

糙小米发芽过程中挥发性成分与脂肪酸的内在关系

李朋亮¹, 夏茂林², 赵巍¹, 张爱霞¹, 刘松雁³, 丁玉琴^{2*}, 刘敬科^{1*}

(¹河北省农林科学院生物技术与食品科学研究所 石家庄 050051

²中南林业科技大学 长沙 410004

³石家庄畜产品、饲料、兽药质量检测中心 石家庄 050011)

摘要 糙小米发芽会促进功能成分和营养成分的增加,同时也会导致特殊气味的产生,严重影响其品质。为了调控和改善发芽糙小米的品质,需探明这些气味成分的来源。对“冀谷 39”和“冀创一号”2 个糙小米品种进行 24 h 的发芽处理,利用顶空固相微萃取结合气-质谱联用技术分析挥发性成分的变化,结果表明:5 种醛类、2 种酮类、2 种酯类等成分主要在发芽 12 h 后形成,而 10 种烷烃、4 种烯烃类主要形成于发芽 0~12 h。这些挥发性成分主要形成于脂肪酸的酶促氧化时,软质酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸在糙小米发芽过程中先增加后降低,模拟试验显示油酸经酶促氧化形成壬醛和癸醛,亚油酸经酶促氧化形成 3-辛烯-2-酮和(E)-2-辛烯醛,而亚麻酸经酶促氧化形成十二烷和壬醛。

关键词 糙小米;发芽;挥发性成分;脂肪酸;前体物质

文章编号 1009-7848(2023)03-0121-09 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.03.013

谷子(Foxtail Millet)是我国的主要杂粮作物之一,具有较强的抗旱和抗贫瘠能力^[1]。谷子脱壳后留有胚芽部分为糙小米,对糙小米进一步精制,去掉胚芽和糠层后为小米,小米富含蛋白质、氨基酸、脂肪酸、碳水化合物、维生素等多种营养素,其中粗蛋白含量为 9.5~20.58 g/100 g,粗脂肪含量在 2.82~7.3 g/100 g,氨基酸含量范围为 0.25~4.31 g/100 g,总碳水化合物含量在 71.5~83.8 g/100 g^[2-3]。目前小米以煮粥为主要的食用方式,单一的加工方式限制了谷子产业的发展。

发芽是提高谷物应用价值最经济、有效的手段之一。对糙小米进行发芽处理可以显著增加糙小米中的 γ -氨基丁酸(GABA)、多酚类物质等功能性成分的含量^[4],其中 GABA 具有镇静、降血压、促进酒精代谢等功能,是发芽糙小米中重要的功能成分之一^[5-6]。

糙小米在发芽过程中,脂质成分在相关酶的

作用下发生水解、氧化和裂解等反应,产生醛、酮、醇、酸等挥发性成分^[7-8],导致发芽糙小米产生特殊的气味,影响其品质。植物油脂的主要组成是甘油酯,其中以三酰甘油的含量最高^[9]。这类结合态脂质在谷物发芽过程中先在脂肪酶作用下水解成游离脂肪酸,游离脂肪酸在脂肪氧合酶的作用下形成脂肪酸的过氧化物,通过氢过氧化物裂解酶的催化形成挥发性成分^[7-8]。目前已知发芽糙小米的特殊气味是由脂质氧化产生的,然而,这些气味成分的脂质前体具体是哪些物质尚缺乏明确的报道。

本文对 2 个品种的糙小米进行发芽处理,考察发芽过程中挥发性成分和脂肪酸的变化规律,并利用模拟试验将挥发性成分和脂肪酸关联,探寻挥发性成分的前体物质,为改善和调控发芽谷物的气味提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 主要材料

“冀谷 39”和“冀创一号”,由河北省农林科学院谷子研究所提供。于 2019 年 9 月 15 日收获于石家庄市藁城马庄基地,经碾米脱壳后成糙小米。其中,“冀谷 39”和“冀创一号”分别为粳型和糯型品种。

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(31771902);现代农业产业技术体系建设专项资金资助(CARS-06-14.5-A29);河北省重点研发计划项目(21327113D)

第一作者: 李朋亮,男,博士,副研究员

通信作者: 丁玉琴 E-mail: suyu1207@126.com

刘敬科 E-mail: liujingke79@163.com

1.2 主要试剂

K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、亚油酸钠、正己烷、石油醚(30–60 °C沸程)、石油醚、Tris、HCl、三乙酰甘油、KCl、EDTA、 $CaCl_2$ 、硼酸均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司;14%三氟化硼甲醇溶液(色谱纯),德国 CNW 公司。

1.3 主要设备和仪器

IKA T-25 匀浆机,德国 IKA 公司;SHA-2A 水浴恒温振荡器,北京中兴伟业仪器有限公司;7820A 气相色谱仪,美国安捷伦公司;Five Easy 型 pH 计,梅特勒托利多(上海)有限公司;D37520 冷冻离心机,德国 Martin Christ 公司;ME104E 电子分析天平,梅特勒托利多(上海)有限公司;R215 旋转蒸发仪,瑞士 Buchi 公司;SP-752 紫外-可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司。

1.4 试验方法

1.4.1 发芽糙小米的制备 按照 Li 等^[9]的方法对糙小米进行发芽,取每个品种的糙小米各 500 g,浸泡 8 h,25 °C 下发芽 24 h,每 6 h 取样 1 次。将所有样品进行真空冷冻干燥,干燥的样品粉碎后-20 °C 保存,备用。将未浸泡的“冀谷 39”和“冀创一号”原料分别命名为 G_0 和 N_0 ,将发芽 0(即浸泡 8 h),6,12,18,24 h,分别命名为 G_0' 、 G_6 、 G_{12} 、 G_{18} 、 G_{24} 和 N_0' 、 N_6 、 N_{12} 、 N_{18} 、 N_{24} 。

1.4.2 游离脂肪酸的测定 游离脂肪酸的测定根据 Ivanova-Petropulos 等^[10]的方法并有修改。称取样品 0.1 g 放在 50 mL 离心管中,加入 30 mL 乙醚-石油醚混合液(1:1, V/V),室温下 250 r/min 震荡提取 2 h。将上清液倒入 25 mL 鸡心瓶中旋转蒸干,加入 1 mL 14%三氟化硼甲醇溶液,在 80 °C 条件下衍生 2 min 后迅速冷却,加入 2 mL 正己烷,静置 1 min,取上清液上机分析。

气相色谱条件:进样口温度为 240 °C,不分流进样。HP-88 毛细管色谱柱(100 m × 0.25 mm, 0.20 μm 涂层厚度)用于分离脂肪酸,柱温箱起始温度 130 °C,按照 4 °C/min 增长到 240 °C,保持 20 min。高纯氮气(纯度 > 99.999%)作为载气,流量 1.5 mL/min。FID 检测器温度 240 °C,空气和氢气流速分别为 400 mL/min 和 30 mL/min。

1.4.3 脂肪酶活性的测定 采用张志慧等^[11]的方法并稍作修改。准确称取 1.00 g 样品,加 5 mL

Tris-HCl 缓冲液(pH=7.5, 0.05 mol/L),匀浆,4 °C 下浸提 1 h,4 °C 下 5 000 r/min 离心 15 min,取上清液 2 mL 于具塞试管中,依次加入 1 mL 0.5 mol/L KCl 溶液、1 mL 5 mmol/L $CaCl_2$ 溶液和 0.5 mL 0.05 mol/L Tris-HCl 缓冲液,然后,加入 1 mL 三乙酰甘油,于 37 °C 下恒温水浴 1 h,沸水浴灭酶 10 min。以酚酞为指示剂,用 0.05 mol/L NaOH 溶液滴定反应液至微红色,同时以不加粗酶液的溶液为对照。表观酶活力单位 U 定义为 1 min 消耗 0.01 mol/L NaOH 溶液体积为 1 个酶活单位。

1.4.4 挥发性成分的测定 参考呼德等^[12]的方法并略作修改。取 2.00 g 发芽糙小米于 20 mL 萃取瓶中,置多功能磁力加热搅拌器中,用 DVB/PDMS 涂层的 arrow 萃取头,在 60 °C 条件下水浴 30 min,萃取完成后 GC-MS 分析。

根据 Zhao 等^[13]的方法,采用 DB-5MS 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分离挥发性成分,柱箱程序升温过程为初温 40 °C 保持 2 min,以 5 °C/min 升至 240 °C,保持 5 min。进样口温度 250 °C。载气为氦气(He),流速 1.0 mL/min,不分流进样。

电离方式为电子电离(Electron Ionization, EI),电子能量 70 eV,灯丝发射电流 200 μA,离子源温度 230 °C,接口温度 250 °C,质量扫描范围 33~450 m/z ,溶剂延迟时间 1 min。

1.4.5 粗酶液的制备 粗酶液的制备根据 Ghita Studsgaard 等^[14]的方法,并略作修改。将 10 g 发芽 24 h 的糙小米样品加到 300 mL 磷酸盐缓冲液(0.05 mol/L, pH 7.0)中,并加入 0.3 mL Triton X-100,然后匀浆 30 min,在 8 000 r/min 下离心 10 min,取上清液 4 °C 下保存备用。

1.4.6 挥发性成分和脂肪酸的模拟试验 由于不饱和脂肪酸不稳定,易发生氧化产生挥发性成分,因此分别将油酸、亚油酸和亚麻酸加到粗酶液中进行模拟试验,分析产生的挥发性成分。整个模拟试验在 20 mL 顶空瓶中进行,如图 1 所示。处理 1 的试验设计是为排除脂肪酸自氧化产生的挥发性成分;处理 2 是为排除粗酶液中的挥发性成分;处理 3 是脂肪酸在粗酶液作用下形成的挥发性成分。

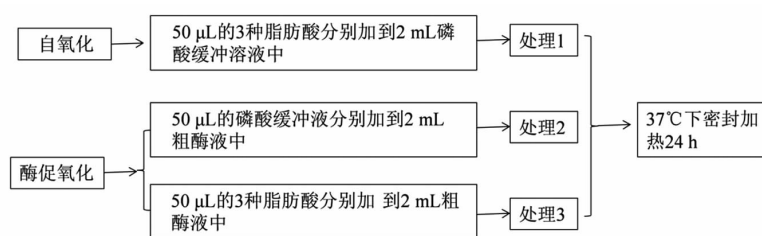


图 1 脂肪酸与挥发性成分内在关系的试验设计

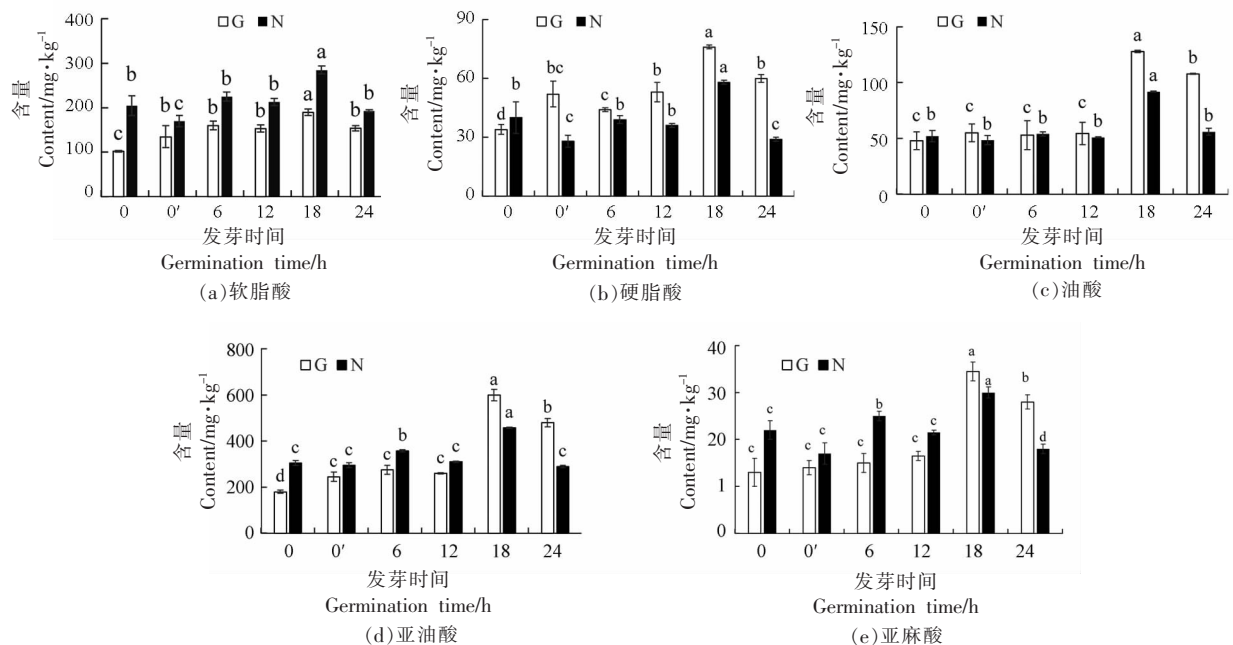
Fig.1 Experimental design of corresponding relationship between fatty acids and volatile components

1.4.7 数据处理与分析 所有试验测定 3 次。利用 MultiExperiment Viewer 4.9.0 软件对挥发性成分进行热图分析,并与 GC-MS 自带的 NIST 数据库比对定性。利用 SPSS 21.0 对数据进行 t 检验。

2 结果与分析

2.1 糙小米发芽过程中游离脂肪酸含量的变化

谷子中的主要脂肪酸为软脂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸^[15]。冀谷 39 品种的软脂酸、硬脂酸和亚油酸在浸泡后显著提高了,而油酸和亚麻酸没有显著的变化。冀创一号品种的软脂酸和硬脂酸在浸泡后显著降低了,其余脂肪酸没有显著变化(图 2)。由于冀谷 39 为粳性品种,冀创一号为糯性品种,因此可能导致浸泡环节脂肪酸的变化规律不同。



注:G 表示“冀谷 39”,N 表示“冀创一号”;0,0',6,12,18,24 分别代表糙小米原料,浸泡 8 h,发芽 6 h,发芽 12 h,发芽 18 h,发芽 24 h 的样品;图中不同字母表示同一品种间脂肪酸变化规律具有显著差异($P < 0.05$)。

图 2 糙小米发芽过程中游离脂肪酸的变化

Fig.2 The changes of free fatty acids during millet germination

在发芽过程中,5 种游离脂肪酸含量均呈现先增加后降低的趋势,在发芽 18 h 时游离脂肪酸含量达到最高值,发芽 24 h 后游离脂肪酸含量开

始下降,这一结果同样在花生^[16]和亚麻籽^[17]发芽过程中观察到,表明游离脂肪酸含量会发生明显的改变。游离脂肪酸的增加可能是由脂肪水解导致

的,在糙小米浸泡环节脂肪酶的活力开始提升,在发芽的过程中脂肪酶的活力水平一直较高(图3),可能会促进脂肪的水解,形成较高含量的游离脂肪酸^[16-18],这些脂肪酸参与氧化转化成能量以供发芽需要。当氧化分解速度高于脂肪酸水解速度时,可能会导致脂肪酸含量在发芽后期降低。

2.2 糙小米发芽过程中挥发性成分含量的变化

在发芽过程中,游离脂肪酸,尤其是不饱和脂肪酸会发生酶促氧化,形成挥发性成分。脂肪酸在脂肪氧合酶的作用下形成氢过氧化物,其在氢过氧化物裂解酶的作用下形成各种挥发性成分^[20]。

对2个品种的发芽糙小米挥发性成分进行测定,在冀谷39品种中发现30种挥发性成分,主要包括6种醛类、3种酮类、17种碳氢化合物、3种含苯衍生物以及2种酯类化合物。冀创一号样品发芽过程中共鉴定出28种挥发性成分,主要包括4种醛类、1种酮类、1种醇类、18种碳氢化合物、3种含苯衍生物以及1种酯类化合物(表1)。所有的挥发性成分均经RI比对,大多数挥发性成分属于脂肪族挥发性成分,与发芽糙米^[7]和豆芽^[21]中的挥发性成分相同,表明这些挥发性成分均来源于脂质的酶促氧化。

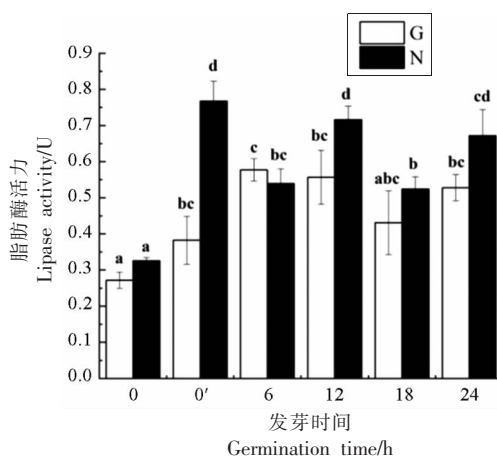
醛、酮和醇类物质具有丰富的气味特性,“冀谷39”的醛酮类化合物(6种醛和3种酮)多于“冀创一号”品种(4种醛和1种酮),可能导致不同品种的发芽糙小米具有不同的气味。可以从品种方面选择合适的糙小米进行发芽,以改善其气味品质。检测到的醇类化合物种类较少,仅在“冀创一号”中发现1种,说明糙小米发芽过程中不容易酶促产生醇类物质。

3种含苯衍生物在2个品种的发芽糙小米中均有发现,主要呈现难闻的气味。分别在每个品种发芽糙小米中发现1种酯类化合物,这2种酯类成分均呈现不同的气味特性。

大量的碳氢类化合物被发现,其中“冀谷39”品种糙小米中发现17种,“冀创一号”品种中发现18种。碳氢类化合物一般没有气味或者呈现汽油味,然而,阈值较高,往往没有香气贡献。

2.3 糙小米发芽过程中挥发性成分变化规律分析

利用热图分析挥发性成分在发芽过程中的变



注:G表示“冀谷39”品种,N表示“冀创一号”品种;0,0',6,12,18,24分别代表糙小米原料,浸泡8 h,发芽6 h,发芽12 h,发芽18 h,发芽24 h的样品;图中不同字母表示同一品种间脂肪酶活性变化具有显著差异($P < 0.05$)。

图3 糙小米发芽过程中脂肪酶活性的变化。

Fig.3 The changes of lipase activity during millet germination

化(图4),其中红色表示含量高于平均含量,绿色表示含量低于平均含量。在发芽过程中大多数醛类、酮类、酯类含量处于上升趋势,这些类物质具有特殊气味;而大多数烷烃、烯烃类、含苯衍生物等的含量呈先增加后下降的趋势,这一类物质呈香阈值较高,对于发芽糙小米的气味贡献不大^[22]。图4显示醛类、酮类、酯类物质主要形成于发芽12 h后,而大多数烷烃、烯烃类、苯衍生物类主要形成于发芽0~12 h。经18 h发芽后,发芽糙小米逐渐有了特殊的气味,与生成的醛类、酮类、酯类等挥发性成分有关。

2.4 脂肪酸和挥发性成分的内在关系分析

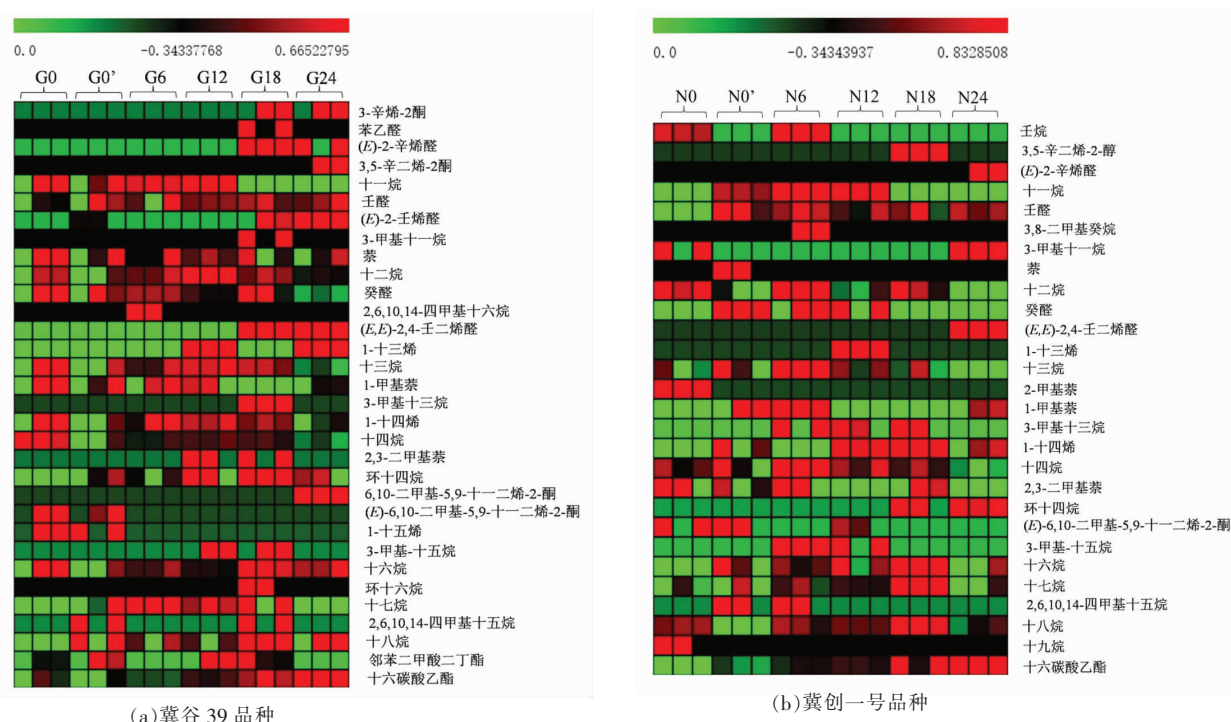
脂肪酸增加可能导致挥发性成分含量增加,为了进一步考察脂肪酸和挥发性成分的关系,将3种不饱和脂肪酸(油酸、亚油酸和亚麻酸)添加到粗酶液中,观察各脂肪酸产生的挥发性成分。

首先排除3种脂肪酸自氧化产生的挥发性成分,将这3种脂肪酸分别加入磷酸缓冲液中,然后37℃下水浴24 h(处理1,图1),用HS-SPME-GC-MS分析产生的挥发性成分。未检测到挥发性成分,说明24 h的发芽过程不会因3种脂肪酸的自氧化而产生挥发性成分,推测糙小米发芽过程中的挥发性成分可能来源于酶促氧化。

表 1 冀谷 39 和冀创一号品种糙小米发芽过程中初步鉴定的挥发性成分
Table 1 Putatively identified volatile components of brown foxtail millet during germination

序号	挥发性成分	保留时间/ min	保留指数 RI	气味描述	冀谷 39	冀创 一号
醛类						
1	苯乙醛	8.11	1 046	玫瑰花香、蜂蜜香	●	
2	(E)-2-辛烯醛	8.36	1 059	柑橘皮香	●	●
3	壬醛	9.15	1 100	蜡味	●	●
4	(E)-2-壬烯醛	10.31	1 160	生脂肪味	●	
5	癸醛	11.14	1 203	蜡味	●	●
6	(E,E)-2,4-壬二烯醛	11.31	1 216	炸鸡味、油炸土豆条味	●	●
酮类						
7	3-辛烯-2 酮	7.98	1 040	泥土味	●	
8	3,5-辛二烯-2-酮	8.62	1 072	泥土味	●	
9	(E)-6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮	15.32	1 453	木兰花香	●	●
醇类						
10	3,5-辛二烯-2-醇 含苯衍生物	7.98	1 041	-		●
11	萘	10.74	1 184	辛辣、焦油味	●	●
12	1-甲基-萘	13.08	1 316	霉味	●	●
13	2,3-二甲基萘	14.88	1 425	泥土味	●	●
酯类						
14	邻苯二甲酸二丁酯	23.60	1 965	轻微臭味	●	
15	十六烷酸乙酯	23.92	1 992	奶油味		●
碳氢类						
16	壬烷	5.25	903	汽油味		●
17	十一烷	9.04	1 094	-	●	●
18	3-甲基-十一烷	10.46	1 169	-	●	●
19	3,8-二甲基癸烷	10.46	1 170	-		●
20	十二烷	11.01	1 196	-	●	●
21	2,6,10,14-四甲基十六烷	11.26	1 212	-	●	
22	1-十三烯	12.63	1 290	-	●	●
23	十三烷	12.77	1 297	-	●	●
24	3-甲基十三烷	13.95	1 368	-	●	●
25	1-十四烯	14.31	1 389	-	●	●
26	十四烷	14.44	1 397	温和的蜡味	●	●
27	7,9-二甲基十六烷	14.87	1 898	-		●
28	环十四烷	15.23	1 448	-	●	●
29	1-十五烯	15.90	1 490	-	●	
30	3-甲基十五烷	17.07	1 568	-	●	●
31	十六烷	17.50	1 597	-	●	●
32	环十六烷	18.32	1 653	-	●	
33	十九烷	22.69	1 897	-		●
34	十七烷	18.96	1 697	-	●	●
35	2,6,10,14-四甲基十五烷	19.05	1 702	-	●	●
36	十八烷	20.80	1 796	-		●

注:●:品种中含有该挥发性成分,空白:表示不含该成分;气味描述查询于 <http://www.thegoodscentscompany.com/>; -:未查询到该化合物香气特性。



注:绿色表示糙小米发芽过程中的挥发性成分含量低于平均水平,红色表示糙小米发芽过程中的挥发性成分含量高于平均水平。

图 4 糙小米发芽过程中挥发物成分含量的热图

Fig.4 A heatmap analysis of volatiles during the germination of brown foxtail millet

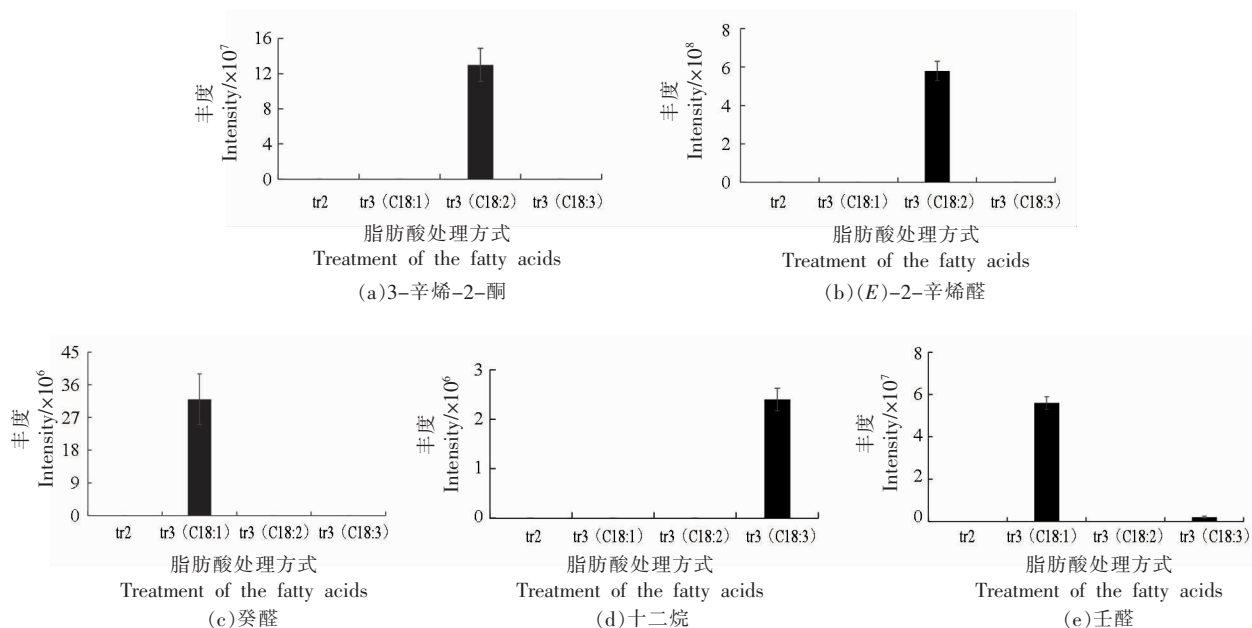
之后,分别将油酸、亚油酸和亚麻酸加入发芽谷子粗酶液中,在 37 °C 密封加热 24 h 后,采用 SPME-GC-MS 检测其挥发性成分,以此表征这 3 种脂肪酸酶促氧化产生的挥发性成分(处理 3)。当处理 3 中的挥发性成分显著高于处理 2 时(粗酶液中的挥发性成分),可以认为该成分为相应的脂肪酸酶解产生。图 5 显示,处理 2 中仅检测到痕量的挥发性成分,而油酸经酶促氧化产生壬醛(nonanal)和癸醛(decanal)两种挥发性物质;亚油酸经酶促氧化产生了 3-辛烯-2-酮(3-Octen-2-one)和(E)-2-辛烯醛((E)-2-octenal);亚麻酸通过酶促氧化产生了十二烷和壬醛。其中,(E)-2-辛烯醛由亚油酸产生,这与 Zhang 等^[23]的报道相同。这些物质在糙小米发芽后期开始生成,以酶促氧化为主,而且 3-辛烯-2-酮和(E)-2-辛烯醛的阈值较低,呈现脂肪味和青黄瓜味,属于糙小米发芽过程中的特征风味物质。

不饱和脂肪酸经脂肪氧合酶催化后,引入 2 个氧原子形成的过氧化产物是形成挥发性成分的

中间体,一般 9-和 13-氢过氧化物是形成的最常见的中间体^[14],也有少量 8-氢过氧化物、10-氢过氧化物、12-氢过氧化物和 14-氢过氧化物的报道^[24]。氢过氧化物通过均裂(homolytic cleavage)或异裂(heterolytic cleavage)的方式形成相应的挥发性成分。异裂为发生在过氧化基团和双键位置的断裂,而均裂是发生在过氧化基团和单键之间的断裂,癸醛和(E)-2-辛烯醛的形成就属于均裂,而壬醛的形成属于异裂(图 6)^[25]。3-辛烯-2-酮与(E)-2-辛烯醛具有结构上的相似性,可能由(E)-2-辛烯醛异构化转化而来。

3 结论

糙小米发芽后形成多种挥发性成分,其中醛类、酮类、酯类物质主要形成于发芽 12 h 后,而大多数烷烃、烯炔类、含苯衍生物类主要形成于发芽 0~12 h。这些挥发性成分主要形成于脂肪酸的酶促氧化,软质酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸在糙小米发芽过程中先增加后降低。模拟试验显示



注:tr2 和 tr3 分别代表处理 2 和处理 3。

图 5 亚油酸(C18:2)、油酸(C18:1)、亚麻酸(C18:3)酶促氧化产生的挥发性成分

Fig.5 Volatile components produced by enzymatic oxidation of linoleic acid (C18:2), oleic acid (C18:1) and linolenic acid (C18:3)

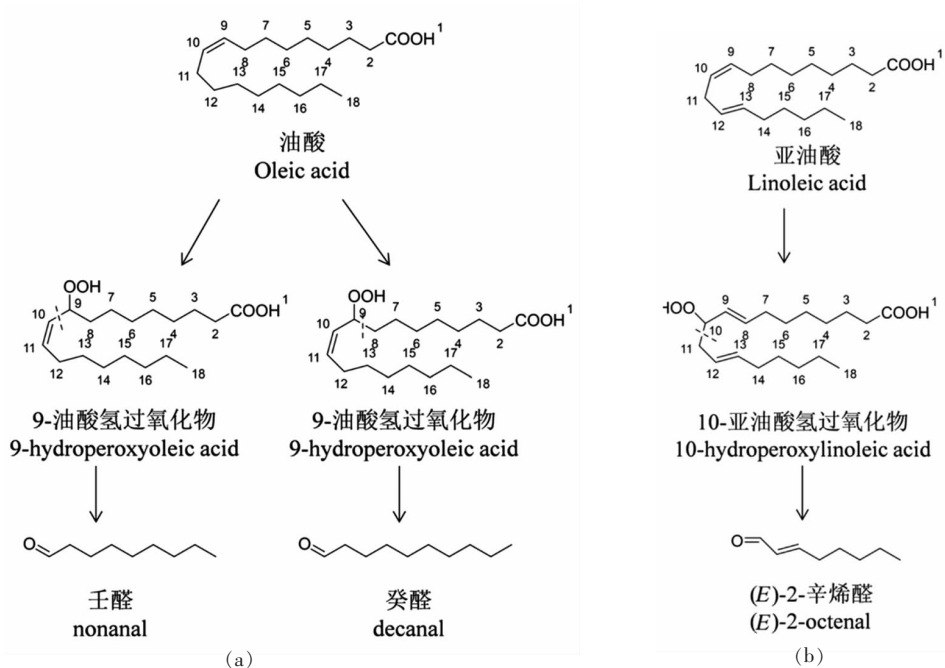


图 6 油酸(a)和亚油酸(b)形成部分挥发性成分的代谢途径

Fig.6 Proposed formation pathways of the volatiles produced from oleic acid (a) and linoleic acid (b)

油酸经酶促氧化形成了壬醛和癸醛，亚油酸经酶促氧化形成了 3-辛烯-2-酮和 (E)-2-辛烯醛，而

亚麻酸经酶促氧化形成了十二烷和壬醛。

参 考 文 献

- [1] 何红中, 惠富平. 古粟(*Setaria italica Beauv.*)研究综述[J]. 中国粮油学报, 2010, 25(4): 121-128.
HE H Z, HUI F P. Summary of research works on ancient *Setaria italica Beauv.*[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2010, 25(4): 121-128.
- [2] YANG X S, WANG L L, ZHOU X R, et al. Determination of protein, fat, starch, and amino acids in foxtail millet [*Setaria italica* (L.) Beauv.] by Fourier transform near-infrared reflectance spectroscopy[J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(6): 1495-1500.
- [3] CHEN J, REN X, ZHANG Q, et al. Determination of protein, total carbohydrates and crude fat contents of foxtail millet using effective wavelengths in NIR spectroscopy[J]. Journal of Cereal Science, 2013, 58(2): 241-247.
- [4] 刘婷婷, 包佳微, 李嘉欣, 等. 浸泡和发芽对杂豆酚类物质及其抗氧化性的影响[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(8): 26-33.
LIU T T, BAO J W, LI J W, et al. Effects of soaking and germination on the content and antioxidant activity of phenols of beans[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2019, 34(8): 26-33.
- [5] LI X, HAO J, LIU X, et al. Effect of the treatment by slightly acidic electrolyzed water on the accumulation of γ -aminobutyric acid in germinated brown millet[J]. Food Chemistry, 2015, 186: 249-255.
- [6] BAI Q, FAN G, GU Z, et al. Effects of culture conditions on γ -aminobutyric acid accumulation during germination of foxtail millet (*Setaria italica* L.) [J]. European Food Research and Technology, 2008, 228(2): 169-175.
- [7] XIA Q, MEI J, YU W, et al. High hydrostatic pressure treatments enhance volatile components of pre-germinated brown rice revealed by aromatic fingerprinting based on HS-SPME/GC-MS and chemometric methods[J]. Food Research International, 2017, 91: 103-114.
- [8] MOSBLECH A, FEUSSNER I, HEILMANN I. Oxylipins: structurally diverse metabolites from fatty acid oxidation[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2009, 47(6): 511-517.
- [9] 张家枫, 刘玉兰, 孙国昊, 等. 不同食用油的甘油酯组成, 3-MCPD酯和GEs含量研究[J]. 中国油脂, 2020, 358(12): 47-52.
ZHANG J F, LIU Y L, SUN G H, et al. Glyceride composition and 3-MCPD ester and GEs contents of different edible vegetable oil products [J]. China Oils and Fats, 2020, 358(12): 47-52.
- [10] IVANOVA-PETROPULOS V, MITREV S, STAFILOV T, et al. Characterisation of traditional Macedonian edible oils by their fatty acid composition and their volatile compounds[J]. Food Research International, 2015, 77: 506-514.
- [11] 张志慧, 张习军, 赵思明, 等. 微波对稻谷储藏过程脂肪酶和脂肪酸的影响[J]. 粮食与饲料工业, 2010, 39(5): 1-3.
ZHANG Z H, ZHANG X J, ZHAO S M, et al. Effects of microwave on lipases and fatty acids in paddy during storage[J]. Cereal and Feed Industry, 2010, 39(5): 1-3.
- [12] 呼德, 陈存社, 张甜甜, 等. 固相微萃取法提取蒸麦芽中风味物质[J]. 食品工业科技, 2012, 33(22): 162-167.
HU D, CHEN C S, ZHANG T T, et al. Analysis of volatile aroma components in steamed wheat by SPME[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(22): 162-167.
- [13] ZHAO F, LIU J, WANG X, et al. Detection of adulteration of sesame and peanut oils via volatiles by GC \times GC-TOF/MS coupled with principal components analysis and cluster analysis[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2013, 115(3): 337-347.
- [14] GHITA STUDSGAARD N, LONE MELCHIOR L, LEIF P. Formation of volatile compounds in model experiments with crude leek (*Allium ampeloprasum* Var. *Lancelot*) enzyme extract and linoleic acid or linolenic acid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(8): 2315-2321.
- [15] ZHANG A, LIU X, WANG G, et al. Crude fat content and fatty acid profile and their correlations in foxtail millet[J]. Cereal Chemistry, 2015, 92(5): 455-459.
- [16] CHIOU R Y Y, AND K L K, CHEN W L. Com-

- positional characterization of peanut kernels after subjection to various germination times[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45 (8): 3060–3064.
- [17] WANASUNDARA P K J P D, WANASUNDARA U N, SHAHIDI F. Changes in flax (*Linum usitatissimum* L.) seed lipids during germination[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1999, 76 (1): 41–48.
- [18] BANSAL S, SARDAR S, SINHA K, et al. Identification and molecular characterization of rice bran-specific lipases[J]. *Plant Cell Reports*, 2021, 40(7): 1215–1228.
- [19] LIU K, ZHAO S, LI Y, et al. Analysis of volatiles in brown rice, germinated brown rice, and selenized germinated brown rice during storage at different vacuum levels[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(6): 2295–2301.
- [20] 韩思萌, 刘昆仑, 陈复生, 等. 干热处理对米糠储藏期脂肪酸, 过氧化值及丙二醛变化的影响[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(7): 31–36.
- HAN S M, LIU K L, CHEN F S, et al. Effect of heat treatment on fatty acid, peroxide value and malondialdehyde changes during storage of rice bran [J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(7): 31–36.
- [21] ZUO Y, JU S, LIU L P, et al. Analysis of volatile compounds in bean sprout by simultaneous distillation extraction and gas chromatography–mass spectrometry [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 396/397/398: 1570–1574.
- [22] 董林均, 刘国琴, 李琳. 五种制油工艺对花生油风味物质种类的影响[J]. *粮油食品科技*, 2020, 28 (2): 14–21.
- DONG L J, LIU G Q, LI L. Effects of five different oil production processes on the variety of flavor substances in peanut oil[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2020, 28(2): 14–21.
- [23] ZHANG Y, YANG N, FRAY R G, et al. Characterization of volatile aroma compounds after in-vial cooking of foxtail millet porridge with gas chromatography–mass spectrometry[J]. *Journal of Cereal Science*, 2018, 82: 8–15.
- [24] HASLBECK F, GROSCH W. HPLC analysis of all positional isomers of the monohydroperoxides formed by soybean lipoxygenases during oxidation of linoleic acid[J]. *Journal of Food Biochemistry*. 1985, 9(1), 1–14.
- [25] COMBET E, EASTWOOD D C, BURTON K S, et al. Eight-carbon volatiles in mushrooms and fungi: Properties, analysis, and biosynthesis[J]. *Mycoscience*, 2006, 47(6): 317–326.

The Relationship between Volatiles and Fatty Acids during the Germination of Brown Foxtail Millet

Li Pengliang¹, Xia Maolin², Zhao Wei¹, Zhang Aixia¹, Liu Songyan³, Ding Yuqin^{2*}, Liu Jingke^{1*}

¹*Institute of Biotechnology and Food Science, Hebei Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Shijiazhuang 050051*

²*Central South University of Forestry and Technology, Changsha 10004*

³*Shijiazhuang Quality Inspection Centre of Animal Products, Feed, and Veterinary Drugs, Shijiazhuang 050011*

Abstract Functional and nutritional compounds have been increased during the germination of the brown foxtail millet. However, the characteristic smell is also produced, and affects the quality of the germinated brown foxtail millet. To control and improve the quality of the germinated brown foxtail millet, the origins of the volatiles must be known. Two cultivars of the brown foxtail millet, Jigu 39 and Jichuang 1, were used for 24 h germination. The volatiles were detected using headspace solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry (HS–SPME–GC–MS). The results showed that 5 aldehydes, 2 ketones, and 2 esters were mainly produced after 12 h germination, whereas 10 alkanes and 4 alkenes were mainly produced at 0–12 h germination of the brown foxtail millet. The volatiles were mainly produced by the enzymatic oxidation of the fatty acids. The palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid were increased first and then decreased. The model experiment showed that the nonanal and decanal were enzymically formed by oleic acid, 3-octen-2-one and (*E*)-2-octenal were enzymically formed by linoleic acid, and dodecane and nonanal were enzymically formed by linolenic acid.

Keywords brown foxtail millet; germination; volatile; fatty acid; precursor