

王蓉, 曾文锦, 刘盼, 等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用法对 3 种洋葱挥发性风味成分的分析 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 319-327. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070239

WANG Rong, ZENG Wenjin, LIU Pan, et al. Analysis of Volatile Flavor Components in Three Onion by Headspace Solid Phase Microextraction Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 319-327. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070239

顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用法对 3 种洋葱挥发性风味成分的分析

王 蓉, 曾文锦, 刘 盼, 周 丽*, 任兴权, 杨雪芬, 赵 俊
(酒泉市食品检验检测中心, 甘肃酒泉 735000)

摘 要: 为研究洋葱挥发性成分, 利用顶空固相微萃取法提取洋葱的挥发性风味成分, 通过气相色谱-质谱联用法分析测定, 以总峰面积和化合物个数指标考察萃取纤维头、萃取温度、萃取时间和解吸时间 4 个因素对萃取效果的影响, 得出最优萃取条件为: 萃取纤维头 50/30 μm DVB/CAR/PDMS, 萃取温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间 60 min, 解吸时间 5 min。利用最优萃取条件对三种色泽洋葱挥发性风味成分进行分析鉴定。结果表明: 三种色泽洋葱共鉴定得到挥发性风味物质 61 种, 其中白皮、红皮、黄皮洋葱分别测到 37、40、49 种挥发性成分, 相对含量分别占流出组分总量的 70.29%、81.92%、79.03%。61 种挥发性成分中含硫化化合物 27 种、醛类 13 种、醇类 13 种、酮类 4 种, 其他 4 种。三种色泽洋葱的共有挥发性成分有 22 种, 其中含硫化化合物占比较大, 特别是二异丙基二硫醚和 (E)-1-丙烯基-2-丙烯基二硫醚相对含量的总和在三种色泽洋葱的挥发性成分中占比率都超过了 20%, 对形成洋葱特征风味贡献较大。红皮和黄皮洋葱的含硫化化合物的相对含量远高于白皮洋葱, 红皮洋葱中 2-甲基-2-戊烯醛相对含量高于白皮和黄皮洋葱。

关键词: 洋葱, 顶空固相微萃取, 气相色谱-质谱联用法, 挥发性风味成分

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)02-0319-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021070239



本文网刊:

Analysis of Volatile Flavor Components in Three Onion by Headspace Solid Phase Microextraction Combined with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WANG Rong, ZENG Wenjin, LIU Pan, ZHOU Li*, REN Xingquan, YANG Xuefen, ZHAO Jun

(Jiuquan Food and Inspection Test Center, Jiuquan 735000, China)

Abstract: In order to study the volatile composition of onion, the volatile flavoring substances of the onion were extracted by headspace solid phase microextraction and determined by gas chromatography-mass spectrometry. The effects of extraction fiber head, extraction temperature, extraction time and desorption time on the total peak area and the number of effective compounds were investigated. The optimum extraction conditions were determined as follows: Extraction fiber 50/30 μm DVB/CAR/PDMS, extraction temperature 60 $^{\circ}\text{C}$, extraction time 60 min and desorption time 5 min. Under the optimum experimental conditions, the volatile compounds of onion with three different colors were analyzed and identified. The results showed that a total of 61 kinds of volatile flavor compounds were identified. A total of 37, 40 and 49 volatile flavor compounds were detected in the white, red, and yellow onions, respectively, and the peak area content of these volatile flavor compounds accounted for 70.29%, 81.92% and 79.03% of the total volatile components, respectively. In the 61 volatile flavor compounds, 27 were sulfur compounds, 13 were aldehydes, 13 were alcohols, 4 were ketones and 4 were others. There were 22 kinds of volatile components in the three color onions, of which sulfur-containing compounds account for a relatively large proportion, especially the relative content of diisopropyl disulfide and (E)-1-propenyl-2-propenyl disulfide. The sum of the volatile components of the three color onions accounted for more than 20%, which

收稿日期: 2021-07-22

基金项目: 酒泉市科技计划项目 (酒科发 [2020]73 号)。

作者简介: 王蓉 (1988-), 女, 硕士研究生, 工程师, 研究方向: 食品分析与检验, E-mail: 360142317@qq.com。

* 通信作者: 周丽 (1980-), 女, 本科, 高级工程师, 研究方向: 食品分析与检验, E-mail: 18909378952@163.com。

contributed a lot to the formation of the characteristic flavor of onions. The relative content of sulfur compounds in red and yellow onions was much higher than that of white onions. The relative content of 2-methyl-2-pentenoaldehyde in red onions was higher than that of white and yellow onions.

Key words: onion; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; volatile flavor compounds

洋葱(*Allium cepa* L.)是葱科最广泛种植和食用的蔬菜之一,因其具有特殊的风味和辛辣的口感,被用作香料和食品配料。洋葱含有的营养成分有蛋白质、碳水化合物、维生素、矿物质、膳食纤维、半胱氨酸衍生物和酚类化合物等^[1],除此之外还具抗真菌、抗病毒、抗炎、抗高血压、抗糖尿病、抗过敏和降血脂等多方面的药理与抗菌特性^[2-3]。

洋葱的所有药用特性主要与其挥发性化合物有关,而这些挥发性化合物主要是以半胱氨酸衍生物形式存在的含硫化合物^[4-5]。洋葱的含硫化合物大多数具有挥发性,因此洋葱含有的挥发性成分的种类和含量是洋葱的主要品质特征之一,更是洋葱商品价值的重要参考^[6]。Colina-Coca 等^[7]分析了洋葱的挥发性成分,发现洋葱的主要挥发性成分为二硫化物、三硫化物和醛类化合物。Choi 等^[8]利用 HS-SPME-GC-MS 联用法对洋葱的挥发性化合物进行了分析,得知新鲜洋葱中的主要挥发性化合物为二丙基二硫。孙雪君等^[9]利用 HS-SPME-GC-MS 联用法对不同品种洋葱的挥发性化合物进行了分析对比,发现红皮鲜洋葱和白皮鲜洋葱的挥发性成分主要是含硫化合物、醛类、醇类。但是,到目前为止,对洋葱挥发性成分的固相微萃取条件的优化还未见有相关文献报道,对三种不同色泽洋葱挥发性成分分析和对比的研究相对较少。

顶空固相微萃取(headspace-solid-phase microextraction, HS-SPME)是近年来新兴的一种集样品采集、富集、进样为一体的挥发性成分提取方法,样品处理过程快速、简便,不需要加入提取溶剂,属于环境友好型样品处理方法^[10],该方法已经被广泛用于食品^[11-13]、环境^[14]、医药^[15]等样品中挥发性成分的前处理。本文就影响固相微萃取效率的萃取纤维头、萃取温度、萃取时间、解吸时间等因素进行了优化,利用较优的固相微萃取条件,分析测定三种不同色泽洋葱中的挥发性化合物,对比分析三种色泽洋葱挥发性成分的差异,为洋葱精深加工提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

白皮洋葱(品种为白碧龙)、红皮洋葱(品种为红优 1 号)、黄皮洋葱(品种为金棵 7 号) 三种色泽洋葱均于 2021 年 8 月采集于甘肃省酒泉市肃州区《地理标志产品 酒泉洋葱》地理标志产品保护范围内; NaCl(分析纯) 北京北化精细化学品有限公司。

CMS-QP2010 PLUS 气相色谱质谱联用仪 日

本岛津公司; HP-INNOWAX 色谱柱(60 m×0.25 mm×0.5 μm) 美国安捷伦公司; 顶空固相微萃取进样手柄, 50/30 μm 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷 (divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)、100 μm 聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS)、85 μm Polyacrylate、60 μm PEG、75 μm 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)固相微萃取纤维头 美国 Supelco 公司; 加热型磁力搅拌器 美国 TALBOYS 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品准备 选择无损伤、无腐烂的洋葱,洗净后剥皮、切分,取 50 g 左右洋葱粒于研钵中,加液氮迅速研磨成粉末后置于-4 ℃ 冰箱冷冻备用。

1.2.2 萃取过程 参照 Fernandes 等^[16]的方法,准确取 10 g 洋葱粉末于顶空瓶中,加入饱和 NaCl 溶液 5 mL,放入磁力搅拌子,封盖后摇匀,将顶空瓶置于磁力搅拌仪上,在 1600 r/min 的转速下搅拌和加热,恒温 20 min,使挥发性物质在顶空瓶的样品上方达到平衡。将老化处理的萃取头插入顶空瓶中,推出纤维头,在一定温度条件下吸附一定时间,抽回纤维头并拔出萃取头,迅速将萃取头插入气相色谱仪进样口,推出纤维头,在 250 ℃ 条件下解析一定时间,抽回纤维头后拔出萃取头,同时启动仪器采集数据。

1.2.3 HS-SPME 条件优化

1.2.3.1 萃取纤维头优化 萃取纤维头每次使用前需要老化,利用进样手柄分别将 50/30 μm DVB/CAR/PDMS、100 μm PDMS、75 μm CAR/PDMS、60 μm PEG、85 μm Polyacrylate 萃取纤维头在进样口温度为 260、250、300、280、250 ℃ 条件下老化 1、0.5、1、1、0.5 h。将老化好的萃取头插入顶空瓶中样品上方,推出纤维头,在 40 ℃ 条件下吸附 40 min,萃取完成后,将萃取纤维头置于气相色谱仪进样口解吸 5 min 时间,同时启动仪器采集数据。每次实验至少重复 3 次。

1.2.3.2 萃取条件优化 在顶空瓶中称取 10 g 样品,加入饱和 NaCl 溶液 5 mL,将老化好的 5 种不同涂层的萃取纤维头分别插入平衡后的顶空瓶中萃取,60 ℃ 加热条件下萃取 60 min,将萃取头插入仪器进行分析,根据总离子流色谱图确定总峰面积和化合物个数,选择最佳的萃取纤维头。然后经单因素实验考察萃取时间、萃取温度、解吸时间,考察范围分别为萃取时间 10~80 min、萃取温度 20~80 ℃、解吸时

间 3~7 min, 以总峰面积与化合物个数为指标, 确定各因素最佳水平。每次实验至少重复 3 次。

1.2.4 GC-MS 条件 GC 条件: 色谱柱为 HP-INNO-WAX 型号的毛细管柱, 规格为 60 m×0.250 mm×0.5 μm; 气相色谱仪进样口温度为 250 ℃; 程序升温条件: 初始温度 60 ℃, 保持 1 min, 以 2 ℃/min 的速率升温至 180 ℃, 不保持, 再以 20 ℃/min 的速率升温至 230 ℃, 保持 5 min; 载气为高纯氦气(纯度 ≥ 99.999%); 柱流量 0.98 mL/min; 分流比 20:1。

MS 条件: 电子轰击离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 230 ℃; 离子源温度 230 ℃; 扫描模式: 全离子扫描(Full Scan); 离子质量扫描范围: m/z 25~500 u。

1.3 数据处理

样品中各挥发性成分的定性由计算机检索与 NIST 标准质谱库匹配求得; 挥发性成分的定量由计算机数据处理系统, 按照峰面积的归一化方法进行定量分析, 计算相对含量。采用利用 Excel 2010 作图, IBM SPSS Statistics 20 软件分析数据。

2 结果与分析

2.1 HS-SPME 纤维头的选择

本文选择 5 种不同极性的萃取头对洋葱的挥发性成分进行测定, 经 GC-MS 分离检测, 如图 1 所示, 5 种萃取头对洋葱挥发性成分萃取效果有明显差异, 100 μm PDMS、85 μm Polyacrylate、60 μm PEG 和 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头对洋葱样品挥发性物质的萃取效果明显优于 75 μm CAR/PDMS, 前四者化合物个数明显多于 CAR/PDMS 萃取头, 且相互之间无明显差异, DVB/CAR/PDMS、PDMS、Polyacrylate、PEG 峰面积逐渐递减, DVB/CAR/PDMS 萃取的化合物峰面积最大, 表明 DVB/CAR/PDMS 对洋葱挥发性化合物的萃取最有效。这可能是由于 DVB/CAR/PDMS 是三相萃取纤维头, 包含

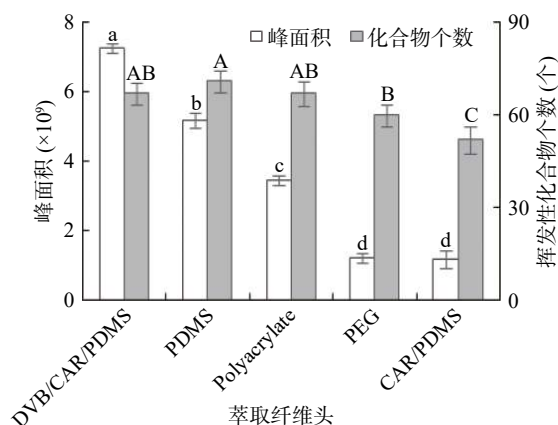


图 1 萃取纤维头对洋葱挥发性物质的萃取结果的影响

Fig.1 Effect of different extraction fibers on extraction efficiency of volatile substances from onion

注: 不同小写字母表示峰面积差异显著($P < 0.05$), 不同大写字母表示化合物个数差异显著($P < 0.05$); 图 2~图 4 同。

了极性和非极性材料, 能够更全面地分析挥发性化合物^[17]。综合考虑, 本实验确定 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取纤维头进行后续实验。

2.2 HS-SPME 单因素实验结果

2.2.1 解析时间的选择 由图 2 可知, 随着解吸时间的延长, 洋葱挥发性化合物总峰面积和挥发性化合物个数变化不大。解吸时间为 3~5 min, 挥发性化合物个数逐渐增大, 为 81 个, 而峰面积在呈现略微减小后有增大的趋势, 在 5 min 时总峰面积为 8.2×10^9 。而解吸时间在 5~7 min 检测出的峰个数和峰面积呈现下降趋势, 这可能是因为挥发性化合物在高温下解吸时间过长会使一些成分发生氧化、异构等反应^[18]。因此, 本实验确定的解吸时间为 5 min, 即萃取头在进样口保持 5 min 使吸附在萃取头上的挥发性成分解吸下来之后打开吹扫阀吹扫掉多余物质。萃取纤维头在进样口解吸之后多停留 2~3 min, 以尽量减少萃取纤维头上干燥物质的残留。

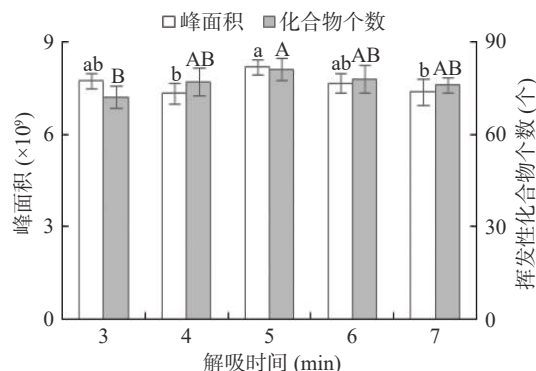


图 2 解吸时间对洋葱挥发性成分的影响

Fig.2 Effect of desorption time on detection of volatile components of onion

2.2.2 萃取时间的选择 如图 3 所示, 在萃取温度为 40 ℃ 时, 随着萃取时间的延长, 总峰面积及挥发性化合物个数都呈增加趋势, 萃取时间在 60 min 时, 总峰面积和挥发性化合物个数均达到最大, 此时共检测出 89 种挥发性化合物, 总峰面积为 9.4×10^9 。在 60 min 之后, 总峰面积基本趋于平稳, 挥发性化合物

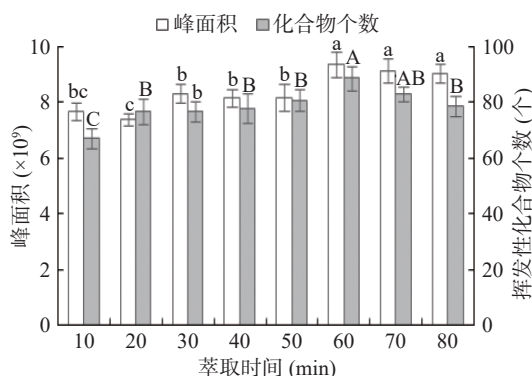


图 3 萃取时间对洋葱挥发性风味物质的影响

Fig.3 Effect of extraction time on detection of volatile flavor substances of onion

个数略有下降。这可能是由于在达到萃取平衡前,萃取纤维头的吸附量随着萃取时间的延长而增加,当萃取体系中被萃取物和萃取纤维头固定相之间达到饱和后,萃取纤维头的吸附量不再随时间延长而改变^[19]。

2.2.3 萃取温度的选择 如图 4 所示,萃取时间在 60 min 条件下,随着萃取温度的升高,挥发性化合物个数总体趋势呈平稳增长,在 60 °C 时达到最大值,共检出挥发性化合物 103 种,总峰面积随着萃取温度的升高变化不大,在 60 °C 时也达到最大值,此时总峰面积为 1.1×10^{10} 。这是由于随着萃取温度的升高,洋葱中挥发性化合物的扩散速度随之增大,从而提高了挥发性化合物的萃取效率,但是温度过高又会导致吸附在萃取头上物质的解吸与分解^[20]。Brodnitz 和 Carson 研究发现温度对蒜氨酸酶的活性有敏感影响,温度过高会导致蒜氨酸酶变性,使洋葱失去其辛辣的挥发性风味,并导致代谢的生物挥发性化合物的减少^[21-22]。综上所述,选择 60 °C 为最佳萃取温度。

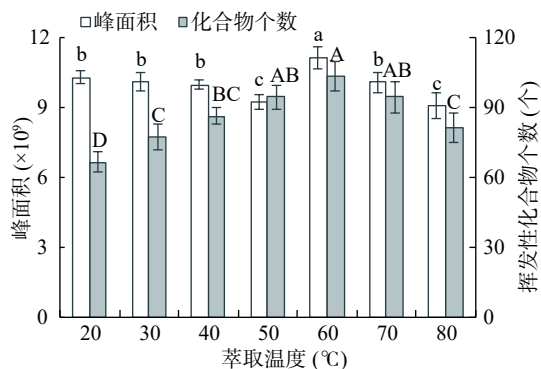


图 4 萃取温度对洋葱挥发性成分的影响

Fig.4 Effect of extraction temperature on detection of volatile components of onion

2.3 洋葱挥发性成分分析

利用优化出的较优萃取条件对三种色泽洋葱的挥发性成分进行分析,得到白皮洋葱、红皮洋葱和黄皮洋葱的挥发性成分总离子流色谱图,如图 5~图 7 所示。经过 NIST 17 谱库检索识别化合物,利用峰面积归一化法生成各挥发性物质组分的相对含量,得到不同色泽洋葱的挥发性化学成分种类及相对含量

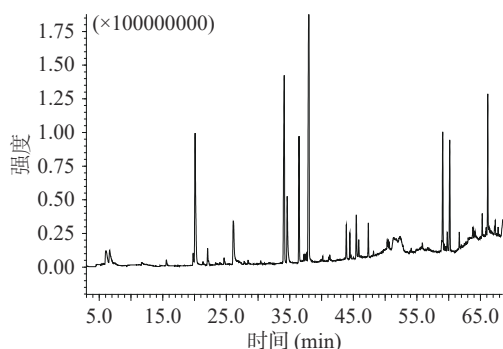


图 5 白皮洋葱中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.5 Total ion current chromatograms of volatile components in white onion

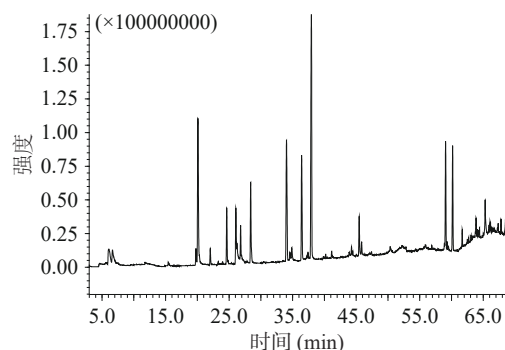


图 6 红皮洋葱中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.6 Total ion current chromatograms of volatile components in red onion

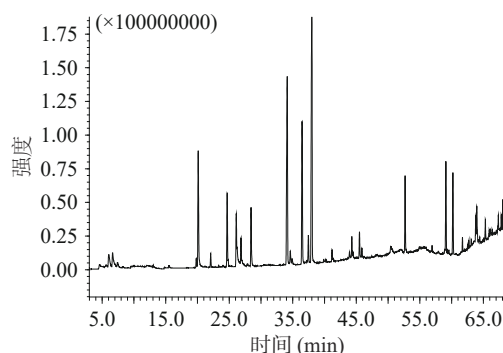


图 7 黄皮洋葱中挥发性成分的总离子流色谱图

Fig.7 Total ion current chromatograms of volatile components in yellow onion

见表 1、表 2。

三种色泽洋葱共检测出 61 种挥发性化合物,其中含硫化合物 27 种、醛类 13 种、醇类 13 种、酮类 4 种,其他 4 种。白皮洋葱中鉴定出 37 种挥发性成分,占流出组分总量的 70.29%,主要成分有(E)-1-丙烯基-2-丙基二硫醚、二异丙基二硫醚、(E)-2,4-己二烯-1-醇、(E)-1-烯丙基-3-丙基三硫醚、壬醛、2,4-二甲基噻吩等;红皮洋葱中鉴定出 40 种挥发性成分,占流出组分总量的 81.92%,主要有(E)-1-丙烯基-2-丙基二硫醚、二异丙基二硫醚、(E)-2,4-己二烯-1-醇、(E)-1-烯丙基-3-丙基三硫醚、甲基丙基二硫醚、(Z)-1-烯丙基-3-丙基三硫醚、二丙基三硫醚等;黄皮洋葱鉴定出 49 种挥发性成分,占流出组分总量的 79.03%,主要有(E)-1-丙烯基-2-丙基二硫醚、(E)-2,4-己二烯-1-醇、二异丙基二硫醚、(E)-1-烯丙基-3-丙基三硫醚、(Z)-1-烯丙基-3-丙基三硫醚、(Z)-1-甲基-2-丙烯基二硫醚、2,4-二甲基噻吩等。对三种色泽洋葱各类挥发性成分进行对比可以看出,黄皮洋葱的含硫化合物的相对含量高于白皮和红皮洋葱,白皮洋葱的醛类物质的种类和含量高于红皮和黄皮洋葱,红皮洋葱的醇类物质的种类和含量高于白皮和黄皮洋葱。由上述可见,3 种不同色泽洋葱的挥发性物质种类和含量存在一定的差异。

由表 1 可以看出,三种色泽洋葱挥发性成分相比较,三者的共有成分为 22 种,主要是 12 种含硫化

表 1 洋葱挥发性成分 GC-MS 分析结果
Table 1 GC-MS analysis of volatile compounds in onion

序号	保留时间(min)	化合物名称	CAS号	分子式	相对分子质量	相对含量(%)		
						白洋葱	红洋葱	黄洋葱
		含硫化合物						
1	6.04	Carbon disulfide 二硫化碳	75-15-0	CS ₂	76.14	1.88		1.39
2	22.04	3,4-Dimethylthiophene 3,4-二甲基噻吩	632-15-5	C ₆ H ₈ S	112.19		0.92	0.62
3	23.30	(E)-Allyl(propenyl)sulfane (E)-烯丙基1-丙烯基硫醚	104324-36-9	C ₆ H ₁₀ S	114.21	0.06	0.17	0.09
4	23.99	Diallyl sulfide 二烯丙基硫醚	592-88-1	C ₆ H ₁₀ S	114.21		0.17	0.08
5	24.63	Methyl propyl disulfide 甲基丙基二硫醚	2179-60-4	C ₄ H ₁₀ S ₂	122.25	0.37	3.36	4.15
6	26.07	2,4-Dimethylthiophene 2,4-二甲基噻吩	638-00-6	C ₆ H ₈ S	112.19	3.84	3.57	2.85
7	26.23	2,5-Dimethylthiophene 2,5-二甲基噻吩	638-02-8	C ₆ H ₈ S	112.19		2.07	1.65
8	26.81	(E)-1-Methyl-2-(propenyl)disulfane (E)-1-甲基-2-丙烯基二硫醚	23838-19-9	C ₄ H ₈ S ₂	120.24		2.00	
9	28.40	(Z)-1-Methyl-2-(propenyl)disulfane (Z)-1-甲基-2-丙烯基二硫醚	23838-18-8	C ₄ H ₈ S ₂	120.24	0.19	5.24	3.05
10	34.04	Diisopropyl disulfide 二异丙基二硫醚	4253-89-8	C ₆ H ₁₄ S ₂	150.30	12.41	10.05	13.11
11	34.87	Dimethyl trisulfide 二甲基三硫醚	3658-80-8	C ₂ H ₆ S ₃	126.26		1.05	0.38
12	37.42	1-Allyl-2-isopropyl disulfane 1-烯丙基-2-异丙基二硫醚	67421-85-6	C ₆ H ₁₂ S ₂	148.29	0.31	0.43	1.34
13	37.99	(E)-1-(Propenyl)-2-propyl disulfane (E)-1-丙烯基-2-丙基二硫醚	23838-21-3	C ₆ H ₁₂ S ₂	148.29	15.20	16.81	14.8
14	41.14	(E)-1-Allyl-2-(propenyl)disulfane (E)-1-丙烯基-2-丙烯基二硫醚	122156-02-9	C ₆ H ₁₀ S ₂	146.27	0.18	0.31	0.51
15	44.27	Methyl propyl trisulfide 甲基丙基三硫醚	17619-36-2	C ₄ H ₁₀ S ₃	154.32		0.55	0.73
16	45.46	(E)-Propenyl propanedithioate (E)-丙二硫代-1-烯-1-基丙酸酯	67269-06-1	C ₆ H ₁₀ S ₂	146.27	2.24	2.56	1.32
17	45.85	(Z)-Propenyl propanedithioate (Z)-丙二硫代-1-烯-1-基丙酸酯	67230-81-3	C ₆ H ₁₀ S ₂	146.27		0.82	0.55
18	47.41	Methyl 1-(methylthio)propyl disulfide 甲基1-(甲硫基)丙基二硫醚	53897-66-8	C ₅ H ₁₂ S ₃	168.34		0.16	0.07
19	52.29	2-Mercapto-3,4-dimethyl dihydrothiophene 2-巯基-3,4-二甲基噻吩	137363-86-1	C ₆ H ₁₀ S ₂	146.27	3.73		
20	52.68	Dipropyl trisulfide 二丙基三硫醚	6028-61-1	C ₆ H ₁₄ S ₃	182.37			3.62
21	54.11	(E,E)-2,4-Nonadienal (E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	C ₉ H ₁₄ O	138.21	0.25		0.03
22	55.66	1,2-Di((E)-propenyl)disulfane 1,2-二(E)-烯丙基二硫醚	23838-23-5	C ₆ H ₁₀ S ₂	146.27	0.25	0.14	0.07
23	55.87	3,4-Dimethylthiophene-2,5-dione 2,5-二酮-3,4-二甲基噻吩	10547-83-8	C ₆ H ₆ O ₂ S	142.18	0.40	0.34	0.10
24	59.07	(E)-1-(Propenyl)-3-propyltrisulfane (E)-1-烯丙基-3-丙基三硫醚	23838-27-9	C ₆ H ₁₂ S ₃	180.35	6.22	6.43	4.48
25	60.17	(Z)-1-(Propenyl)-3-propyltrisulfane (Z)-1-烯丙基-3-丙基三硫醚	28383-26-8	C ₆ H ₁₂ S ₃	180.35		6.12	3.91
26	62.52	1-(1-(Methylthio)propyl)-2-propyldisulfane 1-甲硫丙基-2-丙基二硫醚	126876-22-0	C ₇ H ₁₆ S ₃	196.40		0.19	0.22
27	67.34	1-Methyl-2-(1-(propenylthio)propyl)disulfane 甲基1-(1-丙烯基硫基)丙基二硫醚	126876-23-1	C ₇ H ₁₄ S ₃	194.38		0.55	0.94
		醇类						
28	7.42	Propyl mercaptan 丙硫醇	107-03-9	C ₃ H ₈ S	76.16			0.39
29	20.09	(E)-2,4-Hexadien-1-ol (E)-2,4-己二烯-1-醇	111-28-4	C ₆ H ₁₀ O	98.14	9.7	12.01	7.34
30	37.64	1-Octen-3-ol 1-辛烯-3-醇	3391-86-4	C ₈ H ₁₆ O	128.21	0.31		

续表 1

序号	保留时间(min)	化合物名称	CAS号	分子式	相对分子质量	相对含量(%)		
						白洋葱	红洋葱	黄洋葱
31	40.18	2-Ethyl-1-hexanol 2-乙基己醇	104-76-7	C ₈ H ₁₈ O	130.23	0.20	0.20	0.12
32	44.45	1-Octanol 1-辛醇	111-87-5	C ₈ H ₁₈ O	130.23	0.98	0.22	0.58
33	45.04	3-Methyl-2-butanol 3-甲基-2-丁醇	598-75-4	C ₅ H ₁₂ O	88.15		0.08	
34	48.17	(E)-2-Octen-1-ol (E)-2-辛烯醇	18409-17-1	C ₈ H ₁₆ O	128.21	0.16		0.01
35	50.65	1-Nonanol 1-壬醇	143-08-8	C ₉ H ₂₀ O	144.25	0.28	0.09	0.24
36	56.90	Citronellol 香茅醇	106-22-9	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27	0.07	0.15	0.25
37	62.00	2-Tridecanol 2-十三醇	1653-31-2	C ₁₃ H ₂₈ O	200.36		0.12	0.59
38	63.08	Benzyl alcohol 苯甲醇	100-51-6	C ₇ H ₈ O	108.14		0.17	0.38
39	64.05	Phenylethyl Alcohol 苯乙醇	60-12-8	C ₈ H ₁₀ O	122.16		0.32	2.88
40	67.81	Triethylene glycol monododecyl ether 3-十二烷醇	3055-94-5	C ₁₈ H ₃₈ O ₄	318.49			0.82
		醛类						
41	6.64	Propanal 丙醛	123-38-6	C ₃ H ₆ O	58.08	1.72	1.69	1.65
42	15.57	Hexanal 己醛	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	100.16	0.32		
43	19.78	2-Methyl-2-pentenal 2-甲基-2-戊烯醛	623-36-9	C ₆ H ₁₀ O	98.14	0.58	1.02	0.44
44	21.32	Heptanal 庚醛	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	114.19	0.10		0.02
45	27.84	Octanal 辛醛	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	128.21	0.13		0.15
46	30.41	(E)-2-Heptenal (E)-2-庚烯醛	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	112.17	0.14		
47	34.57	Nonanal 壬醛	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	142.24	4.34	0.76	0.92
48	37.21	(E)-2-Octenal (E)-2-辛烯醛	2548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	126.20	0.30	0.15	0.10
49	40.46	2,5-Dihydroxybenzaldehyde 2,5-二羟基苯甲醛	1194-98-5	C ₇ H ₆ O ₃	138.12		0.07	0.02
50	41.30	Decanal 癸醛	112-31-2	C ₁₀ H ₂₀ O	156.27			0.17
51	43.89	(E)-2-Nonenal (E)-2-壬烯醛	18829-56-6	C ₉ H ₁₆ O	140.22	1.42	0.30	0.43
52	50.41	(E)-2-Decenal (E)-2-癸烯醛	3913-81-3	C ₁₀ H ₁₈ O	154.25	0.39		0.19
53	56.72	2-Undecenal 2-十一烯醛	2463-77-6	C ₁₁ H ₂₀ O	168.28	0.10		0.03
		酮类						
54	59.53	2-Tridecanone 2-十三烷酮	593-08-8	C ₁₃ H ₂₆ O	198.34	0.22		0.24
55	59.79	2,4-Octanedione 2,4-辛二酮	14090-87-0	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.20	0.94		
56	62.01	6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one 6,10-二甲基-5,9-十一双烯-2-酮	689-67-8	C ₁₃ H ₂₂ O	194.31	0.24		0.17
57	65.04	1,4-Cyclohexanedione 1,4-环己二酮	37-88-7	C ₆ H ₈ O ₂	112.13			0.17
		其他						
58	4.61	2-Aminopentane 2-氨基戊烷	63493-28-7	C ₅ H ₁₃ N	87.16			0.40
59	44.62	Linalyl acetate 乙酸芳樟酯	115-95-7	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196.29	0.12		
60	50.35	Butanoic acid 丁酸	107-92-6	C ₄ H ₈ O ₂	88.11		0.41	
61	62.71	Heneicosane 二十一烷	629-94-7	C ₂₁ H ₄₄	296.57		0.15	0.27

表 2 各样品挥发性化学成分物质种类及其含量比较
Table 2 Comparison of types of volatile compounds and their relative contents in onion

类别	白洋葱		红洋葱		黄洋葱	
	种类	含量(%)	种类	含量(%)	种类	含量(%)
含硫化合物	15	47.53	23	64.01	25	60.06
醛类	11	9.54	6	3.99	11	4.12
醇类	7	11.70	9	13.36	8	13.60
酮类	3	1.40	0	0	3	0.58
其他	1	0.12	2	0.56	2	0.67
总量		70.29		81.92		79.03

合物、5 种醛类和 5 种醇类。含硫化合物在三种色泽洋葱的挥发性化合物构成中占比较大,特别是二异丙基二硫醚和(E)-1-丙烯基-2-丙烯基二硫醚,两种物质相对含量的总和在三种色泽洋葱的挥发性成分中占比率都超过了 20%,对形成洋葱特有特征风味贡献较大,这与 Rokayya 等^[23]的研究结果相似。三种色泽洋葱共有的挥发性成分有 22 种,如(E)-烯丙基-1-丙烯基硫醚、甲基丙基二硫醚、2,4-二甲基噻吩、(Z)-1-甲基-2-丙烯基二硫醚、二异丙基二硫醚、1-烯丙基-2-异丙基二硫醚、丙醛、2-乙基-2-丁烯醛、(E)-2,4-己二烯-1-醇等组分,组成洋葱的基本风味,但是不同品种洋葱中共有成分的含量存在一定的差异,比如红皮洋葱中(E)-1-丙烯基-2-丙烯基二硫醚的含量(16.81%)高于白皮和黄皮洋葱,而黄皮洋葱中二异丙基二硫醚的含量(13.11%)较高。

挥发性成分的组成与含量的不同,构成了不同色泽洋葱的特殊辛香味。含硫化合物是新鲜洋葱中主要挥发性成分,同时也构成了洋葱的特征风味。洋葱中的含硫化合物主要来源于洋葱的前体 S-alk(en)ly-L 半胱氨酸亚砷(ASCOs),当洋葱被切碎时,该前体被蒜氨酸酶催化发生水解反应^[24]。洋葱中的含硫化合物包括单硫化物、二硫化物、三硫化物等物质,这些化合物能产生洋葱所特有的原生的、浓郁的辛香味^[25]。洋葱中挥发性含硫化合物,如甲基丙基二硫醚、二甲基三硫醚等硫醚类化合物具有洋葱、坚果香味,这类化合物大多能够产生浓郁的辛辣味和扩散性气息,因此硫醚类化合物是洋葱特征风味的主要贡献物质^[26]。通过本实验测定结果可以看出,白皮、红皮和黄皮洋葱中含硫化合物的相对含量分别为 47.53%、64.01% 和 60.06%,红皮和黄皮洋葱的相对含量很接近,白皮洋葱中含硫化合物相对含量远低于其他两种,因此红皮和黄皮洋葱的辛辣味和扩散性气息比白皮洋葱更强烈。

白皮、红皮和黄皮洋葱中检测出的 3,4-二甲基噻吩、2,4-二甲基噻吩和 2,5-二甲基噻吩相对含量分别为 0%、0.92%、0.62%、3.84%、3.57%、2.85% 和 0%、2.07%、1.65%,噻吩类物质是由硫代亚磺酸盐降解产生的,同时也是三丙基二硫醚等物质的前体物质,具有尖刺的气息和洋葱浓郁的特征气味^[27]。红皮

和黄皮洋葱中检出的噻吩类物质相对含量高于白洋葱,因此,红洋葱和洋葱的辛辣、刺鼻的风味和气味比白洋葱更浓郁。白皮、红皮和黄皮洋葱中醇类挥发性成分的相对含量分别为 11.70%、13.36% 和 13.60%,红皮和黄皮洋葱的含量很接近,且高于白皮洋葱。三种洋葱中检测出的第三大类挥发性成分是醛类,白洋葱、红洋葱和洋葱中醛类挥发性成分的相对含量分别为 9.54%、3.99% 和 4.12%,其中白皮洋葱的醛类挥发性成分含量远高于红皮和黄皮洋葱。由于不饱和化合物比饱和化合物的香气强,甚至产生刺激性的气味,因此洋葱的风味与其检出的挥发性成分的碳链结构存在一定的关系。白皮、红皮和黄皮洋葱中不饱和键的醛类含量分别为 2.93%、1.54%、1.21%,白皮洋葱中不饱和键的醛类相对含量较高可能是构成其特殊辛香气味的主要原因之一。2-甲基-2-戊烯醛是洋葱催泪因子(硫代丙醛-S-氧化物)的主要代谢产物^[12],白皮、红皮和黄皮洋葱中的 2-甲基-2-戊烯醛含量分别为 0.58%、1.02% 和 0.44%,红皮洋葱中 2-甲基-2-戊烯醛相对含量较高,因此这也是红皮洋葱比白皮和黄皮洋葱容易导致人眼睛流眼泪的间接原因^[28]。饱和醛类中三种洋葱同时检出且含量较高的是丙醛,白皮、红皮和黄皮洋葱中丙醛相对含量分别为 1.72%、1.69% 和 1.65%,丙醛是构成生洋葱香气的最重要的化合物之一,也是切碎洋葱后首先形成的挥发物之一^[29]。洋葱中检出的第四大类挥发性成分是酮类,三种洋葱中只有白皮和黄皮洋葱中检出了酮类,相对含量分别为 1.4% 和 0.58%。酮类物质具有果香和青草样的香气,对洋葱特征香气的贡献不大^[26]。其他类中主要检出的挥发性成分是 2-氨基戊烷、正十一烷等一些烷烃类,这类物质由于风味阈值较高,使其对食品的整体风味贡献不大,但是这类物质在协调和维持食品整体风味的过程中有着重要的作用^[30]。

3 结论

本文采用 HS-SPME 结合 GC-MS 分析三种不同色泽洋葱的挥发性成分。首先对萃取纤维头和顶空固相微萃取条件进行优化,以总离子流图中的峰个数和总峰面积为考察指标,对影响萃取效果的萃取温度、萃取时间和解析时间进行优化,得出较优的萃取条件为: 50/30 μm DVB /CAR/PDMS 萃取纤维头,在加入 5 mL 饱和 NaCl 溶液的 10 g 洋葱样中,60 $^{\circ}\text{C}$ 温度下萃取 60 min,插入气相色谱进样口解析 5 min,用来测定洋葱中的挥发性成分。通过对三种色泽洋葱的挥发性成分进行测定分析,共鉴定出 61 种挥发性成分,其中白皮、红皮、黄皮洋葱分别测到 37、40、49 种挥发性成分,相对含量分别占流出组分总量的 70.29%、81.92%、79.03%。三种色泽洋葱的共有挥发性成分有 22 种,含硫化合物在三种色泽洋葱的挥发性化合物构成中占比较大,特别是二异丙基二硫醚和(E)-1-丙烯基-2-丙烯基二硫醚,两种物质相对含

量的总和在三种色泽洋葱的挥发性成分中占比率都超过了 20%, 对形成洋葱特有特征风味贡献较大。挥发性成分的组成与含量的不同, 构成了不同色泽洋葱的特殊辛香味。含硫化合物是新鲜洋葱中主要挥发性成分, 同时也构成了洋葱的特征风味, 红皮和黄皮洋葱的含硫化合物的相对含量远高于白皮洋葱, 因此红皮和黄皮洋葱的辛辣味和扩散性气息比白皮洋葱更强烈。2-甲基-2-戊烯醛是洋葱催泪因子的主要带谢产物, 红皮洋葱中 2-甲基-2-戊烯醛相对含量高于白皮和黄皮洋葱, 因此红皮洋葱比白皮和黄皮洋葱容易导致人眼睛流眼泪。

通过分析表明, 3 种色泽洋葱的挥发性成分的种类和组成存在着一定差异, 特别是洋葱含硫化合物种类和含量的差异导致了不同品种洋葱的特征风味。但是特征香气不仅与挥发性成分的含量和种类有关, 更是与挥发性成分的阈值和各成分间相互作用相关联, 因此需要进一步采用气相色谱-嗅闻技术确定洋葱特征挥发性物质, 为洋葱精油生产提供理论依据, 促进洋葱产业高质量发展。

参考文献

- [1] LUBNA M CA, MOHANNAD A H, RASHIDA A, et al. Antibacterial and antioxidant potential of the phenolic extract and its fractions isolated from *Allium ascalonicum* (onion) peel[J]. *Natural Product Research*, 2021, 7(1): 1-5.
- [2] GONZALEZ-PENA D, CHECA A, ANCOS B, et al. New insights into the effects of onion consumption on lipid mediators using a diet-induced model of hypercholesterolemia[J]. *Redox Biology*, 2017, 11: 205-212.
- [3] HUANG W, TANG G, ZHANG L Y, et al. Effect of onion on blood lipid profile: A meta-analysis of randomized controlled trials[J]. *Food Science & Nutrition*, 2021, 9(7): 3563-3572.
- [4] LUCA A, MAHAJAN P V, EDELENBOS M. Changes in volatile organic compounds from wild rocket (*Diplotaxis tenuifolia* L.) during modified atmosphere storage[J]. *Postharvest Biology Technology*, 2016, 114: 1-9.
- [5] JUNG-HO K, JEONG S, NA-HYUNG K, et al. Variation of quercetin glycosides derivatives in three onion (*Allium cepa* L.) varieties[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2017, 24(6): 1387-1391.
- [6] COZZOLINO R, MALORNI L C, MARTIGENTTI A C, et al. Comparative analysis of volatile profiles and phenolic compounds of four southern Italian onion (*Allium cepa* L.) landraces[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 101: 103990-103999.
- [7] COLINA-COCA C, GONZALEZ-PENA D, VEGA E, et al. Novel approach for the determination of volatile compounds in processed onion by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS)[J]. *Talanta*, 2013, 103: 137-144.
- [8] CHOI S M, LEE D J, KIM J Y, et al. Volatile composition and sensory characteristics of onion powders prepared by convective drying[J]. *Food Chemistry*, 2017, 231: 386-392.
- [9] 孙雪君, 徐怀德, 米林峰. 鲜洋葱和干洋葱挥发性化学成分比较[J]. *食品科学*, 2012, 33(22): 290-293. [SUN X J, XU H D, MI L F. Analysis of volatile compounds from fresh and dried *Allium cepa* L. [J]. *Food Science*, 2012, 33(22): 290-293.]
- [10] LIU M P, SU Y, GUO Y L. Determination of highly volatile compounds in fresh onion (*Allium cepa* L.) by room-temperature-enrichment headspace-trap coupled to cryotrapping GC-MS[J]. *Separation Science Plus*, 2018, 1(8): 83-538.
- [11] CLARKE H, MANNION D T, O'SULLIVAN M G, et al. Development of a headspace solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry method for the quantification of volatiles associated with lipid oxidation in whole milk powder using response surface methodology[J]. *Food Chemistry*, 2019, 292: 75-80.
- [12] LIANG X, WU J H, ZHAN Q Y, et al. Multiple headspace solid-phase micro-extraction for the total content determination of tetramethylpyrazine in various vinegar samples by GC-FID[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(18): 2443-2449.
- [13] 江勇. 固相微萃取在食品快速分析中的应用 [D]. 南昌: 南昌大学, 2010: 70-100. [JIANG Y. Application of solid-phase microextraction in rapid analysis of food[D]. Nanchang: Nanchang University, 2010: 70-100.]
- [14] WANG J, DU Q, YOU X R, et al. Solvent-free high-throughput analysis of herbicides in environmental water[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 1071: 8-16.
- [15] SOUZA-SILVA É A, REYES-GARCÉS N, GOMEZ-RIOS G A, et al. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices III. Bioanalytical and clinical applications[J]. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 71: 249-264.
- [16] FERNANDES S, GOIS A, MENDES F, et al. Typicality assessment of onions (*Allium cepa*) from different geographical regions based on the volatile signature and chemometric tools[J]. *Foods (Basel, Switzerland)*, 2020, 9(3): 1-15.
- [17] D'AURIA M, RACIOPPI R. HS-SPME-GC-MS analysis of onion (*Allium cepa* L.) and shallot (*Allium ascalonicum* L.)[J]. *Food Research*, 2017, 1(5): 161-165.
- [18] 张文娟, 周考文. HS-SPME-GC-MS 在食品挥发性物质分析中的应用 [J]. *食品研究与开发*, 2021, 42 (17) : 218-244. [ZHANG W J, ZHOU K W. Application of HS-SPME-GC-MS in the analysis of volatile components in food[J]. *Food Research and Development*, 2021, 42 (17) : 218-244.]
- [19] MACHOY M, BAJER T, ŠILHA D, et al. Release of volatile compounds from sliced onion analysed by gas chromatography coupled to mass spectrometry and its antimicrobial activity[J]. *Journal of Food and Nutrition Research*, 2019, 58(4): 393-400.
- [20] 刘彩云, 赵军霞, 魏晋梅. 啤特果醋香气成分分析[J]. *中国调味品*, 2018, 43(1): 160-163. [LIU C Y, ZHAO J X, WEI J M, et al. Analysis of aroma components in piteguo vinegar[J]. *China Condiment*, 2018, 43(1): 160-163.]
- [21] BRODNITZ M, PASCALE J V. Thiopropanal S-oxide: A lachrymatory factor in onions[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1971, 20: 269-272.
- [22] CARSON J F. Chemistry and biological properties of onions and garlic[J]. *Food Reviews International*, 1987, 3(1-2): 71-103.

- [23] ROKAYYA S, ABEER E, MONA A, et al. *In-vitro* evaluation of the antioxidant and anti-inflammatory activity of volatile compounds and minerals in five different onion varieties[J]. *Separations*, 2021, 8(5): 57–63.
- [24] BYSTRICKA J, MUSILOVA J, VOLLMANNOVA A, et al. Bioactive components of onion (*Allium cepa* L.)[J]. *Acta Alimentaria*, 2013, 42(1): 11–22.
- [25] ZALEPUGIN D Y, TILKUNOVA N A, CHERNYSHOVA I V. Stability of thiosulfates from garlic (*Allium sativum* L.) supercritical extracts in polar and nonpolar solvents[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 9(7): 1032–1042.
- [26] ANNA T, FABRIZIO A, AMALIA P, et al. Characterization of volatile organic compounds in ‘Rossa di Tropea’ onion by means of headspace solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (HS/SPME GC-MS) and sensory analysis[J]. *Agro-nomy*, 2021, 11(5): 874–883.
- [27] 方海田, 刘慧燕, 张光弟, 等. 宁夏 3 种葱属蔬菜的挥发性成分比较分析[J]. 中国调味品, 2018, 43(1): 145–149. [FANG H T, LIU H Y, ZHANG G D, et al. Comparative analysis of volatile components in three *Alliaceae* vegetables in Ningxia[J]. *China Condiment*, 2018, 43(1): 145–149.]
- [28] CECCHI L, IER F, VIGNOLINI P, et al. Characterization of volatile and flavonoid composition of different cuts of dried onion (*Allium cepa* L.) by HS-SPME-GC-MS, HS-SPME-GC×GC-TOF and HPLC-DAD[J]. *Molecules*, 2020, 25(2): 1–14.
- [29] COLLADO-FERNANDEZ M. Pungency and volatile compounds in some Spanish onion cultivars[J]. *Acta Horticulturae*, 2018, 1194(1194): 999–1006.
- [30] 张德莉, 田洪磊, 詹萍, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 技术的香葱油挥发性成分解析[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(17): 111–116. [ZHANG D L, TIAN H L, ZHAN P, et al. Analysis of volatile components of chive oil based on HS-SPME-GC-MS[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(17): 111–116.]