

不同高静压小米粉和绿豆粉挥发性风味化合物分析

刘振宇, 付永霞, 张凡, 胡锦涛, 沈群*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院 国家果蔬加工工程技术研究中心

植物蛋白与谷物加工北京市重点实验室 北京 100083)

摘要 通过研究不同高静压下绿豆粉和小米粉挥发性风味化合物的变化,为高静压产品的研发提供理论依据。将绿豆粉和小米粉在 300,450,600 MPa 高压下处理 20 min,采用固相微萃取和气相色谱-质谱联用法分析绿豆粉和小米粉中挥发性风味物质的变化。结果表明:绿豆粉和小米粉挥发性风味化合物对压力的敏感度不同。绿豆粉经 300 MPa 和 450 MPa 处理后总挥发性成分的种类显著减少,且含量显著降低,当压力达到 600 MPa 后,绿豆中挥发性成分的种类和含量略有增加,有利于醛类、酮类和碳氢化合物生成,可在一定程度上改善绿豆粉的整体风味。小米粉经高静压处理后,总挥发性成分含量先显著增大后减少,在压力 450 MPa 时达到最大值为 7.66×10^{-4} mg/kg,在压力 600 MPa 时为 0.64×10^{-4} mg/kg,这可能与高静压对脂肪氧化的催化诱导及对脂肪氧化酶的钝化有关。

关键词 高静压; 绿豆粉; 小米粉; 挥发性风味物质; 变化

文章编号 1009-7848(2022)08-0297-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.08.032

小米有许多营养和医疗功能。新鲜小米含有 12.3% 的蛋白质、60.9% 的碳水化合物、4.3% 的脂肪、8.0% 的粗纤维、3.3% 的矿物质^[1]。在某些情况下,小米在辅助治疗 II 型糖尿病和心血管疾病方面具有潜在的功能^[2]。此外,根据 1596 年李时珍撰写的《本草纲目》记载,小米还可以改善脾胃功能。由于消费者对健康食品的需求日益增长,可以预期,小米将被更广泛地用作煎饼、粥、营养粉和其它以小米为基础的食品的重要原料。绿豆是东南亚各国广泛种植的一种豆类,蛋白质含量高,淀粉含量中等,脂肪含量低。绿豆的高营养价值和缓解慢性疾病的保健功效引起了消费者的兴趣,被认为是开发健康食品的良好原料^[3]。风味是食品最重要的品质特征之一。其中,对特定食品风味起主导作用的化合物被称为该食品的特征风味化合物(Key odor compounds)^[4]。小米香气的挥发性成分主要有烃类、芳烃类、醛类、酮类、酯类、酸类、醇类、烯及烯醇类、杂环化合物等几大类物质^[5]。

高静压技术(HHP)是一种非热加工技术,被广泛用于灭活食品中的某些酶和微生物,以提高食品质量和安全。HPP 可以诱导大分子的构象和

功能发生变化,从而改善食品的营养特性^[6-7]。高静压对果蔬制品挥发性风味化合物成分的影响研究较多,而对谷物尤其是绿豆粉和小米粉的挥发性风味化合物成分影响的研究鲜有报道。程丽萍等^[8]研究发现超高压处理虽使燕麦调味汁中香气物质的含量和种类降低,但优于热处理对燕麦调味汁香气成分的影响。Oey 等^[9]发现经高静压处理的橙汁的味道被认为比传统的热巴氏杀菌橙汁更好。杨晓苗^[10]研究发现超高压处理既满足澄清苹果汁的杀菌要求,又能保持其最佳品质。此外,刘敬科等^[11]将谷子脱壳后精制,从所得小米制作的小米粥中共鉴定出 51 种化合物,包含 16 种醛类、10 种醇类、3 种酮类、15 种碳氢类(烷类和烯类)、5 种杂环类和 2 种其它类物质,其中醛类物质含量最高(占总量的 40.57%),其次是碳氢类(占总量的 33.27%),提示醛类物质可能是其重要的风味特征物质。Attar 等^[12]发现绿豆的主要香气成分是己醇(3.234×10^{-6})、苯甲醇(2.060×10^{-6})、 γ -丁内酯(1.857×10^{-6})、2-甲基-2-丙烯醛(1.633×10^{-6})和戊醇(1.363×10^{-6})。绿豆的主要风味物质为醛类,在煮制绿豆粥时,己醛、辛醛、壬醛和癸醛的含量增加,这可以通过以下事实来解释:尽管酶在热处理过程中被破坏,但高温加速了自催化过程,而非酶促催化过程,可以赋予小米清香、脂香和柑橘等香气特征^[13]。本试验通过固相微萃取和气相色谱-质

收稿日期: 2021-08-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(31671886)

作者简介: 刘振宇(1996—),女,博士生

通信作者: 沈群 E-mail: shenqun@cau.edu.cn

谱联用法对不同高静压处理后小米粉和绿豆粉的挥发性风味化合物与加热处理进行对比研究,旨在阐明小米粉和绿豆粉高静压处理前、后挥发性风味化合物的变化规律,为高静压在小米制品和绿豆制品中的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

绿豆,内蒙古赤峰;小米,山西晋谷 21 号;丙酸丙酯(纯度 99%),SIGMA 公司;己烷(色谱纯级),北京迈瑞达科技公司;氯化钠(分析纯级),北京化工厂。

1.2 仪器与设备

SY88-TH 型实验砬谷机,韩国双龙公司;HHP/15L 型高静压设备,包头科发高压科技有限责任公司;BCD-252CKX 型冰箱,河南新飞电器有限公司;GC-7890A/MS-5975C 型气相色谱质谱,安捷伦科技公司;PC-420 型恒温磁力搅拌器,美国 Corning 公司;手动 SPME 进样器、15 mL 样品瓶,美国 Supelco 公司;DVB/CAR/PDMS(兼性)-50/30 μm 固相微萃取萃取头,美国 Supelco 公司;ACCULAB ALC-110.4 型电子天平,德国 Sartorius 公司;10 mL 手动进样针、石英玻璃毛细管柱,美国 Agilent 公司;DB-5MS(30 m \times 0.25 mm,0.25 μm),美国 J&W Scientific 公司;15 cm \times 21 cm PET-PE 复合真空袋,河北沧州市众信塑业有限公司;LGJ-100 型冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;双室真空封口机,北京日上科技有限公司;FDV 型高速粉碎机,北京环亚天元仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 绿豆粉和小米粉的制备

1.3.1.1 绿豆粉制备 将赤峰产绿豆用万能粉碎机粉碎后,过 100 目筛,得到绿豆原粉(淀粉含量:42.33%),置于干燥皿中备用。

1.3.1.2 小米粉制备 将小米从砬谷机的喂料斗通过上砂盘的中心区喂入下砂盘,旋转 540°脱壳 3 次,根据稻谷粒度的大小调节上、下砂盘的间隙。轧距应小于稻谷的长度,而大于稻谷的宽、厚度。用万能粉碎机粉碎后过 100 目筛,得到小米原

粉(淀粉含量:45.50%),置于干燥皿中备用。

1.3.2 绿豆粉和小米粉的高静压处理 分别准确称取 30 g 绿豆粉和小米粉若干份,分别加入到 100 mL 去离子水中配制成 30 g/mL 的悬浮液,装入聚丙烯薄膜袋中用真空充气包装机进行包装。将包装好的悬浮液在室温下(25 \pm 2) $^{\circ}\text{C}$ 静置 24 h,充分摇匀后放入高压设备压力腔内,分别在 300, 450, 600 MPa 高压下处理 20 min,加压处理时高温腔温度保持在 25 $^{\circ}\text{C}$,高压设备以 10 MPa/s 左右的速度升压。样品经高压处理后,置于-40 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中速冻,冷冻干燥后用多功能粉碎机粉碎,过 100 目筛后置于干燥皿中待测。

1.3.3 绿豆粉和小米粉冲调乳的制备 分别将绿豆粉和小米粉样品与蒸馏水按质量比 1:7 的比例混合,用电磁搅拌器混合均匀,作为风味提取样品,备用。

1.3.4 绿豆粉和小米粉风味成分的提取 取 5 g 绿豆粉和小米粉制成绿豆粉和小米粉冲调乳,每次取混合均匀的 5 mL 冲调乳,并加入 0.5 mg NaCl 到 15 mL 的样品瓶中,向其中加入 4 μL 丙酸丙酯(2 $\mu\text{g}/\text{mL}$)和一个小型磁力搅拌子,迅速用带有聚四氟乙烯隔垫的样品瓶盖拧紧后放入水浴锅中加热,水浴锅放在磁力搅拌器之上,用 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴搅拌加热 20 min,待样品瓶中的气、液相风味物质达到平衡后,将已老化的 CAR/AB/PDMS 萃取头插入样品瓶的上部顶空位置,Fiber 距离样品液面 0.5~1.0 cm,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取 40 min,待样品瓶中风味物质达到气-固和气-液平衡后,将 Fiber 拔下迅速插入 GC 进样口,进行 GC 分析。

1.3.5 绿豆粉和小米粉风味成分的检测 用 DB-5 毛细管柱检测柱,氦气(99.999%纯度)作为载气,流速为 1.0 mL/min,不分流。

色谱条件:进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,柱箱升温程序为:起始温度均为 50 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 160 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,然后再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到 240 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min。

1.3.6 数据处理及分析

1.3.6.1 定性分析 根据 GC-MS 总离子流图中的出峰时间和对总离子流图中各峰的离子扫描,进行 NIST08.L 谱库检索,再根据检索到的物质与

检测到物质的匹配度, 结合查阅相关参考资料来定性。本试验结果分析中鉴定的匹配度均大于 80。

1.3.6.2 定量分析 以添加丙酸丙酯作为标准品, 根据峰面积或相对百分含量计算各挥发性化合物的含量。

2 结果与讨论

2.1 不同高静压处理对绿豆粉挥发性成分的影响

用 SPME 来富集绿豆粉样品的香气, 再用 GC-MS 对香味组分进行分析。图 1 为绿豆粉原样以及分别经过 300, 450 MPa 和 600 MPa 处理后的绿豆粉中挥发性成分的质谱总离子流图。

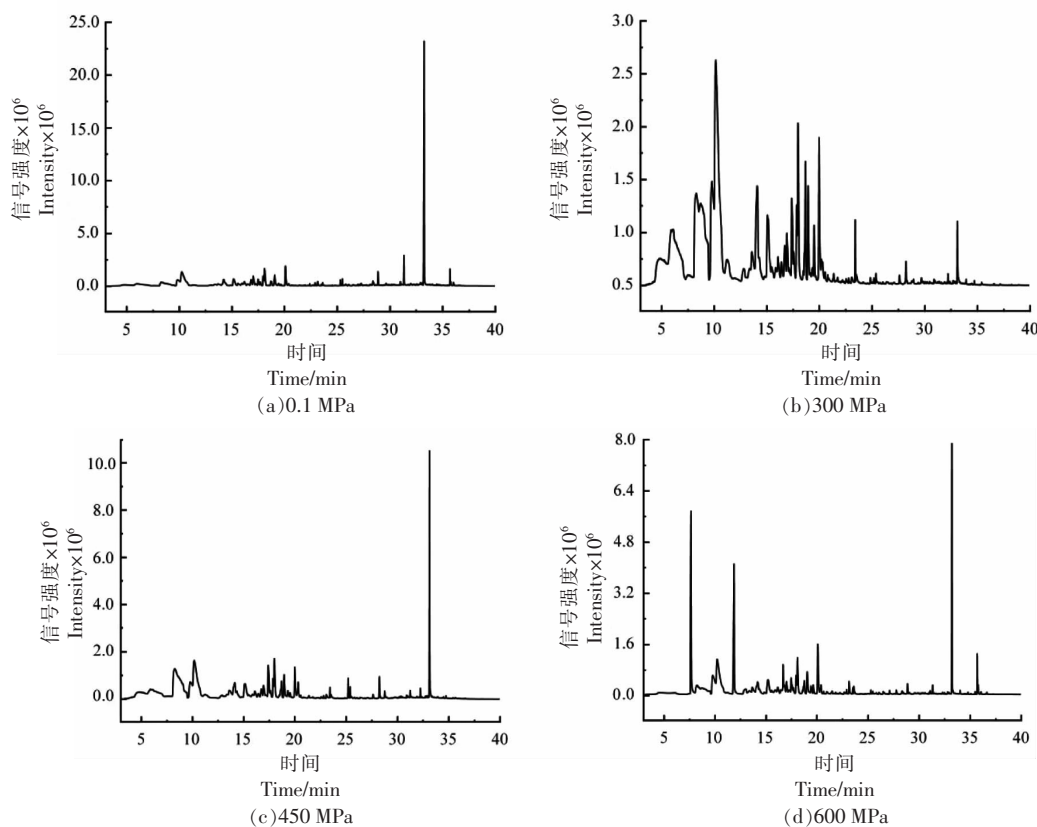


图 1 不同高静压处理绿豆粉的挥发性成分 GC-MS 总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram of volatile compounds in mung bean powder under different high hydrostatic pressure treatment

表 1 不同高静压处理绿豆粉挥发性成分及相对含量鉴定表

Table 1 The volatile compounds and relative contents in mung bean powder under different high hydrostatic pressure treatment

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	含量/ $\times 10^{-4}$ mg·kg ⁻¹			
				0.1 MPa	300 MPa	450 MPa	600 MPa
1	9.89	(E)-2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	1.53	0.76	1.09	1.10
2	13.43	苯甲醛(安息香醛)	C ₇ H ₆ O	0.38	0.32		0.20
3	14.89	1,4-二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	0.08	0.32	0.05	0.10
4	15.18	1,2,3-三甲基苯	C ₉ H ₁₄	3.67	0.09	0.50	
5	15.55	间二甲苯	C ₈ H ₁₀		0.12	0.09	
6	17.31	2-乙基-1,4-二甲基苯	C ₁₀ H ₁₆	8.48	1.32	4.44	5.78
7	17.54	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	0.69	0.20	0.94	
8	19.58	薄荷醇	C ₁₀ H ₂₀ O		0.24		

(续表 1)

序号	保留时间/ min	化合物名称	分子式	含量/ $\times 10^{-4}$ mg·kg ⁻¹			
				0.1 MPa	300 MPa	450 MPa	600 MPa
9	20.14	萘	C ₁₀ H ₈	3.82	0.32	0.71	4.08
10	20.70	十一碳三烯	C ₁₁ H ₁₈	0.31	0.04	0.38	0.30
11	21.65	香芹酚	C ₁₀ H ₁₄ O				0.05
12	22.43	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	0.16			
13	22.72	1-十三烯	C ₁₃ H ₂₆	0.15			
14	22.94	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	0.46	0.01	0.14	0.40
15	23.19	2-甲基萘	C ₁₁ H ₁₀	1.68	0.08	0.32	2.93
16	25.33	3-十四碳烯	C ₁₄ H ₂₈	0.92	0.01	0.15	0.40
17	25.53	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	1.45	0.03	0.38	0.35
18	25.85	十三醛	C ₁₃ H ₂₆ O	0.61			
19	26.11	2,6-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	0.61	0.05	0.05	0.55
20	27.01	1-十四烯	C ₁₄ H ₂₈				0.05
21	27.16	香叶基丙酮	C ₁₃ H ₂₂ O	0.31			0.25
22	27.51	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	0.08			
23	27.64	2,7-二甲基萘	C ₁₂ H ₁₂	0.08			0.10
24	27.83	α,α -二甲基苯乙醇丁酸酯	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	0.23	0.02	0.24	0.25
25	28.22	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	0.15			
26	28.41	二十五烷	C ₂₅ H ₅₂	0.38			
27	28.50	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	0.25		0.19	0.15
28	28.71	四十三烷	C ₄₃ H ₈₈	0.15			
29	29.80	1,6,7-三甲基萘	C ₁₃ H ₁₄	0.38			0.10
30	30.38	碳酸二辛酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₃	0.12			
32	31.04	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	0.33	0.01		0.15
33	31.40	十四醛(肉豆蔻醛)	C ₁₄ H ₂₈ O	20.77			2.05
34	31.79	二十八烷	C ₂₈ H ₅₈	0.43			
35	32.21	癸基环己烷	C ₁₆ H ₃₂				0.15
36	32.22	1-十六碳烯	C ₁₆ H ₃₂	0.15			
37	32.60	1-十八碳烯	C ₁₈ H ₃₆	0.53			
38	32.73	四十四烷	C ₄₄ H ₉₀	0.38			
39	32.94	十七烷	C ₁₇ H ₃₆	1.22	0.01		0.30
40	33.05	2,6,10,14-四甲基-十五烷	C ₁₉ H ₄₀	0.53			
41	33.15	二十六烷	C ₂₆ H ₅₄	0.08			
42	33.27	十八碳醛	C ₁₈ H ₃₆ O				31.47
43	33.32	十六醛(棕榈醛)	C ₁₆ H ₃₂ O	108.68	0.36		7.27
44	33.83	6-十四烯基硫酸丁酯	C ₁₈ H ₃₈ O ₃ S	0.31			
45	34.22	环十四烷	C ₁₄ H ₂₈	0.31	0.08		
46	34.40	7-十五炔	C ₁₅ H ₂₆	0.08			
47	34.48	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	0.23			0.10
检出物质总计				161.94	4.39	9.67	59.53

注:表中物质匹配度均大于80%。

从表1可以看出不同高静压处理绿豆粉各挥发性成分相对含量及其变化,未处理绿豆粉中含有41种挥发性化合物成分,经300 MPa处理后挥发性成分减少了22种,经450 MPa处理后绿豆粉中挥发性成分只有15种,然而经600 MPa处理

后,绿豆粉中挥发性成分增加到25种。由此可见高静压对绿豆粉挥发性风味化合物有一定的影响。

表2则分类比较了不同高静压处理绿豆粉挥发性成分的差别。高静压处理过程可以促进或抑

表 2 比较不同高静压处理绿豆粉挥发性成分相对含量及种类数变化

Table 2 Comparison on relative contents and varieties of volatile components in mung bean powder under different high hydrostatic pressure treatment

类型	香气成分含量/ $\times 10^{-4}$ mg·kg ⁻¹				种类数/种			
	0.1 MPa	300 MPa	450 MPa	600 MPa	0.1 MPa	300 MPa	450 MPa	600 MPa
总挥发性成分	161.94	4.39	9.67	59.53	41	21	16	25
醛类	131.97	1.64	2.03	42.09	6	4	2	5
酮类	0.31	-	-	0.25	1	-	-	1
醇类	-	0.24	-	-	-	1	-	-
烷、烯烃类	8.73	0.19	1.24	2.35	21	7	5	9
芳香烃类	20.27	2.30	6.16	14.59	10	8	8	9
酯类	0.66	0.02	0.24	0.25	3	1	1	1

注：“-”表示未检出。

制酶反应和化学反应,300 MPa 和 450 MPa 处理会使绿豆粉挥发性物质含量减少甚至消失,尤其是对绿豆风味起关键作用的醛类物质,不利于改善绿豆粉整体风味。600 MPa 处理会使一些挥发性成分浓度增加甚至合成新的物质如具有弱甜香和米香味的十八碳醛。Jones 等^[14]研究发现在 200~600 MPa 压力和室温下处理可以间接改变一些风味化合物的含量并扰乱白葡萄中风味成分的整体平衡,与本试验结果一致。

未处理绿豆粉中含有的主要挥发性物质是醛类,相对含量高且阈值低,是绿豆粉中风味的重要贡献者。有(*E*)-2-己烯醛、苯甲醛、壬醛、十三醛、十四醛和十六醛 6 种。其中,十六醛(棕榈醛)和十四醛(肉豆蔻醛)含量最高,含量分别为 108.68×10^{-4} mg/kg 和 20.77×10^{-4} mg/kg,是绿豆粉的特征青草香气成分。微量的醛类在食品中可使香气更加醇厚,且醛类具有清香、油脂香的风味^[15],对绿豆粉风味有贡献。经过 300 MPa 高压处理后,绿豆粉中 C10 以下的醛类物质含量略有降低,十三碳醛和十四碳醛消失,十六碳醛含量显著降低,可能是因为高压诱导绿豆原粉中的油酸被氢过氧化物降解而形成的^[16];450 MPa 压力处理下,(*E*)-2 己烯醛含量略有回升,其中(*E*)-2 己烯醛的形成与细胞破坏有关,已被报道其对大米的坚果气味有一定的贡献^[17]。而具有苦杏仁味的苯甲醛、以及 C10 以上的饱和醛消失,说明低压处理(350 MPa 和 450 MPa)可能会抑制绿豆粉整体风味。然而,当压力达到 600 MPa 后,(*E*)-2-己烯醛、苯甲醛含量与低压力处理后绿豆粉相比含量降低,说明

不良气味降低。十四碳醛和十六碳醛重新出现,说明 600 MPa 处理与较低压力相比有利于改善绿豆粉整体风味。十八碳醛呈现弱甜香和米香味^[18]。所有的热处理,尤其是加压蒸煮,都会增加苯甲醛的含量,这可能是因为这种化合物是通过 Strecker 降解产生的^[9]。蒸煮前、后的绿豆粉中挥发性物质也会发生明显改变,这可能与脂质氧化和来自其它类型反应的化合物有关。

碳氢化合物和苯衍生物在谷物挥发性化合物中是常见的。绿豆原粉中烷、烯烃类化合物是种类最丰富的挥发性化合物,共含有 24 种,其中 17 种为烷烃,6 种为烯烃,1 种为炔烃。经过压力处理后烷烃种类数和含量显著减小,二十碳以上的烷烃消失,可能是因为压力作用使长链的烷、烯烃发生裂化作用,分裂成小分子烃。大部分的烯烃和炔烃都消失,而十一碳三烯和 3-十四碳烯经 300 MPa 和 450 MPa 处理后含量显著降低,经 600 MPa 处理后含量略有升高。600 MPa 处理后产生了 1-十四烯,与醛类物质随压力变化规律几乎一致。游玉明等^[19]研究超高压处理对柚子酒香气成分的影响,发现柚子酒在 400 MPa 压力、25 °C 条件下处理 30 min 后,长链烷烃类化合物消失,与本试验结果一致,然而其变化机理还有待于进一步研究探索。绿豆粉中烷、烯烃类化合物含量并不高,而且一般碳氢类物质的阈值较高,可能对气味影响不大,而种类数较多时对风味整体协调性有一定的贡献^[20]。

酯类由低级饱和脂肪酸与醇类反应生成^[14],具有各种果实香味。在未处理绿豆粉中含有 3 种酯类化合物, α,α -二甲基苯乙醇丁酸酯、碳酸二辛

酯和6-十四烯基硫酸丁酯。经过高压处理后碳酸二辛酯和6-十四烯基硫酸丁酯消失,绿豆粉挥发性化合物中几乎不能检测到酯类化合物的存在。相关研究表明,高压对绿豆中分解酯的酶有激活或钝化作用^[21];另一方面是酯在高压下发生水解而减少^[22]。然而, α,α -二甲苯乙醇丁酸酯含量却呈现先降低后升高的趋势,在600 MPa下最高为 0.25×10^{-4} mg/kg,呈现淡淡的茶香^[20]。同样绿豆粉经过所有热处理导致酯类化合物降解完全损失。

在未处理绿豆粉中只检测到1种酮类化合物,香叶基丙酮含量为 0.31×10^{-4} mg/kg,酮类物质一般具有奶油风味或果蔬香味,阈值高于同分异构的醛,因此对风味有一定的贡献^[23]。香叶基丙酮具有清香、果香、木香,可能对绿豆粉的风味特征

有贡献^[24]。经过高压处理虽能够使香叶基丙酮消失,而在600 MPa处理后又出现,有利于绿豆粉的整体风味协调性。除加压烹饪外,所有热处理均使绿豆粉中酮含量增加^[25]。据报道,化合物6-甲基-5-庚烯-2-酮加热处理后可能作为番茄红素等类胡萝卜素氧化裂解的产物^[26]。同时检测到1种醇类,即薄荷醇在300 MPa处理后产生。

2.2 不同高静压处理对小米粉挥发性成分的影响

采用SPME来富集小米粉样品的香气,再用GC-MS对香味组分进行分析。图2为小米粉原样,分别经过300,450 MPa和600 MPa处理后的小米粉中挥发性成分的质谱总离子流图。

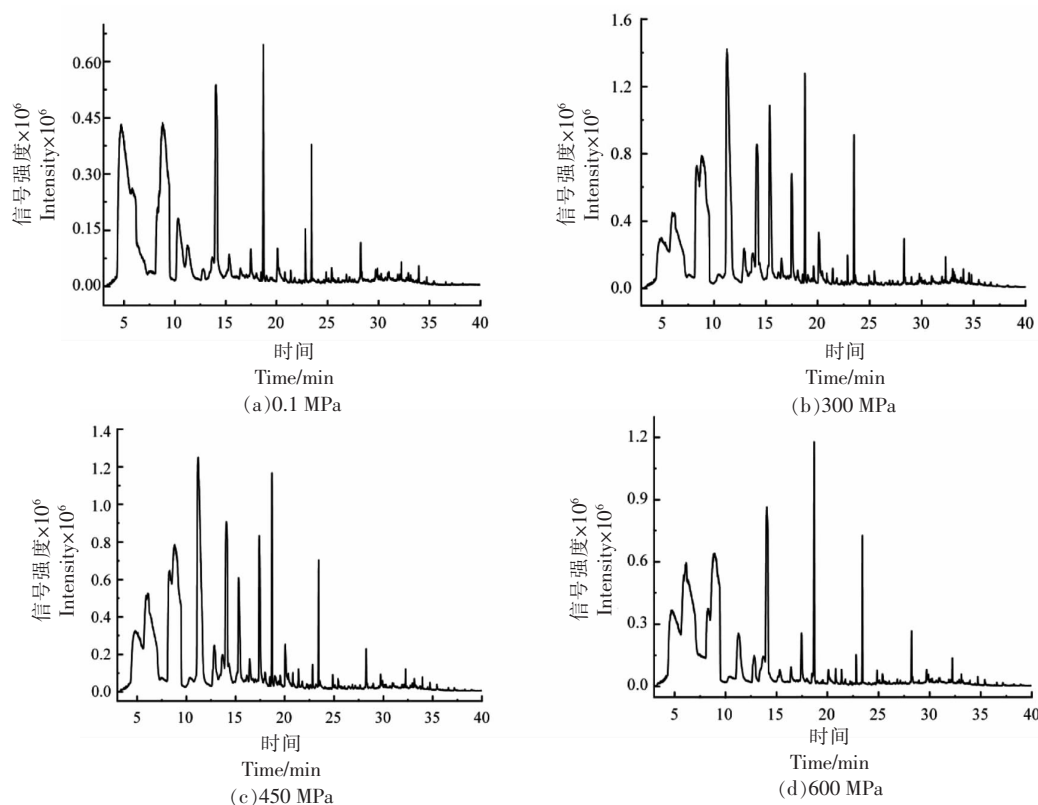


图2 不同高静压处理小米粉的挥发性成分GC-MS总离子流图

Fig.2 GC-MS total ion chromatogram of volatile compounds in foxtail millet powder under different pressure treatment

从表3可以看出不同高静压处理小米粉各挥发性成分相对含量及其变化,未处理小米粉含有7种主要挥发性成分,经高静压处理后,小米粉中挥发性成分种类显著增加。300 MPa处理后,小米粉中的挥发性成分新增了12种;经450 MPa处理

后,与300 MPa压力条件相比,5种挥发性成分未检出,而新产生了1种风味化合物——2,6-双(1,1-二甲基)-2,5-环己二烯-1,4-二酮;当压力增至600 MPa时,又有13种挥发性化合物未检出。由此可见高静压对小米粉挥发性风味化合物

表 3 不同高静压处理小米粉关键挥发性成分及相对含量鉴定表

Table 3 The volatile compounds and relative contents in foxtail millet powder under different pressure treatment

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/ $\times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			
				0.1 MPa	300 MPa	450 MPa	600 MPa
1	8.373	己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.98	8.83	0.70	0.25
2	11.24	庚醛(水芹醛)	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$		20.1	1.64	
3	15.39	3-乙基-2-甲基-(Z)-1,3-己二烯	C_9H_{16}		0.38	0.43	
4	17.45	壬醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$		0.31	0.39	
5	18.05	2-乙基-1,4-二甲基苯	C_9H_{14}	0.06	0.48	0.08	
6	19.58	薄荷醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$		0.48	0.04	
7	20.141	茶	C_{10}H_8	0.25	2.18	1.08	0.14
8	22.632	五甲基苯	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$		0.05	0.05	
9	22.857	十三烷	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	0.06	0.10	0.11	0.14
10	23.59	1-甲基萘	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$		0.10	0.11	
11	25.444	十四烷	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	0.12	0.10	0.11	0.07
12	27.681	2,6-双(1,1-二甲基)-2,5-环己二烯-1,4-二酮	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$			2.77	
13	28.392	十五烷	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	0.02	0.10		
14	29.008	丁羟甲苯	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$		0.09	0.05	0.04
15	30.958	十六烷	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	0.01	0.05	0.05	
16	31.944	2-甲氧基乙酸十二酯	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$		0.13		
17	32.142	十一基环戊烷	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$		0.06		
18	32.86	十七烷	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$		0.14	0.05	
19	32.963	2,6,11,15-四甲基十六烷	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$		0.34		
20	33.073	二十八烷	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$		0.26		
		检出物质总计		1.50	4.82	7.66	0.64

注:表中物质匹配度均大于 80%。

表 4 比较不同高静压处理小米粉挥发性成分相对含量及种类数变化

Table 4 Comparison on relative contents and varieties of volatile components in foxtail millet powder under different pressure treatment

类型	相对含量/ $\times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$				种类数/种			
	0.1 MPa	300 MPa	450 MPa	600 MPa	0.1 MPa	300 MPa	450 MPa	600 MPa
总挥发性成分	1.50	4.82	7.66	0.64	7	19	15	5
醛类	0.98	29.24	2.73	0.25	1	3	3	1
酮类	-	-	2.77	-	-	-	1	-
醇类	-	0.48	0.04	-	-	1	1	-
烷、烯烃类	0.21	1.53	0.75	0.21	4	9	5	2
芳香烃类	0.31	2.90	1.37	0.18	2	5	5	3
酯类	-	0.13	-	-	-	1	-	-

注:“-”表示未检出。

有一定的影响。

构成小米粉风味的挥发性成分主要有醛类、烃类、芳香烃类化合物。其中醛类含量最高,醛类一般具有奶油、脂肪、草香以及清香等气味,且它

们的阈值较低,这可能与小米粉的风味特征密切相关。未处理小米粉中含有的主要醛类化合物是己醛,经 300,450 MPa 处理后,己醛含量增加,并产生了庚醛和壬醛;当压力达到 600 MPa 后,己醛

含量显著降低,降为 0.25×10^{-4} mg/kg,显著低于未处理小米粉(0.98×10^{-4} mg/kg),此时小米粉中检测不到庚醛和壬醛的存在。

原小米粉中可检测到4种烷烃,含量为 0.21×10^{-4} mg/kg,大多是含碳量在C12~C16之间的烷烃。经过300 MPa处理后,烷、烯烃类含量和种类显著增加,含碳量在C12~C16之间的烷烃含量增加,同时新增了3-乙基-2-甲基-(Z)-1,3-己二烯、十一基环戊烷、十七烷、2,6,11,15-四甲基十六烷和二十八烷;当压力达到450 MPa后,与300 MPa处理后的小米粉相比,烷、烯烃含量和种类相对减少,可以检测到3-乙基-2-甲基-(Z)-1,3-己二烯、十三烷、十四烷、十六烷和十七烷;而当压力达到600 MPa后,长链的烷、烯烃消失,只能检测到十三烷和十四烷,且含量相对较低。碳氢类化合物阈值较高,种类和含量变化较大,对小米粉的香味主要起到辅助作用^[27]。

未处理小米粉中可以检测到2种芳香烃类化合物,分别为萘和2-乙基-1,4-二甲基苯,且含量相对较低。当压力分别达到300 MPa和450 MPa后,新增了1-甲基萘、丁羟甲苯、五甲基苯,且总含量由 0.31×10^{-4} mg/kg 分别变为 2.90×10^{-4} mg/kg 和 1.37×10^{-4} mg/kg。而且300 MPa和450 MPa压力处理会产生2-甲氧基乙酸十二酯、2,6-双(1,1-二甲基)-2,5-环己二烯-1,4-二酮和薄荷醇3种物质,酮类物质一般具有奶油风味或果蔬香味,阈值比同分异构的醛类物质略高,因此对小米风味有一定的贡献^[28]。

试验测得所用小米粉中脂肪含量为5.71 g/100 g,一般脂肪中脂肪酸占95%~96%,国内学者研究小米脂肪中饱和和脂肪酸含量高达85.54%^[29],因此小米粉中脂肪含量较高。高静压对脂肪氧化具有催化诱导作用,且与水分活度有关,当水分活性高于0.55时,高静压可以抑制脂肪氧化;当水分活性在0.40~0.55之间时,压力对脂肪氧化有催化作用。高静压过程中小米粉挥发性风味化合物的变化可能与饱和脂肪酸氧化降解有关。同时,高静压处理还会钝化脂肪氧化酶的活性^[30]。高压对脂肪氧化酶的催化诱导作用和对脂肪氧化酶的钝化作用相互博弈,造成了小米粉中挥发性风味化合物含量和种类的变化。由于未处理小米粉中

挥发性风味化合物含量较少,且种类简单,因此小米粉香气不显著。高静压处理对原小米粉挥发性风味化合物种类和数量有显著的影响,然而与蒸煮小米和膨化小米粉相比,影响较小^[31]。小米粉在高静压过程中,挥发性化合物不可避免的会发生一些变化,高静压处理伴随着部分香味物质的损失以及新的香味物质的形成。

为了更清晰地分析,现将挥发性成分划分为醛类、酮类、醇类、烷烯烃类、芳香烃类和酯类6类,表4分类对比了不同高静压处理后小米粉挥发性成分相对含量及种类数的差异。未处理小米粉含有挥发性风味成分较少,而且种类数也较少,其中醛类物质含量最丰富,而烷、烯烃类化合物种类最多。经过较低压力(300 MPa和450 MPa)处理后,相应的各类化合物含量均略有增加,小米粉中的烷、烯烃类化合物主要以C17以下的饱和烷烃为主,经过高静压处理后烷、烯烃含量和种类数增加。然而当压力达到600 MPa后,挥发性风味化合物成分含量和种类显著降低。梁茂雨等^[32]发现,600 MPa处理后,猕猴桃汁中酯类、醇类物质无论种类还是含量都显著降低,而醛酮类、羧酸类和杂环类化合物无论种类还是含量均增加,这可能与高静压过程中,压力每提高100 MPa,高压室内温度会提高2~8℃,升温会造成化合物的分解和氧化。小米粉中在600 MPa处理后,挥发性风味化合物种类和含量均降低,可能与其氧化分解有关^[33]。

3 结论

未处理小米粉中主要有7种挥发性风味化合物成分,且含量较低,经过300 MPa和450 MPa较低压力处理后,总挥发性风味化合物成分增加到了19种和15种,当压力达到600 MPa后,总挥发性化合物种类有所降低,降低至5种,其含量也有了显著降低。试验测得小米粉中脂肪含量较高,因此高静压处理过程中小米粉挥发性风味化合物含量和种类的变化可能与高静压对脂肪氧化的催化诱导和对脂肪氧化酶的钝化二者相互作用有关。

高静压处理会显著改变绿豆粉挥发性风味成分的含量和种类。经过高压处理后,绿豆全粉挥发性风味成分含量和种类显著改变。经过300 MPa和450 MPa处理后醛类物质种类变少,较低压力

下(*E*)-2 己烯醛和癸醛含量显著降低,而具有杏仁味的苯甲醛、以及 C10 以上的饱和醛消失,绿豆粉中的不良气味减弱,生成具有果香、木香型的香叶基丙酮,可能对绿豆粉的特征风味有贡献。经 600 MPa 压力处理后绿豆粉的挥发性物质含量显著升高,并且 600 MPa 的压力处理会使得样品中对风味影响较大的醛类物质含量有明显提升,有助于绿豆粉整体风味形成,综合效果最佳。

参 考 文 献

- [1] SHARMA N, NIRANJAN K. Foxtail millet: Properties, processing, health benefits, and uses[J]. *Food Reviews International*, 2018, 34(4): 329-363.
- [2] LATA C, GUPTA S, PRASAD M. Foxtail millet: A model crop for genetic and genomic studies in bioenergy grasses[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2013, 33(3): 328-343.
- [3] GANESAN K, XU B J. A critical review on phytochemical profile and health promoting effects of mung bean (*Vigna radiata*) [J]. *Food Science and Human Wellness*, 2018, 7(1): 11-33.
- [4] 凌孟硕. 苦荞麦芽-小米复合谷物饮料的工艺研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
LING M S. Study on the process of tartary buckwheat malt and millet mixed cereal beverage [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [5] 刘莹莹. 谷子挥发性成分及其气味特征的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2017.
LIU Y Y. Study on the flavor components and odor characteristics of foxtail millet [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2017.
- [6] ANGIOLONI A, COLLAR C. Effects of pressure treatment of hydrated oat, finger millet and sorghum flours on the quality and nutritional properties of composite wheat breads[J]. *Journal of Cereal Science*, 2012, 56(3): 713-719.
- [7] DENG Y, ZHONG Y, YU W J, et al. Effect of hydrostatic high pressure pretreatment on flavor volatile profile of cooked rice[J]. *Journal of Cereal Science*, 2013, 58(3): 479-487.
- [8] 程丽萍, 王孝荣, 杨洲, 等. 不同处理方式对燕麦调味汁品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(23): 125-130.
CHENG L P, WANG X R, YANG Z, et al. Effect of ultra-high pressure treatment on quality of oat sauce[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(23): 125-130.
- [9] OEY I, LILLE M, VAN LOEY A, et al. Effect of high-pressure processing on colour, texture and flavour of fruit- and vegetable-based food products: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2008, 19(6): 320-328.
- [10] 杨晓苗. 超高压(UHP)技术在苹果汁生产中的应用研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2013.
YANG X M. Application of ultra-high-pressure in apple juice processing[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2013.
- [11] 刘敬科, 赵巍, 刘莹莹, 等. 不同萃取头的固相微萃取提取小米粥中挥发性成分的研究[J]. *河北农业科学*, 2010, 11: 142-144.
LIU J K, ZHAO W, LIU Y Y, et al. Study on extraction of volatile components in millet congee by different solid phase micro-extraction fibers[J]. *Journal of Hebei Agricultural Sciences*, 2010, 11: 142-144.
- [12] ATTAR U, HINGE V, ZANAN R, et al. Identification of aroma volatiles and understanding 2-acetyl-1-pyrroline biosynthetic mechanism in aromatic mung bean (*Vigna radiata* (L.) wilczek) [J]. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 2017, 23(2): 443-451.
- [13] RODRÍGUEZ-BERNALDO DE QUIRÓS A I, LÓPEZ-HERNÁNDEZ J, GONZÁLEZ-CASTRO M J, et al. Comparison of volatile components in raw and cooked green beans by GC-MS using dynamic headspace sampling and microwave desorption[J]. *European Food Research and Technology*, 2000, 210(3): 226.
- [14] JONES P R, GAWEL R, FRANCIS I L, et al. The influence of interactions between major white wine components on the aroma, flavour and texture of model white wine[J]. *Food Quality & Preference*, 2008, 19(6): 596-607.
- [15] 单长松, 宋华鲁, 刘锦, 等. 欧姆加热对豆浆风味物质的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(22): 195-201.
SHAN C S, SONG H L, LIU J, et al. Effects of ohmic heating on the volatile compounds of soymilk [J]. *Food Science*, 2018, 39(22): 195-201.

- [16] YANG D S, SHEWFELT R L, LEE K S, et al. Comparison of odor-active compounds from six distinctly different rice flavor types[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(8): 2780–2787.
- [17] 崔健. 箬竹属植物黄酮类物质与挥发性成分的研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2011.
CUI J. Flavonoids and volatile components from *Indocalamus* leaves [D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry, 2011.
- [18] 刘朋肖, 刘玉春, 李晨语, 等. 酿酒酵母 Y3401 产乙醇条件优化及其产香特性[J]. *中国食品学报*, 2021, 21(4): 168–178.
LIU P X, LIU Y C, LI C Y, et al. Optimization of cultural conditions for ethyl alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae* Y3401 and its aroma-producing characteristic[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(4): 168–178.
- [19] 游玉明, 阚建全. 超高压处理对柚子酒香气成分的影响[J]. *食品研究与开发*, 2010, 31(7): 59–62.
YOU Y M, KAN J Q. Effect of ultra-pressure treatment on flavor compounds in pomelo wine [J]. *Food Research and Development*, 2010, 31(7): 59–62.
- [20] 马永昆, 周日兴, 胡小松. 不同超高压处理压力对哈密瓜汁香气的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2003, 29(11): 14–19.
MA Y K, ZHOU R X, HU X S. Effect of ultra pressure treatment on flavour compounds of hami Melon (*Cucumis melo* L.) juice[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2003, 29(11): 14–19.
- [21] LAMBADARIOS E, ZABETAKIS I. Does high hydrostatic pressure affect fruit esters[J]. *LWT Food Science and Technology*, 2002, 35(4): 362–366.
- [22] 叶乃兴, 杨如兴, 杨广, 等. 真空冷冻干燥对乌龙茶香气品质的影响[J]. *茶叶科学*, 2006(3): 181–185.
YE N X, YANG R X, YANG G, et al. Effects of vacuum freezing dry on the aroma quality of oolong tea[J]. *Journal of Tea Science*, 2006(3): 181–185.
- [23] 刘盼盼, 郑鹏程, 王胜鹏, 等. 青砖茶初制、渥堆过程中挥发性风味成分分析[J]. *食品与发酵工业*, 2017, 43(12): 176–183.
LIU P P, ZHENG P C, WANG S P, et al. Analysis of volatile compounds in Qingzhuang tea during primary and pile fermentation process[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2017, 43(12): 176–183.
- [24] LEE K G, SHIBAMOTO T. Antioxidant properties of aroma compounds isolated from soybeans and mung beans[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2000, 48(9): 4290–4293.
- [25] BUTTERY R G, TERANISHI R, LING L C, et al. Quantitative studies on origins of fresh tomato aroma volatiles[J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1988, 36(6): 1247–1250.
- [26] MISHRA P K, TRIPATHI J, GUPTA S, et al. Effect of cooking on aroma profile of red kidney beans (*Phaseolus vulgaris*) and correlation with sensory quality[J]. *Food Chemistry*, 2017, 215: 401–409.
- [27] YANG D S, LEE K S, JEONG O Y, et al. Characterization of volatile aroma compounds in cooked black rice [J]. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2007, 56(1): 235–240.
- [28] WANG R C, CHEN Y J, REN J H, et al. Aroma stability of millet powder during storage and effects of cooking methods and antioxidant treatment[J]. *Cereal Chemistry*, 2014, 91(3): 262–269.
- [29] 张丽媛, 宗恩祥, 于润众, 等. 基于 GC-MS 分析不同品种小米代谢产物及代谢途径 [J/OL]. *食品科学*, (2021-04-13) [2021-04-14]. https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=CAPJLAST&filename=SPKX20210413008&uniplatform=NZKPT&v=3RABDEYpQvnrsUa38Bi2mvTWyHiLBo2kZw89in5_F2OMEJERHgOrD7cOopXs92go.
ZHANG L Y, ZONG E X, YU R Z, et al. Analysis of metabolites and metabolic pathways of millets of different varieties based on GC-MS [J/OL]. *Food Science*, (2021-04-13) [2021-04-14]. https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=CAPJLAST&filename=SPKX20210413008&uniplatform=NZKPT&v=3RABDEYpQvnrsUa38Bi2mvTWyHiLBo2kZw89in5_F2OMEJERHgOrD7cOopXs92go.
- [30] CHAWLA R, PATIL G R, SINGH A K. High hydrostatic pressure technology in dairy processing: A review[J]. *Journal of Food Science & Technology*, 2011, 48(3): 260–268.
- [31] OCHEME O, CHINMA C E. Effects of soaking and germination on some physicochemical properties of millet flour for porridge production [J]. *Journal of Food Technology*, 2008, 6(5): 185–188.
- [32] 梁茂雨, 纵伟, 赵光远, 等. 超高压处理对猕猴桃

香气成分的影响[J]. 食品工业科技, 2007, 28(3): 72-75.

LIANG M Y, ZONG W, ZHAO G Y, et al. Effect of ultra-pressure treatment on the volatile compounds of kiwi fruits[J]. Science and Technology of

Food Industry, 2007, 28(3): 72-75.

[33] LIANG C, ZHANG Y R, JIA Y T, et al. Analysis of millet color and volatile aroma substances of the famous brand millet in Shanxi[J]. Molecular Plant Breeding, 2019, 17(10): 3340-3347.

Analysis of Different High Hydrostatic Pressure on Volatile Compound of Millet and Mung Bean Flour

Liu Zhenyu, Fu Yongxia, Zhang Fan, Hu Jinrong, Shen Qun*

(Key Laboratory of Plant Protein and Grain Processing, National Engineering Research Center for Fruit and Vegetable Processing, College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083)

Abstract Studying the changes of volatile flavors of mung bean flour and millet flour under different high pressures, it provides a theoretical basis for the research and development of high pressure products. Mung bean flour and millet flour were treated at 300, 450, 600 MPa for 20 min, and solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry were used to compare and analyze the changes of volatile flavor compounds in mung bean flour and millet flour. The results showed that the volatile flavor compounds of mung bean flour and millet flour had different sensitivity to pressure. Under 300 MPa and 450 MPa treatments, the types and content of total volatile components in mung bean flour were significantly reduced. When the pressure reaches 600 MPa, the types and content of volatile components in mung beans increased slightly, which was beneficial to aldehydes and ketones. The formation of species and hydrocarbons could improve the overall flavor of mung bean flour to a certain extent. After high static pressure treatment of millet flour, the content of total volatile components increased first and then decreased, reaching the maximum value of 7.66×10^{-4} mg/kg at 450 MPa and 0.64×10^{-4} mg/kg at 600 MPa. This may be related to the interaction between the catalytic induction of fat oxidation by high static pressure and the inactivation of lipoxigenase.

Keywords high hydrostatic pressure; mung bean flour; millet flour; volatile flavor substances; changes