿耳葱、角葱,因其四季都有,耐寒且遇寒生长更茂盛,味辛辣如葱而又得名寒葱^[1],始见于《尔雅》,古代多部经典医书对其均有记载,其功效为止血、散癖、化痰、镇痛^[2]。苍葱为有柱状茎,须根多,鳞茎柱状圆锥形,单生或数株聚生,外被多层色网状残存叶鞘,基生叶 2~3 个,椭圆形或斜椭圆形。长 8~20 cm,宽 3~10 cm。苍葱生长于海拔 1 000~2 500 m 的阴湿山坡、林下、草地或沟边,在我国黑龙江,吉林,辽宁,河北,山西,内蒙古,陕西,甘肃(东部),四川(北部),湖北,河南和浙江(天目山)等多个省份有分布,但数量均少,分布稀疏。在长白山区,苍葱分布在山脉海拔 500~1 000 m 阴坡山林中。目前在吉林省内,敦化、长白、安图及辽源地区有少量分布^[3]。苍葱是一种珍稀山野菜,曾专为清代宫廷贡品,民间不得食用。苍葱整株有独特的鲜蒜味,嫩苗叶可蘸酱、腌渍、炒食、加工什锦袋菜等,也可代替葱做调味品。长白山野生苍葱由于生态环境独特,其葱香味浓,并略带爽口野味,口感极佳。苍葱中富含有机物、维他命等营养成分,是无污染的天然保健食品。现已有含硫化合物^[4-6]、黄酮类化合物^[7]、甾体化合物^[8]和糖类等多种化学成分先后从苍葱中被发现。然而,相对于其他葱属植物,苍葱的基础研究却大大滞后,其化学成分的分布及其性质,目前研究相对较少,认识并不充分。为深入研究苍葱不同部位挥发油成分的差异,本课题组采用顶空固相微萃取(HS-SPME)技术结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分别对新鲜苍葱的鳞茎、茎叶、花柱、须根 4 个部位的挥发油类成分进行了定性与定量研究,为苍葱挥发油的药理活性研究提供物质基础,同时也为苍葱不同药用部位的筛选及新的药用价值提供一定参考。

1 材料

固相微萃取装置,PDMS/DVB 萃取纤维头(涂层厚度 65 μm)(美国 Supelco 公司),5975-6890N 气相色谱/质谱联用仪(美国 Agilent 公司),FA1104N 型电子分析天平(上海菁华科技仪器有限公司)。

苍葱药材于 2017 年 6 月采自吉林省辽源市东丰县,由吉林大学李平亚教授鉴定为百合科多年生草本植物苍葱 *Allium victorialis* 的新鲜全草。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取 剥取新鲜苍葱的鳞茎、茎叶、花柱、须根适量,剪碎。分别称取各部位 5 g,NaCl 3.6 g,加入到 150 mL 顶空萃取瓶,加入沸水 50 mL,以氟乙烯封口,70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴平衡 30 min,插入装有

65 μm PDMS/DVB 萃取头的手动进样器,吸附 60 min 后,取出萃取头插入色谱进样口中,250 $^{\circ}\text{C}$ 解吸 5 min。

2.2 挥发油的检测

2.2.1 色谱条件 Agilent HP-35 气相毛细管柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm);程序升温,起始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$;进样口温度选择 260 $^{\circ}\text{C}$,载气为 He(纯度 99.99%),流速设定 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,不分流进样。

2.2.2 质谱条件 电子电离源(EI),电子轰击能量 70 eV,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,采集模式为全扫描,质量扫描范围 m/z 20~600,扫描速度 150 $\text{aum}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2.3 定性定量方法 苍葱 4 个部位样品经 SPME 萃取,GC-MS 分析得到总离子流色谱见图 1。通过 HPMSD 化学工作站检索 NIST02.L 标准质谱图库,结合人工图谱解析,并综合文献分析鉴定,确定其中化学成分,采用峰面积归一化法计算各组分质量分数。结果见表 1。

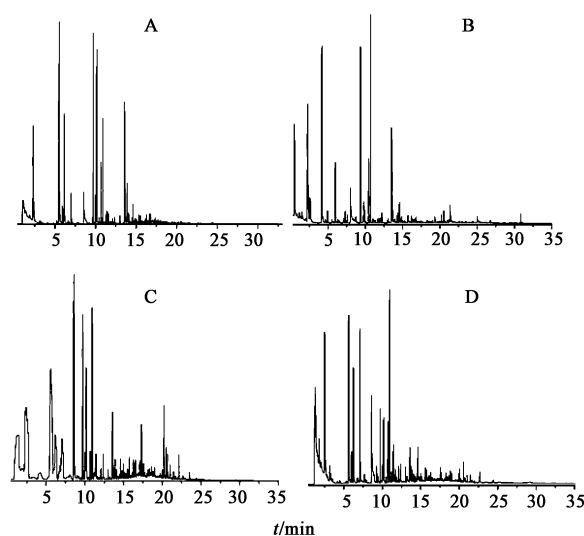


图 1 鳞茎(A),茎叶(B),花柱(C),须根(D)的总离子流
Fig.1 Total ion chromatogram of bulb(A), stems and leaves(B), style(C), fibrous root(D)

苍葱鳞茎中鉴定出 57 个成分,质量分数占 98.94%;茎叶中鉴定出 48 个成分,质量分数占 97.36%;花柱中鉴定出 82 个成分,质量分数占 92.90%;须根中鉴定出 51 个成分,质量分数占 85.89%。4 个部位共同含有的化合物 12 个,分别为二甲基二硫醚,1,3-二噻烷,二甲基三硫醚,二烯丙基二硫醚,二甲基四硫醚,双甲硫基甲烷,苯甲醛,癸醛,2-乙基己醇,对二噻烷-2,3-二醇,八甲基环四硅氧烷,2,2,-二乙氧基四氢呋喃。苍葱鳞茎中含量较多的化合物是甲基烯丙基二硫醚(19.88%),

表 1 洋葱不同部位的挥发油成分分析

Table 1 Chemical constituents of volatile oil in different parts of *Allium victorialis*

分类	化合物名称	分子式	质量分数/%			
			花柱	茎叶	鳞茎	须根
含硫化合物	disulfide, dimethyl 二甲基二硫醚	C ₂ H ₆ S ₂	17.51	9.86	11.28	14.21
	1,3-dithiane 1,3-二噻烷	C ₄ H ₈ S ₂	18.74	17.09	9.07	12.04
	dimethyl trisulfide 二甲基三硫醚	C ₂ H ₆ S ₃	5.32	4.99	2.43	10.12
	diallyl disulphide 二烯丙基二硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₂	7.97	8.83	11.96	3.09
	propanenitrile, 3-(methylthio)- 3-甲硫基丙腈	C ₄ H ₇ NS	0.97	-	-	-
	tetrasulfide, dimethyl 二甲基四硫醚	C ₂ H ₆ S ₄	0.50	0.36	0.30	0.76
	2,4-dithiapentane 双甲硫基甲烷	C ₃ H ₈ S ₂	1.09	0.75	0.82	1.17
	disulfide, methyl (methylthio) methyl 甲基(甲硫基)甲基二硫醚	C ₃ H ₈ S ₃	0.31	-	-	-
	methanethioamide, N,N-dimethyl- N,N-二甲基-甲硫醚	C ₃ H ₇ NS	0.07	-	-	-
	2-butanone, 3-(phenylthio)- 3-苯硫基-2-丁酮	C ₁₀ H ₁₂ OS	0.18	-	-	-
	2-piperidinethione 2-吡啶硫酮	C ₅ H ₉ NS	0.14	-	-	-
	tetrasulfide, di-2-propenyl 二-2-丙烯基四硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₄	-	0.26	0.10	-
	3-ethenyl-3,4-dihydro-1,2-dithiin 3-乙烯基-3,4-二氢-1,2-二噻因	C ₆ H ₈ S ₂	-	1.06	-	-
	3-ethenyl-3,6-dihydro-1,2-dithiin 3-乙烯基-3,6-二氢-1,2-二噻因	C ₆ H ₈ S ₂	-	0.18	-	-
	1,3-dithiolane-2-thione 1,3-二硫戊环-2-硫酮	C ₃ H ₄ S ₃	-	0.19	-	-
	1-chloro-2-(methylthio) ethane 1-氯-2-甲硫基乙烷	C ₃ H ₇ ClS	-	4.12	-	-
	trisulfide, di-2-propenyl 二-2-丙烯基三硫醚	C ₆ H ₁₀ S ₃	-	1.94	1.30	0.72
	2-mercapto-2-thiazoline 2-巯基-2-噻唑啉	C ₃ H ₅ NS ₂	-	0.26	0.11	-
	2H-1-benzothioapyran, octahydro-2-methyl- 八氢-2-甲基-1-苯并噻喃	C ₁₀ H ₁₈ S	-	0.16	-	-
	disulfide, bis(2-sulphydrylethyl)- 2,2'-硫代双乙硫醇	C ₄ H ₁₀ S ₄	-	0.18	-	-
	2-mercaptoethyl ether 2,2'-氧代双乙硫醇	C ₄ H ₁₀ OS ₂	-	0.17	-	-
	allyl sulfide 二烯丙基硫醚	C ₆ H ₁₀ S	-	-	0.07	-
	thiophene, 2,5-dimethyl- 2,5-二甲基噻吩	C ₆ H ₈ S	-	-	0.34	-
	disulfide, methyl 2-propenyl 甲基烯丙基二硫醚	C ₄ H ₈ S ₂	-	-	19.88	-
	disulfide, methyl propyl 甲基丙基二硫醚	C ₄ H ₁₀ S ₂	-	-	1.60	-
	1,4,6-oxadiazocane-5-thione 1,4,6-恶二酮-5-硫酮	C ₅ H ₁₀ N ₂ OS	-	-	9.96	-
	1,2-dithiacyclopentane 1,2-二硫杂环戊烷	C ₃ H ₆ S ₂	-	-	0.23	-
	allyl methyl sulfide 烯丙基甲基硫醚	C ₄ H ₈ S	-	-	0.44	-
	propane, 2-methoxy-1,3-bis(methylthio)- 2-甲氧基-1,3-双甲硫基丙烷	C ₆ H ₁₄ OS ₂	-	-	5.47	-
	bis(2-hydroxyethylthio) methane 双2-羟基乙硫基甲烷	C ₅ H ₁₂ O ₂ S ₂	-	-	0.22	-
	propanoic acid, 2-mercapto- 2-巯基-丙酸	C ₃ H ₆ O ₂ S	-	-	1.62	-
	thiophene, 2-methoxy- 2-甲氧基噻吩	C ₅ H ₆ OS	-	-	0.41	-
	propenyl sulfide 丙烯硫醚	C ₆ H ₁₀ S	-	-	0.57	0.39
	thiazole, 5-methoxy- 5-甲氧基噻唑	C ₄ H ₅ NOS	-	-	0.10	-
	methyl 2-(methylthio) butyrate 2-甲硫基丁酸甲酯	C ₆ H ₁₂ O ₂ S	-	-	0.29	-
	thiazole, 4,5-dimethyl- 4,5-二甲基噻唑	C ₅ H ₇ NS	-	-	0.04	-
	1-butanethiol, 4-(methylthio)- 4-甲硫基-1-丁硫醇	C ₅ H ₁₂ S ₂	-	-	0.47	-
	isobutyl isothiocyanate 异硫氰酸异丁酯	C ₅ H ₉ NS	-	-	0.07	-
	4-(methylthio)-1-butene 4-甲硫基-1-丁烯	C ₅ H ₁₀ S	-	-	0.11	-

续表 1

分类	化合物名称	分子式	质量分数/%			
			花柱	茎叶	鳞茎	须根
	2-mercapto-4-methyloxazole 2-巯基-4-甲基恶唑	C ₄ H ₅ NOS	-	-	0.19	-
	3-methyl-2-thioxo-4-thiazolidinone 3-甲基-2-硫代-4-噻唑烷酮	C ₄ H ₅ NOS ₂	-	-	0.07	-
	S-methyl methanethiosulphonate S-甲基甲磺酸甲硫酯	C ₂ H ₆ O ₂ S ₂	-	-	0.34	-
	methylene dithiocyanate 亚甲基二硫代氰酸酯	C ₃ H ₂ N ₂ S ₂	-	-	-	1.52
	(E)-methyl 1-propenyl sulfide (E)-1-丙烯基甲硫醚	C ₄ H ₈ S	-	-	-	1.27
	(2S)-1-butanol, 2-amino-4-(methylthio)- (2S)-2-氨基-4-甲硫基丁醇	C ₅ H ₁₃ NOS	-	-	-	1.77
	benzene, [2-(methylthio)ethyl]- 2-甲硫基乙基苯	C ₉ H ₁₂ S	-	-	-	0.51
	1,3-dithiane-2-carboxylic acid, ethyl ester 1,3-二噻烷-2-羧酸乙酯	C ₇ H ₁₂ O ₂ S ₂	-	-	-	0.26
酮	3-pyrazolidinone, 1,4-dimethyl 1,4-二甲基-3-吡唑烷酮	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	0.08	-	-	-
	2-undecanone, 6,10-dimethyl- 6,10-二甲基-2-十一烷酮	C ₁₃ H ₂₆ O	0.08	-	-	-
	(5Z)-6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one (5Z)-6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0.30	-	-	-
	3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-, (E)-4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-烯基)3-丁烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₀ O	0.40	0.07	-	-
	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	1.07	-	-	-
	2,3-octanedione 2,3-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	-	0.10	-	-
	(E)-6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one (E)-6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₂ O	-	0.19	-	-
	2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl 6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	C ₁₈ H ₃₆ O	-	0.36	-	-
	2-undecanone 2-十一烷酮	C ₁₁ H ₂₂ O	-	-	-	0.30
	3(2H)-furanone, 5-methyl-2-octyl- 5-甲基-2-辛基-3-呋喃酮	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	-	-	-	0.42
	5,9-undecadien-2-one, 6,10-dimethyl- 6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	C ₁₃ H ₂₂ O	-	-	-	0.46
醛	2-hexenal 2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	0.36	16.20	-	-
	benzaldehyde 苯甲醛	C ₇ H ₆ O	1.37	0.15	0.14	0.43
	2-octenal, (E)- (2E)-辛烯醛	C ₈ H ₁₄ O	0.12	-	-	-
	benzaldehyde, 2,5-dimethyl- 2,5-二甲基苯甲醛	C ₉ H ₁₀ O	0.08	-	-	-
	decanal 癸醛	C ₁₀ H ₂₀ O	0.19	0.15	0.16	0.53
	2-undecenal 2-十一碳烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	0.06	-	0.17	0.23
	3-hexenal 3-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	-	0.55	-	-
	2,4-heptadienal, (E,E)- (E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	-	0.18	-	-
	nonanal 壬醛	C ₉ H ₁₈ O	-	0.46	-	0.64
	hexanal 己醛	C ₆ H ₁₂ O	-	-	-	1.12
	2-nonenal, (E)- (E)-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	-	-	-	0.24
	2,4-decadienal 2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	-	-	-	0.26
醇	cyclohexanol, 4-(1,1-dimethylethyl)-, cis- 顺式-4-(1,1-二甲基乙基)环己醇	C ₁₀ H ₂₀ O	0.52	-	-	-
	1-hexanol, 2-ethyl- 2-乙基己醇	C ₈ H ₁₈ O	15.49	5.01	5.14	10.87
	p-dioxane-2,3-diol 对二恶烷-2,3-二醇	C ₄ H ₈ O ₄	0.40	2.94	2.86	2.52
	2-methyl-3-furanthiol 2-甲基-3-呋喃硫醇	C ₅ H ₆ OS	0.13	-	-	-
	trans-2-dodecen-1-ol (E)-2-十二碳烯-1-醇	C ₁₂ H ₂₄ O	0.05	-	-	-
	2,6,10-dodecatrien-1-ol, 3,7,11-trimethyl- 3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.21	-	-	-

续表 1

分类	化合物名称	分子式	质量分数/%			
			花柱	茎叶	鳞茎	须根
	<i>trans</i> -nerolidol 反式橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.32	-	-	-
	2-hexyl-1-octanol 2-己基辛醇	C ₁₄ H ₃₀ O	0.23	-	-	-
	(<i>E,E,E</i>)-geranylgeranyl alcohol (<i>E,E,E</i>)-香叶基香叶醇	C ₂₀ H ₃₄ O	0.04	-	-	-
	2-hexen-1-ol, (<i>E</i>)- (<i>E</i>)-2-己烯醇	C ₆ H ₁₂ O	-	3.12	-	-
	pentyl vinyl carbinol 戊基乙烯基甲醇	C ₈ H ₁₆ O	-	0.22	-	-
	2-propanol, 1-methoxy- 1-甲氧基-2-丙醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	-	-	-	0.72
	2-methylene cyclopentanol 2-亚甲基环戊醇	C ₆ H ₁₀ O	-	-	-	0.70
	trimethylsilyl methanol 三甲基硅烷基甲醇	C ₄ H ₁₂ OSi	4.84	-	-	2.59
酸	decanoic acid, 2-hydroxy- 2-羟基癸酸	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	0.11	-	-	-
	tetradecanoic acid 十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	0.30	-	-
	tetradecanoic acid, 2-hydroxy- 2-羟基十四烷酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₃	-	-	-	0.47
含氮	benzeneethanamine, <i>N</i> -(3-chloropropyl)- α -methyl- <i>N</i> -(3-氯丙基)- α -甲基苯乙胺	C ₁₂ H ₁₈ ClN	0.59	-	-	-
	4-(benzylamino)-1,2,4-triazole 4-苄基氨基-1,2,4-三唑	C ₉ H ₁₀ N ₄	0.28	-	-	-
	2-methyl-6-nitroaniline 2-甲基-6-硝基苯胺	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	0.52	-	-	-
	caprolactam 己内酰胺	C ₆ H ₁₁ NO	0.14	-	-	-
	1-oxyde de 5-chloro-2,1,3-benzoxadiazole 1-氧代-5-氯-2,1,3-苯并恶二唑	C ₆ H ₃ ClN ₂ O ₂	0.12	-	-	-
	4-fluoro-6-aminopyrimidine 6-氟-4-嘧啶胺	C ₄ H ₄ FN ₃	0.06	-	-	-
	pyridine, 2,4,6-trimethyl- 2,4,6-三甲基吡啶	C ₈ H ₁₁ N	0.24	-	-	-
	propanamide, 2-hydroxy- 2-羟基丙酰胺	C ₃ H ₇ NO ₂	-	0.18	-	-
	9-octadecenamide, (9 <i>Z</i>)- (9 <i>Z</i>)-十八烯酰胺	C ₁₈ H ₃₅ NO	-	0.42	-	-
	diethylamine, 2,2'-dichloro- 2,2'-二氯-二乙胺	C ₄ H ₉ Cl ₂ N	-	-	0.27	-
	4-methoxy-3-pyrrolin-2-one 4-甲氧基-3-吡咯啉-2-酮	C ₅ H ₇ NO ₂	-	-	0.42	-
	benzotrile, 2-fluoro- 2-氟苄腈	C ₇ H ₄ FN	-	-	0.15	-
	4-pyridazinamine 4-哒嗪	C ₄ H ₅ N ₃	-	-	-	0.40
杂氧	cyclotetrasiloxane, octamethyl- 八甲基环四硅氧烷	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	0.19	0.46	0.06	0.16
	2,2-diethoxytetrahydrofuran 2,2,-二乙氧基四氢呋喃	C ₈ H ₁₆ O ₃	5.26	9.37	4.69	7.35
	cyclopentasiloxane, decamethyl- 十甲基环五硅氧烷	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	0.14	0.20	0.10	-
	1,3,2-benzodioxaborole, 2-hydroxy- 2-羟基-1,3-苯并二恶唑硼	C ₆ H ₅ BO ₃	0.04	-	-	-
	cyclohexasiloxane, dodecamethyl- 十二甲基环己基硅氧烷	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	0.11	-	0.38	-
	1,3-dioxane, 4,6-dimethyl-2-pentadecyl- 4,6-二甲基-2-十五烷基-1,3-二恶烷	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.11	-	-	-
	oxalamide, <i>n</i> -decyl- <i>N'</i> -pyridin-2-yl 二甲氧基甲基苯	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.06	-	-	-
	oxirane, 2-decyl-3-(5-methylhexyl)-, <i>cis</i> - 顺式-2-癸基-3-(5-甲基己基)环氧乙烷	C ₁₉ H ₃₈ O	0.07	-	-	-
	diethyl ether 二辛醚	C ₁₆ H ₃₄ O	0.16	-	-	-
	heptasiloxane, hexadecamethyl- 十六烷基七硅氧烷	C ₁₆ H ₄₈ O ₆ Si ₇	0.15	-	-	-
	cyclononasiloxane, octadecamethyl- 十八烷基环壬基硅氧烷	C ₁₈ H ₅₄ O ₉ Si ₉	0.12	-	-	-
	heptasiloxane, hexadecamethyl- 十六烷基七硅氧烷	C ₁₆ H ₄₈ O ₆ Si ₇	0.38	-	-	-
	cyclotrisiloxane, hexamethyl- 六甲基环三硅氧烷	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	-	0.92	0.21	0.48

续表 1

分类	化合物名称	分子式	质量分数/%			
			花柱	茎叶	鳞茎	须根
	ether, heptyl hexyl 庚基己基醚	C ₁₃ H ₂₈ O	-	0.26	-	-
	3-hydroxy-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane 3-羟基-1,7-二氧杂螺[5.5]十一烷	C ₉ H ₁₆ O ₃	-	0.35	-	-
	endo-2,3-O-ethylidene-β-D-erythrosucrose 内-2,3-O-亚乙基-β-赤霉素	C ₆ H ₁₀ O ₄	-	-	0.63	-
	benzoic acid, 3,4,5-trihydroxy- 3,4,5-三羟基苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₅	-	-	0.15	-
	silane, [(5-methoxypentyl)oxy]trimethyl- [(5-甲氧基戊基)氧基]硅烷	C ₉ H ₂₂ O ₂ Si	-	-	0.32	-
	cycloheptasiloxane, tetradecamethyl- 十四烷基环己基硅氧烷	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇	-	-	0.38	-
	furan, -pentyl- 2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	-	-	-	0.39
	benzene, 1-ethenyl-4-methoxy- 1-乙烯基-4-甲氧基苯	C ₉ H ₁₀ O	-	-	-	0.48
	furan, 2-butyltetrahydro- 2-丁基四氢呋喃	C ₈ H ₁₆ O	-	-	-	0.59
	octadecanal 十八烷	C ₁₈ H ₃₆ O	-	-	-	0.23
	dicaprylyl ether 二辛基醚	C ₁₆ H ₃₄ O	-	-	-	0.31
	oxirane, heptadecyl- 2-十七烷基环氧乙烷	C ₁₉ H ₃₈ O	-	-	-	0.37
	1,15-dihydro hexadecamethyl octasiloxane 1,15-二氢十六烷基八氢硅氧烷	C ₁₆ H ₅₀ O ₇ Si ₈	-	-	-	0.25
酯类	3-hexen-1-ol, acetate, (Z)- (Z)-3-己烯-1-醇乙酸酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	0.07	0.70	-	-
	β-L-threo-hex-4-enopyranoside 4-deoxy-2-O-methyl-, methyl ester β-L-4-烯吡喃糖苷酸甲酯	C ₉ H ₁₄ O ₆	0.37	-	-	-
	2-hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexylidene-1-acetic acid lactone 2-羟基-2,6,6-三甲基亚环己基-1-乙酸内酯	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	0.09	-	-	-
	1,2-benzenedicarboxylic acid diisobutyl ester 1,2-苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.43	-	-	-
	pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester 14-甲基-十五烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.20	-	-	-
	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.11	-	-	-
	acetic acid, 2-[(3,4-dimethylphenyl)amino]-2-ox-, ethyl ester 2-[(3,4-二甲苯基)氨基]-2-氧代乙酸乙酯	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	0.35	-	-	-
	pentanoic acid, cyclohexyl ester 戊酸环己酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	-	0.36	0.22	-
	acetic acid, hexyl ester 乙酸己酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	0.09	-	-
	(2E)-hexenyl acetate (2E)-乙酸乙烯酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	-	0.46	-	-
	methyl (Z)-4-octenoate (Z)-4-辛烯酸甲酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	-	0.11	-	-
	dibutyl phthalate 邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	-	0.19	-	0.19
	dimethyl 2-allylmalonate 2-烯丙基丙二酸二甲酯	C ₈ H ₁₂ O ₄	-	-	0.29	-
	propanedioic acid, 2-ethyl-, 1,3-bis(1-methylpropyl) ester 丙二酸, 2-乙基, 1,3-双(1-甲基丙基)酯	C ₁₃ H ₂₄ O ₄	-	-	0.13	-
	phthalic acid, diisobutyl ester 邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	-	-	0.08	-
	cyclohexanecarboxylic acid, 2-phenylethyl ester 环己烷羧酸-2-苯基乙酯	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	-	-	-	0.25
	tetradecanoic acid, 1-methylethyl ester 十四烷酸 1-甲基乙基酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	-	0.34
	hexadecanoic acid, methyl ester 十六烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	-	0.22
碳氢	cyclohexene, 1-ethyl- 1-乙基环己烯	C ₈ H ₁₄	0.09	-	-	-
	benzene, (1-bromoethenyl)- 1-溴乙烯苯	C ₈ H ₇ Br	0.11	-	-	-
	cyclobutane, 1,1,2,2-tetrafluoro-3-(1,1,2,2-tetrafluorobutyl)- 1,1,2,2-四氟-3-(1,1,2,2-四氟丁基)-环丁烷	C ₈ H ₈ F ₈	0.08	-	-	-
	tetradecane 十四烷	C ₁₄ H ₃₀	0.21	-	0.15	0.24

续表 1

分类	化合物名称	分子式	质量分数/%			
			花柱	茎叶	鳞茎	须根
	cyclopentane, nonyl- 壬基环戊烷	C ₁₄ H ₂₈	0.07	-	-	-
	pentadecane 十五烷	C ₁₅ H ₃₂	0.19	-	-	-
	3-ethenyl-2,5-dimethyl-1,4-hexadiene 3-乙烯基-2,5-二甲基-1,4-己二烯	C ₁₀ H ₁₆	0.24	-	-	-
	1,5-heptadiene,2,6-dimethyl- 2,6-二甲基-1,5,5-庚二烯	C ₉ H ₁₆	0.76	-	-	-
	hexadecane 十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.18	-	0.07	0.19
	cyclopentane,1-butyl-2-propyl- 1-丁基-2-丙基环戊烷	C ₁₂ H ₂₄	0.08	-	-	-
	pentadecane,2,6,10-trimethyl- 2,6,10-三甲基十五烷	C ₁₈ H ₃₈	0.08	-	-	-
	cyclopentane, undecyl- 十一烷基环戊烷	C ₁₆ H ₃₂	0.13	-	-	-
	naphthalene,1,2,3-trimethyl-4-propenyl-, (E)- (E)-1,2,3-三甲基-4-丙烯基萘	C ₁₆ H ₁₈	0.12	-	-	-
	heptadecane 十七烷	C ₁₇ H ₃₆	0.20	-	-	-
	pentadecane,2,6,10,14-tetramethyl 2,6,10,11-四甲基十六烷	C ₁₉ H ₄₀	0.10	-	-	-
	1,13-tetradecadiene 1,13-十四二烯	C ₁₄ H ₂₆	0.13	-	-	-
	cycloundecane, 1,1,2-trimethyl- 1,1-二甲基环十二烷	C ₁₄ H ₂₈	0.13	-	-	-
	octadecane 十八烷	C ₁₈ H ₃₈	0.07	-	-	-
	11,13-dimethyl-12-tetradecen-1-olacetate (1 α ,2 β ,5 α)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚烷	C ₁₀ H ₁₈	0.10	-	-	-
	5-octadecene, (5E)- (5E)-5-十八碳烯	C ₁₈ H ₃₆	0.05	-	-	-
	1,19-eicosadiene 1,19-二十碳二烯	C ₂₀ H ₃₈	0.10	-	-	-
	nonadecane 十九烷	C ₁₉ H ₄₀	0.04	-	-	-
	heneicosane 二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	0.04	-	-	-
	1-propyne,3-bromo- 3-溴-1-丙炔	C ₃ H ₃ Br	-	0.40	-	-
	cyclohexane, methyl- 甲基环己烷	C ₇ H ₁₄	-	0.19	-	-
	1-decene 1-癸烯	C ₁₀ H ₂₀	-	0.33	-	-
	cyclohexane 环己烷	C ₆ H ₁₂	-	-	0.06	-
	(6Z)-tridecene (6Z)-十三烯	C ₁₃ H ₂₆	-	-	0.05	-
	dialkylzinc 二丙烯基锌	C ₆ H ₁₀ Zn	-	-	1.82	-
	1,2-dichloroethylene 1,2-二氯乙烯	C ₂ H ₂ Cl ₂	-	-	0.25	-
	1-propyne,3-chloro- 3-氯丙炔	C ₃ H ₃ Cl	-	-	-	0.72
	benzene,1,3,5-trimethyl- 1,3,5-三甲基苯	C ₉ H ₁₂	-	-	-	0.23
	benzene, pentyl- 戊基苯	C ₁₁ H ₁₆	-	-	-	0.35
	eicosane 二十烷	C ₂₀ H ₄₂	-	-	-	0.50
	heneicosane 二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	-	-	-	0.29

二烯丙基二硫醚(11.96%),二甲基二硫醚(11.28%);茎叶中含量较多的化合物是1,3-二噻烷(17.09%),2-己烯醛(16.20%),二甲基二硫醚(9.86%);花柱中含量较多的化合物是1,3-二噻烷(18.74%),二甲基二硫醚(17.51%),2-乙基己醇(15.49%);须根中含量较多的化合物是二甲基二硫醚(14.21%),1,3-二噻烷(12.04%),二甲基三

硫醚(10.12%)。

3 讨论

3.1 化学成分种类分析 苍葱4个提取部位的样品中共分离鉴定出179种挥发性成分,其中包括47种含硫类,11种酮类,12种醛类,14种醇类,3种酸类,18种酯类,13种含氮类,26种杂氧类和35种碳氢类,见表1。从测定结果可知,苍葱中挥发性成分

种类数量最多的是含硫类化合物,其次为碳氢类和杂氧类等。鳞茎中含硫类挥发性成分总含量较其他 3 个部位高,为 79.75%;茎叶中含硫类挥发性成分总质量分数为 52.77%;花柱中含硫类挥发性成分总质量分数为 59.55%;须根中含硫类挥发性成分总质量分数为 47.83%。

鳞茎、茎叶、花柱、须根中碳氢类化合物分别含有 6, 3, 23, 7 种。鳞茎中碳氢类总质量分数为 2.4%;茎叶中碳氢类总质量分数为 0.92%;花柱中碳氢类总质量分数为 3.21%;须根中碳氢类总质量分数为 2.52%。4 个部位含有的碳氢化合物种类存在明显的差异。

鳞茎中含有杂氧类化合物 9 种,质量分数为 6.92%;茎叶中含有杂氧类化合物 6 种,质量分数为 11.56%;花柱中含有杂氧类化合物 12 种,质量分数为 6.79%;须根中含有杂氧类化合物 10 种,质量分数为 10.61%。4 个部位中含量最高的杂氧类挥发性成分均为 2,2,-二乙氧基四氢呋喃,在鳞茎、茎叶、花柱和须根中的质量分数分别为 4.69%, 9.37%, 5.26%, 7.35%。

鳞茎中含有酯类化合物 4 种,质量分数为 0.72%;茎叶中含有酯类化合物 6 种,质量分数为 1.91%;花柱中含有酯类化合物 7 种,质量分数为 1.62%;须根中含有酯类化合物 4 种,质量分数为 1%。鳞茎与茎叶中都含有的酯类化合物是戊酸环己酯,质量分数分别为 0.22% 和 0.36%;茎叶与花柱中都含有的酯类化合物是(Z)-3-己烯-1-醇乙酸酯,质量分数分别为 0.70% 和 0.07%;须根与茎叶中都含有的酯类化合物是邻苯二甲酸二丁酯,质量分数均为 0.19%。

鳞茎中含有醇类化合物 2 种,质量分数为 8%;茎叶中含有醇类化合物 4 种,质量分数为 11.29%;花柱中含有醇类化合物 10 种,质量分数为 22.23%;须根中含有醇类化合物 5 种,质量分数为 17.40%。4 个部位共同含有的醇类化合物为 2-乙基己醇和对二恶烷-2,3-二醇,2-乙基己醇在鳞茎、茎叶、花柱和须根中的质量分数分别为 5.14%, 5.01%, 15.49%, 10.87%;对二恶烷-2,3-二醇在鳞茎、茎叶、花柱和须根中的质量分数分别为 2.86%, 2.94%, 0.40%, 2.52%。

鳞茎、茎叶、花柱、须根中醛类化合物分别含有 3, 6, 6, 7 种,质量分数分别为 0.47%, 7.69%, 2.18%, 3.45%。4 个部位共同含有的醛类化合物为苯甲醛和癸醛,苯甲醛的质量分数分别为

0.14%, 0.15%, 1.37%, 0.43%;癸醛的质量分数分别为 0.16%, 0.15%, 0.19%, 0.53%。

茎叶中含有酮类化合物 4 种,质量分数为 0.72%;花柱中含有酮类化合物 5 种,质量分数为 1.93%;须根中含有酮类化合物 3 种,质量分数为 17.40%,鳞茎中不含有酮类化合物。

鳞茎中含有含氮类化合物 3 种,质量分数为 0.84%;茎叶中含有含氮类化合物 2 种,质量分数为 0.60%;花柱中含有含氮类化合物 7 种,质量分数为 1.95%;须根中含有含氮类化合物 1 种,质量分数为 0.40%。

茎叶中含有 1 种酸类化合物十四烷酸,质量分数为 0.30%;花柱中含有 1 种酸类化合物 2-羟基癸酸,质量分数为 0.11%;茎叶中含有 1 种酸类化合物 2-羟基十四烷酸,质量分数为 0.47%。

3.2 成分差异分析 与文献[9]报道相比,本文对苍葱的鳞茎、茎叶、花柱、须根 4 个部位分别进行了挥发性成分的研究,结果发现,苍葱中挥发性成分主要为含硫化合物。此外,苍葱不同部位挥发油的量和成分均存在一定的差异,本实验共鉴定出 179 种化合物,鳞茎、茎叶、花柱、须根 4 个部位共有成分只有 12 种。

4 结论

本实验采用 HS-SPME 结合 GC-MS 方法对苍葱的鳞茎、茎叶、花柱、须根 4 个部位的挥发性成分进行测定并分析比较,HS-SPME 集取样、萃取、浓缩、进样于一体,萃取速度快、操作简便、富集效率高^[10-11]。结果发现,4 个部位中的主要挥发性成分都为含硫化合物,鳞茎、茎叶、花柱、须根中含硫类挥发性成分总质量分数分别为 79.75%, 52.77%, 59.55%, 47.83%。药理研究发现^[12],苍葱挥发性提取物中分离得到的二甲基二硫醚、甲基烯丙基三硫醚、甲基烯丙基硫醚和二烯丙基二硫醚对培养心肌细胞心率和振幅均有不同程度的增强作用。葱属植物在我国资源丰富,品种繁多,含硫化合物及黄酮化合物等是其中重要的活性成分,在防治心血管疾病^[13]、降血脂^[14-15]、降血糖^[16]、抗肿瘤^[17-18]及抗炎^[19-20]等方面有着潜在的疗效,极具开发价值。苍葱作为葱属植物中的一种,国内外对其化学成分的研究还不是很深入,对其药理方面的作用机制及构效关系研究更是少有报道,因此,建议充分利用我国植物资源,对苍葱进行深入系统研究,为开发新型、高效、安全的药物提供科学依据。

[参考文献]

- [1] 张忠宝,刘丽艳,许善花. 长白山苍葱生长习性及其栽培技术[J]. 北方园艺,2011(4):76-77.
- [2] 张德纯,祁占东,王海军. 苍葱资源保护和开发利用[J]. 中国蔬菜,2007,1(12):42-43.
- [3] 曲继松. 长白山苍葱主要生物学特性研究[D]. 长春:吉林农业大学,2007.
- [4] Nishimura H, Wijaya C H, Mizutani J. Volatile flavor components and antithrombotic agents: vinylthiols from *Allium victorialis* L. [J]. J Agric Food Chem, 1988,36(3):563-566.
- [5] Nishimura H, Takahashi T, Wijaya C H, et al. Thermochemical transformation of sulfur compounds in Japanese domestic *Allium*, *Allium victorialis* L. [J]. Biofactors,2000,13(1/4):257.
- [6] Wijaya C H, Nishimura H, Tanaka T, et al. Influence of drying methods on volatile sulfur constituents of Caucas (*Allium victorialis* L.) [J]. J Food Sci, 1991,56(1):72-75.
- [7] Woo K W, Moon E, Park S Y, et al. Flavonoid glycosides from the leaves of *Allium victorialis* var. *platyphyllum*, and their anti-neuroinflammatory effects [J]. Bioorg Med Chem Lett,2012,22(24):7465-7470.
- [8] Khan S, Fatima I, Kazmi M H, et al. A New steroidal alkaloid from *Allium victorialis* [J]. Chem Nat Compd, 2015, 51(6):1134-1137.
- [9] 张川云. 基于 SERS 的葱属植物挥发物研究[D]. 昆明:云南师范大学,2015.
- [10] 曹利,卢金清,叶欣. HS-SPME-GC-MS 联用分析不同栽培品种与薹艾不同部位的挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017,23(2):62-68.
- [11] 夏青松,卢金清,黎强. HS-SPME-GC-MS 联用分析炒制前后菜菔子中挥发性成分变化[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017,23(2):57-61.
- [12] 赵怀清,难波恒雄. 苍葱浸膏及其化合物对培养心肌细胞的作用[J]. 沈阳药科大学学报,1999,16(4):274-277.
- [13] 赵怀清,王学娅,难波恒雄. 苍葱中含硫化合物对培养心肌细胞的作用[J]. 药科学报,2000,35(1):4-6.
- [14] 李倩竹,赵玉娟,刘乔,等. 不同采摘时期长白山野生苍葱功效成分质量分数变化规律分析及降血脂作用研究[J]. 中山大学学报:自然科学版,2015,54(3):125-129.
- [15] KU S K, Chung I K, Cheon W H, et al. *Allium victorialis* leaf extract prevents high fat diet induced obesity in mice [J]. J Vet Clin, 2011,28(3):280-286.
- [16] Kim Y S, DONG H J, Lee I S, et al. Effects of *Allium victorialis* leaf extracts and its single compounds on aldose reductase, advanced glycation end products and TGF- β_1 expression in mesangial cells [J]. BMC Complement Altern Med,2013,13(1):251-257.
- [17] LI C, Lee Y M, Lee K C, et al. Biological activities of water and ethanolic extracts from *Allium victorialis* L. mature leaves [J]. Prev Nutr Food Sci,2011,16(3):236-241.
- [18] 苟卓越,邱晓红,马满玲. 葱属植物抗肿瘤作用的研究进展[J]. 中国药房, 2013(47):4501-4503.
- [19] 黄翠菊. 苍葱中抗炎活性成分的提取优化及作用研究[D]. 长春:吉林农业大学, 2016.
- [20] Lee E. Anti-inflammatory effects of *Allium victorialis* extract in lipopolysaccharide exposed rats and Raw264.7 cells [J]. Korean J Plant Res,2014,27(6):707-713.

[责任编辑 顾雪竹]