

同时蒸馏萃取和固相微萃取分析卤水干豆腐挥发性成分比较

李 晶¹, 辛 广^{1,2}, 张 博², 李书倩^{1,2}

(1. 沈阳农业大学 食品学院, 辽宁 沈阳 110866; 2. 鞍山师范学院, 辽宁 鞍山 114005)

摘 要:采用同时蒸馏萃取法和固相微萃取法提取卤水干豆腐中的挥发性成分, 并利用 GC-MS 进行分离鉴定。对 2 种方法所鉴定出的挥发性成分进行比较, 确定出最适合卤水干豆腐挥发性成分萃取的方法。结果表明: 同时蒸馏萃取法能更有效的提取出干豆腐的挥发性成分(53 种), 而且有利于高沸点成分的分离。固相微萃取技术尽管分析出的成分数量较少(25 种), 但它具有快速简便、不使用溶剂和不破坏检测样品等优点, 能反映卤水干豆腐的原始信息, 可用于挥发性成分的初步鉴定。2 种方法共同鉴定出的卤水干豆腐的挥发性成分有己醛、1-己醛、苯乙烯、正庚醛、2-正戊基呋喃、辛醛、安息香醛、1-辛烯-3-醇和壬醛。

关键词:同时蒸馏萃取; 固相微萃取; 卤水干豆腐; 气相色谱-质谱法(GC-MS)

中图分类号:TS214.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2010)03-0502-04

Comparison between Simultaneous Distillation Extraction and Solid-phase Micro-extraction Methods for Analysis of Volatile Constituents in Brine Dried Tofu

LI Jing¹, XIN Guang^{1,2}, ZHANG Bo², LI Shu-qian^{1,2}

(1. Food College, Shenyang Agricultural University, Shenyang, 110866, Liaoning; 2. Anshan Normal University, Anshan 114005, Liaoning, China)

Abstract: Volatile constituents of Brine dried tofu extracted by Simultaneous Distillation Extraction(SDE) and Solid-phase Micro-extraction(SPME) method were identified by Gas Chromatography-mass Spectrometry(GC-MS), to determine the suitable method for extracting the volatile constituents from brine dried tofu. For SDE method, 53 volatile constituent were extracted and it is conducive to separate the constituents with high boiling point. For SPME method, 25 volatile constituent were extracted, although the quantity of volatile constituents is smaller compared with SDE method, it can reflect the original information of brine dried tofu and can be used for preliminary identification of volatile constituents with the advantage of easy to operate, does not use solvents or destroy the testing samples. The common volatile constituents in brine dried tofu identified by the two methods are Hexanal, 1-Hexanol, styrene, Heptanal, Furan, 2-pentyl-, Octanal, Benzaldehyde, 1-octen-3-ol and Nonanal.

Key words: Solid-phase Micro-extraction; Simultaneous Distillation and Extraction; Brine dried tofu; Gas Chromatography-mass Spectrometry

豆制品富含蛋白质,其含量与动物性食品相当。目前,很多学者都热衷于对传统豆制品得率^[1-4]和营养成分^[5]的研究,而对豆制品挥发性成分的研究也基本都集中在发酵豆制品上^[6-7],忽略了对豆制品本身固有挥发性成分的研究。

同时蒸馏萃取法(Simultaneous Distillation Extraction, SDE)是用于分析样品中半挥发性、挥发性成分的分离方法。该法将水蒸气蒸馏和溶剂萃取结合到一起,既减少了试验步骤、缩短了分析时间,又节省了萃取所用的试剂^[8];固相微萃取(Solid-phase

Micro-extraction, SPME)技术是 20 世纪 90 年代初兴起的一种样品前处理技术,最先由加拿大 Waterloo 大学的 Pawlizyn 等人提出^[9]。它利用内涂固定液的石英纤维萃取样品中的化学成分,具有分析时间短、不使用有机溶剂、样品无需前处理等优点。

该研究利用同时蒸馏萃取法和固相微萃取法对卤水干豆腐的挥发性成分进行分离鉴定,并加以比较。旨在确定出萃取卤水干豆腐挥发性成分的最佳方法,为卤水豆制品香精香料的研究提供理论依据。

收稿日期:2009-11-24

第一作者简介:李晶(1985-),女,在读硕士,研究方向为食品生物技术。E-mail:lijing_1032@yahoo.com.cn。

通讯作者:辛广,教授,博士。E-mail:xguang212@163.com。

8# V W+ X Y

848# V W' X ± “ • G[Û
 > E 1 2 \$Á I ...ç W' K &
 á < ¥ â \$µ † q # := # :L ì H x À á "R/ g
 M(!/Æ1 ` - > œ%Ö x ï i l "(N, #j ß Ã 8:
 !%&œ° - x J < !Ä ° 5 (H' . / 0 %-!%&
 ¹ Â • é !Ä ° • é á < ' %SP:O% â „ Î k l !
 ã á !• ³ < , N £ á < Ö š > œ%Â Ü z ¹ S
 ð !• ³ Á ò £ , á < Ö š > œ%† È i l < f
 + '9%\$%? N1+g' -8g^NM(t i l Š \$ m!Ä °
 ^ # () á < Ö š > œ&
 ¿ © E • \$P ç ô • Z "-8#' P ç è ° "-8#&
 84! # [\ j
 84! 48# û l r † O P # q # ~ ^ P^:9!94%? _
 %! ?? _%\$\$? CEn s ± TMk %~ !¼µ ^ PKµ %¼
 µ • Ð &?Q+ ?A¹&% Ni z w ! \$%a %¼ • Û z ^ \$
 > • z w 9%a !a Y 0 9a + ?A¹&t " w Ä Û /
 !!%a % • z ^ !%68% N Ð ^ %! Qâ • a %o\$?A&
 { † È i l “ À o ' • x N !ã “ Ö TMA 9 ?A&
 84! 4! # ³ † O P # —Â c ^ , 0c !—Â c z w ^
 ! \$%a %¿ i z w ^ ! \$%a %¿ † Ä z w ^ 89%a %Ê ¬ <
 ¹ t ^ &%%1%¿ + ¹ • \$>4 - %Ö / > ¿ !%99% @64
 84\$# [\ X Y
 84\$48# N TMç £ < * # • l W' K &%%! !0 ã S
 Ü !9%?QI m 5 !ª § Ð x ï ç !â „ Î v ã >%
 ?A!a Y Ä Ü ! %%%?Q} è l - 5 !ª &%%%?Qx
 ï ç Ö 5 à á x t & “ À † Ö x ï i l t \ • i l
 ' B&Z O B / t ï J È ° â È À P ç ô • Z W!
 v ÷ !Ä ° - x J < Þ ý !à B ô Ö , Æ® _t ð †
 q t ¢ È ´ !Z q ” Ü ù 8 t â î %5 !t - &
 84\$4! #] l 8 < * # • l &%%l W' K !Z q ! ã !

S Ü !9%?Qo ÿ - 5 !S Ü ' l Ä • Z !e O !Ä ,
 • ” Û i &Z ” Û t o ÿ - S Ü >%a ç R Ž 5 !t
 N h z w £ / >%a Ö !Z f ' (^M, j ß 9 ¿ ø Ü
 N h - 5 !± ï s ± Š \$ i l m !o ¿ Ò N h !à î
 4 ” \$%?A&a Y Ä Ö Z s ± Š \$ ø Ü q # á i
 5 !ã “ 9 ?A!o ' • x N !Ä R :M(x y ' —Á
 ï &
 !#] ^ + M_
 !48# j ú j 0 3 4
 † N Þ à &%%l W' K !(N, À &%%%?Qx ï
 ç !&%%?QP ç è ° 0 !â „ Î v ã >%?A!³ ' B
 x ï i l B / W' K t i l È !^ a Ü ” Ĩ Ð t P
 ç ô • Z S ß v ÷ %a (^M, ¥ 9 ¿ Z Š \$ i l m
 ± Ü W' K t à î 5 >%a %4 ” \$%?A!a Y í Z
 i l m 9 ¿ ø Ü q # x N i 5 f â !ï Ø Ü ' l Ä •
 Z !^ Ý W< Ö TM; ç ¹ &
 !4! # M! ³ 0 d ´ ' . M 0 3 4
 (N, j (^M, i l t † < W' K t Ĩ J n ! '
 t µ † q # Ñ . Ñ && Á Ĩ | }) @ç & 0 • !¬ { †
 È i l » - ĩ t ! ' Ö !9 < !q 5 o Ê &%< ' : Ê
 ' < ' Ä Ê &< ' é Ê > < !q Ò 8 = > < & ã ¬ † Ö
 x ï i l 0 Á Ĩ ĩ t ! ' Ö 9\$ < !q 5 o Ê &> < '
 : Ê &> < ' Ä Ê \$ < ' é Ê \$ < ' ÷ Ê > < ' p q !
 < ' † † & < ' v Ê ! < ' • Ê & < !q Ò 8 = " < &
 q 5 o † ! ' Ö " < !' L ¥ . : ' & . : ' ú è ¬ '
 ì 7 : ' ^ y ® : ' !' ì ë T † † ' > : ' d : j & >
 ¬ '\$ é & W Ä † Ö x ï i l • z { † È i l • Ø »
 - ĩ æ , < Ê ! l & p q ! < ' † † ! < ' v Ê ! < '
 • Ê & < & | } ç ¢ † Ö x ï i l • z { † È i l
 • » - ĩ t ! ' € à _ !€ Ö W¬ ...ç W' K Ĩ J
 n ! ' t ' “ . / &

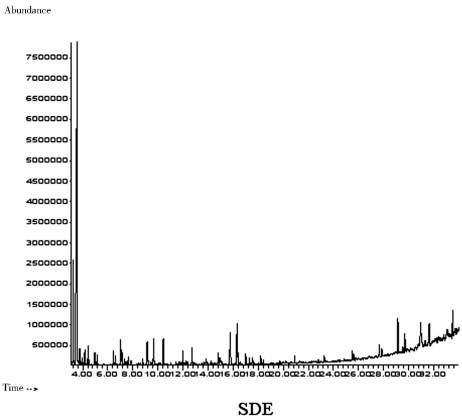
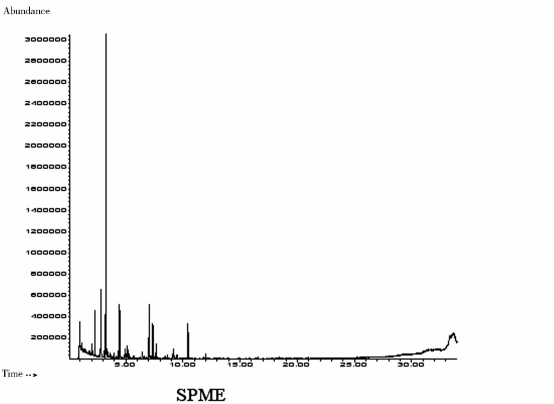


表 1 SDE 与 SPME 检测的挥发性成分

Table 1 Comparison for volatile constituents extracted by SDE and SPME

序号	保留时间	化合物名称	分子式	分子量	SPME	SDE
No.	Retain Time/min	Components	Formula	Molecular weights		
1	1.19	乙氧基乙烯	C ₄ H ₁₀ O	74	+	-
2	2.79	1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	88	+	-
3	2.84	甲苯	C ₇ H ₈	92	+	-
4	3.12	1-辛烯	C ₈ H ₁₆	112	+	-
5	3.25	己醛	C ₆ H ₁₂ O	100	+	+
6	3.48	(E)-2-辛烯	C ₈ H ₁₆	112	+	-
7	3.67	5-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	100	+	-
8	3.83	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	96	-	+
9	4.17	(E)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	98	-	+
10	4.38	乙苯	C ₈ H ₁₀	106	-	+
11	4.46	1-己醇	C ₆ H ₁₄ O	102	+	+
12	4.52	1,2-二甲苯聚丙烯	C ₈ H ₁₀	106	-	+
13	4.91	庚酮	C ₇ H ₁₄ O	114	-	+
14	4.92	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	114	+	-
15	4.98	苯乙烯	C ₈ H ₈	104	+	+
16	5.16	正庚醛	C ₇ H ₁₄ O	114	+	+
17	5.26	甲氧基苯基肼	C ₈ H ₉ NO ₂	151	+	-
18	5.69	环庚烯	C ₇ H ₁₂	96	-	+
19	6.45	(Z)-2-丁烯醛	C ₇ H ₁₂ O	112	-	+
20	6.46	(Z)-2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	112	+	-
21	6.61	安息香醛	C ₇ H ₆ O	106	+	+
22	7.04	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	128	+	+
23	7.12	苯酚	C ₆ H ₆ O	94	-	+
24	7.38	2-正戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	138	+	+
25	7.66	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	128	+	+
26	7.86	(E,E)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	110	-	+
27	8.45	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	C ₉ H ₁₆	124	-	+
28	8.47	(Z)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	C ₉ H ₁₆	124	+	-
29	8.64	3-辛烯-2-酮	C ₈ H ₁₄ O	126	-	+
30	8.79	2-癸烯醛	C ₈ H ₈ O	120	-	+
31	9.48	1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	130	-	+
32	9.66	4-甲基-苯酚	C ₇ H ₈ O	108	-	+
33	10.09	2-壬酮	C ₉ H ₁₈ O	142	-	+
34	10.45	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	142	+	+
35	10.73	α-苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	122	-	+
36	11.43	2-甲基苯甲腈	C ₈ H ₇ N	117	-	+
37	11.71	2,4-二甲苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	-	+
38	11.99	(E)-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₆ O	140	-	+
39	12.23	4-乙基苯酚	C ₈ H ₁₀ O	122	-	+
40	12.92	2-癸酮	C ₁₀ H ₂₀ O	156	-	+
41	13.51	(E,E)-2,4-壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	138	-	+
42	13.7	烯氧基苯	C ₈ H ₈ O	120	-	+
43	13.86	苯并噻唑	C ₇ H ₅ N ₅	135	-	+
44	14.27	苯丙腈	C ₉ H ₉ N	131	-	+
45	15.12	3-苯基-2-丙烯醛	C ₉ H ₈ O	132	-	+
46	15.77	吡啶	C ₈ H ₇ N	117	-	+
47	16.31	2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	+
48	17.31	己酸酐	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	214	-	+
49	18.2	3-甲基吡啶	C ₉ H ₉ N	131	-	+
50	18.43	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	198	-	+
51	20.94	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	282	+	-
52	23.28	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	226	-	+
53	25.53	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	240	-	+
54	26.46	2-十二烷烯-1-基丁二酸酐	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	266	-	+
55	27.66	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	254	-	+
56	27.86	植烷	C ₂₀ H ₄₂	282	-	+
57	28.67	5-乙基-56-乙基顺-八氢-1H-茛	C ₁₉ H ₃₆	264	-	+
58	29.15	邻苯二甲酸二异丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278	-	+

续表 1

序号 No.	保留时间 Retain Time/min	化合物名称 Components	分子式 Formula	分子量 Molecular weights	SPME	SDE
59	29.7	三十四烷	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	479	—	+
60	30.97	n-棕榈酸	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	256	—	+
61	32.38	4,5-二甲基-(1-羟基-2-丙基) 5-(3-甲基-2-戊烯基)双环-[4,3,0]壬烷	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306	—	+
62	32.48	长叶蒎烷	C ₁₅ H ₂₆	206	—	+
63	33.06	乙酸-13-十四烯酯	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	—	+
64	33.11	1,7,11-三甲基-4(1-甲基乙基)环十四烷	C ₂₀ H ₄₀	280	—	+
65	33.15	1-氯-二十七烷	C ₂₇ H ₅₅ CL	414	+	—
66	33.28	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	366	+	—
67	33.36	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	380	+	—
68	33.52	二十一烷	C ₂₁ H ₄₄	296	—	+
69	33.56	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	352	+	—
70	33.67	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	394	+	—

“+”表示检出,“—”表示未检出。以上成分的匹配度都在 70% 以上。
“+” denotes was detected, “—” denotes was not detected. The matching of the above constituents are more than 70% .

3 结论与讨论

固相微萃取检测出的挥发性成分有 25 种,同时蒸馏萃取所鉴定出的挥发性成分有 53 种。可见,同时蒸馏萃取法更能全面的提取出卤水干豆腐的挥发性成分。2 种方法共同检测出的成分有己醛、1-己醛、苯乙烯、正庚醛、2-正戊基呋喃、辛醛、1-辛烯-3-醇、安息香醛和壬醛。己醛具有脂肪味、新鲜、青草味、水果味;1-己醇具有草本味、木本味、芬芳;苯乙烯具有芳香、如香油味、花香^[10];正庚醛有果子香气,用于配制桔子香精和玫瑰香精等;2-正戊基呋喃具有青豆味、金属味;辛醛有果子香气;1-辛烯-3-醇具有草本味、泥土味;安息香醛具有苦杏仁味;壬醛具有脂肪、花香、蜡香、柑橘香气。这些香气特征综合在一起,构成了卤水干豆腐的主要风味特征。

虽然 SDE 萃取时间较长,但可以把卤水干豆腐中的挥发性成分最大限度地萃取出来。SPME 法能够基本上反映卤水干豆腐的原始信息,可用于卤水干豆腐挥发性成分的初步鉴定。但是其对试验条件的依赖性较大,特别是纤维萃取头使用一段时间后由于固定相流失,吸附能力明显下降,不容易得到理想的重复性结果。

卤水干豆腐中的挥发性成分主要以烃类为主,而在卞顺平等^[9]对豆腐挥发性风味成分的研究中并没有检测出。该文鉴定出的卤水干豆腐挥发性物质主要成分,为卤水豆制品香精香料的研究打下坚实的基础。

参考文献

[1] 李里特. 大豆加工与利用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

(Li L T. Soybean processing and utilization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.)

[2] Mujoo R,Trinh D T,Ng P K W. Characterization of storage proteins in dieffrent soybean varieries and their relationship to Tofu yield texture[J]. Food Chemistry,2003,82:265-273.

[3] Hau Yin Chung. Volatile flavor components in red fermented soy-bean(*Glycine max*) Curds[J]. Journal Agricultural Food Chemistry,2000,48:1803-1809.

[4] Wanakhachornkrai,P Lertsiri S. Comparison of determination meth-od for volatile compounds in Thai soy sauce[J]. Food Chemstry, 2003,83:619-629.

[5] 毛礼钟,毛吴. 大豆和豆制品的营养价值与豆腐的新品种[J]. 中国烹饪研究,1997(4):40-43. (Mao L Z,Mao W. The nutri-tional value of soybeans and soybean products and new varieties of Tofu[J]. Study of Chinese cuisine, 1997(4):40-43.)

[6] 杨 峥,李连生,邓 旭,等. 酱油中香气成分的剖析[J]. 食品与发酵工业,1990(2):18-24. (Yang Z,Li L S,Deng X,et al. Anal-ysis of aroma components in soy sauce[J]. Food and Fermentation Industry, 1990(2):18-24.)

[7] 王林祥,刘杨岷,王建新. 酱油风味成分的分离鉴定[J]. 中国调味品,2005(1):45-48. (Wang L X,Liu Y M,Wang J X. Isola-tion and identification of flavor components of soy sauce[J]. Chi-nese Seasoning, 2005(1):45-48.)

[8] 吕健,阮晓明,盛志艺,等. 固相微萃取与同时蒸馏萃取法分析香精成分比较[J]. 烟草科技/烟草化学,2003(2):52-56. (Lv J,Ruan X M,Sheng Z Y, et al. Comparison between Solid Phase Micro-extraction and Simultaneous Distillation and Extraction Meth-ods for Analysis of Aroma Components in Tobacco Flavor[J]. To-bacco Science&Technology, 2003(2):52-56.)

[9] 陈楚良. 固相微量萃取技术[J]. 上海环境科学,1997,16(4):39-42. (Chen C L. Solid-phase micro-extraction technology[J]. Shanghai Environmental Science, 1997,16(4):39-42.)

[10] 卞顺平,翁新楚. 豆腐挥发性风味成分的研究[J]. 上海大学学报,2008,14(1):100-105. (Bian S P,Weng C X, Volatile flavor constituents of Tofu[J]. Journal of Shanghai University, 2008,14(1):100-105.)