

# 不同萃取方式对烘烤花生挥发性物质提取效果的影响

王丽<sup>1,2</sup>, 王强<sup>2</sup>, 罗红霞<sup>1</sup>, 李淑荣<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京农业职业学院, 北京 102442; 2. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193)

**摘要:** **目的** 比较固相微萃取、动态顶空吹扫两种提取方法对烘烤花生的挥发性物质的提取效果。**方法** 分别优化固相微萃取的萃取纤维头、萃取温度、萃取时间、动态顶空吹扫的吹扫时间、水浴温度、氮气流速等因素, 测定其对烘烤花生挥发性物质的萃取个数、挥发性化合物的总峰面积等指标的影响。**结果** 顶空固相微萃取法和动态顶空吹扫法得到的有效化合物分别为 54 和 46 种; 相对标准偏差分别为 17.36% 和 19.38%。**结论** 顶空固相微萃取方法简便、快速、经济安全、无溶剂、选择性好且灵敏度高, 是烘烤花生关键风味物质提取的良好方法。**关键词:** 烘烤花生; 顶空固相微萃取; 动态顶空吹扫; 挥发性物质

## Research on different extract methods to the volatile substance of roasted peanut

WANG Li<sup>1,2</sup>, WANG Qiang<sup>2</sup>, LUO Hong-Xia<sup>1</sup>, LI Shu-Rong<sup>1,2\*</sup>

(1. Beijing Vocational College of Agriculture, Beijing 102442, China; 2. Institute of Agro-food Science and Technology, Chinese Academy of Agriculture Science, Beijing 100193, China)

**ABSTRACT: Objective** To compare the solid phase microextraction and dynamic headspace sampling on the effect of the flavor of roasted peanut. **Methods** The relationship of extract methods (solid phase microextraction, extraction head, temperature and time; dynamic headspace sampling, time, temperature, the flow rate of nitrogen). **Results** The two methods extracted 54, 46 compounds for solid phase microextraction, dynamic headspace sampling, respectively. The relative standard deviation of the two methods was 17.36% and 19.38%. **Conclusion** Solid phase microextraction is a simple, rapid and solvent-free method for extracting key flavors of roasted peanut.

**KEY WORDS:** roasted peanut; solid phase microextraction; dynamic headspace sampling; volatile substance

## 1 引言

花生加工制品逐年增加, 烘烤花生独有的风味是驱使花生酱和花生糖果等其他花生制品增加的主

要因素<sup>[1]</sup>。因此, 研究烘烤花生的风味物质组成是近年来主要关注的问题, 而如何提取花生的挥发性物质是分析烘烤花生风味物质的前提条件<sup>[2]</sup>。挥发性物质的提取方法主要有直接提取法(DE)、分子蒸馏法

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2012BAD29B03)

**Fund:** Supported by National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (2012BAD29B03)

\*通讯作者: 李淑荣, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为粮油、果蔬产品加工与质量检测。E-mail: shurongl@hotmail.com

\*Corresponding author: LI Shu-Rong, Professor, Master's Supervisor, Beijing Vocational College of Agriculture, Fangshan district of Daotian Nanli No.5, Beijing 102442, China. E-mail: shurongl@hotmail.com

(MD)、同时蒸馏提取法(SDE)、固相微萃取法(SPME)、静态顶空取样技术(SHS)、动态顶空吹扫(DHS)等。研究表明风味从食品中释放出来受两个方面因素的影响,一是化合物本身的挥发性,二是挥发性物质存在基质的物理状态<sup>[3]</sup>。不同提取方法各有优缺点,对某些基团都有其选择性,为了消除可能出现的不完全现象,可以采取两种或多种方法相结合分析样品中的风味物质,以便于全面准确地确定样品中的芳香成分。SPME法简便、快速、经济安全、无溶剂、选择性好且灵敏度高,集采样、萃取、浓缩、进样于一体<sup>[4-8]</sup>。DHS对挥发性物质的提取具有重现性好和敏感度高的优点<sup>[9]</sup>。这两种方法是目前公认的较好的提取方法,目前已经广泛应用于牛奶<sup>[10]</sup>、向日葵<sup>[11]</sup>、火腿<sup>[12,13]</sup>、猪肉香精<sup>[14]</sup>等领域的研究。

本实验采用 SPME 和 DHS 提取烘烤花生挥发性物质,并结合 GC-MS 对烘烤花生的挥发性成分进行分析。研究目的在于通过选用不同的分离分析技术,优化各提取方法的关键操作参数,对烘烤花生的挥发性成分进行系统全面的研究,从而为鉴别和提高烘烤花生制品的质量提供新的技术手段,为鉴定烘烤花生特征风味提供基础的分析方法,同时也为食品风味分析提供方法上的参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 材料与试剂

烘烤花生(已优化方法)

### 2.2 仪器与设备

SPME 萃取头: 85  $\mu\text{m}$  PA、100  $\mu\text{m}$  PDMS、75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS(美国 Supelco 公司)。

动态顶空吹扫: 吹扫捕集容器(280 mL, 美国 GMS 公司), Tenax 柱除水仪器(德国 Gerstel 公司), Tenax 柱老化仪器(德国 Gerstel 公司)。

气相色谱质谱联用仪: Trace MS(美国 Finnigina 质谱公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 固相微萃取(SPME)法

在 20 mL 的样品瓶中装入粉碎(80 目)的烘烤花生 8 g, 置于预先设定好温度的水中水浴保温 15 min, 设定温度下顶空吸附预制时间, 气相进样口 250  $^{\circ}\text{C}$  下解吸 2 min。

#### 2.3.2 动态顶空吹扫(DHS)法

取 20 g 烘烤花生粉末(80 目)置于一吹扫捕集容器中, 容器用一定温度的水浴平衡 60 min 后, 用氮气吹扫样品表面一定时间。容器上安装 Tenax 柱以捕集容器内的顶空气体。将吸附气体后的 Tenax 柱置于水分去除仪中, 除水后以备进 GC-MS 分析鉴定。

#### 2.3.3 测试条件

色谱条件: 毛细管柱为 DB-WAX 柱, 程序升温, 40  $^{\circ}\text{C}$  保持 3 min, 以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 120  $^{\circ}\text{C}$ , 再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 230  $^{\circ}\text{C}$  保持 5 min, 汽化室温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 载气为 He, 流速 0.8 mL/min。

质谱条件: 电离方式为 EI, 电子能量 70 eV, 灯丝发射电流为 200  $\mu\text{A}$ , 离子源温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ , 接口温度 250  $^{\circ}\text{C}$ , 扫描范围 33~450 amu。

#### 2.3.4 化合物鉴定

实验数据处理由 Xcalibur 软件系统完成, 未知化合物经计算机检索同时与 NIST 谱库(107 k compounds)和 Wiley 谱库(320 k Compounds, version 6.0)相匹配, 仅当正反匹配度均大于 800(最大值为 1000)的鉴定结果才予以报道。

## 3 结果与分析

### 3.1 固相微萃取(SPME)法萃取烘烤花生中挥发性化合物

#### 3.1.1 萃取纤维头的选择

为选择适合烘烤花生挥发性物质分析的最佳萃取头, 本文采用三种萃取头, 其中 85  $\mu\text{m}$  PA 是极性涂层的, 100  $\mu\text{m}$  PDMS 是非极性涂层的, 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 是中等极性混合型涂层的。采用相同的吸附(55  $^{\circ}\text{C}$  下吸附 30 min)和解吸(250  $^{\circ}\text{C}$  下解吸 2 min)条件以及仪器测试条件, 分析不同萃取头对检测出的有效化合物个数及总峰面积的影响。

由表 1 可知, 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 的总峰面积为  $3.967 \times 10^8$ , 约为 85  $\mu\text{m}$  PA ( $2.136 \times 10^8$ )和 100  $\mu\text{m}$

表 1 萃取纤维头对萃取效果的影响  
Table 1 Effect of different extraction fibres on extraction efficiency

萃取头类型	总峰面积( $\times 10^8$ )	有效化合物个数
PA	2.136	44
CAR/PDMS	3.967	53
PDMS	1.978	39

PDMS( $1.978 \times 10^8$ )的两倍。因此, 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 的吸附能力比其它萃取头效果好。同时从检出的有效化合物的个数来看, 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 能检出 53 种化合物, 而 85  $\mu\text{m}$  PA 和 100  $\mu\text{m}$  PDMS 检出化合物分别为 44 和 39 种。这主要是因为涂层的极性缘故, 萃取头对所分析的化合物有选择性, 对烘烤花生而言, 复合涂层的萃取头 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 更加适合, 不仅分析的化合物比较全面, 而且其强度也很大, 色谱分析响应值高。因此, 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 萃取效果较好。

### 3.1.2 萃取温度的优化

萃取温度对吸附采样的影响具有两面性, 一方面, 温度升高会加快样品分子运动, 有利于吸附; 另一方面, 温度升高也会降低萃取头吸附分析组分的能力, 使得吸附量下降, 并且温度升高也会增加萃取头固有组分的解析, 从而降低萃取头分离组分的能力<sup>[15]</sup>。固定萃取头为 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS, 萃取时间为 30 min, 优化萃取温度, 选取萃取温度分别为 35、55、75  $^{\circ}\text{C}$ 。从表 2 中可以看出, 萃取物的数量和峰面积都是随着温度的增加呈先增加后降低的趋势。35  $^{\circ}\text{C}$ 时, 温度太低, 样品中的气味物质不能完全挥发; 75  $^{\circ}\text{C}$ 时, SPME 对部分物质的吸附能力下降。此外, 在实验过程中随着温度的升高, 样品顶空体积中水蒸气的浓度也随之增加, 影响了萃取头对目标化合物的吸附。因此, 萃取合适温度为 55  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 3.1.3 萃取时间的优化

萃取时间主要指达到或接近平衡所需要的时间。固定萃取头为 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS, 萃取温度为 55  $^{\circ}\text{C}$ , 采用不同的萃取时间, 分别为 20、40、60 min 进行萃取。实验结果见表 3。

表 2 萃取温度对萃取效果的影响

Table 2 Effect of temperature on extraction efficiency

萃取温度( $^{\circ}\text{C}$ )	总峰面积( $\times 10^8$ )	有效化合物个数
35	1.672	22
55	3.984	56
75	3.826	48

表 3 萃取时间对萃取效果的影响

Table 3 Effect of time on extraction efficiency

萃取时间(min)	总峰面积( $\times 10^8$ )	有效化合物个数
20	2.739	29
40	3.859	57
60	3.978	42

挥发性化合物的萃取过程是一个吸附-解吸平衡过程, 在萃取的初始阶段, 待分析组分很容易且很快富集到 SPME 的纤维头上, 随着时间的延长, 富集的速度越来越慢, 因此萃取过程中不必达到完全平衡, 在平衡之前萃取头涂层中吸附的物质质量与其最终浓度就已存在一个比例关系, 所以在接近平衡时即可完成萃取过程<sup>[16]</sup>。由表 3 可知, 随着萃取时间的延长, 挥发性化合物的总峰面积呈增加的趋势, 时间从 20 min 增加到 40 min 时检出的化合物增加较明显, 而后, 增加幅度减缓。时间从 20 min 增加到 40 min 时检出的化合物增加较明显, 进一步增加到 60 min 时检出的化合物个数却减少了。因此, 40 min 为适宜的萃取时间。

## 3.2 动态顶空吹扫(DHS)法萃取烘烤花生中挥发性化合物

### 3.2.1 平衡水浴温度的优化

固定平衡时间 1 h、吹扫时间 1 h、氮气流速 100 mL/min, 不同的水浴温度对提取结果的影响见表 4。

表 4 水浴温度对烘烤花生挥发性物质提取效果的影响  
Table 4 Effect of temperature on extraction efficiency

平衡温度( $^{\circ}\text{C}$ )	总峰面积( $\times 10^7$ )	有效化合物个数
40	2.538	38
60	2.982	49
80	3.267	43

从表 4 可以看出, 平衡水浴温度对结果影响较大。随着平衡温度的升高, 萃取物的总峰面积逐渐增大, 但有效化合物的个数先增加后降低, 可能是随着温度的升高, 烘烤花生中风味物质的挥发性增强, 但增大到一定程度时, 虽然有些化合物的挥发性增大, 但烘烤花生中的挥发性物质可能会分解而产生其他一些负面影响。因此, 综合以上各方面的考虑, 60  $^{\circ}\text{C}$  为最佳水浴温度。

### 3.2.2 吹扫时间的优化

固定平衡时间 1 h、水浴温度 60  $^{\circ}\text{C}$ 、氮气流速 100 mL/min, 不同的吹扫时间对实验结果的影响见表 5。

从表 5 中可以看出, 随着吹扫时间的延长, 检测结果中总峰面积逐渐增大, 但检测出的有效化合物个数先增加后减少。因为随着吹扫时间的增加, 挥发性化合物吸附到 Tenax 柱的数量逐渐增加, 但随着时

间的延长, 有些化合物又解析下来<sup>[12]</sup>。因此, 60 min 为最佳吹扫时间。

### 3.2.3 氮气流速的优化

固定经优化好的平衡温度 60 °C, 吹扫时间 60 min, 对氮气流速进行优化, 氮气流速分别为 10、100、500 mL/min, 考察其对提取结果的影响见表 6。

表 5 吹扫时间对烘烤花生挥发性物质提取效果的影响  
Table 5 Effect of temperature on extraction efficiency

吹扫时间(min)	总峰面积( $\times 10^7$ )	有效化合物个数
40	2.639	39
60	2.982	43
80	3.054	40

表 6 氮气流速对烘烤花生挥发性物质萃取率的影响  
Table 6 Effect of N<sub>2</sub> flow rate on extraction efficiency

氮气流速(mL/min)	总峰面积( $\times 10^7$ )	有效化合物个数
10	2.783	37
100	3.154	47
500	3.087	40

由表 6 中可以看出, 随着氮气流速的增加, 总峰面积先增加后减少, 检测出有效化合物的个数亦是先增加后减少。分析其原因是随着氮气流速的增加, 加大化合物的挥发性, 易于挥发物质的吸收; 而随着氮气流速的增加挥发性化合物在高速运动, 难以被吸附。因此, 100 mL/min 为最佳吹扫流速。

### 3.3 两种方法比较分析

分析一个提取方法是否能普遍应用, 通常要求它能简单、快速和可靠, 而最重要的还是数据是否可靠, 这主要通过检测样品时数据的重现性来考察。分别采用上述两种方法最优的操作条件, 对烘烤花生的挥发性风味组分进行分析, 每个实验做三次平行。表 7 为两种萃取方法萃取化合物对照表, 从表中可以看出, 两种分析方法对吡嗪类、吡咯类、醛类等挥发性较好的化合物萃取效果较好。从图 1 中可以看出 DHS 萃取化合物峰面积较小, 结合表 7 发现, DHS 对于低挥发性组分萃取效率较低。而 SPME 对于化合物的萃取效率较高, 能较好的吸收烘烤花生中的挥发性化合物。对检测结果计算平行样之间的相对标准偏差, 再根据检出的样品个数计算该方法的平均相对标准偏差, 表示该方法的数据重现情况。从表 8 中

表 7 两种方法萃取的化合物比较表

Table 7 Comparison of the different compounds on the two methods

编号	化合物名称	SPME	DHS
1	3-甲基丁醛	*	*
2	1-丙烯-2-醇醋酸	*	-
3	2-丁酮	*	*
4	2-甲基丁醛	*	*
5	醋酸乙烯酯	-	*
6	2-(2-羟乙基)-3-甲基-4-噻唑	*	*
7	2-甲基丁酸	*	-
8	乙酸乙酯	-	*
9	乙醇	*	-
10	2, (2, 3-二氧丙基)-5-甲基咪唑	*	*
11	甲苯	*	*
12	2,3-戊二酮	*	*
13	二甲基二硫化物	*	*
14	己醛	*	*
15	2-甲基-2-丁烯醛	-	*
16	3-壬烯-5-酮	*	*
17	乙苯	*	-
18	1-甲基-1H-吡咯	*	*
19	1-丁醇	*	-
20	2-甲氧基咪唑	*	*
21	吡啶	*	*
22	吡嗪	*	*
23	1-戊醇	*	-
24	二氢-2-甲基-3(2H)-咪唑酮	*	*
25	甲基吡嗪	*	*
26	3-羟基-2-丁酮	*	*
27	1-羟基-2-丙酮	*	*
28	2,5-二甲基吡嗪	*	*
29	2,6-二甲基吡嗪	*	*
30	乙基吡嗪	*	*
31	2,3-二甲基吡嗪	*	*
32	1-己醇	*	-
33	2-羟基-3-亚硝酸异戊酯	*	-
34	1-羟基-2-丁酮	*	*
35	二甲基三硫化物	*	*
36	2-乙基-6-甲基吡嗪	*	*

续表 1

编号	化合物名称	SPME	DHS
37	2-乙基-5-甲基吡嗪	*	*
38	三甲基吡嗪	*	*
39	乙酸	*	-
40	糠醛	*	*
41	3-乙基-2,5-二甲基吡嗪	*	*
42	2,3-二乙基-5-甲基吡嗪	*	*
43	乙酰基 1-(2-呋喃)	*	*
44	吡咯	*	*
45	苯甲醛	*	*
46	2-甲基-6-(1-丙烯基)吡嗪	*	*
47	2-甲基丁基辛酸	*	-
48	2-甲基-1 氢-吡咯	*	*
49	3-甲氧基吡啶	*	*
50	二氢-4-甲基-2(3 氢)-呋喃酮	*	*
51	二氢-2(3 氢)-呋喃酮	*	*
52	苯乙醛	*	*
53	二乙基硫化物	*	*
54	1-甲基苯噁唑	*	*
55	2-呋喃甲醇	*	*
56	2(5H)-呋喃酮	*	*

注：“\*”为检测出；“-”为未检测出

可以看出, SPME 法的重现性较好, 平均相对标准偏差为 17.36%, DHS 法为 19.38%。总体而言, 这两种方法用于研究烘烤花生的风味时平均相对标准偏差均较小, 重现性较好, 均能够较好测量烘烤花生的挥发性风味组分。从结果可以看出 SPME 法检测出来的有效化合物个数为 54 种, DHS 法检测出的化合物个数为 46 种, SPME 法分析烘烤花生的挥发性物质效果最好。

#### 4 结 论

本研究采用 SPME 法和 DHS 法相结合萃取烘烤花生中的挥发性物质, 比较两种方法萃取效果的差异, 结果显示 SPME 法萃取重现性好, 萃取化合物种类多, 能较好的反应烘烤花生的风味物质。该研究为烘烤花生中关键风味物质的鉴定及烘烤花生中风味物质的进一步研究提供基础。

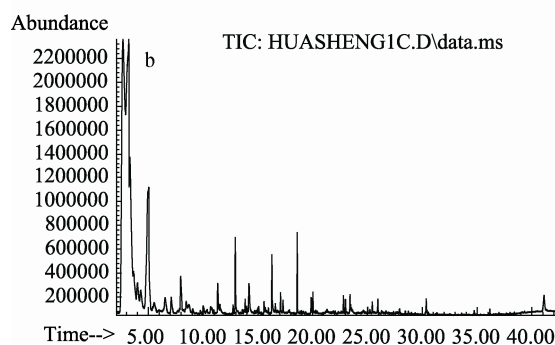
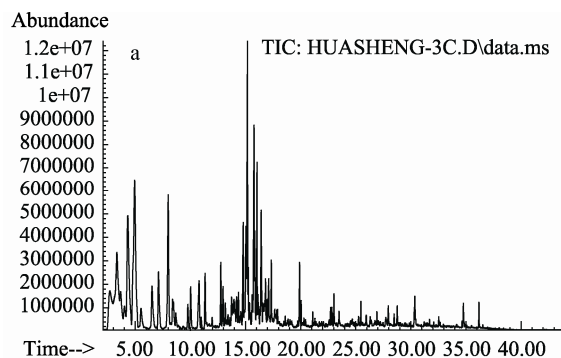


图 1 烘烤花生挥发性物质质谱图

Fig. 1 Mass spectrum results of roasted peanut  
注: a: SPME; b: DHS

表 8 两种方法重现性的比较

Table 8 Comparison in repeatability of two methods

方法	SPME	DHS
相对标准偏差(%)	17.36	19.38
检出化合物个数	54	46

#### 参考文献

- [1] Bishi SK, Lokesh K, Mahatma MK, *et al.* Quality traits of Indian peanut cultivars and their utility as nutritional and functional food [J]. *Food Chem*, 2014 167(15): 107–114.
- [2] Guichard E. Interactions between flavor compounds and food ingredients and their influence on flavor perception [J]. *Food Rev Int*, 2002, 18(1): 49–70.
- [3] Le Thanh M, Thibeau P, Thibaut MA, *et al.* Interactions between volatile and non-volatile compounds in the presence of water [J]. *Food Chem*, 1992, 43(2): 129–135.
- [4] Delgado FJ, González-Crespo J, Cava R, *et al.* Characterisation by SPME–GC–MS of the volatile profile of a Spanish soft cheese P.D.O. Torta del Casar during ripening [J]. *Food Chem*, 2010, 118: 182–189.
- [5] Ma QL, Hamid N, Bekhit AED, *et al.* Optimization of headspace solid phase microextraction (HS-SPME) for gas chromatography

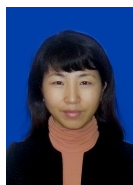
- mass spectrometry (GC-MS) analysis of aroma compounds in cooked beef using response surface methodology [J]. *Microchem J*, 2013, 111: 16–24.
- [6] Jeleń HH, Majcher M, Dziadas M. Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review [J]. *Anal Chim Acta*, 2012, 738: 13–26.
- [7] Wang YJ, Yang CX, Li SH, *et al.* Volatile characteristics of 50 peaches and nectarines evaluated by HP-SPME with GC-MS [J]. *Food Chem*, 2009, 116: 356–364.
- [8] Wardencki W, Michulec M, Curyło J. A review of theoretical and practical aspects of solid-phase microextraction in food analysis [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2004, 39(7): 703–717.
- [9] Onodera T, Tandukar M, Sugiyana D, *et al.* Development of a sixth-generation down-flow hanging sponge (DHS) reactor using rigid sponge media for post-treatment of UASB treating municipal sewage [J]. *Food Chem*, 2014, 152: 93–100.
- [10] Toso B, Procida G, Stefanon B. Determination of volatile compounds in cows' milk using headspace GC-MS [J]. *J Dairy Res*, 2002, 69(4): 569–577.
- [11] Bach V, Kidmose U, Kjeldsen Bjørn G, *et al.* Effects of harvest time and variety on sensory quality and chemical composition of Jerusalem artichoke (*Helianthus tuberosus*) tubers [J]. *Food Chem*, 2012, 133(1): 82–89.
- [12] 宋焕禄. 金华火腿关键香味化合物的鉴定及其形成途径初探 [J]. *中国食品学报*, 2006, 6(1): 48–52.  
Song HL. Key Odorants of Jinhua Ham headspace and their formation path way [J]. *Chin Insti Food Sci Technol*, 2006, 6(1): 48–52.
- [13] 何洁, 宋焕禄, 陈耿俊, 等. 宣威火腿中香味活性化合物的分析 [J]. *食品科技*, 2008, 10: 78–82.  
He J, Song HL, Chen GJ, *et al.* Characterization of odor-active compounds from Xuanwei Ham headspace [J]. *Food Sci Technol*, 2008, 10: 78–82.
- [14] 陈冠清, 宋焕禄, 张振波, 等. 热反应猪肉香精的制备及其气味 [J]. *食品科学*, 2009, 30(8): 221–226.  
Chen GQ, Song HL, Zhang ZB, *et al.* Preparation of pork flavor via thermal reaction and identification of its aroma-active compounds [J]. *Food Sci*, 2009, 30(8): 221–226.
- [15] 田怀香, 王璋, 许时婴. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分离鉴定金华火腿的挥发性风味物质 [J]. *色谱*, 2006, 24(2): 177–180.  
Tian HX, Wang Z, Xu SY. Separation and identification of volatile flavors of jinhua ham by gas chromatography-mass spectrometry coupled with head space solid phase microextraction [J]. *Chin J Chromatogr*, 2006, 24(2): 177–180.
- [16] 夏亚男, 李佳颖, 陈建乔, 等. 红枣白兰地香气成分固相微萃取条件的优化 [J]. *食品科技*, 2014, 39(4): 252–257.  
Xia YN, Li JY, Chen JQ, *et al.* Optimization of headspace solid phase microextraction conditions for GC-MS analysis of aromatic constituents in jujube brandy [J]. *Food Sci Technol*, 2014, 39(4): 252–257.

(责任编辑: 杨翠娜)

## 作者简介



王 丽, 博士, 主要研究方向为农产品加工与质量安全。  
E-mail: wangli2008\_beijing@163.com



李淑荣, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为粮油、果蔬产品加工与质量检测。  
E-mail: shurongl@hotmail.com