

闫文利, 胡喜贵, 姜小苓, 等. 不同萃取头对百农矮抗 58 面粉香气成分分析的比较[J]. 江苏农业科学, 2015, 43(7): 327–330.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2015.07.112

# 不同萃取头对百农矮抗 58 面粉香气成分分析的比较

闫文利, 胡喜贵, 姜小苓, 胡铁柱, 茹振钢

(河南科技学院小麦中心, 河南新乡 453003)

**摘要:**采用 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS、65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB、75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 和 100  $\mu\text{m}$  PDMS 4 种不同涂层纤维的萃取头萃取百农矮抗 58(AK58)面粉香气成分, 顶空固相微萃取(HS-SPME)与气质联用(GC-MS)相结合, 对 AK58 面粉中的香气成分进行初步分析鉴定。结果表明, 4 种萃取头共检测出 48 种挥发性化合物, 采用 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 和 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB 萃取头结合 HS-SPME, 可以较全面地提取 AK58 面粉的挥发性成分。

**关键词:**萃取头; AK58 面粉; 香气成分; 顶空固相微萃取; 气质联用

**中图分类号:** S512.101 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2015)07-0327-04

小麦营养丰富、经济价值高, 是我国主要粮食作物之一<sup>[1]</sup>。小麦面粉广泛应用于面条、馒头、面包等产品的加工, 都是人们喜爱的食物。小麦面粉有自然浓郁的麦香味, 凡符合国家标准的面粉都有小麦天然香味<sup>[2]</sup>。

食品香气是一些挥发性物质, 是具有确定结构的化合物, 是食品风味的一个重要方面<sup>[3]</sup>。食品中香气成分分离、分析和评价的一般步骤是: 首先尽量完全地从食品中抽提出香味组分, 然后借助现代仪器进行定性、定量分析, 最后是评价重要的挥发性组分对香气的贡献<sup>[4]</sup>。顶空固相微萃取(HS-SPME)是一种样品前处理新技术, 集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 是提取食品风味物质的精确技术, 能够与气相、气相-质谱(GC-MS)、液相、液相-质谱仪联用, 有手动和自动 2 种操作方式, 常与 GC-MS 联用来分析和鉴定风味物

质<sup>[5]</sup>。目前, 稻米、甜玉米、大蒜等作物的香气成分已有报道<sup>[6-9]</sup>, 而对小麦香气成分的研究较少。燕雯等用 50/30  $\mu\text{m}$  聚二乙烯基苯、羧乙基与聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)复合萃取头对黄淮地区 3 种不同筋力小麦品种的挥发性成分进行了研究<sup>[10]</sup>; 张玉荣等利用 50  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 复合萃取头, 研究了小麦面粉储藏期间挥发性成分变化<sup>[11]</sup>; 张玉玉等用 GC-MS 定量分析传统小麦酱中的挥发性成分<sup>[12]</sup>。

本研究利用顶空固相微萃取与气质联用<sup>[13]</sup>相结合的方法, 分析 AK58 面粉的香气成分, 通过比较 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS、65  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷与聚二乙烯基苯(PDMS/DVB)、75  $\mu\text{m}$  羧乙基与聚二甲基硅氧烷(CAR/PDMS)3 种不同复合萃取头及 100  $\mu\text{m}$  聚二甲基硅氧烷(PDMS)萃取头<sup>[14]</sup>在萃取化合物的种类、数量及萃取量上的异同, 旨在找到适合萃取小麦面粉的萃取头, 为进一步分析小麦面粉香气成分提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

小麦百农矮抗 58(AK58)面粉, 由河南科技学院小麦中心提供。

收稿日期: 2014-07-30

基金项目: 国家科技支撑计划(编号: 2011BAD07B02); 河南省重大科技专项(编号: 11110011010)。

作者简介: 闫文利(1986—), 男, 河南新乡人, 硕士, 主要从事小麦遗传育种研究。E-mail: yanwenli1990@163.com。

通信作者: 茹振钢(1958—), 教授, 硕士生导师, 主要从事小麦遗传育种研究。Tel: (0373)3040964; E-mail: rzgh58@sohu.com。

(GB/T 23817—2009 方法测定的回收率略高, 但差异不显著), 按照 GB/T 23817—2009 测定的回收率为 81.0%~95.0%。

## 3 小结

本研究所述方法较 GB/T 23817—2009《大豆中磺酰脲类除草剂残留量的测定》等标准方法更为简便, 极大地简化了样品的前处理过程, 缩短了分析时间, 并可显著减少试剂成本, 各项技术参数也都能满足日常检测工作的要求。运用该检测方法, 豇豆样品经简便易行的前处理流程处理后, 利用液相色谱-串联质谱进行分析, 能对豇豆中残留的多种磺酰脲类除草剂进行定性和定量检测, 方法快捷、简便, 具有较高的灵敏度和准确度, 方法的定量限均低于 GB 2763—2005《食品中农药最大残留限量》所规定的残留限量值, 适合于豇豆等蔬菜中磺酰脲类除草剂的定性定量分析。

## 参考文献:

- [1] 汤凯洁, 顾小红, 陶冠军, 等. 分子印迹固相萃取-液相色谱质谱联用对 4 种磺酰脲类除草剂残留的测定[J]. 分析测试学报, 2009, 28(12): 1401-1404.
- [2] 张敏恒. 磺酰脲类除草剂的发展现状、市场与未来趋势[J]. 农药, 2010, 49(4): 235-240.
- [3] 吕晓玲, 余永新, 王荣艳, 等. 磺酰脲类除草剂残留检测技术及其研究进展[J]. 分析测试学报, 2009, 28(7): 875-880.
- [4] 赵永刚, 张祥志, 胡冠九, 等. 固相萃取/高效液相色谱法测定地表水中磺酰脲类农药的研究[J]. 分析科学学报, 2008, 24(3): 287-290.
- [5] NY/T 2067—2011 土壤中 13 种磺酰脲类除草剂残留量的测定 液相色谱串联质谱法[S]. 北京: 中国农业出版社, 2011.

## 1.2 主要仪器

CP213 电子天平,上海皖宁精密科学仪器有限公司生产; SPME 手动进样手柄, A: 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS, B: 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB, C: 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS, D: 100  $\mu\text{m}$  PDMS 4 种萃取头, 15 mL 带酚醛树脂盖萃取瓶, 美国 Supelco 公司生产; 恒温加热搅拌器, 上海东玺制冷设备有限公司生产; THERMOFISHER ISQ 型气相色谱质谱联用仪器, TG - WAXMS 弹性石英毛细管柱, 美国 Thermo 公司生产。

## 1.3 试验方法

1.3.1 面粉香气的吸附与解析 萃取头使用前在气相色谱进样口 250  $^{\circ}\text{C}$  老化 60 min。在 15 mL 萃取瓶中加入 4.0 mL 超纯水、0.5 g NaCl、0.6 g 面粉, 混匀, 在恒温加热器上 50  $^{\circ}\text{C}$  平衡 10 min; 与此同时, 萃取头在气相色谱进样口 250  $^{\circ}\text{C}$  老化 10 min, 拔出萃取头, 插入萃取瓶吸附 50 min; 将该萃取头在气相色谱进样口于 250  $^{\circ}\text{C}$  解吸 7 min, 用 GC - MS 进行分析。4 种萃取头均按同样方法进行萃取操作, 重复 3 次。

1.3.2 色谱条件 气相色谱条件: 色谱柱为 30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$  的 TG - WAXMS, 进样不分流; 程序升温 40  $^{\circ}\text{C}$  保持

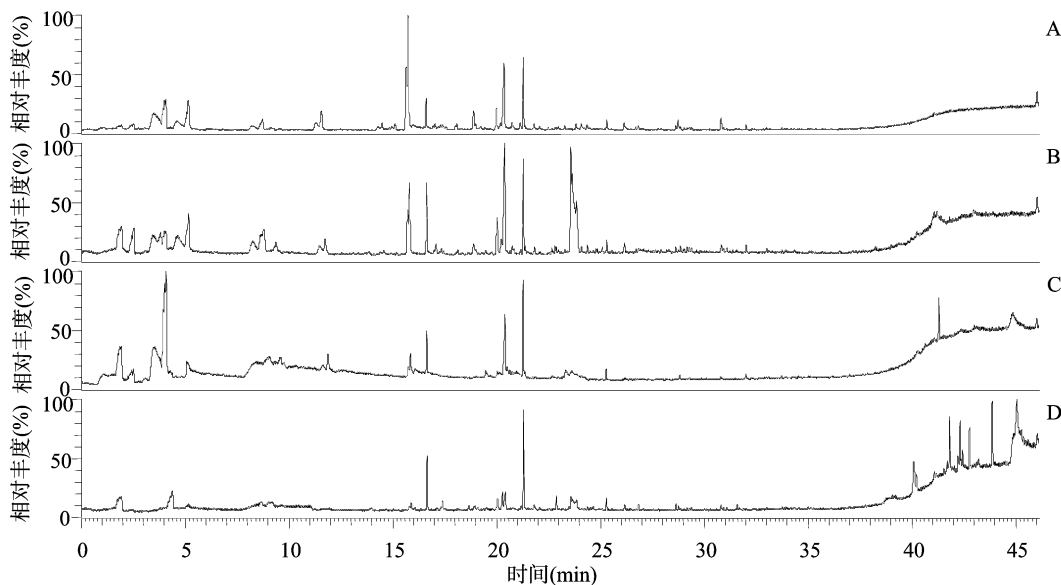
1 min, 以 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 50  $^{\circ}\text{C}$  并保持 2 min, 再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 180  $^{\circ}\text{C}$  并保持 2 min, 最后以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 230  $^{\circ}\text{C}$  保持 5 min; 载气为氦气, 流量为 1.0 mL/min; 进样口温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ 。质谱条件: EI 电离源, 电子能量为 70 eV, 离子源温度 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 扫描范围为 40 ~ 350  $m/z$ 。

1.3.3 定性和定量分析 质谱结果经计算机检索 (NIST08) 进行定性分析; 采用总离子流色谱图 (TIC) 峰面积归一化法求得各成分相对百分含量<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 4 种萃取头萃取出香气物质的总离子流色谱图比较

由图 1 可见, 4 种萃取头从 AK58 面粉中萃取出的香气物质, 其总离子流色谱图在同一保留时间既出现形状相近的波峰, 也呈现出各自特有的波峰, 这表明不同萃取头萃取出的香气物质既有相同物质, 也各有特有物质; 在相同保留时间上, 波峰存在高低差异, 萃取头 A、B 出现的波峰数量较多, 而萃取头 D 相对较少, 这说明萃取头种类与萃取物质的数量、种类和含量高低存在较为显著的关系。



A—DVB/CAR/PDMS; B—PDMS/DVB; C—CAR/PDMS; D—PDMS

图1 各萃取头萃取出香气物质的总离子流色谱图比较

### 2.2 4 种萃取头萃取出香气物质的数量

由表 1 可见, AK58 面粉共鉴定出 48 种香气物质; 4 种萃取头萃取性能差别较大, 萃取头 A、B、C、D 各萃取出的物质数量分别为 23、26、12、14 种; 各萃取头萃取到相同的香气成分较少, 4 种萃取头共有的萃取物质为 2 种, 分别是正己醇、顺-9-十四碳烯醇; 萃取头 A、B、C 均有的萃取物质还有 3 种, 分别是三氯甲烷、正戊醇和己醛, 萃取头 A、B、D 和萃取头 A、C、D 均有的萃取物质还各有 1 种, 分别是 2-乙基己醇和十二醛; 4 种萃取头具有独自萃取 1 种物质的特点, B 萃取头最多, 高达 10 种, A、D 萃取头均为 8 种, C 萃取头最少, 仅 4 种。4 种萃取头的萃取性能有一定不同, 不同的萃取物质可以累加。根据萃取物质数量, 萃取头 B 最佳, A 次之。

### 2.3 4 种萃取头萃取出香气物质的种类

由表 1 可见, 4 种萃取头从 AK58 面粉中共鉴定出 48 种物

质, 归为 6 大类, 其中, 醇类和含硫、含氮杂环类最多, 均达 13 种, 烃类 11 种, 醛类 6 种, 酸类 4 种, 酯类仅 1 种。AK58 面粉中的香气物质主要以醇类、烃类和含硫、含氮杂环类为主。

由图 2 可见, 不同萃取头与香气物质种类存在一定关系; 对烃类和含硫含氮杂环类物质, 萃取头 B 表现出较强的萃取能力; 对醇类和酸类物质, 萃取头 A 表现出较强的萃取能力; 对醛类物质, 萃取头 A、B 和 C 具有一致效果; 对酯类物质, 仅有萃取头 A 有一点点效果。从萃取面粉香气物质的种类来看, 萃取头 A、B 效果相对较好。

### 2.4 4 种萃取头萃取出香气物质峰面积的比较

由表 1 可见, 萃取出香气物质峰总面积由多到少依次是萃取头 C、B、A、D, 峰总面积分别为  $407.39 \times 10^6$ 、 $361.95 \times 10^6$ 、 $348.68 \times 10^6$ 、 $70.63 \times 10^6$ 。由图 3 可见, 萃取头 A 萃取醇类物质的峰面积最高, 其次是萃取头 B; 萃取头 C 萃取烃

表 1 不同萃取头提取 AK58 面粉的香气成分

分类	保留时间 (min)	化合物	分子式	萃取头							
				100 μm PDMS		50/30 μm DVB/CAR/PDMS		65 μm PDMS/DVB		75 μm CAR/PDMS	
				峰面积 (×10 <sup>6</sup> )	含量 (%)	峰面积 (×10 <sup>6</sup> )	含量 (%)	峰面积 (×10 <sup>6</sup> )	含量 (%)	峰面积 (×10 <sup>6</sup> )	含量 (%)
烃类	4.03	三氯甲烷	CHCl <sub>3</sub>	25.39	7.28	9.76	2.70	142.14	34.89	—	—
	17.39	十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	—	—	—	—	—	—	1.48	2.09
	18.88	十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	—	—	0.97	0.27	—	—	—	—
	20.30	十五烷	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	—	—	—	—	—	—	5.54	7.85
	21.29	四甲基硅烷	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Si	29.44	8.44	25.44	7.03	—	—	—	—
	22.82	异硫氰基甲烷	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NS	—	—	0.10	0.03	—	—	—	—
	22.89	十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	—	—	—	—	—	—	2.98	4.22
	23.63	环丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	85.94	23.74	—	—	—	—
	25.31	2-甲氧基-2-甲基丙烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	—	—	2.14	0.59	—	—	—	—
	26.16	萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2.20	0.63	0.97	0.27	—	—	—	—
	41.19	丁酰苯	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO	1.00	0.29	3.51	0.97	—	—	—	—
醇类	4.40	三甲基硅烷基乙醇	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> OSi	—	—	—	—	—	—	12.46	17.65
	11.74	3-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	—	—	4.91	1.36	—	—	—	—
	11.88	正戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	18.46	5.29	0.09	0.02	8.90	2.19	—	—
	14.48	异辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	2.25	0.64	—	—	—	—	—	—
	15.75	正己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	93.43	26.80	23.47	6.49	10.90	2.67	0.32	0.46
	15.82	3-甲基戊醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	—	—	34.53	9.54	—	—	—	—
	18.90	环己醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	13.45	3.86	—	—	—	—	—	—
	20.02	2-乙基己醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	14.30	4.10	14.44	3.99	—	—	2.23	3.16
	20.39	顺-9-十四碳烯醇	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O	66.89	19.18	72.15	19.93	59.02	14.49	7.15	10.12
	21.80	正辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0.75	0.22	—	—	—	—	—	—
	24.37	癸醇	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	—	—	0.09	0.02	—	—	—	—
醛类	28.74	3,7-二甲基庚醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	3.46	0.99	—	—	—	—	—	—
	42.04	1-(1-甲基乙氧基)异丙醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	—	7.90	1.94	2.73	3.86
	2.53	2,3,6-三氯苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> O	—	—	14.89	4.11	2.59	0.64	—	—
	5.16	己醛	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	44.43	12.74	26.94	7.44	13.64	3.35	—	—
	9.08	十二醛	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O	0.92	0.26	—	—	8.79	2.16	5.31	7.51
	17.03	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	1.04	0.30	0.41	0.11	—	—	—	—
	20.19	十一醛	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	2.08	0.60	5.66	1.56	—	—	—	—
	21.27	1,3-二氧戊环	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	—	44.44	10.91	—	—
	4.21	甘氨酸	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	1.62	2.29
	20.77	四乙基硅酸	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> SiO <sub>4</sub>	—	—	0.06	0.02	—	—	—	—
	32.01	苯酯氨基甲酸	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	0.23	0.07	—	—	—	—	—	—
酸类	41.09	N,N-双(2-羟乙基)-2-氨基乙磺酸	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> S	0.26	0.07	—	—	—	—	—	—
	2.53	亚硝酸丁酯	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	1.03	0.30	—	—	—	—	—	—
	1.84	右旋安非他命	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	—	—	15.61	4.31	—	—	8.27	11.72
	1.86	4-甲基-2-己胺	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N	—	—	—	—	63.85	15.67	—	—
	1.96	乙酰胺	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	—	—	14.98	4.14	—	—	—	—
	8.74	桉油精	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	10.77	3.09	0.93	0.26	—	—	—	—
	16.64	正丁胺	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	—	—	—	—	22.76	5.59	—	—
	23.59	二甲基乙醛肟	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	3.92	5.55
	23.65	对二氮己环	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	5.38	7.62
	25.30	吡喃葡萄糖苷	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	2.76	0.79	—	—	—	—	—	—
	30.81	苯并噻唑	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	6.09	1.75	0.07	0.02	—	—	—	—
杂环类	32.02	苯酚	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	—	—	0.18	0.05	—	—	—	—
	41.30	十三胺	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N	—	—	—	—	22.45	5.51	—	—
	42.21	吡喃葡萄糖苷	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	—	—	—	—	—	—	11.22	15.89
	46.03	洋地黄毒苷	C <sub>41</sub> H <sub>64</sub> O <sub>13</sub>	8.05	2.31	3.72	1.03	—	—	—	—
总计				348.68	100	361.95	100	407.39	100	70.63	100

注：“—”表示未检测到。

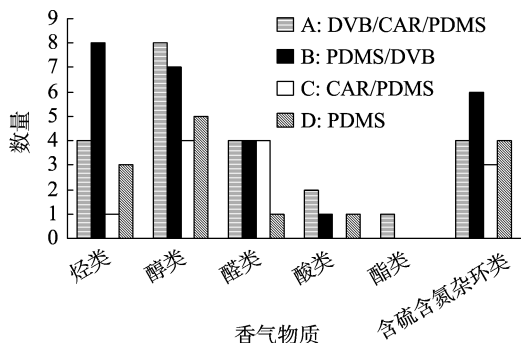


图2 各萃取头萃取出香气物质种类的比较

类、醛类和含硫含氮杂环类物质的峰面积相对最高,其次是萃取头 B;萃取头 C 萃取出香气物质的峰总面积最高,但其萃取出的挥发性物质相对较少。因此,萃取头与萃取物质含量存在一定的关系,A、B 萃取出的挥发性物质数量较多,累积萃取出香气物质峰面积较高;D 萃取出的挥发性物质少,面积最少。

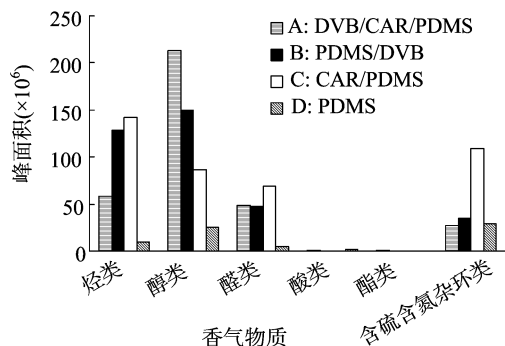


图3 各萃取头萃取出香气物质峰面积的比较

### 3 结论

AK58 面粉中共鉴定出香气物质 48 种,由烃类、醇类、醛类、酸类、酯类、含硫含氮杂环类共 6 类化合物组成,而燕雯等在西农 9718、普冰 143、小偃 22 和西农 88 小麦粉中分别检出 58、57、56 和 58 种香气成分<sup>[10]</sup>,本试验萃取出的香气物质总数相对偏少,这可能是由于 AK58 面粉储藏时间偏长,部分挥发性物质发生内在变化或相对含量少而未能检测到<sup>[11]</sup>。

AK58 面粉香气物质在 4 种萃取头萃取后经 GC-MS 分析,表现出较明显的差异,萃取化合物的种类、数量、峰面积,萃取头 100  $\mu\text{m}$  PDMS 萃取的效果均不理想,而萃取头 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS、65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB 萃取的效果相对均较好;萃取头 75  $\mu\text{m}$  CAR/PDMS 在峰面积方面效果最

佳,但萃取化合物的种类、数量相对太少。因此,采用萃取头 50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS 和 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB,并采用顶空固相微萃取,可以较全面地提取 AK58 面粉的挥发性成分。

### 参考文献:

- [1] 张文学. 彩麦全麦馒头和彩麦面条品质改良研究[D]. 泰安:山东农业大学,2013:1-56.
- [2] 罗群鹏. 如何鉴别优劣面粉[J]. 中国质量技术监督,2008(6):77.
- [3] 陈芳,阚健全,孔梅. 浅谈食品风味化学[J]. 中国调味品,2001(7):30-32.
- [4] 郭凯,芮汉明. 食品中挥发性风味成分的分离、分析技术和评价方法研究进展[J]. 食品与发酵工业,2007,33(4):110-115.
- [5] 丁艳芳,谢海燕,王晓曦,等. 食品风味检测技术发展概况[J]. 现代面粉工业,2013,27(1):22-26.
- [6] 黄怀生,朱旗,李拥军,等. 香米在加工过程中香气成分的变化[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2007,33(1):87-89.
- [7] Zeng Z, Zhang H, Zhang T, et al. Analysis of flavor volatiles of glutinous rice during cooking by combined gas chromatography-mass spectrometry with modified headspace solid-phase microextraction method[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(4): 347-353.
- [8] Buttery R G, Stern D J, Ling L C. Studies on flavor volatiles of some sweet corn products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(3): 791-795.
- [9] Shan C S, Wang C, Liu J, et al. The analysis of volatile flavor components of Jin Xiang garlic and Tai'an garlic[J]. Agricultural Sciences, 2013, 4(12): 744-748.
- [10] 燕雯,张正茂,刘拉平,等. 黄淮地区不同筋力冬小麦品种香气成分的 GC-MS 分析[J]. 麦类作物学报,2011,31(2):246-251.
- [11] 张玉荣,高艳娜,林家勇,等. 顶空固相微萃取-气质联用分析小麦储藏过程中挥发性成分变化[J]. 分析化学,2010,38(7):953-957.
- [12] 张玉玉,黄明泉,田红玉,等. GC-MS 定量分析传统小麦酱中的挥发性成分[J]. 食品科学,2012,33(16):100-105.
- [13] Hook G L, Kimm G L, Hall T, et al. Solid-phase microextraction (SPME) for rapid field sampling and analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(8): 534-543.
- [14] 高会云,何娟,刘德仓,等. 固相微萃取萃取头的研究进展[J]. 分析仪器,2007(2):1-6.
- [15] 李健隼. 面积归一化法分析混合气体中各组分含量[J]. 计量与测试技术,2012,39(4):86,88.