

云南蒜油化学成分的研究

丁智慧¹ 丁靖凯¹ 杨崇仁¹ 猿渡雄一郎²

(1. 中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

(2. 日本湧永制药株式会社中央研究所, 广岛)

摘要 本文对云南曲靖产大蒜 (*Allium sativum* L.) 蒜油用气相色谱和色谱-质谱法进行了分析, 鉴定了20个化合物。其中: 6-甲基-1-硫杂-2, 4-环己二烯 (6-methyl-1-thi-2, 4-cyclohexadiene), 5-甲基-1, 2-二硫杂-3-环戊烯 (5-methyl-1, 2-dithi-3-cyclopentene), 4-甲基-1, 2-二硫杂-3-环戊烯 (4-methyl-1, 2-dithi-3-cyclopentene), 4-乙烯基-1, 2, 3-三硫杂-5-环己烯 (4-vinyl-1, 2, 3-trithi-5-cyclohexene) 及甲基烯丙基五硫醚 (allyl methyl pentasulfide) 等为蒜油中首次报道的化合物。

关键词 大蒜; 蒜油; 气相色谱和色谱-质谱; 3-乙烯基-1, 2-二硫杂-5-环己烯; 3-乙烯基-1, 2-二硫杂-4-环己烯

大蒜 (*Allium sativum* L.) 系石蒜科葱属植物, 世界各地均有栽培。据报道^[1], 大蒜油具有杀菌、驱虫、利尿、祛痰、镇静、兴奋、滋补和抗糖尿病等作用, 并可用于预防动脉硬化。在食品方面, 还有蒜的各种制品。近年来, 国内对蒜的兴趣渐浓, 先后研究了不少产品。为了更有效地开发利用大蒜资源, 我们对蒜油进行了分析。

材 料 与 方 法

本实验材料取自云南曲靖。大蒜剥皮后用乙醚浸泡, 减压蒸去溶剂得具强烈特征蒜味的淡黄色油状液体。得率为0.50%。

蒜油分别进行气相色谱和气相色谱-质谱分析。

气相色谱分析 仪器为Shimadzu GC-9A; 积分器C-R3A。测定条件: SE-54石英毛细管柱, 30 m, 柱内径0.25 mm (美国J&W公司); 柱温60 (2分钟)—200°C, 程序升温5°C/分; 进样温度230°C; 进样量0.2 μl。

气相色谱-质谱分析 仪器为Finnigan-4510 GC/MS/DS。测定条件: SE-54石英毛细管柱, 30 m, 柱内径0.25 mm (美国J&W公司); 柱温60 (2分钟)—200°C, 程

序升温 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$; 进样温度 210°C ; 进样量 $0.2\ \mu\text{l}$; 分流比 $20:1$; 氦气柱前压 $4\ \text{磅}/\text{平方英寸}$, EI, 电子能量 $70\ \text{eV}$ 。

各分离组分首先通过NIH/EPA/MSDB计算机谱库(美国国家标准局NBB LIBRARY谱库)进行检索, 并参照有关文献^[1]对各质谱图加以解析(图2—图4)确定各个化合物。

结果与讨论

我们曾对剥皮后的大蒜, 分别切碎、捣碎和整个用溶剂浸泡, 从所得新鲜蒜油分析结果看, 无论哪一种处理方法, 蒜油的化学成分基本相同。本实验结果见图1、表1。我们共鉴定了20个化合物, 主要成分为3-乙烯基-1,2-二硫杂-5-环己烯(3-vinyl-

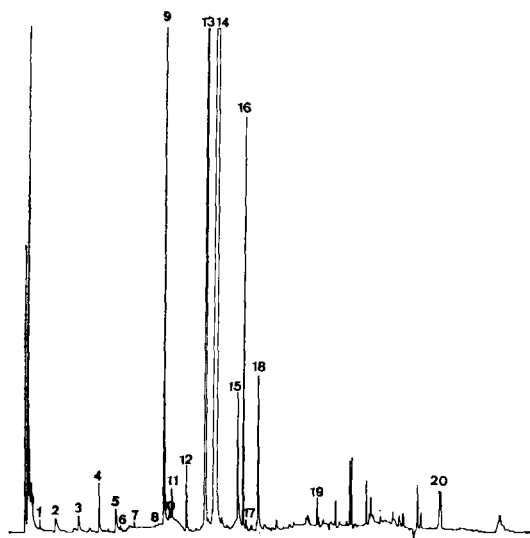


图1 大蒜油的气相色谱图
Fig. 1 Gas chromatogram of the garlic oil

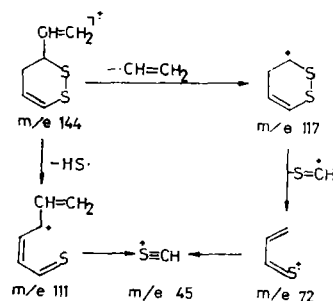


图2 3-乙烯基-1,2-二硫杂-5-环己烯的质谱碎片
Fig. 3 Formation of fragments in 3-vinyl-1,2-dithi-5-cyclohexene upon EI

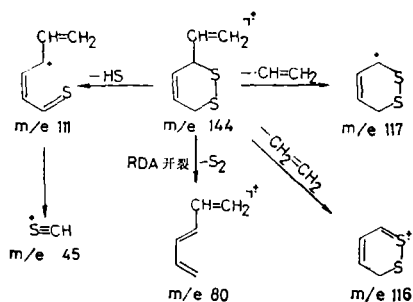


图3 3-乙烯基-1,2-二硫杂-4-环己烯的质谱碎片
Fig. 4 Formation of fragments in 3-vinyl-1,2-dithi-4-cyclohexene upon EI

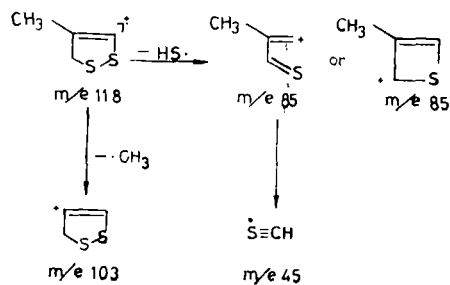


图4 4-甲基-1,2-二硫杂-3-环戊烯的质谱碎片
Fig. 5 Formation of fragments in 4-methyl-1,2-dithi-3-cyclopentene upon EI

1, 2-dithi-5-cyclohexen) 和 3-乙烯基-1, 2-二硫杂-4-环己烯 (3-vinyl-1, 2-dithi-4-cyclohexene), 与文献^[1]报道的主要成分为二烯丙基二硫醚 (diallyl disulfide) 和二烯丙基三硫醚 (diallyl trisulfide) 不同。

表 1 大蒜油的化学成分
Table 1 The chemical constituents of garlic oil

峰号 Peak No.	化 合 物 Compounds	保留时间 (分) Retention time (min)	含量 (%) Content
1	甲基烯丙基硫醚 allyl methyl sulfide	3.58	0.04
2	二甲基二硫醚 dimethyl disulfide	4.96	trace
3	二烯丙基硫醚 diallyl sulfide	7.01	0.20
4	甲基烯丙基二硫醚 allyl methyl disulfide	8.90	0.35
5	二硫杂环戊烯 dithiacyclopentene	10.38	0.35
6	二甲基三硫醚 dimethyl trisulfide	10.83	0.05
7	6-甲基-1,2-二硫杂-2,4-环己二烯 6-methyl-1,2-dithi-4-cyclohexadiene	12.03	0.04
8	5-甲基-1,2-二硫杂-3-环戊烯 5-methyl-1,2-dithi-3-cyclopentene		trace
9	二烯丙基二硫醚 diallyl disulfide	14.67	3.59
10	烯丙基丙基二硫醚 allyl propyl disulfide	15.17	0.08
11	4-甲基-1,2-二硫杂-3-环戊烯 4-methyl-1,2-dithi-3-cyclopentene	15.37	0.30
12	甲基烯丙基三硫醚 allyl methyl trisulfide	16.68	0.40
13	3-乙烯基-1,2-二硫杂-4-环己烯 3-vinyl-1,2-dithi-4-cyclohexene	18.42	16.29
14	3-乙烯基-1,2-二硫杂-5-环己烯 3-vinyl-1,2-dithi-5-cyclohexene	19.38	67.58
15	4-乙烯基-1,2,3-三硫杂-5-环己烯 4-vinyl-1,2,3-trithi-5-cyclohexene	21.28	0.97
16	二烯丙基三硫醚 diallyl trisulfide	21.76	2.07
17	烯丙基丙基三硫醚 allyl propyl trisulfide	22.02	trace
18	甲基烯丙基四硫醚 allyl methyl tetrasulfide	23.06	1.35
19	二烯丙基四硫醚 diallyl tetrasulfide	28.28	0.16
20	甲基烯丙基五硫醚 allyl methyl pentasulfide	39.18	0.75
已鉴定成分总量 (%) Total content (%)			94.57

蒜油在放置过程中, 由于其不稳定性, 化学成分会发生不断的变化, 颜色逐渐加深, 并有沉淀产生。

按文献报道^[1, 2, 3], 蒜油中的硫化物是由蒜中的蒜氨酸 (alliin) 在蒜氨酸酶 (alliinase) 的作用下先分解形成蒜素 (allicin), 然后蒜素在加热时又分解而形成的。由于这些硫化物的存在, 使大蒜具有特殊的气味。

蒜素是一种抗菌物质且具有强烈的新鲜蒜味, 但不稳定, 易断裂形成蒜油中有强烈气味的化合物。蒜素是新鲜蒜提取物的主要成分。在无酶的情况下, 降解形成单硫、二硫、三硫及硫氧化物, 在气相色谱柱中重排形成 3-乙烯基-1, 2-二硫杂-5-环己烯和 3-乙烯基-1, 2-二硫杂-4-环己烯。

致谢 孙汉董副研究员对本文进行了修改。

参 考 文 献

- 1 Veruín G, Metzger J, Fraisse D, Scharff C. *Planta Medica* 1986; **2**: 96--101
- 2 Zoghbi M G, Ramos L S, Maia J G S, Da Silva M L, Luz A I R. *J Agric Food Chem* 1984; **32** (5): 1009--1010
- 3 Raghavan B, Abraham K O, Shankaranarayana M L. *J Sci Ind Res* 1983; **42** (7): 401--407

STUDY ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF GARLIC OIL IN YUNNAN

Ding Zhihui¹, Ding Jingkai¹, Yang Chongren¹, Yuichiro Saruwatari²

(¹Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

(²The Central Research Laboratories, Wakunaga Pharmaceutical Co., Hiroshima, Japan)

Abstract The garlic oil from *Allium sativum* L. cultivated in Qujing, Yunnan, China was investigated with GC and GC-MS. 20 compounds were identified and 5 of them never yet reported for the garlic oil, namely, 6-methyl-1-thi-2, 4-cyclohexadiene, 5-methyl-1, 2-dithi-3-cyclopentene, 4-methyl-1, 2-dithi-cyclopentene, 4-vinyl-1, 2, 3-trithi-5-cyclohexene and Allyl methyl pentasulfide. The main components are 3-vinyl-1, 2-dithi-5-cyclohexene and 3-vinyl-1, 2-dithi-4-cyclohexene.

Key words *Allium sativum*; Garlic oil; GC & GC-MS; 3-vinyl-1, 2-dithi-5-cyclohexene; 3-vinyl-1, 2-dithi-4-cyclohexene