

豆渣石油醚萃取物的 FT-IR 和 GC/MS 分析

宫贵贞, 孙聪艳, 张大庆

(徐州工程学院化学化工学院, 江苏徐州 221111)

摘要: 为了解豆渣中小分子物质的赋存形态, 本研究用石油醚作溶剂在索式萃取器中对豆渣进行了萃取, 并采用傅里叶转换红外光谱仪 (FT-IR) 和气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 对所得石油醚萃取物进行分析, 同时用 FTIR 对原料豆渣和萃余残渣也进行了分析。结果表明: 实验连续萃取 5 h, 所得石油醚萃取物为淡黄色油状物, 萃取率为 10.7%; 原料和萃余残渣的红外谱图峰形相近, 但各吸收峰的吸收强度有所不同, 而石油醚萃取物与原料和萃余残渣的红外谱图有明显的差别; 石油醚萃取物中共检测到 35 种 GC/MS 可识别小分子有机化合物, 主要分为烷烃、烯烃、芳香烃、醛、酸、酯及其它类物质 7 种类别; 其中, 酯类化合物相对含量为最多, 高达 61.79%。该研究在开发豆渣的高附加值利用方面具有重要的基础理论意义。

关键词: 豆渣; 萃取; 傅里叶转换红外光谱仪 (FTIR); 气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS)

文章编号: 1673-9078(2014)12-277-281

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.12.046

Analysis of Petroleum Ether Extract from Soybean Dreg by FT-IR and GC/MS

GONG Gui-zhen, SUN Cong-yan, ZHANG Da-qing

(College of Chemical Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China)

Abstract: In order to understand the chemical speciation of small molecules in soybean dreg, they were was extracted with petroleum ether using a Soxhlet extractor. The petroleum ether extract was analyzed by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The raw bean dreg and the residue from the extraction were also analyzed by FT-IR spectroscopy. A pale yellow oil was obtained from the petroleum ether extract after 5-hour continuous extraction, with an extraction yield of 10.7%. FT-IR band shapes were similar for the raw material and the residue from extraction, but with different absorption intensities, while obvious differences in the FT-IR spectra were found between the petroleum ether extract and raw bean dreg/the residue from the extraction. In total, 35 compounds were identified from the petroleum ether extract, which can be classified into seven groups: alkanes, alkenes, arenes, aldehydes, acids, esters, and other species. Among them, the esters were the most abundant compounds, with a relative content of 61.79%. This study was important for the basic theory on developing the value-added utilization of soybean dreg.

Key words: soybean dreg; extraction; Fourier transform infrared; gas chromatography/mass spectrometry

豆渣是豆制品加工产业的副产物, 一般占全豆质量的 16%~25%^[1], 国内年产湿豆渣约 2000 万 t^[2]。据分析, 豆渣含有丰富的营养物质和生理功能性物质, 如蛋白质、脂肪、纤维素、维生素、微量元素、磷脂类化合物和甾醇类化合物等^[3]。但由于豆渣含水量大, 极易腐败变质难于储存; 且口感粗糙, 不宜于直接食用。目前, 豆渣一般作为动物饲料或直接丢弃。关于其深加工方面的报道, 仅限于简单的食品加工和大豆多糖等物质的提取^[4-9]。其潜在的营养价值及功能成分未得到充分利用, 不仅造成了资源的极大浪费, 还对环境造成了一定的污染^[10]。

对豆渣组成结构的充分认识是其高效利用的重要

收稿日期: 2014-05-14

作者简介: 宫贵贞 (1973-), 女, 博士, 研究方向为生物质的高附加值利用

前提。豆渣的结构特征及其中嵌布的有机小分子化合物的研究鲜有报道。李慧勤等^[11]用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析研究了豆渣的香气, 检测到一些小分子物质。对豆渣中有机质的研究不仅对豆渣分子结构的认识有重要的价值, 还可为豆渣的深加工及从中提取高附加值化学品等的研究与利用提供科学依据。

溶剂萃取是研究复杂物质的组成和结构的常用而有效的手段。通过溶剂萃取能使游离或通过弱键结合于原料大分子结构中的低分子物质溶出, 已广泛用于天然产物如药物、煤炭、煤焦油等的分离。在温和条件下的溶剂萃取属于非破坏性分离, 所得萃取物能够较真实地反映原料的原始化学结构, 而萃取过程中表现出的一些现象, 可反映溶剂与分子之间相互作用的本质。继而利用现代分析技术对萃取物和萃余物进行

分析, 可从分子水平上了解原料的分子结构。

石油醚毒性较小, 且对一般脂溶性物质萃取效率较高, 经常被用作提取植物有效成分的萃取剂。本研究以石油醚为溶剂在索式萃取器中对豆渣进行萃取, 并通过傅里叶转换红外光谱仪 (FTIR) 和气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 对产物进行分析, 可望从分子水平上深入了解豆渣的组成结构及从中获得有机化学品的有效途径, 为高效利用豆渣资源提供基础理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大豆用水浸泡 12 h 后经豆浆机粉碎, 过滤所得新鲜湿豆渣。石油醚 (沸程 30~60 °C, 广东光华科技股份有限公司) 为市售分析纯试剂, 经旋转蒸发仪蒸馏后使用。

1.2 仪器与设备

RE52CS-1 型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; DHT 型搅拌调温电热套, 山东鄞城华鲁电热器有限公司; DZF6020 型真空干燥箱, 上海贺德实验设备有限公司; ALPHA 型 FT-IR, 德国 Bruker 公司; 7890-5975C 型 GC/MS, 美国 Agilent 公司。

1.3 方法

1.3.1 豆渣预处理

将新鲜湿豆渣在真空干燥箱中于 65 °C 下真空干燥 24 h, 然后保持真空状态冷却至室温, 取出干豆渣放入研钵中反复研磨, 过 150 目筛, 置于干燥器内保存备用。

1.3.2 豆渣石油醚萃取流程

称取干燥的豆渣样品 5 g, 量取 120 mL 石油醚, 于索氏萃取器中, 对豆渣进行连续萃取 5 h。萃取结束, 萃取液冷至室温, 用旋转蒸发仪在常压下蒸除大部分溶剂, 然后将浓缩液移至样品瓶中, 使剩余少量溶剂自然挥发至恒重, 得到石油醚萃取物 (PE), 称质量后利用 FT-IR 和 GC/MS 分析。萃余残渣置于真空干燥箱中干燥, 称质量后进行 FT-IR 分析。

1.3.3 仪器分析

GC/MS 分析, DB-5 MS 型石英毛细管柱 (30.0 m×250 μm×0.25 μm); 氦气为载气, 流速 1.0 mL/min; 分流比 50:1, 进样量 1 μL。进样口温度 250 °C; EI 源, 离子化电压 70 eV, 离子源温度 230 °C; 质量扫描范围 29~400 amu。升温程序为: 起始温度 60 °C,

保温 3 min, 以 10 °C/min 升温速率升至 100 °C, 保温 2 min, 再以 10 °C/min 升温速率升至 250 °C, 保温 3 min。对鉴定化合物按 PBM 法与 NIST05a 谱库化合物标准谱数据进行计算机检索对照, 根据置信度或相似度确定化合物的结构。对于谱库难于确定的化合物则依据 GC 保留时间、主要离子峰及特征离子峰、分子量和同位素峰等与文献色谱、质谱资料相对照进行解析, 各组分的相对含量采用峰面积归一化法进行计算。

1.3.4 萃取率 (y) 计算公式

$$y/\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

注: m_0 为豆渣样品质量/g; m_1 为石油醚萃取物质量/g。

2 结果与分析

2.1 萃取率

在上述实验条件下, 随萃取时间的延长, 萃取液的颜色逐渐加深, 说明豆渣中的有机质是一逐渐析出的过程。萃取得到一淡黄色油状物, 萃取率为 10.7%。

2.2 萃取物的 FT-IR 分析

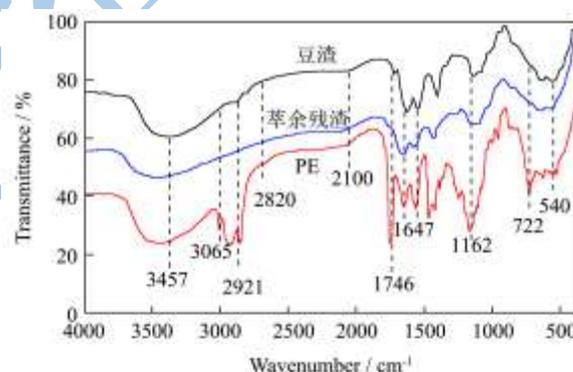


图 1 原料豆渣、萃余残渣及 PE 的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectras of soybean dregs , residue and extracts

图 1 所示为原料豆渣、萃余残渣及 PE 的红外光谱图。由图 1 可见, 原料和萃余残渣的红外谱图峰形相近, 只是吸收峰的强度有所不同, 表明含有相似的结构。而 PE 与原料和萃余残渣的红外谱图有明显的差别。图中所示在 3500~3300 cm^{-1} 间宽而强的吸收峰表示 OH 所形成缔合结构的伸缩振动吸收峰, 在原料豆渣、萃余残渣及 PE 中均较强, 表明 OH 缔合结构在 3 种物质中均占有较大比重, 在 PE 中该峰强度略强于前两者的吸收强度。2921 cm^{-1} 、2820 cm^{-1} 左右的吸收峰代表了 CH_3 -和 -CH_2 -的面内对称与不对称伸缩振动, 此两位置的吸收依萃余物、原料及 PE 的顺序依次增强, 表明石油醚能将含这些官能团的小分子物质从豆渣的大分子结构中提取出来。2100~2400 cm^{-1}

间吸收峰为三键或累积双键伸缩振动区以及蛋白质和氨基酸、铵盐类化合物中 -NH_4^+ 的多重复合谱带；三种物质在该区间的吸收均较弱，可能这些结构在豆渣中含量较少； 1746 cm^{-1} 为 C=O 的伸缩振动吸收峰，包括羧基、酯基及非共轭的酮基，PE中该峰的吸收远强于原料及萃余物，可能石油醚对含 C=O 结构的物质进行了富集。 1647 cm^{-1} 弱的吸收峰一般认为是羰基与双键共轭产生的吸收峰，PE中的吸收略强于原料及萃余物。 3065 cm^{-1} 左右的吸收峰为不饱和碳氢 C=C-H 的吸收峰， $1500\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 间吸收峰为苯环骨架 C=C 伸缩振动吸收峰，表示芳香结构的存在，此两位置的吸收依萃余物、原料及PE的顺序依次增强，表明石油醚对含苯环物质进行了富集。 1162 cm^{-1} 代表 C-O 的伸缩振动吸收峰，包括醇、醚和酯，原料豆渣、萃余残渣及PE中均有吸收，PE强于原料豆渣及萃余残渣，且萃余残渣中该处的吸收与原料豆渣吸收强度相当，说明萃余残渣中仍然含有较丰富含该类官能团物质； 722 cm^{-1} 是 C-H 键的平面外摇摆振动的吸收带，表示相邻的 CH_2 数目(n) ≥ 4 时的吸收，在PE中该处吸收与原料豆渣及萃余物中有明显的区别，PE中的吸收明显强于原料豆渣，萃余物中该处吸收几乎看不出。PE的GC/MS分析，检测出7种长链烷烃及7种长链烯烃，可进一步证明(n) ≥ 4 的 CH_2 的链结构的存在，表明石油醚可将该类基团从豆渣中有效提出。 540 cm^{-1} 左右吸收峰代表了含硫官能团的存在，PE、原料豆渣及萃余残渣中该峰吸收均强于PE，说明石油醚在该实验条件下较难将含硫的物质萃取出来。从PE的红外光谱图中可知，其中含有 OH 、 CH_3 、 -CH_2 、 C=O 、 C=C 、 C-O 及芳环等结构的官能团，含有这些结构的物质在GC/MS分析中均被检测到。

2.3 萃取物的GC/MS分析

利用GC/MS对萃取物进行分析，总离子流色谱图(TIC)如图2所示，共鉴定出35种化合物，根据分子结构和官能团的不同，将这些物质分为烷烃(AHs)、烯烃、芳香烃、醛、酸、酯及其它类物质(OSs)七类组分，其相对应的化合物列于表1，各族组分代表性化合物结构见图3。各族组分的相对含量分布见图4，各族组分相对含量按从高到低为：酯>醛>芳香烃>烯烃>酸>AHs>OSs；其中酯的含量(61.79%)最高，远远高于其它物质含量，OSs的含量最低仅为2.14%。上述红外谱图显示，PE中 OH 、 C=O 、 C-O 官能团的峰吸收强度较强，GC/MS进一步印证了PE中GC/MS可检测物质中含 C=O 、 C-O 结构的酯类物质含量较高，但并未检测到大量含 OH 官能团物质。

可能由于含 OH 官能团物质的极性一般较大，而GC/MS较难检测极性较大及难挥发的物质所致。

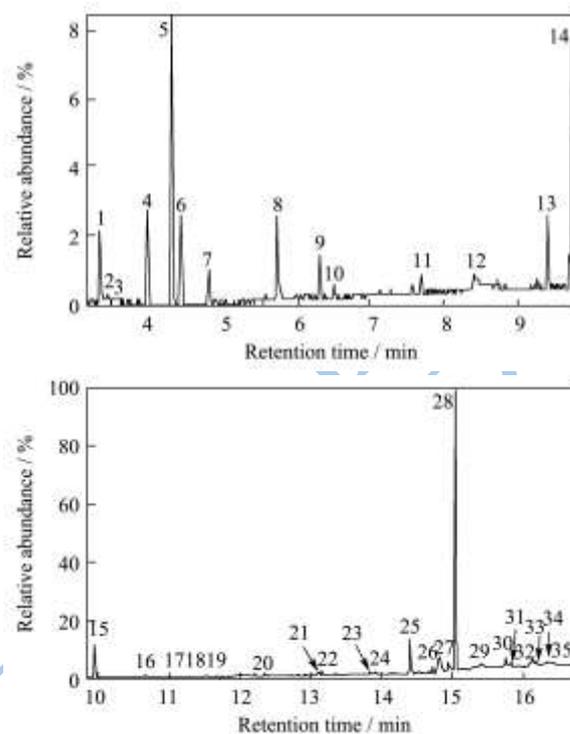


图2 豆渣PE的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatography of PE extracts from soybean dregs

如表1所示共检测到7种烷烃，相对含量为3.24%。其中5种直链烃(十四碳烷、十五碳烷、十六碳烷、十七碳烷及十八碳烷)，2种支链烃(2,6,10,14-四甲基十六碳烷和2,3-二甲基十九碳烷)。烯烃共检测到7种，相对含量为6.03%。其中1-二十碳烯(1.85%)和1-二十一碳烯(2.42%)的相对含量较高。芳烃只检测到二甲苯的三个同分异构体，相对含量为7.67%。这些烃类物质是重要的有机化工原料，比如饱和烃可用于氯化石蜡、月桂二酸、巴西二酸、长链二元酸或高级香料、尼龙塑料、农药乳化剂、脂肪醇、可被降解的合成洗涤剂、塑料增塑剂、化肥添加剂及化妆品、蛋白浓缩物等。烯烃用于生产表面活性剂、香料、芭物、染料和聚合物等。二甲苯也是制造染料、树脂、药物和增塑剂等的原料。目前这些烃类物质主要来源于石油、天然气和煤等化石资源，随着化石资源储量的减少，其价格必然会受到的影响。若能从豆渣中分离出这些物质，将减少其对化石资源的依赖程度，对降低其市场价格有一定的意义。同是豆渣也得到了废物利用，也减少了对环境的不利影响。

醛类共检测到6种物质，相对含量为15.19%。主要为不饱和醛，其中2种一烯醛((E)-2-己烯醛、(E)-2-庚烯醛)，4种二烯醛((E,E)-2,4-庚二烯醛、(Z,Z)-2,

4-庚二烯醛、(2E, 4E)-2, 4-癸二烯醛及(2Z, 4Z)-2, 4-癸二烯醛)。其中(2E, 4E)-2, 4-癸二烯醛和(2Z, 4Z)-2, 4-癸二烯醛的相对含量在该类物质中较高分别为 4.85% 和 5.87%。烯醛类物质具有特殊的香气, 在香精行业具有重要的地位^[12]。如(E, E)-2, 4-庚二烯醛和(2E, 4E)-2, 4-癸二烯醛均为允许使用的香料, 前者呈青草、脂肪、水果和香辛料, 主要用于配制蓝莓、树莓和杂锦水果等型香精; 后者呈强烈的鸡香和鸡油味, 主要用于配制鸡肉香精及土豆片、柑橘、油炸品和香辛型食品。目前烯醛主要通过合成方法制备, 烯醛在豆渣中的含量较高, 若能从中分离出烯醛产品将有利于降低该类物质的价格, 同时提高豆渣的利用价值。

如表 1 所示检测到 5 种酸, 1 种芳香酸苯甲酸, 1 种饱和脂肪酸十六烷酸, 其余均为不饱和十八碳酸, 含量总计为 3.93%。检测到酸的种类和数量较少的原因可能有两个, 一是豆渣中酸可能以其它形式比如酯的形式存在或者因为酸的极性较大, 直接用 GC/MS 分析难于检测出。酯类化合物共检测到 5 种, 其中 4 种邻苯二甲酸二酯(邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二异丁基酯、邻苯二甲酸环己基甲基丙基酯和邻苯二甲酸二丁基酯), 1 种脂肪酸酯(亚油酸甲酯)。相对含量为所检测出化合物中最高 61.79%, 其中邻苯二甲酸二丁基酯含量最高达 53.19%。这些酸和酯都具有重要的应用价值, 如油酸是人体必需的营养物质, 在肿瘤的预防和治疗中能发挥积极的作用, 还可作为溶剂或表面活性剂在制备单分散纳米晶材料方面有着重要的作用^[13]。邻苯二甲酸的酯广泛用于增塑剂, 还可用于制造油漆、粘接剂、人造革、印刷油墨、安全玻璃、赛璐珞、染料、杀虫剂、香料溶剂、织物润滑剂等^[14]。

OSs 只检测到 2 种物质, 其中 1 种醇(2-甲基-2-己醇)、1 种酰胺(油酸酰胺), 相对含量也为最低仅为 2.14%。

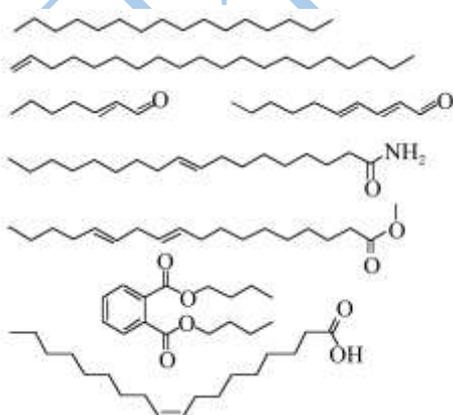


图 3 豆渣 PE 中检测到代表性化合物的结构

Fig.3 Structures of the main representative compounds identified in PE extracts from soybean dregs

表 1 豆渣 PE 中检测到的化合物

Table 1 Compounds identified in PE extracts from bean dregs

峰号	产物	相对含量/%
烷烃		
16	十四碳烷	0.29
19	十五碳烷	0.28
20	十六碳烷	0.54
21	十七碳烷	0.44
22	2,6,10,14-四甲基十六碳烷	0.62
23	十八碳烷	0.39
24	2,3-二甲基十九碳烷	0.70
醛		
1	(E)-2-己烯醛	1.57
8	(E)-2-庚烯醛	2.00
9	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.78
10	(Z,Z)-2,4-庚二烯醛	0.12
14	(2E,4E)-2,4-癸二烯醛	4.85
15	(2Z,4Z)-2,4-癸二烯醛	5.87
酸		
12	苯甲酸	0.76
27	十六烷酸	1.92
32	(9Z,12Z)-9,12-十八碳二烯酸	0.46
33	(E)-9-十八碳烯酸	0.40
34	油酸	0.40
烯烃		
2	(E)-2-辛烯	0.10
3	(E)-4-辛烯	0.06
11	(E)-4-十一碳烯	0.37
13	(Z)-6-十三碳烯	1.10
18	1-十八碳烯	0.13
29	1-二十碳烯	1.85
30	1-二十一碳烯	2.42
芳香烃		
5	邻二甲苯	5.51
6	对二甲苯	1.64
7	间二甲苯	0.52
酯		
17	邻苯二甲酸二甲酯	0.12
25	邻苯二甲酸二异丁基酯	7.01
26	邻苯二甲酸环己基甲基丙基酯	0.98
28	邻苯二甲酸二丁基酯	53.19
31	亚油酸甲酯	0.49
OSs		
4	2-甲基-2-己醇	1.74
35	油酸酰胺	0.40

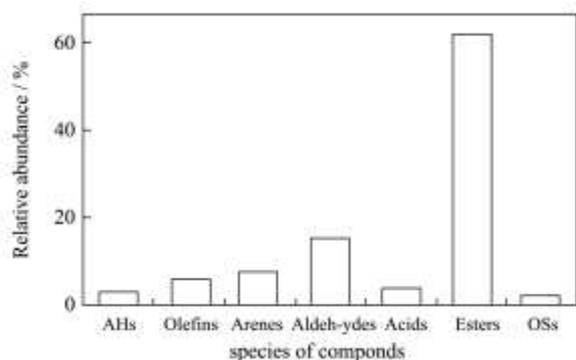


图4 豆渣 PE 不同类别化合物的相对含量分布图

Fig.4 Distribution of the relative contents of species detected in PE extracts from soybean dregs

3 结论

本研究以石油醚为溶剂在索式萃取器中对豆渣进行了萃取。萃取物用 FTIR 和 GC/MS 进行了分析,同时原料豆渣和萃余残渣也进行了 FTIR 分析。所得石油醚萃取物为淡黄色油状物,萃取率为 10.7%。原料和萃余残渣的红外谱图峰形相近,但各吸收峰的吸收强度有所不同,而石油醚萃取物与原料和萃余残渣的红外谱图有明显的差别。在石油醚萃取物中共检测到 35 种 GC/MS 可识别小分子有机化合物,主要为烷烃、烯烃、芳香烃、醛、酸、酯及 OSs 七种类别。其中酯的含量(61.79%)最高,远高于其它种类物质含量,OSs 的含量最低仅为 2.14%。在这些成分中含有一些如烯醛、油酸及邻苯二甲酸酯等高附加值化合物。该研究在开发豆渣的高附加值利用方面具有重要的基础理论意义。

参考文献

- [1] 孙雁霞,郭晓勇,王跃华,等.从豆渣中制取水溶性膳食纤维[J].食品与发酵工业,2009,35(11):92-95
SUN Yan-xia, WU Xiao-yong, WANG Yue-hua, et al. Study on preparing water-soluble dietary fiber from soybean residue [J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(11): 92-95
- [2] Chen Ye, Ye Ran, Yin Luo, et al. Novel blasting extrusion processing improved the physicochemical properties of soluble dietary fiber from soybean residue and in vivo evaluation [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 120: 1-8
- [3] Yokoyama W H, Hong Y J, et al. Effect of high-fat diets supplemented with okara soybean by-product on lipid profiles of plasma liver and faeces in syrian hamsters [J]. Food Chemistry, 2011, 124(1): 72-79
- [4] Redondo-cuenca A, Villanueva-suamajose M A, Mateos-aparicio I. Soybean seeds and its by-product okara as sources of dietary fibre. measurement by AOAC and englyst methods [J]. Food Chemistry, 2008, 108(3): 1099-1105
- [5] 吴晖,侯萍,苏浩,等.大豆水溶性膳食纤维的提取研究[J].现代食品科技,2008,24(4):336-339
WU Hui, HOU Ping, SU Hao, et al. Study on the extraction of soybean soluble dietary fiber [J]. Modern Food Science and Technology, 2008, 24(4): 336-339
- [6] Rekha C R, Vijayalakshmi G. Accelerated fermentation of 'idli' batter using soy residue okara [J]. Journal of Food Science and Technology, 2011, 48(3): 329-334
- [7] Jing Yan, Chi Yu-jie. Effects of twin-screw extrusion on soluble dietary fibre and physicochemical properties of soybean residue [J]. Food Chemistry, 2013, 138: 884-889
- [8] Li Shu-hong, Sang Ya-xin, Zhu Dan, et al. Optimization of fermentation conditions for crude polysaccharides by morchella esculenta using soybean curd residue [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 50: 666-672
- [9] 沈祥坤,应恺.利用豆渣生产优质大豆膳食纤维的研究[J].现代食品科技,2006,22(3):277-279
SHEN Xiang-kun, YING Kai. Development of soybean dietary fiber from soybean residue [J]. Modern Food Science and Technology, 2006, 22(3): 277-279
- [10] O'Toole D K. Characteristics and use of okara, the soybean residue from soy milk production-a review [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(2): 363-371
- [11] 李慧勤,彭见林,赵国华.不同干燥方式的豆渣香气成分的顶空固相微萃取-气相色谱-质谱分析[J].食品科学,2012, 33(22):167-172
LI Hui-qin, PENG Jian-lin, ZHAO Guo-hua. Effect of different drying methods on aromatic composition of okara as determined by headspace SPME-GC-MS [J]. Food Chemistry, 2012, 33(22): 167-172
- [12] 张华.反式-2-烯醛类化合物和反,反-2,4-二烯醛类化合物在香精中的应用[J].香料香精化妆品,2006,2:30-34
ZHANG Hua. The application of trans-2-O Lifine and trans, trans-2, 4-dienenal in the flavor and fragrance [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2006, 2: 30-34
- [13] 俞鹏飞,崔斌,史启祯.油酸在纳米材料合成中的研究与应用[J].材料科学与工程学报,2007,25(5):792-797
YU Peng-fei, CUI Bin, SHI Qi-zhen. Research and application of oleic acid in the synthesis of nanomaterials [J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2007, 25(5): 792-797
- [14] 刘玉楠,张朝晖,张明磊,等.邻苯二甲酸二异辛酯表面印迹聚合物的制备及其固相萃取应用[J].应用化学,2013,30(3):

316-322

LIU Yu-nan, ZHANG Zhao-hui, ZHANG Ming-lei, et al.
Preparation and application in solid-phase extraction of di

(2-ethylhexyl) phthalate surface imprinted polymers [J].
Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013,30(3): 316-322

现代食品科技