

基于气味活度值对泰国香米与普通大米关键呈香化合物的差异分析

夏巧丽¹, 康圣美¹, 金卓¹, 许静静¹, 操丽丽^{1,2}, 庞敏^{1,2*}

(1. 合肥工业大学食品与生物工程学院, 合肥 230009; 2. 安徽省农产品精深加工重点实验室, 合肥 230009)

摘要: 目的 研究基于气味活度值(odor activity value, OAV)下的泰国香米与普通大米中关键呈香化合物之间的差异。**方法** 根据挥发性物质总数、总峰面积、特征峰面积3个指标优化蒸米饭风味物质的萃取条件;并通过固相微萃取-气相色谱-质谱法(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)对泰国香米与普通大米蒸煮后的挥发性风味化合物进行分析鉴定。**结果** 确定风味化合物的最佳萃取条件为: 取样量20 g、萃取温度60°C、萃取时间70 min、解析时间9 min。通过质谱鉴定和量化分析,从泰国香米和普通大米中分别得到48种和29种风味化合物。结合OAV确定了泰国香米和普通大米中分别存在10种和8种关键呈香化合物,如(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、壬醛、1-辛烯-3-醇等物质,其中2-乙酰基-1-吡咯啉是泰国香米区别于普通大米最关键的风味化合物。**结论** 本研究为分析米饭蒸煮后挥发性风味化合物提供了较为精准的检测条件,同时为关键呈香物质的分析及泰国香米真伪的鉴别提供了基础支持。

关键词: 泰国香米; 固相微萃取-气相色谱-质谱法; 气味活度值; 2-乙酰基-1-吡咯啉; 挥发性化合物

Difference analysis of key aroma compounds between Thai fragrant rice and common rice based on odor activity values

XIA Qiao-Li¹, KANG Sheng-Mei¹, JIN Zhuo¹, XU Jing-Jing¹, CAO Li-Li^{1,2}, PANG Min^{1,2*}

(1. School of Food Science and Biotechnology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;
2. The Key Laboratory for Agriculture Products Processing of Anhui Province, Hefei 230009, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the differences between key aroma-presenting compounds in Thai fragrant rice and common rice based on odor activity value (OAV). **Methods** The extraction conditions of steamed rice flavor compounds were optimized based on three indicators: Total volatiles, total peak area and characteristic peak area; and the volatile flavor compounds of Thai fragrant rice and ordinary rice after steaming were analyzed and identified by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). **Results** The optimal extraction conditions for the flavor compounds were determined as follows: Sampling volume of 20 g, extraction temperature of 60°C, extraction time of 70 min, and resolution time of 9 min. By mass spectrometric identification and quantitative analysis, 48 and 29 kinds of flavor compounds were obtained from Thai fragrant rice and common rice, respectively. In combination with OAV, 10 and 8 kinds of key flavoring compounds were

基金项目: 安徽省科技重大专项项目(202203a06020019)、合肥工业大学2022年度大学生创新创业训练计划项目(S202210359239)

Fund: Supported by the Major Science and Technology Projects of Anhui Province (202203a06020019), and the Hefei University of Technology 2022 Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (S202210359239)

*通信作者: 庞敏, 博士, 副教授, 主要研究方向为粮食、油脂及蛋白工程。E-mail: pangmin@hfut.edu.cn

*Corresponding author: PANG Min, Ph.D, Associate Professor, School of Food Science and Biotechnology of Hefei University of Technology, No.420, Jade Road, Economic and Technological Development District, Hefei 230009, China. E-mail: pangmin@hfut.edu.cn

identified in Thai fragrant rice and common rice, such as (*E,E*)-2,4-decadienal, nonanal, 1-octen-3-ol, etc. Among them, 2-acetyl-1-pyrroline was the most critical flavoring compound that distinguished Thai fragrant rice from common rice. **Conclusion** This study provides more accurate conditions for the analysis of volatile flavor compounds in rice after steaming, and provides basic support for the analysis of key flavoring substances and the identification of Thai fragrant rice authenticity.

KEY WORDS: Thai fragrant rice; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; odor activity value; 2-acetyl-1-pyrroline; volatile compounds

0 引言

大米是世界人口重要的营养来源,同时是我国居民最重要的主食之一,其感官特性中香气特征的微小变化可以使消费者对大米产生强烈的需求或无法接受。因此,香气和风味被评为消费者偏好的主要标准^[1-2],可以直接影响消费者对大米的感官印象。随着社会发展和生活水平的提高,人们对大米食用品质的追求与日俱增,其中风味或香味是影响大米食用品质的关键指标之一^[2-3]。据报道,采用感官评价、气相色谱法(gas chromatography, GC)、电子鼻、气相色谱-嗅觉-质谱法(gas chromatography-olfaction-mass spectrometry, GC-O-MS)、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)等方法已经从大米中鉴定出 300 多种挥发性化合物^[4]。泰国香米具有区别于普通大米的特有芳香气味,这种气味是由米粒在高温蒸煮过程中释放出的挥发性化合物产生的^[5],同时也是泰国香米在国际市场上占据重要地位的主要原因,在亚洲乃至全世界都深受消费者青睐^[6-7]。然而,泰国香米在价格上的优势导致市面上以假乱真事件层出不穷,对米饭蒸煮后风味化合物的检测条件进行优化,有利于提升萃取效率,在此基础上对不同大米样品之间关键呈香化合物的差异进行区分,对泰国香米真伪鉴别具有重要意义。

固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)技术采用了涂有固定相的熔融石英纤维来吸附和提取样品中的挥发性成分。采用 SPME 法萃取样品中挥发性化合物,具有简单、经济、不需要溶剂、选择性强、萃取效率高等优点,并能显著增加萃取后分析和鉴定化合物的有效性和准确性。通过结合 GC-MS,有助于对样品中的挥发性风味化合物进行定量定性分析,这种与 GC-MS 结合使用的方法称为固相微萃取-气相色谱-质谱法(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS),是检测食品风味的重要手段^[8]。PATEL 等^[9]使用 SPME-GC-MS 表征了 50 种秘鲁本土辣椒的挥发性成分;KHALIL 等^[10]通过 SPME-GC-MS 对来自埃及的 13 个枣类品种的挥发性化合物进行分析,以探索枣类水果的香味成分;刘瑶^[11]借助 SPME-GC-MS 对泰国香米与五常大米的香气成分进行测定与对比;胡海敏等^[12]采用

SPME-GC-MS 结合电子鼻技术检测了新鲜牛乳在发酵及贮藏阶段所产生的挥发性风味物质。由此可见,近年来,SPME-GC-MS 因简单、快速和高灵敏度等特点而被广泛应用于各种食物风味的检测中^[13-15]。此外,气味活度值(odor activity value, OAV)为挥发性化合物的含量与其气味阈值的比值,其大小代表各挥发性化合物组分对样品整体风味的贡献能力,具有量化风味的作用。OAV 值的大小与化合物对样品整体风味的贡献程度呈正比,当 $OAV \geq 1$ 时,可称其对整体风味具有重要贡献作用^[13],即关键呈香化合物。因此,基于 SPME-GC-MS 萃取食品中挥发性风味物质,在此基础上结合 OAV 值是评价食品中挥发性风味化合物对整体风味贡献程度的重要手段。

据报道,2023 年“3·15”打假晚会上,对“香精勾兑的泰国香米”事件进行了曝光。这种为了降低成本而伪造泰国香米独特风味的事件使消费者的权益受到威胁,因此鉴定泰国香米与普通大米风味上的差异十分重要。目前,有关泰国香米风味和关键呈香化合物的研究相对较少。本研究将基于 SPME-GC-MS 对蒸米饭中风味化合物的萃取条件进行优化,在完善检测条件的基础上提升样品风味的萃取效率,通过定性、定量分析泰国香米和普通大米的风味化合物组成,并进一步借助 OAV 值筛选出两种大米中关键呈香化合物,通过对比样品之间关键呈香化合物的差别,来确定泰国香米独特风味的来源,以为泰国香米真伪的鉴别提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

皇帝牌泰国茉莉香米、普通大米,购于当地超市。

正构烷烃(纯度 95%)、2-甲基-3-庚酮(纯度 98%)(国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

AR1502CN 电子天平(精度 0.01 g, 奥普斯仪器有限公司); SPME 进样手柄、DVB/CAR/PDMS (50/30 μm)萃取头(美国 Supelco 公司); Agilent GC6890-597SIMS 气相色谱-质谱联用仪、DB-5MS 毛细管色谱柱(60 m \times 1 mm, 0.32 μm)(美国 Agilent 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

根据 GB/T 15682—2008《粮油检验稻谷、大米蒸煮食用品质感官评价方法》并进行调整,大米的蒸煮条件为:取 150 g 大米于带盖铝制饭盒,加 450 mL 水,顺/逆时针各 10 圈,快速洗米并换水重复 1 次。再用蒸馏水淋洗,加 240 mL 蒸馏水浸泡 30 min,水开后蒸 30 min 并焖制 20 min。

1.3.2 固相萃取技术萃取风味化合物

实验前将 DVB/CAR/PDMS (50/30 μm) 萃取纤维头活化至无明显杂峰。米饭蒸煮完成后,快速称取样品于 50 mL 顶空进样瓶中,用硅胶/聚四氟乙烯盖密封。于水浴锅平衡 20 min,将活化后的萃取纤维头插入样品进行吸附,随后快速将其插入 GC-MS 仪器进样口进行解析。

1.3.3 单因素条件优化

通过单因素实验,根据样品总离子流量图中总峰个数、总峰面积、特征峰面积(正己醇、1-辛烯-3-醇、己醛和苯甲醛)3 个指标来确定最佳的取样量、萃取温度、萃取时间、解析时间^[16-17]和升温程序。单因素实验中参数设置如表 1。

表 1 单因素条件参数设置
Table 1 Single factor condition parameter setting

| 分组 | 取样量 /g | 萃取温度 /°C | 平衡时间 /min | 萃取时间 /min | 解析时间 /min |
|----|-----------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| A | 10 | 40 | 20 | 40 | 6 |
| B | 15 | 50 | 20 | 50 | 7 |
| C | 20 | 60 | 20 | 60 | 8 |
| D | 25 | 70 | 20 | 70 | 9 |
| E | 30 | 80 | 20 | 80 | 10 |

1.3.4 GC-MS 检测条件

在配备有 DB-5MS 毛细管柱(60 m \times 1 mm, 0.32 μm)的 GC-MS 系统中分析样品的挥发性风味化合物。柱温箱温度为 50°C,进样口温度为 250°C。色谱条件为:载气为 He,流速为 1.5 mL/min,不分流。质谱条件为:离子源温度为 250°C,电离方式为电子轰击(electron impact, EI),电子能量 70 eV,质量扫描范围(m/z) 30~550 u。

1.3.5 挥发性风味物质定性分析

将质谱图中各风味化合物的离子碎片峰与目标化合物的离子碎片峰对比,筛选出相似度大于 80 且具有相似离子碎片峰的化合物。用相同的 GC-MS 程序运行正构烷烃(C_7 ~ C_{40})来获得其保留时间以计算出挥发性化合物的保留指数(retention index, RI) (RI_1),结合 NIST Chemistry WebBook 中列出的各化合物的保留指数(RI_2)作对比。 RI_1 计算公式如式(1):

$$RI_1 = 100n + 100 \frac{(t_x - t_n)}{(t_{n+1} - t_n)} \quad (1)$$

其中, t_x 为被分析化合物的保留时间(min), t_n 和 t_{n+1} 为正构烷烃特征峰中碳原子数分别位于 n 和 $n+1$ 处的保留时间($t_n < t_x < t_{n+1}$) (min)。

1.3.6 挥发性风味化合物定量分析

加入 10 μL 的 2-甲基-3-庚酮(8.16 mg/mL)为内标,用面积归一化法对米饭中挥发性风味化合物进行定量分析。采用 2-甲基-3-庚酮定量风味化合物,每个挥发性成分的含量 W_i ($\mu\text{g}/\text{kg}$) 计算公式如式(2):

$$W_i = \frac{(S_i \times M_{is})}{(S_{is} \times M_i)} \quad (2)$$

式中, S_i 为挥发性成分的峰面积; M_{is} 为 2-甲基-3-庚酮的质量($\mu\text{L}/\text{mL}$); S_{is} 为 2-甲基-3-庚酮的峰面积; M_i 表示样品的质量(g)。

1.3.7 气味活度值

气味阈值取自于文献,是油中的值(对于气味阈值相关的多个数据,选择原则是油系统和最新数值)^[18]。OAV 的值 O_i 计算公式如式(3):

$$O_i = \frac{W_i}{Q_i} \quad (3)$$

式中, W_i 表示每个挥发性成分的含量($\mu\text{g}/\text{kg}$); Q_i 表示每个挥发性成分在参考文献中的气味阈值($\mu\text{g}/\text{kg}$)。

1.4 数据统计分析

采用 Origin 9.0 进行绘图,实验数据使用 SPSS 18.0 统计软件和 Microsoft office excel 2007 进行处理,以 Tukey 检验方法进行单因素方差分析,显著性阈值为 5% ($P < 0.05$)。

2 结果与分析

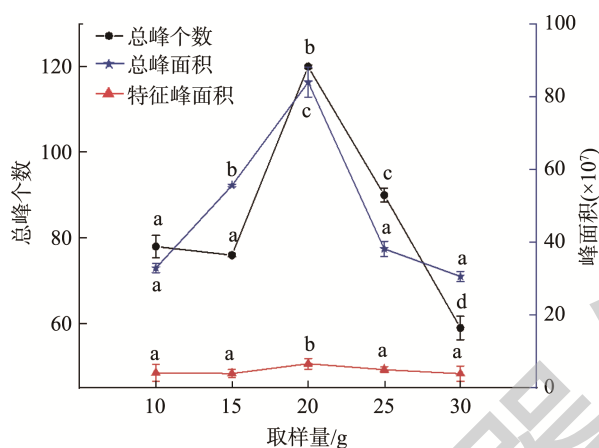
2.1 取样量的优化

不同取样量对 SPME 法萃取米饭中挥发性风味化合物的影响如图 1 所示。由图 1 可知,总峰个数和总峰面积随取样量的不同总体上呈现相似的变化趋势,均在取样量为 20 g 时达到峰值;特征峰面积的变化速率相对较缓,随取样量的增加呈先升高后降低的趋势,在取样量为 20 g 时达到最大。当取样量为 20 g 时,总峰个数为 120 个,总峰面积为 8.40×10^8 ,特征峰面积为 6.63×10^7 。蒸米饭中香气强度与其所含香气化合物的混合物有关,当取样量较小时,可能是因为样品中风味化合物挥发较少,混合物数量少,导致萃取效果差。3 个指标在取样量增大却出现降低现象,可能是因为有限的密闭空间中挥发性风味化合物变多,样品上方的顶空体积变小,导致萃取头的吸附无法达到平衡。因此,当取样量为 20 g 时萃取米饭风味的效果相对最好。

2.2 萃取温度的优化

不同萃取温度对 SPME 萃取米饭中挥发性风味化合

物的影响如图 2 所示。由 2.1 的结果可知, 取样量为 20 g 时萃取效果最佳。在 20 g 取样量下, 观察图 2 可知, 总峰个数和总峰面积在萃取温度为 40°C 下表现最低, 这可能是由于温度过低时, 无法激发挥发性风味化合物运动, 导致萃取纤维头无法充分萃取风味小分子。随着萃取温度升高, 总峰个数和总峰面积显著升高。当萃取温度达到 60°C 时, 总峰个数、总峰面积和特征峰面积均达到最高, 分别为 120、 5.56×10^8 和 6.63×10^7 。但当温度超过 60°C 后, 总峰个数和面积有所下降并趋于稳定。这是由于温度过高导致风味化合物的分解与损失, 并且会造成挥发物的氧化^[19], 影响实验结果。综上, 萃取效果在萃取温度为 60°C 时表现最高效, 因此选择 60°C 为泰国香米风味的萃取温度。



注: 不同字母表示数据之间具有显著性差异, 下同。

图1 取样量对SPME法萃取米饭风味的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of sampling volume on the flavor of rice extracted by SPME method ($n=3$)

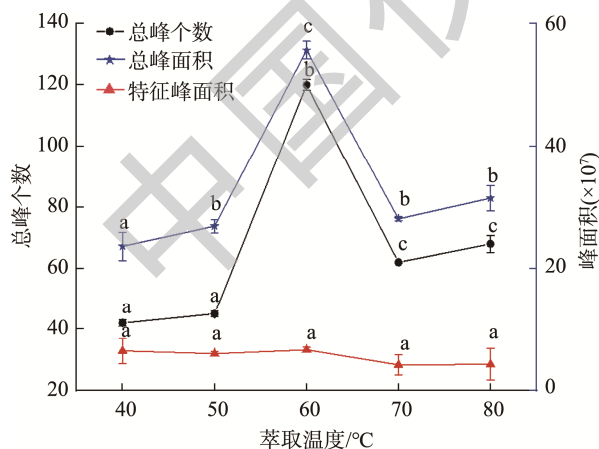


图2 萃取温度对SPME法萃取米饭风味的影响($n=3$)

Fig.2 Effects of extraction temperature on the flavor of rice extracted by SPME method ($n=3$)

2.3 萃取时间的优化

不同萃取时间对 SPME 法萃取米饭中挥发性风味化

合物的影响如图 3 所示。由 2.1 与 2.2 的结果可知, 取样量为 20 g、萃取温度为 60°C 时萃取效果最佳。图 3 可知, 萃取温度在 40~50 min 时, 萃取效果随萃取时间增加呈增加趋势, 在 70 min 处达到了最大值。当萃取时间为 70 min, 此时总峰个数、总峰面积和特征峰面积分别达到 88、 4.41×10^8 和 6.35×10^7 。从图 3 中可以看出, 当萃取时间超过 70 min 后, 萃取效果显著降低, 这可能是由于当萃取时间过长时, 固相微萃取纤维头上吸附的部分大分子物质的浓度升高。而为了达到吸附的动态平衡^[20], 导致纤维头上一一些小分子物质浓度降低, 使得总峰个数和面积降低。此外, 过长的萃取时间会降低固相微萃取纤维头寿命, 因此最终选择 70 min 为鉴定米饭风味的最佳萃取时间。

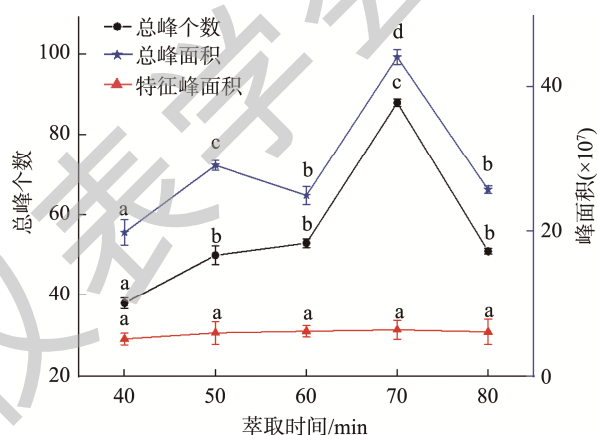


图3 萃取时间对SPME法萃取米饭风味的影响($n=3$)

Fig.3 Effects of extraction time on the flavor of rice extracted by SPME method ($n=3$)

2.4 解析时间的优化

不同解析时间对 SPME 法萃取米饭中挥发性风味化合物的影响如图 4 所示。由 2.1、2.2 和 2.3 的结果可知, 取样量为 20 g、萃取温度为 60°C 和萃取时间 70 min 时萃取效果最佳。当固相微萃取纤维完成样品的吸附后, 快速插入 GC-MS 仪器进样口进行热解析。解析时间不足时, 无法将纤维头上吸附的风味物质完全解析出来, 导致风味化合物残留在纤维头; 而当解析时间过长时, 会影响纤维头使用寿命, 而影响下一次吸附效果^[21]。由图 4 可知, 在 6~9 min 之间时, 总峰面积随解析时间的增加而增加。总峰个数与特征峰面积在 6~7 min 呈现下降的趋势, 在 7~9 min 随解析时间的增加而呈增长趋势。可以看出, 总峰个数、总峰面积与特征峰面积均在 9 min 处达到最高值; 而超过 9 min 后, 峰个数和面积呈下降趋势。可以看出萃取纤维头上吸附的风味化合物在 9 min 内得到最大程度的解析。因此, 选择 9 min 为米饭风味萃取的最佳解析时间。

2.5 GC-MS 升温程序的优化

不同升温程序对萃取挥发性风味化合物的总离子流

图如图 5 所示。程序 1 参数设置如下: 升温程序: 50°C 保持 2 min; 以 10°C/min 升至 220°C, 保持 10 min; 程序 2 参数设置如下: 50°C 保持 2 min; 以 4°C/min 升至 120°C; 再以 2°C/min 升至 160°C; 再以 4°C/min 升至 220°C, 保持 10 min; 程序 3 参数设置如下: 在 50°C 下保持 2 min, 其次以 4°C/min 升高至 120°C, 接着以 2°C/min 升高至 160°C, 最后以 4°C/min 升高至 250°C, 并保持 10 min。

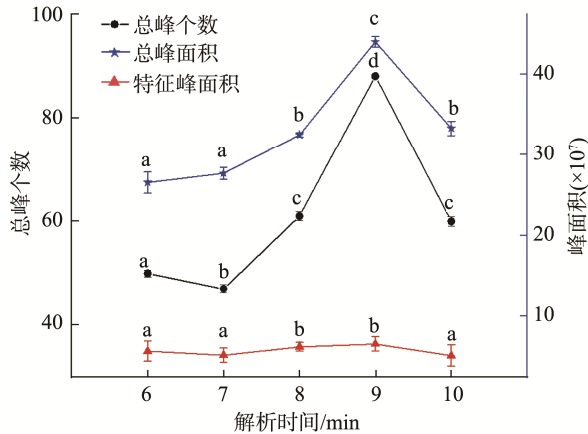


图4 解析时间对SPME法萃取米饭风味的影响($n=3$)

Fig.4 Effects of desorption time on the flavour of rice extracted by SPME method ($n=3$)

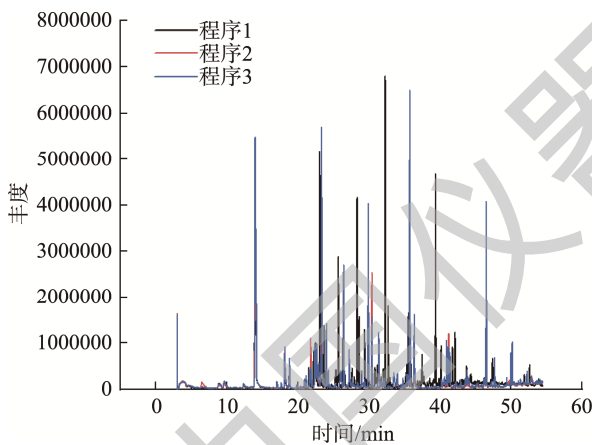


图5 不同升温程序萃取的挥发性物质的总离子流图

Fig.5 Total ion chromatogram of volatiles extracted by different ramp-up procedures

由图 5 可知, 不同检测条件对挥发性化合物总离子流图的影响不同。程序 1 在 20~30 min 处出峰较密集, 可能是由于升温速率过快限制了化合物的出峰。程序 2 出峰较均匀, 但峰面积相对较小, 可能是程序的温度无法满足化合物析出。而程序 3 无论是出峰面积还是特征峰分布密度上均存在较突出的表现, 故选择程序 3 作为米饭风味分析的升温程序。

2.6 泰国香米与普通大米蒸煮后风味化合物结果分析

选择取样量为 20 g、萃取温度 60°C、萃取时间 70 min、

解析时间 9 min 对米饭中挥发性风味化合物进行萃取。如表 2 所示, 通过 SPME-GC-MS 技术从泰国香米中共检测到 48 种风味化合物, 而从普通大米中仅检测出 29 种风味化合物, 这些风味化合物类型为醛类、醇类、酮类、呋喃类、烃类化合物等。

在泰国香米挥发性风味化合物分析结果中共分析出 16 种醛类化合物, 而在普通大米样品中分析出 13 种, 可以看出醛类化合物是米饭风味中主要的挥发性化合物类别之一。泰国香米在醛类化合物中比普通大米多了 3,3-二甲基己醛、(Z)-2-庚烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛和 (E)-2-壬烯醛; 而普通大米风味中多的 (E)-2-庚烯醛是泰国香米中 (Z)-2-庚烯醛的顺反异构体, 对样品提供黄瓜味、脂香和青气等风味。这些醛类化合物主要来自脂肪酸的氧化和降解, 脂肪酸氧化分解为油酸和亚油酸, 通过自氧化或者酶的催化而进一步降解成挥发性醛^[22-23]。从表 2 中可以看出, 醇类和酮类化合物在米饭风味中也占据了较大的份额, 在泰国香米样品中分别分析出 10 种醇类化合物和 10 种酮类化合物, 在普通大米样品中分别分析出 5 种和 6 种化合物。许多不饱和和饱和的醇类都有助于营造出令人愉悦的水果和蔬菜风味^[6], 可给予蒸米饭甜味、花香或果香。糖苷类的水解、氨基酸和脂肪氧化酶活性分解脂肪酸二级氢过氧化物是大米样品中醇类化合物形成的主要途径。由于脂肪酸的降解和热氧化, 在反应过程中生成了气味阈值低的挥发性酮, 酮类化合物可赋予米饭香蕉味、果味、焦糖味和坚果味等令人愉悦的香味^[24]。因此, 这些在泰国香米中多出的醇类、酮类化合物可能对其独特风味的形成做出了一定贡献。烃类化合物在泰国香米中共分析出 5 种, 在普通大米中分析出 2 种, 它们具有同种烯烃化合物, 其余皆为烷烃。据报道, 就香味特征而言, 烷烃化合物对米饭的香味并无明显贡献^[25]。此外, 还检测出两种米饭样品具有相同的呋喃类化合物, 这些杂环类化合物是对气味至关重要的一类挥发性化合物, 由非酶促褐变或美拉德反应生成; 其中具有豆香、果香的 2-戊基-呋喃是米饭中最重要的烷基呋喃, 由油酸和亚油酸氧化而成^[26]。在其他类别化合物中, 普通大米仅具有泰国大米样品中的 1-硝基-正己烷。其中以美拉德反应形成的热生成化合物 2-乙酰-1-吡咯啉仅存在于泰国香米样品中, 被认为是泰国香米中极其重要的挥发性风味化合物。

2.7 泰国香米中关键呈香化合物结果分析

GC-MS 能定性和定量分析样品中的挥发性物质, 但无法对各组分在整体香气的贡献度上进行衡量。仅凭物质的含量无法确定单个挥发性组分对整体香气贡献的大小, 从而无法对样品中关键呈香化合物种类进行鉴定与评价。OAV 中挥发性化合物的阈值及含量决定了单个组分在样品整体香气中的贡献度, 能够筛选出一些代表样品特征香气的化合物, 即关键呈香化合物。因此, 要鉴定出泰国香米中的特征香气成分, 需借助 OAV 值进行筛选。如表 3

表 2 泰国香米与普通大米蒸煮后风味化合物分析结果
 Table 2 Analysis results of flavor compounds of Thai fragrant rice and ordinary rice after steaming

| 序号 | 泰国香米风味化合物名称 | 普通大米风味化合物名称 |
|-----|-----------------------|-----------------------|
| 醛类 | | |
| 1 | 正戊醛 | 正戊醛 |
| 2 | 己醛 | 己醛 |
| 3 | 正庚醛 | 正庚醛 |
| 4 | - | (E)-2-庚烯醛 |
| 5 | 3,3-二甲基-己醛 | - |
| 6 | (Z)-2-庚烯醛 | - |
| 7 | 苯甲醛 | 苯甲醛 |
| 8 | 辛醛 | 辛醛 |
| 9 | 2-乙基-2-己烯醛 | 2-乙基-2-己烯醛 |
| 10 | (E,E)-2,4-庚二烯醛 | - |
| 11 | (E)-2-辛烯醛 | (E)-2-辛烯醛 |
| 12 | 壬醛 | 壬醛 |
| 13 | (E)-2-壬烯醛 | - |
| 14 | 癸醛 | 癸醛 |
| 15 | (E)-2-癸烯醛 | (E)-2-癸烯醛 |
| 16 | (E,E)-2,4-癸二烯醛 | (E,E)-2,4-癸二烯醛 |
| 17 | 2-丁基-2-辛烯醛 | 2-丁基-2-辛烯醛 |
| 醇类 | | |
| 18 | 正戊醇 | 正戊醇 |
| 19 | 正己醇 | 正己醇 |
| 20 | 1-庚醇 | 1-庚醇 |
| 21 | 1-辛烯-3-醇 | 1-辛烯-3-醇 |
| 22 | 2,4-二甲基-环己醇 | - |
| 23 | 1-辛醇 | 1-辛醇 |
| 24 | 5-乙基-2-庚醇 | - |
| 25 | 2,7-二甲基-2,7-辛二醇 | - |
| 26 | 2-十一烷醇 | - |
| 27 | 1-十二醇 | - |
| 酮类 | | |
| 28 | 2-庚酮 | 2-庚酮 |
| 29 | 2,3-辛二酮 | 2,3-辛二酮 |
| 30 | 6-甲基-5-庚-2-酮 | 6-甲基-5-庚-2-酮 |
| 31 | 2-辛烷酮 | 2-辛烷酮 |
| 32 | 3-辛烯-2-酮 | 3-辛烯-2-酮 |
| 33 | 2-壬酮 | - |
| 34 | 反式-3-壬烯-2-酮 | - |
| 35 | 5-乙基-6-甲基-3E-庚烯-2-酮 | - |
| 36 | 2-癸酮 | - |
| 37 | 6,10-二甲基-5,9-十一碳烯-2-酮 | 6,10-二甲基-5,9-十一碳烯-2-酮 |
| 呋喃类 | | |
| 38 | 2-正丁基呋喃 | 2-正丁基呋喃 |
| 39 | 2-戊基-呋喃 | 2-戊基-呋喃 |

表 2(续)

| 序号 | 泰国香米风味化合物名称 | 普通大米风味化合物名称 |
|----|-------------------|-------------------|
| 烃类 | | |
| 40 | 3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯 | 3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯 |
| 41 | 十二烷烃 | 十二烷烃 |
| 42 | 十五烷烃 | - |
| 43 | 3-甲基-十五烷 | - |
| 44 | 十六烷 | - |
| 其他 | | |
| 45 | 己二腈 | - |
| 46 | 2-乙酰-1-吡咯啉 | - |
| 47 | 1-硝基-戊烷 | - |
| 48 | 1-硝基-正己烷 | 1-硝基-正己烷 |
| 49 | 苯丙腈 | - |

注: -代表未检出。

所示,在 48 种风味化合物中 OAV 值 ≥ 1 的挥发性风味化合物被定义为泰国香米中关键呈香化合物。此外,为了进一步确定泰国香米独特风味的来源,将其与普通大米中关键呈香化合物(OAV ≥ 1)进行对比。如表 4 所示,为普通大米中关键呈香化合物。

泰国香米中共存在 10 种 OAV ≥ 1 的挥发性风味化合物,而普通大米中仅存在 8 种。醛类化合物对米饭风味贡献最大,其中以(*E,E*)-2,4-癸二烯醛贡献最高,呈油炸味和脂肪味^[27];壬醛、辛醛在两种米饭的风味中贡献也较大,主要呈花果香和油脂香^[28]。在泰国香米和普通大米风味中具有相同风味贡献的化合物还有呈蘑菇香的 1-辛烯-3-醇、呈豆香、果香、清香^[29]的 2-戊基-呋喃和呈肉类香气的(*E*)-2-辛烯醛。泰国香米中的正庚醛、(*E*)-2-壬烯醛和己醛与普通

大米中的癸醛、1-庚醇表现为相似的果香、脂肪香和青草气风味。结合表 3、4 的结果可知,酮类化合物的 OAV 值普遍较低,但在某些情况下,挥发性酮被认为是产生异味的主要原因,米饭中低浓度的酮可降低异味产生的风险,可对米饭香味做出贡献;而烷烃类化合物被认为是对米饭香味没有明显贡献的一类化合物^[30-32]。而 2-乙酰-1-吡咯啉作为杂环类化合物,在泰国香米中是特征化合物和主要香味化合物的存在,它所贡献的炒饭香、爆米花香^[33]是普通大米无法模拟的,是决定泰国香米风味极其重要的化合物。已有研究报道,2-乙酰-1-吡咯啉是确定生米与熟米的主要风味化合物^[34]。综上所述,这些 OAV >1 的化合物相互作用,共同形成泰国香米的独特风味,其中 2-乙酰-1-吡咯啉为泰国香米区别普通大米最关键的风味化合物。

表 3 泰国香米蒸煮后的关键呈香化合物
Table 3 Key aroma compounds in Thai fragrant rice after steaming

| 风味物质 | 风味描述 | 含量 $W_i/(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 气味阈值/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$ | OAV |
|-------------------------|-------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------|
| (<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛 | 油炸味、蜡味、脂肪味 | 11.895 | 0.077 | 154.479 |
| 壬醛 | 花香、油脂香 | 16.197 | 1.100 | 14.724 |
| 2-乙酰-1-吡咯啉 | 炒饭香、爆米花香 | 0.850 | 0.120 | 7.084 |
| 正庚醛 | 柑橘香、脂香 | 11.147 | 2.800 | 6.715 |
| 1-辛烯-3-醇 | 蘑菇味 | 8.541 | 1.500 | 5.694 |
| (<i>E</i>)-2-壬烯醛 | 脂肪味、蜡味 | 0.972 | 0.190 | 5.114 |
| 2-戊基-呋喃 | 豆香、果香、清香 | 24.970 | 5.800 | 4.305 |
| 己醛 | 木香、清香、水果香、青草气 | 155.647 | 61.000 | 2.552 |
| 辛醛 | 油脂味、肥皂香、柠檬香 | 10.354 | 0.587 | 2.286 |
| (<i>E</i>)-2-辛烯醛 | 呈脂肪和肉类香气,并有黄瓜和鸡肉香 | 4.228 | 3.000 | 1.409 |

表 4 普通大米蒸煮后的关键呈香化合物
Table 4 Key aroma compounds in ordinary rice after steaming

| 风味物质 | 风味描述 | 含量 $W_i/(\mu\text{g}/\text{kg})$ | 气味阈值 | OAV |
|-------------------------|--------------------|----------------------------------|-------|---------|
| (<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛 | 油炸味、蜡味、脂肪味 | 13.653 | 0.077 | 177.312 |
| 1-辛烯-3-醇 | 蘑菇味 | 70.590 | 1.500 | 47.060 |
| 辛醛 | 油脂味、肥皂香、柠檬香 | 10.991 | 0.587 | 18.724 |
| 癸醛 | 肥皂, 橙皮香, 牛油 | 15.933 | 3.000 | 5.311 |
| 壬醛 | 花香、油脂香 | 5.792 | 1.100 | 5.265 |
| 1-庚醇 | 青草气 | 19.079 | 5.400 | 3.533 |
| 2-戊基-呋喃 | 豆香、果香、清香 | 17.340 | 5.800 | 2.990 |
| (<i>E</i>)-2-辛烯醛 | 呈脂肪和肉类香气, 并有黄瓜和鸡肉香 | 8.703 | 3.000 | 2.901 |

3 结 论

本研究探究了 SPME 法中取样量、萃取温度、萃取时间、解析时间和升温程序对萃取大米蒸煮后风味化合物的影响。结果表明, 当取样量为 20 g、萃取温度 60°C、萃取时间 70 min、解析时间 9 min、升温程序为程序 3 时, 萃取风味化合物的效果最好。利用 SPME 技术对蒸煮后的泰国香米与普通大米风味进行萃取, 利用 GC-MS 结合计算机检索结果, 在泰国香米中共检测出 48 种风味化合物, 其中醛类化合物 16 种、醇类化合物 10 种、酮类化合物 10 种、烃类化合物 5 种、呋喃类化合物 2 种、其他化合物 5 种。促成泰国香米风味形成的关键呈香化合物主要为: (*E,E*)-2,4-癸二烯醛(OAV=154.479)、壬醛(OAV=14.724)、2-乙酰-1-吡咯啉(OAV=7.084)等, 这些风味化合物共同作用形成了泰国香米独特的风味。通过与普通大米关键呈香化合物的对照, 确定 2-乙酰-1-吡咯啉是泰国香米区别普通大米最关键的风味化合物。本研究对泰国香米关键呈香化合物的分析检测提供了参考, 鉴别出泰国大米与普通大米关键呈香化合物之间的差异, 可为泰国香米开发与真伪鉴别提供支持, 同时对泰国香米的市场进行规范与约束。

参考文献

- [1] CALINGACION M, LABORTE A, NELSON A, *et al.* Diversity of global rice markets and the science required for consumer-targeted rice breeding [J]. PLoS One, 2014, 9(1): e85106.
- [2] VERMA DK, SRIVASTAV PP. A paradigm of volatile aroma compounds in rice and their product with extraction and identification methods: A comprehensive review [J]. Food Res Int, 2020, 130: 108924.
- [3] ZHENG ZC, ZHANG C, LIU KW, *et al.* Volatile organic compounds, evaluation methods and processing properties for cooked rice flavor [J]. Rice, 2022, 15(1): 1–22.
- [4] HU XQ, LU L, GUO ZL, *et al.* Volatile compounds, affecting factors and evaluation methods for rice aroma: A review [J]. Trends Food Sci Technol, 2020, 97: 136–146.
- [5] BOROMPICHAICHARTKUL C, WISSET L, TULAYATUN V, *et al.* Comparative study of effects of drying methods and storage conditions on aroma and quality attributes of Thai jasmine rice [J]. Dry Technol, 2007, 25(7–8): 1185–1192.
- [6] SUNTHONVIT N, SRZEDNICKI G, CRASKE J. Effects of high-temperature drying on the flavor components in Thai fragrant rice [J]. Dry Technol, 2005, 23(7): 1407–1418.
- [7] HU XQ, FANG CY, ZHANG WX, *et al.* Change in volatiles, soluble sugars and fatty acids of glutinous rice, japonica rice and indica rice during storage [J]. LWT-Food Sci Technol, 2023. DOI: 10.1016/j.lwt.2022.114416.
- [8] ZHOU YM, GAO SJ, WEI JN, *et al.* Systematical construction of rice flavor types based on HS-SPME-GC-MS and sensory evaluation [J]. Food Chem, 2023, 413: 135604.
- [9] PATEL K, RUIZ C, CALDERON R, *et al.* Characterisation of volatile profiles in 50 native Peruvian chili pepper using solid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry (SPME-GCMS) [J]. Food Res Int, 2016, 89: 471–475.
- [10] KHALIL MNA, FEKRY MI, FARAG M. Metabolome based volatiles profiling in 13 date palm fruit varieties from Egypt via SPME GC-MS and chemometrics [J]. Food Chem, 2017, 217: 171–181.
- [11] 刘瑶. 泰国香米和五常大米品质分析和特征性风味成分的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [12] LIU Y. Study on quality analysis and characteristic flavor components of Thai rice and Wuchang rice [D]. Shenyang: Shenyang Agriculture University, 2018.
- [12] 胡海敏, 田佳乐, 孙思霖, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱结合电子鼻技术分析发酵乳中挥发性风味物质[J]. 微生物学通报, 2023, 50(1): 273–288.
- [13] HU HM, TIAN JL, SUN SL, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in fermented milk by solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose [J]. Microbiol China, 2023, 50(1): 273–288.
- [13] 李婷, 田佳乐, 刘洋, 等. 基于固相微萃取-气相色谱-质谱与电子鼻技术分析发酵乳中的挥发性风味物质[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(10): 233–241.
- [13] LI T, TIAN JL, LIU Y, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in fermented milk by SPME-GC-MS and electronic nose technology [J].

- Food Ferment Ind, 2020, 46(10): 233–241.
- [14] HINGE V, PATIL H, NADAF A. Comparative characterization of aroma volatiles and related gene expression analysis at vegetative and mature stages in basmati and non-basmati rice (*Oryza sativa* L.) Cultivars [J]. Appl Biochem Biotechnol, 2016, 178: 619–639.
- [15] LEE YS, OH YJ, KIM TH, *et al.* Quantitation of 2-acetyl-1-pyrroline in aseptic-packaged cooked fragrant rice by HS-SPME/GC-MS [J]. Food Sci Nutr, 2019, 7(1): 266–272.
- [16] 杨祺福, 徐文思, 胡思思, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 的小龙虾加工水煮液中挥发性风味成分萃取条件优化[J]. 食品与机械, 2022, 38(2): 57–63.
- YANG QF, XU WS, HU SS, *et al.* Optimization of extraction conditions for volatile flavor compounds in crayfish boiled liquid based on HS-SPME-GC-MS [J]. Food Mach, 2022, 38(2): 57–63.
- [17] PANG M, CAO LL, KANG SM, *et al.* Controlled release of flavor substances from sesame-oil-based oleogels prepared using biological waxes or monoglycerides [J]. Foods, 2021, 10(8): 1828.
- [18] YIN WT, MA XT, LI SJ, *et al.* Comparison of key aroma-active compounds between roasted and cold-pressed sesame oils [J]. Food Res Int, 2021, 150: 110794.
- [19] HWANG HS, WINKLER-MOSER JK. Properties of margarines prepared from soybean oil oleogels with mixtures of candelilla wax and beeswax [J]. J Food Sci, 2020, 85(10): 3293–3302.
- [20] SCHARFE MS, FLOTTER E. Oleogelation: From scientific feasibility to applicability in food products [J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2020, 122(12): 2000213.
- [21] 尹文婷, 师瑞, 马宇翔, 等. 浓香葵花籽油气味活性物质的 HS-SPME 萃取条件优化及 GC-O-MS 分析[J]. 中国油脂, 2023, 48(2): 91–97.
- YIN WT, SHI R, MA YX, *et al.* Optimization of HS-SPME and identification of aroma-active substances in fragrant sunflower seed oil by GC-O-MS [J]. China Oils Fats, 2023, 48(2): 91–97.
- [22] ZHAO QY, YOUSAF L, XUE Y, *et al.* Changes in flavor of fragrant rice during storage under different conditions [J]. J Sci Food Agric, 2020, 100(8): 3435–3444.
- [23] GUAN LN, ZHANG M. Formation and release of cooked rice aroma [J]. J Cere Sci, 2022. DOI: 10.1016/j.jcs.2022.103523.
- [24] BRYANT RJ, MCCLUNG AM. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC-MS [J]. Food Chem, 2011, 124(2): 501–513.
- [25] RODRIGUEZ-HERNANDEZ AK, PEREZ-MARTINEZ JD, GALLEGOS-INFANTE JA, *et al.* Rheological properties of ethyl cellulose-monomlyceride-candelilla wax oleogel vis-a-vis edible shortenings [J]. Carbohydr Polym, 2021, 252: 117171.
- [26] WANG ZY, SU HM, BI X, *et al.* Effect of fragmentation degree on sensory and texture attributes of cooked rice [J]. J Food Proc Pres, 2019, 43(4): e13920.
- [27] 崔琳琳, 赵燊, 周一鸣, 等. 基于 GC-MS 和电子鼻技术的大米挥发性风味成分分析[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(12): 134–141.
- CUI LL, ZHAO S, ZHOU YM, *et al.* Analysis of volatile flavors of rice based on GC-MS and electronic nose [J]. J Chin Cere Oils Ass, 2018, 33(12): 134–141.
- [28] 梁奕, 庄海宁, 冯涛, 等. 大米及其衍生食品风味物质的研究进展[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(1): 41–49.
- LIANG Y, ZHUANG HN, FENG T, *et al.* Research progress on flavor substances of rice and its derivatives [J]. Sci Technol Cere Oils Food, 2021, 29(1): 41–49.
- [29] 庞敏, 雷正, 曹璐璐, 等. 芝麻油凝胶化对其风味物质的控释研究[J]. 粮食与油脂, 2020, 33(10): 23–26.
- PANG M, LEI Z, CAO LL, *et al.* Study on the controlled-release effect of sesame oil by gelation [J]. J Cere Oils, 2020, 33(10): 23–26.
- [30] 彭凯雄, 唐群勇, 郑钰涵, 等. 大米中挥发性风味物质的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(15): 4794–4801.
- PENG KX, TANG QY, ZHENG YH, *et al.* Research progress of volatile flavor substances in rice [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(15): 4794–4801.
- [31] SANSENYA S, WECHAKORN K. Effect of rainfall and altitude on the 2-acetyl-1-pyrroline and volatile compounds profile of black glutinous rice (Thai upland rice) [J]. J Sci Food Agric, 2021, 101(14): 5784–5791.
- [32] 韩丽欣, 任红波, 孟利. 大米中风味物质的形成与变化[J]. 中国农学通报, 2022, 38(30): 126–134.
- HAN LX, REN HB, MENG L. Formation and changes of flavor substances in rice [J]. Chin Agric Sci Bull, 2022, 38(30): 126–134.
- [33] SANSENYA S, HUA YL, CHUMANEE S. The correlation between 2-acetyl-1-pyrroline content, biological compounds and molecular characterization to the aroma intensities of Thai local rice [J]. J Oleo Sci, 2018, 67(7): 893–904.
- [34] KASOTE D, SINGH VK, BOLLINEDI H, *et al.* Profiling of 2-acetyl-1-pyrroline and other volatile compounds in raw and cooked rice of traditional and improved varieties of India [J]. Foods, 2021, 10(8): 1917.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介

夏巧丽, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 2021215489@mail.hfut.edu.cn



庞敏, 博士, 副教授, 主要研究方向为粮食、油脂及蛋白工程。

E-mail: pangmin@hfut.edu.cn