

HS-SPME-GC-MS 结合电子感官技术分析新疆抓饭的挥发性物质

于明, 毛红艳*, 祖力皮牙·买买提, 岳丽
(新疆农业科学院粮食作物研究所 乌鲁木齐 830091)

摘要 采用电子鼻/电子舌、顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱(HS-SPME-GC-MS)联用技术,结合相对气味活度值,对新疆市售抓饭中的挥发性成分及关键香气进行分析,为抓饭工业化生产提供理论依据。结果表明:电子鼻可有效区分不同市售抓饭中的挥发性成分;电子舌无法有效区分不同市售抓饭中的滋味。采用 HS-SPME-GC-MS 方法共检出 132 种挥发性化合物,其中烷烃 25 种、烯烃 16 种、醛类 27 种、醇类 26 种、酮类 11 种、酯类 9 种、苯酚类 15 种以及 3 种其它化合物。共检出共有挥发性风味物质 39 种,结合相对气味活度值(ROAV)和主成分分析(PCA),确定月桂烯、1-石竹烯、(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛、4-异丙基苯甲醛、4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、(*E*)-2-癸烯醛、壬醛、(*E*)-2-壬烯醛、 β -紫罗酮为抓饭关键香气物质。

关键词 抓饭; 电子鼻; 电子舌; 顶空-固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 相对气味活度值

文章编号 1009-7848(2023)12-0311-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.12.032

抓饭是新疆民族特色传统主食,维吾尔族语称之为“Polo”(常见音译名称有:波罗、泼罗、坡落等),因盛入大餐盘中以手抓食而得名。抓饭营养全面,亦菜亦饭,食用方便,适合各年龄段的人群^[1]。抓饭做法简便,味道鲜美,制作传统抓饭的基本原料包括 7 种:羊肉、羊油、洋葱、胡萝卜、大米、盐、水,各地抓饭做法基本一致,因各地抓饭使用的食材、制作方式不同,而在味道上有区别^[2]。

风味是食品重要的品质之一,通常由滋味和气味两部分组成。目前多采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry,GC-MS)以及感官评定等方法对产品的风味进行评价。电子鼻(electronic nose)和电子舌(electronic tongue)均是仿生检测设备,利用传感器技术和模式识别技术,可以分析复杂体系的整体“信息轮廓”。电子鼻分析样品挥发成分的整体信息^[3]。电子舌对样品味觉能做出总体评价^[4]。电子鼻和电子舌技术已在食品、制药、烟草、化工、医疗诊断等^[5-11]领域广泛应用,具有检测时间短、样品预处理简单、检测结果可靠等特点^[12]。固相微萃取技术(solid phase

microextraction,SPME)与气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)是准确分析和鉴定食品风味物质的重要方法。

然而,食品中鉴定出的挥发性化合物中,仅有一小部分是食品风味的重要贡献者,大部分没有显著影响,而这些对食品风味起关键作用的化合物被定义为该食品的特征风味化合物或关键风味化合物^[13]。相对气味活度值(relative odor activity value,ROAV)法是确定食品主体风味物质的一种新方法^[14],目前用 ROAV 法确定抓饭关键风味物质的研究还很少。本研究通过电子鼻/电子舌对抓饭中的香气成分进行主成分分析(principal component analysis,PCA)和判别因子分析(discriminant factor analysis,DFA),采用 SPME-GC-MS 结合计算 ROAV 值确定关键风味物质,旨在为研究抓饭的特征挥发性风味物质以及工业化生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

抓饭,乌鲁木齐市售;Asree II/LS16 电子舌、HERACLES II 电子鼻,法国 Alpha MOS 公司;TQ8040NX 三重四极杆型气质联用仪,日本 SHIMADZU 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 电子鼻检测 参考 Yu 等^[15]的方法略作修

收稿日期:2022-12-17

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金青年基金项目(2021D01B63);中央引导地方科技发展专项(ZYYD2022B14)

第一作者:于明,男,硕士,研究员

通信作者:毛红艳 E-mail:maohongyan1226@126.com

改,样品粉碎,称取1 g样品于20 g样品瓶中,迅速用专用瓶盖压盖密封,电子鼻测定参数:清洗时间120 s,样品准备时间10 s,测定时间120 s,载气流速150 mL/min,每组样品测定5次,取最后3次稳定数据进行分析。

1.2.2 电子舌检测 参照胡金祥等^[16]的方法稍作修改。称取7.5 g样品定容至120 mL,振荡混匀,常温振荡孵育30 min,4 000 r/min离心15 min,上清液过滤后上机测定。数据采集前,对电子舌进行传感器活化、校准等操作,确保检测数据的可靠性与稳定性。将100 mL滤液置于电子舌专用容器中,样品采集与清洗交替进行每两个样品间放1杯100 mL的蒸馏水,清洗10 s,样品采集时间120 s,重复7次,取后4次试验数据。

1.2.3 HS-SPME-GC-MS检测 采用顶空固相微萃取法进行样品处理,称取2 g样品,放入20 mL带有硅胶垫帽的顶空萃取瓶中,立即密封,萃取温度60 ℃,平衡15 min,顶空吸附45 min。250 ℃解析5 min。

GC条件:SHIMADZU InertCap WAX色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);程序升温:进样口温度为250 ℃,初始温度为35 ℃保持5 min,以3 ℃/min升至100 ℃,再以4 ℃/min升至240 ℃,保持4 min;进样模式为不分流进样;色谱柱流速:1 mL/min。

MS条件:电离方式EI;载气为He;离子源温度230 ℃;数据采集方式Q3 Scan;扫描范围45~500 *m/z*。

1.2.4 ROAV分析 利用ROAV定义对样品风味贡献最大的挥发性风味物质,即 $ROAV_{max}=100$,其它挥发性成分ROAV按式(1)计算^[17]。

$$ROAV_A = \frac{C_A}{T_A} \times \frac{T_{stan}}{C_{stan}} \times 100 \quad (1)$$

式中: T_A ——各组分感觉阈值,μg/kg;
 T_{stan} ——贡献最大组分感觉阈值,μg/kg; C_A ——各组分相对含量,%; C_{stan} ——贡献最大组分相对含量,%。

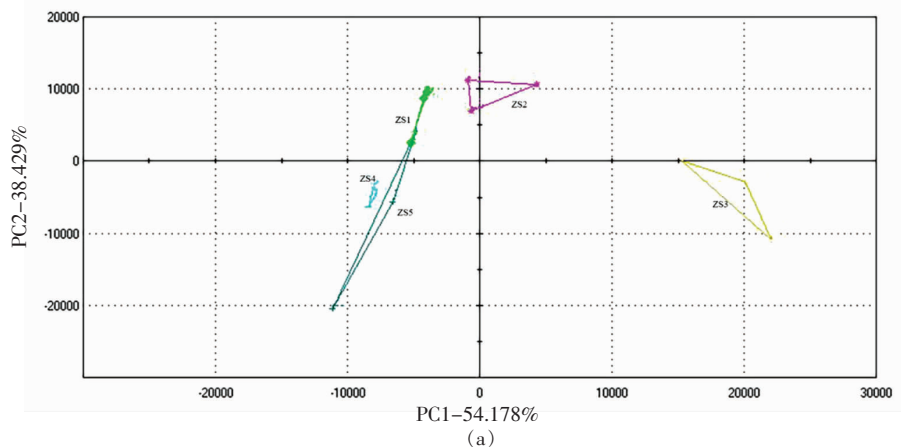
1.3 数据分析

利用SPSS 23.0分析软件对数据进行显著性分析。电子鼻、电子舌根据传感器采集的原始数据进行统计学分析,利用Origin 2021进行主成分分析和雷达色谱图分析,利用Photoshop 2021进行作图分析。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻分析

5种抓饭电子鼻检测主成分分析PCA结果如图1所示,第1主成分区分贡献率为54.178%,第2主成分区分贡献率为38.429%,2个主成分累计贡献率92.607%,总贡献率超过85%表明试验方法的可行性,说明PC1和PC2两轴包含了PCA转换中绝大部分的贡献率,主要成分可以较好地反映原来多指标的信息。ZS4和ZS5判别指数为7.4%,表明这两个抓饭的香气高度相似。判别因子分析DFA分析可知,不同抓饭在DFA图中分别有各自的区域并且没有重叠。其中主成分1(DF1)的贡献率达到了88.227%,主成分2(DF2)的贡献率达到了9.237%,主成分1(DF1)和主成分2(DF2)的累积方差贡献率为97.464%,包含了样品绝大部分信息,说明用DFA来表示电子鼻整体信息非常可信。电子鼻结合DFA可以很好地区分5种市售抓饭。



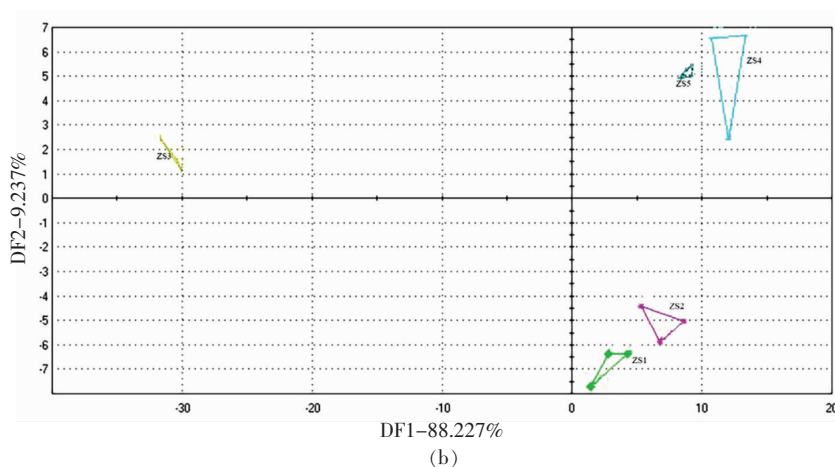


图 1 电子鼻检测不同抓饭的 PCA 和 DFA 分析图谱

Fig.1 PCA and DFA analysis of different Xinjiang pilaf for E-nose

2.2 电子舌分析

图 3 和图 4 为电子舌检测抓饭 PCA 和 DFA 分析。在 PCA 中第 1 主成分和第 2 主成分的贡献率分别达到 70.382% 和 23.923%，2 个主成分累计贡献率 94.305%，总贡献率超过 85% 表明试验方

法的可行性,说明 PC1 和 PC2 两轴包含了 PCA 转换中绝大部分的贡献率,判别指数 DI=84,主要成分可以较好地反映原来多指标的信息。在 DFA 中第 1 主成分和第 2 主成分的贡献率分别达到 94.102% 和 5.387%，解释样品 99.489% 的有效信息。

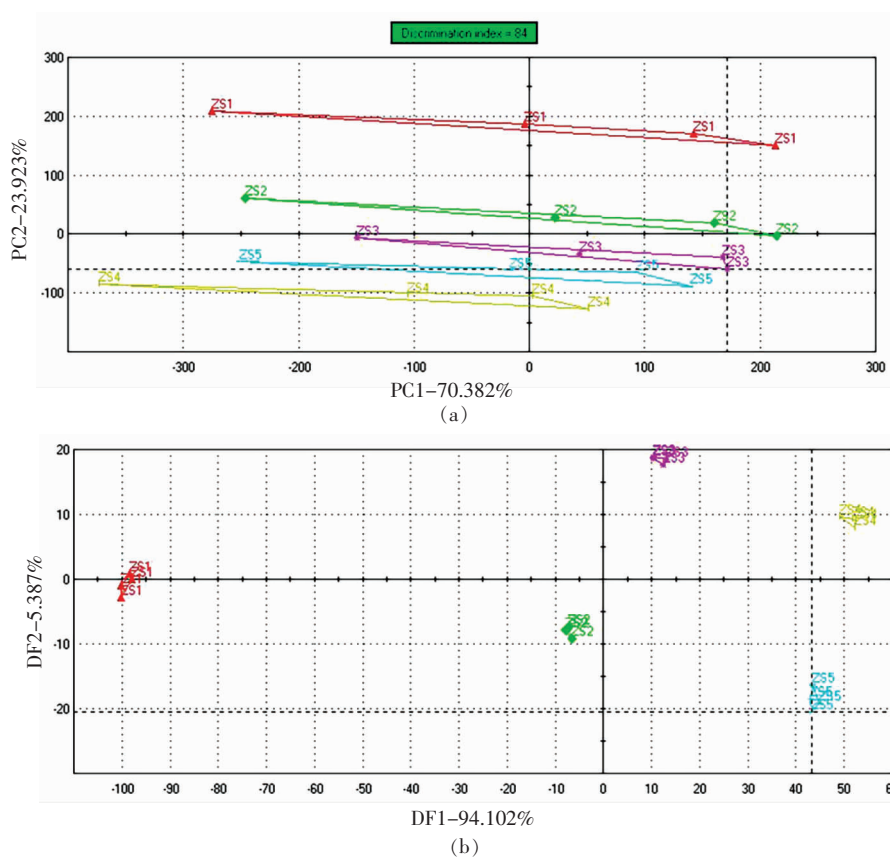


图 2 电子舌检测不同抓饭的 PCA 和 DFA 分析图谱

Fig.2 PCA and DFA analysis of different Xinjiang pilaf for E-tongue

表1是5个不同品种抓饭电子舌区别指数分析,ZS2、ZS3、ZS5区别指数分别为6.59、9.56、12.87,距离值最小,可知三者味觉的相似性较大。ZS1和ZS4的距离值最大43.25,可知两者的相似

表1 电子舌区别指数分析

Table 1 Discrimination index analysis of E-tongue

区分指数/%	ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5
ZS1		16.57	32.18	43.25	34.77
ZS2			6.59	26.29	9.56
ZS3				28.58	12.87
ZS4					13.24
ZS5					

性最小。5种不同市售抓饭的雷达指纹图谱见图5和表2,由图5和表2可知,不同抓饭在ANS、CPS味觉上存在显著性差异。AHS和CSC味觉上差异较小。

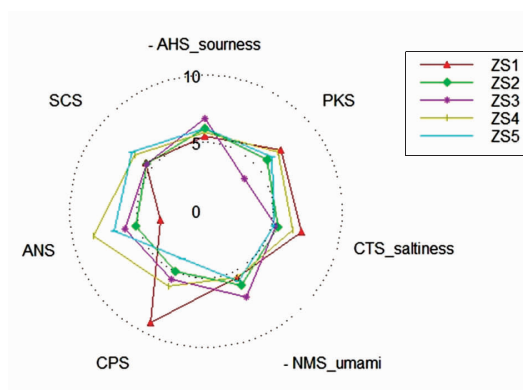


图3 电子舌检测不同抓饭的雷达图分析

Fig.3 Radar chart analysis of Xinjiang pilaf for E-tongue

表2 电子舌对抓饭的味觉分析

Table 2 Taste analysis of electronic tongue

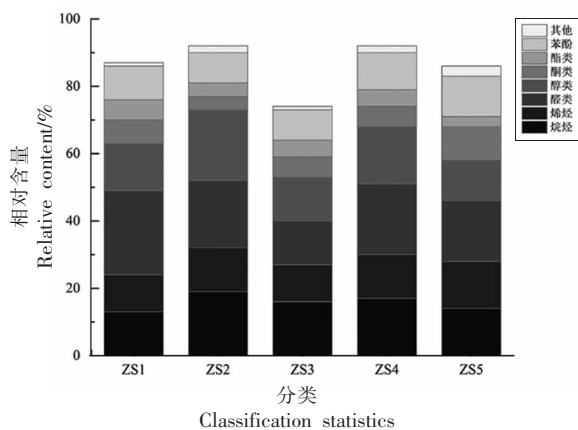
名称	AHS	PKS	CTS	NMS	CPS	ANS	SCS
ZS1	5.4 ± 0.15 ^a	7.2 ± 0.2 ^a	7.3 ± 0.2 ^a	5.5 ± 0.15 ^{ab}	9.2 ± 0.2 ^a	3.3 ± 0.21 ^a	5.6 ± 0.2 ^a
ZS2	6.0 ± 0.2 ^b	5.9 ± 0.2 ^b	5.5 ± 0.1 ^b	6.2 ± 0.15 ^c	5.1 ± 0.21 ^b	5.2 ± 0.1 ^b	5.5 ± 0.06 ^a
ZS3	6.7 ± 0.2 ^c	3.7 ± 0.2 ^c	5.4 ± 0.15 ^b	7.1 ± 0.15 ^c	5.7 ± 0.15 ^c	6.1 ± 0.15 ^c	5.5 ± 0.15 ^a
ZS4	5.8 ± 0.1 ^b	6.9 ± 0.25 ^a	6.7 ± 0.1 ^c	5.5 ± 0.1 ^{ad}	6.2 ± 0.2 ^d	8.5 ± 0.06 ^d	6.6 ± 0.1 ^b
ZS5	6.1 ± 0.15 ^b	6.3 ± 0.06 ^d	5.2 ± 0.2 ^b	5.8 ± 0.06 ^{bcd}	3.9 ± 0.06 ^e	6.9 ± 0.25 ^c	6.8 ± 0.06 ^b

注:同行内不同字母表示数据间差异显著($P < 0.05$)。

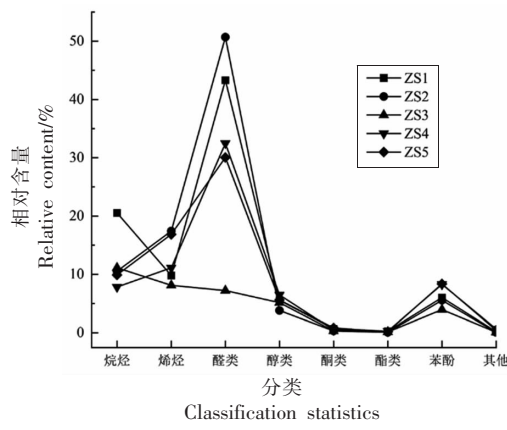
2.3 GC-MS 检测挥发性物质种类与含量

5种市售抓饭共鉴定出132种化合物,其中包括烷烃(25种)、烯烃(16种)、醛类(27种)、醇

类(26种)、酮类(11种)、酯类(9种)、苯酚类(15种)、其它(3种)。从图1可以看出,ZS1鉴定出87种,其中醛类(43.31%)、烷烃(20.54%)相对含量较



(a)



(b)

图4 不同抓饭挥发性成分分类和相对含量统计

Fig.4 Classification and relative content statistics of volatile components of Xinjiang pilaf

高;ZS2 鉴定出 92 种,其中醛类(50.68%)、烯炔(17.41%)、烷烃(10.53%)相对含量较高;ZS3 鉴定出 74 种,其中烷烃(11.11%)、烯炔(8.11%)相对含量较高;ZS4 鉴定出 92 种,其中醛类(32.47%)、烯炔(11.12%)相对含量较高;ZS5 鉴定出 86 种,其中醛类(30.04%)烯炔(16.85%)相对含量较高。

2.4 抓饭共有挥发性成分

5 组抓饭 GC-MS 分析如表 3 所示,共检测出共有挥发性风味物质 39 种,主要包括:烷烃类(6 种)相对平均含量 7.67%,烯炔类(8 种)相对平均含量 10.25%、醛类(11 种)相对平均含量 19.58%、醇类(4 种)相对平均含量 0.66%、酯类(2 种)相对平均含量 0.1%、酮类(2 种)相对平均含量 0.14%、双萜类(2 种)相对平均含量 1.39%、其它(4 种)相对平均含量 1.46%。5 组抓饭共有化合物相对平均含量为 41.252%。相对平均含量超过 1%的化合物有 10 种分别为:十一烷(4.54%)、十二烷(2.47%)、月桂烯(4.54%)、萜品烯(3.52%)、1-石竹烯(3.63%)、(E,Z)-2,4-癸二烯醛(1.35%)、4-异丙基苯甲醛

(7.51%)、4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛(1.91%)、反式-2,4-癸二烯醛(2.94%)、4-丙烷-2-环己胺-1,4-二烯-1-碳醛(2.55%),这 10 种化合物相对总含量达到 34.96%,占共有化合物相对含量的 84.7%。

烷烃和烯炔通常具有清香和甜香的风味,特别是具有支链的烷烃^[18]。研究表明,正己醛、正辛醛、反-2-辛烯醛、壬醛、甲基庚烯酮、2-乙酰基-1-吡咯啉等米饭主要特征风味化合物^[19-20]。胡萝卜中特征香气化合物为 β -蒎烯、月桂烯、右旋萜二烯(柠檬烯)、萜品烯(γ -松油烯)、萜品油烯(异松油烯)、 β -石竹烯^[21-23]。醛类和杂环类化合物对植物油的风味贡献最大。呋喃、噻唑、吡咯、吡啶类化合物的不同香气对植物油的风味也有一定贡献,如某些呋喃类化合物具有各种果香和烤香^[24],吡咯类化合物一般呈青香和坚果香味等。己醛、辛醛、庚醛、(E)-2-辛烯醛、壬醛、苯甲醛、1-戊醇、1-己醇、1-辛烯-3-醇、2-戊基呋喃为羊肉中共有的关键香气成分^[25]。

表 3 基于气相色谱质谱(GC-MS)鉴定抓饭共有挥发性成分

Table 3 The volatile flavor components of Xinjiang pilaf identified by GC-MS

分类	序号	名称	相对含量/%				
			ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5
烷烃类	1	十一烷	8.28	1.32	6.20	1.81	5.08
	2	十二烷	2.71	2.83	2.49	1.82	2.50
	3	4-甲基十四烷	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03
	4	2-溴十二烷	0.21	0.23	0.33	0.38	0.28
	5	正十四烷	0.30	0.21	0.21	0.42	0.41
	6	3-亚甲基十三烷	0.05	0.02	0.03	0.05	0.04
烯炔类	1	桉烯	0.13	0.15	0.09	0.18	0.14
	2	右旋萜二烯	0.74	0.33	0.41	0.35	1.56
	3	月桂烯	1.04	4.03	1.01	0.45	1.63
	4	萜品烯	4.77	6.93	1.42	1.44	3.05
	5	2-甲基-1-苯丙烯	0.14	0.10	0.38	0.30	0.37
	6	1-石竹烯	1.27	2.79	4.24	4.44	5.39
	7	α -石竹烯	0.09	0.14	0.20	0.25	0.27
	8	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	0.16	0.06	0.03	0.31	0.48
醛类	1	庚醛	0.62	0.40	0.03	0.62	1.36
	2	正辛醛	0.28	0.40	0.06	0.48	0.78
	3	(E)-2-庚烯醛	0.28	0.27	0.34	1.07	2.05
	4	壬醛	1.27	0.61	0.22	1.66	1.06
	5	苯甲醛	0.32	0.15	0.17	0.35	0.33
	6	(E)-2-壬烯醛	0.32	0.23	0.10	0.33	0.41
	7	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	0.34	0.17	0.03	2.50	3.71

(续表 3)

分类	序号	名称	相对含量/%				
			ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5
	8	4-异丙基苯甲醛	13.94	11.61	4.68	4.50	2.82
	9	4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛	2.92	5.50	0.51	0.40	0.24
	10	(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	1.88	0.94	0.18	8.00	3.71
	11	4-丙烷-2-环己胺-1,4-二烯-1-碳醛	4.29	7.74	0.42	0.21	0.10
醇类	1	正己醇	0.09	0.08	0.52	0.15	0.25
	2	庚醇	0.02	0.05	1.06	0.18	0.17
	3	2-(4-甲基苯基)丙-2-醇	0.03	0.02	0.07	0.05	0.08
	4	对异丙基苯甲醇	0.18	0.20	0.04	0.04	0.02
酮类	1	羟基丙酮	0.27	0.04	0.07	0.14	0.07
	2	甲基壬基甲酮	0.02	0.01	0.01	0.02	0.06
酯类	1	4-羟基丁酸内酯	0.09	0.03	0.05	0.09	0.05
	2	己酸乙烯基酯	0.03	0.01	0.02	0.03	0.13
萜类	1	(<i>Z</i>)- <i>I</i> -双萜	0.35	0.33	0.34	1.71	0.76
	2	(<i>E</i>)- <i>γ</i> -双萜	0.33	0.36	0.55	0.70	1.49
	3	2-戊基呋喃	0.74	0.46	0.28	1.34	2.14
	4	肉豆蔻醚	0.08	0.09	0.18	0.25	1.04
	5	榄香素	0.05	0.01	0.04	0.04	0.05
其它类	1	2-乙酰基吡咯	0.18	0.04	0.09	0.11	0.07

2.5 抓饭关键香气成分

抓饭的总体风味是由其挥发性成分的相对含量及感觉阈值共同决定的。只有部分化合物对抓饭总体风味起到显著贡献,这些化合物即为样品的关键风味物质。在衡量挥发性物质对风味的贡献时,仅以物质的相对含量进行判断不够全面和准确。研究样品往往包含几十甚至上百种挥发性化合物,气味活度值的绝对定量非常繁琐且成本较高,因此为进一步分析各挥发性物质对烤包子风味的贡献程度,采用计算 ROAV 进行分析^[26]。

根据文献[27-28]查阅感觉阈值并计算抓饭香气成分 ROAV,本研究只针对能查到感觉阈值的化合物。筛选 ROAV 大于 0.1 的挥发性物质分析,结果如表 2 所示,(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛对抓饭香气贡献最大,定义其为 ROAV_{max}=100,ROAV \geq 1 的物质对抓饭香气贡献较大,0.1 \leq ROAV<1 的物质对抓饭香气有重要的修饰作用。月桂烯、1-石竹烯、己醛、庚醛、(*E*)-2-壬烯醛、反-2-辛烯醛、壬醛、(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛、4-异丙基苯甲醛、4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛、苯乙醛、(*E*)-2-癸烯醛、(*E,E*)-2,4-壬二烯醛、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、(*E*)-2-庚烯醛、 α -紫罗酮、 β -紫罗酮、2-

正戊基呋喃 18 种化合物 ROAV 大于 0.1,为抓饭香气主要香气成分。其中(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛、(*E*)-2-癸烯醛、壬醛、(*E*)-2-壬烯醛、 β -紫罗酮 7 种化合物 ROAV 大于 1,为抓饭关键香气成分,其余 11 种化合物对抓饭香气具有重要修饰作用。

2.6 抓饭关键香气主成分分析

为进一步研究抓饭挥发性成分的变化,采用主成分分析法对抓饭 ROAV 进行分析。由图 5 可知,第一主成分方差贡献率为 59.4%,第二主成分方差贡献率为 19.4%,第三主成分方差贡献率为 15.8%,前 3 个主成分方差累计率为 94.6%,表明 3 个主成分能够代表原始数据的信息。在第一主成分上,D5[(*E*)-2-壬烯醛]、D10(壬醛)、D15[(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛]、D19[(*E*)-2-癸烯醛]、D21[(*E,E*)-2,4-癸二烯醛]、E6(β -紫罗酮)为正影响,其余为负影响;在第二主成分上,D5[(*E*)-2-壬烯醛]、D10(壬醛)、D17(4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛)、E6(β -紫罗酮)、D15[(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛]较高负影响;在第三主成分上,D1(己醛)、D15[(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛]、E6(β -紫罗酮)较高整影响,C3(月桂

表 4 抓饭挥发性风味物质的香气阈值及 ROAV

Table 4 Aroma thresholds and ROAV of volatile flavor compounds in Xinjiang pilaf

名称	编号	感觉阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	ROAV				
			ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5
十一烷	A1	10 000	1.56×10^{-3}	2.49×10^{-4}	1.17×10^{-3}	3.42×10^{-4}	9.58×10^{-4}
十二烷	A2	10 000	5.11×10^{-4}	4.02×10^{-4}	3.33×10^{-4}	1.51×10^{-5}	4.32×10^{-4}
正十四烷	A3	5 000	1.32×10^{-4}	7.92×10^{-5}	7.92×10^{-5}	1.58×10^{-4}	1.55×10^{-4}
十五烷	A4	13 000 000	5.81×10^{-9}	4.35×10^{-9}	-	-	-
乙醇	B1	100 000	3.77×10^{-6}	-	3.77×10^{-6}	3.77×10^{-6}	-
1-戊醇	B2	4 000	-	3.30×10^{-5}	6.13×10^{-5}	1.79×10^{-4}	2.17×10^{-4}
正己醇	B3	250	6.79×10^{-4}	6.04×10^{-4}	3.92×10^{-3}	1.13×10^{-3}	1.88×10^{-3}
2-乙基己醇	B4	270	-	1.47×10^{-3}	-	-	2.52×10^{-3}
庚醇	B5	330	1.14×10^{-4}	2.86×10^{-4}	6.06×10^{-3}	1.03×10^{-3}	9.72×10^{-4}
2-呋喃甲醇	B6	600	1.36×10^{-2}	-	3.02×10^{-3}	1.07×10^{-2}	-
α -松油醇	B7	86	-	1.97×10^{-3}	-	3.51×10^{-3}	-
苯甲醇	B8	20 000	1.32×10^{-5}	-	2.17×10^{-5}	1.51×10^{-5}	9.43×10^{-6}
1,4-丁二醇	B9	81 000	-	4.66×10^{-7}	1.16×10^{-6}	-	-
4-萜烯醇	B10	1 200	4.09×10^{-4}	2.36×10^{-4}	-	6.60×10^{-4}	3.77×10^{-4}
芳樟醇	B11	6	-	3.14×10^{-2}	-	1.82×10^{-1}	-
左旋- β -蒎烯	C1	4 160	3.63×10^{-4}	7.17×10^{-4}	-	-	-
桉烯	C2	37	6.63×10^{-3}	7.65×10^{-3}	-	9.17×10^{-3}	7.14×10^{-3}
月桂烯	C3	13	1.51×10^{-1}	5.85×10^{-1}	1.45×10^{-1}	6.53×10^{-2}	2.37×10^{-1}
右旋萜二烯	C4	500	2.79×10^{-3}	1.25×10^{-3}	1.55×10^{-3}	1.32×10^{-3}	5.89×10^{-3}
α -水芹烯	C5	160	-	8.25×10^{-4}	-	-	1.06×10^{-3}
萜品烯	C6	1 000	9.00×10^{-3}	1.31×10^{-2}	2.68×10^{-3}	2.71×10^{-3}	5.75×10^{-3}
α -石竹烯	C7	160	1.06×10^{-3}	1.65×10^{-3}	2.35×10^{-3}	2.95×10^{-3}	3.18×10^{-3}
对薄荷-1,3,8-三烯	C8	15	-	-	1.51×10^{-2}	7.55×10^{-3}	1.26×10^{-2}
萜品油烯	C9	200	5.75×10^{-3}	1.05×10^{-2}	-	2.50×10^{-2}	3.19×10^{-2}
1-石竹烯	C10	64	3.74×10^{-2}	8.23×10^{-2}	1.25×10^{-1}	1.31×10^{-1}	1.59×10^{-1}
氧化石竹烯	C11	410	1.38×10^{-4}	1.38×10^{-4}	3.68×10^{-4}	-	4.14×10^{-4}
己醛	D1	4.5	7.97×10^{-1}	1.72×10^{-1}	-	4.95×10^{-1}	6.53×10^0
庚醛	D2	3	3.90×10^{-1}	2.52×10^{-1}	-	3.90×10^{-1}	8.55×10^{-1}
5-甲基呋喃醛	D3	500	1.10×10^{-2}	1.47×10^{-3}	-	7.77×10^{-3}	1.47×10^{-3}
苯甲醛	D4	350	1.73×10^{-3}	8.09×10^{-4}	9.16×10^{-4}	1.89×10^{-3}	1.78×10^{-3}
(E)-2-壬烯醛	D5	0.08	7.55×10^0	5.42×10^0	2.36×10^0	7.78×10^0	9.67×10^0
2,6,6-三甲基-1-环己烯-1-羧醛	D6	3	-	-	3.77×10^{-2}	-	3.77×10^{-2}
(Z)-癸-2-烯醛	D7	2.2	-	-	9.43×10^{-2}	3.77×10^{-1}	-
(E)-2-己烯醛	D8	17	1.33×10^{-2}	-	-	-	3.99×10^{-2}
正辛醛	D9	170	3.44×10^{-3}	-	-	1.68×10^{-2}	-
壬醛	D10	1	2.40×10^0	1.15×10^0	4.15×10^{-1}	3.13×10^0	2.00×10^0
糠醛	D11	3 000	5.60×10^{-3}	5.66×10^{-4}	-	4.02×10^{-3}	-
反-2-辛烯醛	D12	3	2.39×10^{-1}	8.81×10^{-2}	-	4.65×10^{-1}	5.53×10^{-1}
(E,E)-2,4-庚二烯醛	D13	94.8	2.03×10^{-2}	9.95×10^{-4}	7.36×10^{-3}	-	-
2-十一烯醛	D14	44	1.33×10^{-2}	2.57×10^{-3}	-	6.00×10^{-3}	6.43×10^{-3}

(续表 4)

名称	编号	感觉阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	ROAV				
			ZS1	ZS2	ZS3	ZS4	ZS5
(<i>E,Z</i>)-2,4-癸二烯醛	D15	0.07	9.16×10^0	4.58×10^0	8.09×10^{-1}	67.39×100	100.00×100
4-异丙基苯甲醛	D16	60	4.38×10^{-1}	6.80×10^{-1}	1.47×10^{-1}	1.42×10^{-1}	8.87×10^{-2}
4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛	D17	1	5.51×10^0	10.38×10^0	9.62×10^{-1}	7.55×10^{-1}	4.53×10^{-1}
苯乙醛	D18	4	1.13×10^{-1}	-	-	5.19×10^{-2}	4.25×10^{-2}
(<i>E</i>)-2-癸烯醛	D19	0.3	3.33×10^0	1.26×10^0	-	-	2.20×10^0
(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛	D20	0.09	8.39×10^{-1}	2.09×10^{-1}	-	8.39×10^{-1}	2.31×10^0
(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	D21	0.2	17.73×10^0	8.87×10^0	1.70×10^0	75.47×10^0	-
(<i>E</i>)-2-庚烯醛	D22	13	4.06×10^{-2}	3.92×10^{-2}	4.93×10^{-2}	1.55×10^{-1}	2.98×10^{-1}
5-羟甲基糠醛	D23	1 000 000	5.66×10^{-8}	-	-	3.21×10^{-7}	-
羟基丙酮	E1	10 000	5.09×10^{-5}	7.55×10^{-6}	1.32×10^{-5}	2.64×10^{-5}	1.32×10^{-5}
6-甲基-5-庚烯-2-酮	E2	48	7.86×10^{-3}	7.47×10^{-3}	-	-	1.02×10^{-2}
2-十一酮	E3	7	5.39×10^{-3}	2.69×10^{-3}	2.69×10^{-3}	5.39×10^{-3}	1.62×10^{-2}
对甲基苯乙酮	E4	19	-	-	3.97×10^{-3}	-	9.93×10^{-4}
α -紫罗酮	E5	0.4	4.72×10^{-2}	-	1.89×10^{-1}	-	9.43×10^{-2}
β -紫罗酮	E6	0.007	-	-	13.48×10^0	-	5.39×10^0
4-羟基丁酸内酯	F1	20 000	8.49×10^{-6}	2.83×10^{-6}	4.72×10^{-6}	8.49×10^{-6}	4.72×10^{-6}
γ -十二内酯	F2	0.43	4.39×10^{-2}	-	4.39×10^{-2}	-	-
乙苯	F3	2 205	5.13×10^{-5}	-	-	-	7.70×10^{-5}
对二甲苯	F4	450.23	-	-	-	3.77×10^{-3}	1.68×10^{-4}
间异丙基甲苯	F5	800	5.54×10^{-3}	7.90×10^{-3}	4.25×10^{-3}	-	4.29×10^{-3}
2-正戊基咪喃	F6	6	2.33×10^{-1}	1.45×10^{-1}	8.81×10^{-2}	4.21×10^{-1}	6.73×10^{-1}
2-乙酰基咪喃	F7	10 000	1.58×10^{-4}	-	9.06×10^{-5}	2.19×10^{-4}	-
肉豆蔻醛	F8	88	1.72×10^{-3}	1.93×10^{-3}	3.86×10^{-3}	5.36×10^{-3}	2.22×10^{-2}
茴香脑	F9	57	1.06×10^{-2}	1.32×10^{-3}	-	9.93×10^{-4}	-
对异丙基甲苯	F10	100	-	-	-	2.01×10^{-2}	5.47×10^{-3}
2-乙酰基吡咯	F11	170 000	1.99×10^{-6}	4.44×10^{-5}	9.99×10^{-7}	1.22×10^{-6}	7.77×10^{-7}

注：“-”表示未检出。

烯)、D2(庚醛)、D5[(*E*)-2-壬烯醛]、D10(壬醛)、D16(4-异丙基苯甲醛)、D17(4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛)、D19[(*E*)-2-癸烯醛]、D21[(*E,E*)-2,4-癸二烯醛]为负影响。表明这些挥发性物质可能是影响不同市售抓饭风味差异的关键物质。

ROAV 结合 PCA 分析表明,月桂烯、1-石竹烯、(*E,Z*)-2,4-癸二烯醛、4-异丙基苯甲醛、4-异丙基-1,3-环己二烯-1-甲醛、(*E,E*)-2,4-癸二烯醛、(*E*)-2-癸烯醛、壬醛、(*E*)-2-壬烯醛、 β -紫罗酮为抓饭关键香气物质。

2.7 抓饭关键香气成分聚类分析

热图(Heatmap)是近年来被广泛应用的一

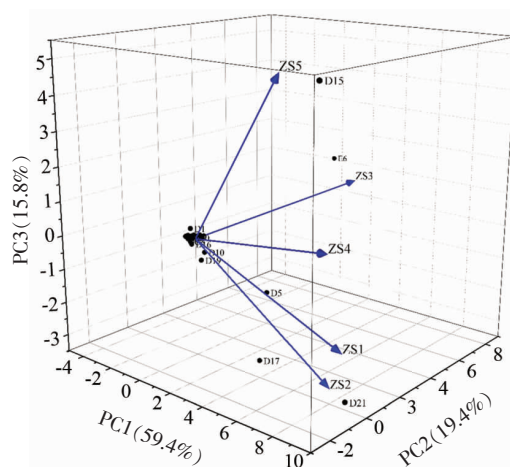


图5 抓饭挥发性成分 PCA 双标图

Fig.5 Volatile component PCA analysis of different Xinjiang pilaf for GC-MS

参 考 文 献

- [1] 巴吐尔·阿不力克木, 波拉提, 艾比拜·莫合塔尔, 等. 即热方便抓饭生产工艺研究[J]. 粮油加工, 2010(4): 87-89.
BATUER A, BO L T, AIBIBAI M, et al. Study on production technology of instant pailf[J]. Cereals and Oils Processing, 2010(4): 87-89.
- [2] 张晓芳. 试论纪录片《新疆味道》中的饮食文化[J]. 现代交际, 2018(14): 61-62.
ZHANG X F. Research on food culture in the documentary 'Xinjiang flavor'[J]. Modern Communication, 2018(14): 61-62.
- [3] 龙君, 朱晓琼, 杨涓, 等. 电子鼻对烟用香精香料检测参数的研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 26(3): 395-400.
LONG J, ZHU X Q, YANG J, et al. Study on parameters of electronic nose measuring tobacco flavors and fragrances[J]. Chemical Research and Application, 2014, 26(3): 395-400.
- [4] 宋慧敏, 芦晶, 吕加平, 等. 基于电子鼻和电子舌对牛奶加热程度及风味变化的评价[J]. 中国乳品工业, 2016, 44(2): 12-15.
SONG H M, LU J, LV J P, et al. Evaluation of the degree of heating milk and flavor changes using electronic nose and electronic tongue[J]. China Dairy Industry, 2016, 44(2): 12-15.
- [5] 任敏, 多拉娜, 王帅, 等. 基于电子鼻和电子舌技术评价乳酸乳球菌对发酵乳风味品质的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 246-255.
REN M, DUO L N, WANG S, et al. Effect of *Lactococcus lactis* on flavor quality of fermented milk based on electronic tongue and electronic nose [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(1): 246-255.
- [6] 贾文坤, 李孟楠, 王亚雷, 等. 电子鼻技术在果蔬检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 410-418.
JIA W S, LI M N, WANG Y L, et al. Application of electronic nose technology on the detection of fruits and vegetables[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(2): 410-418.
- [7] 缪璐, 何善廉, 莫佳琳, 等. 电子鼻技术在朗姆酒分类及原酒识别中的应用研究[J]. 中国酿造, 2015, 34(8): 111-115.
MIAO L, HE S L, MO J L, et al. Application of electronic nose analysis in rum classification and wine base discrimination[J]. China Brewing, 2015, 34(8): 111-115.
- [8] 陈秀丽, 高海荣, 黄振旭, 等. 电子鼻分析方法在白酒分类识别中的应用[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2014, 26(7): 386-393.
CHEN X L, GAO H R, HUANG Z X, et al. Application research of the electronic nose analysis in liquor classification and recognition [J]. Journal of Xinyang Normal University Natural Science Edition, 2014, 26(7): 386-393.
- [9] 徐贤. 蜂蜜种类与品质的鉴别研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2014.
XU X. Identification of honey species and quality[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2014.
- [10] 陈婷, 蒋明忠, 彭文, 等. 基于电子鼻技术对云南普洱熟茶的香气品质判别[J]. 西南农业学报, 2017, 30(2): 339-344.
CHEN T, JIANG M Z, PENG W, et al. Aroma quality discrimination of Yunnan Pu'er ripe tea based on electronic nose[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2017, 30(2): 339-344.
- [11] 王亚雷, 贾文坤, 潘立刚, 等. 电子鼻技术在肉类品质应用中快速分析初探[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 419-424.
WANG Y L, JIA W K, PAN L G, et al. Application of electronic nose technology in the rapid assessment of meat quality[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(2): 419-424.
- [12] 余义勇, 何群, 陈光宇, 等. 基于电子舌电子鼻分析红糖风味的差异性[J]. 中国食物与营养, 2021, 27(3): 33-38.
SHE Y Y, HE Q, CHEN G Y, et al. The difference of brown sugar flavor based on electronic tongue and electronic nose[J]. Food and Nutrition in China, 2021, 27(3): 33-38.
- [13] 梁建兰, 李晓颖, 赵玉华, 等. SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析糖炒燕山早丰板栗中的特征性香气[J]. 食品科技, 2019, 44(12): 300-305.
LIANG J L, LI X Y, ZHAO Y H, et al. Study on characteristic aromatic compounds in 'Yanshanzao' chestnut roasted in sugar determined by SPME-GC-MS and ROAV [J]. Food Science and Technology, 2019, 44(12): 300-305.

- [14] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: "ROAV"法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 370-374.
LIU D Y, ZHOU G H, XU X L. "ROAV" method: A new method for determining key odor compounds of Rugao ham[J]. Food Science, 2008, 29(7): 370-374.
- [15] YU D, XU Y, REGENSTEIN J M, et al. The effects of edible chitosan -based coatings on flavor quality of raw grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during refrigerated storage[J]. Food Chemistry, 2018, 242(21): 412-420.
- [16] 胡金祥, 何莲, 王林, 等. 基于部分专一传感器电子舌和 Heracles II 电子鼻评价川式相似复合味型(鱼香、荔枝和糖醋味)[J]. 食品科技, 2021, 46(8): 244-250.
HU J X, HE L, WANG L, et al. Evaluation of Sichuan style similar complex flavors (fish flavor, litchi flavor and sweet and sour flavor) based on partial specific sensor electronic tongue and heracles II Electronic Nose[J]. Food Science and Technology, 2021, 46(8): 244-250.
- [17] 沈菲, 罗瑞明, 丁丹, 等. 基于相对气味活度值法的新疆大盘鸡中主要挥发性风味物质分析[J]. 肉类研究, 2020, 34(8): 46-50.
SHEN F, LUO R M, DING D, et al. Analysis of main volatile flavor compounds in Xinjiang market chicken based on relative odor activity value [J]. Meat Reserch, 2020, 34(8): 46-50.
- [18] 舒在习. 储粮品质变化及其指标应用的探讨[J]. 西部粮油科技, 2001, 26(4): 35-37.
SHU Z X. Probe into the changes of stored grain quality and indexes application [J]. China Western Cereals & Oils Technology, 2001, 26(4): 35-37.
- [19] 亓盛敏, 谢天, 鞠栋, 等. 不同杀菌条件对无菌方便米饭挥发性风味物质的影响[J]. 粮食与饲料工业, 2019(8): 9-12, 17.
QI S M, XIE T, JU D, et al. Effects of different sterilization conditions on volatile flavor compounds in instant rice[J]. Cereal & Feed Industry, 2019(8): 9-12, 17.
- [20] 苗菁, 苏慧敏, 张敏. 米饭中关键风味化合物的分析[J]. 食品科学, 2016, 37(2): 82-86.
MIAO J, SU H M, ZHANG M. Analysis of the key flavor compounds in cooked rice[J]. Food Science, 2016, 37(2): 82-86.
- [21] TARA G, BINIAM T K, ROSA M D, et al. Evaluating the potential of high pressure high temperature and thermal processing on volatile compounds, nutritional and structural properties of orange and yellow carrots [J]. European Food Research and Technology, 2015, 24(1): 183-198.
- [22] SORIA A C, SANZ J, VILLAMIEL M. Analysis of volatiles in dehydrated carrot samples by solid-phase microextraction followed by GC-MS [J]. Journal of Separation Science, 2008, 31(20): 3548-3555.
- [23] CHRISTENSEN L P, BRABDT K. Bioactive poly-acetylenes in food plants of the Apiaceae family: occurrence, bioactivity and analysis [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41(3): 683-693.
- [24] 杨春英, 刘学铭, 王思远, 等. SPME-GC/MS 分析植物油挥发性风味成分[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(10): 127-134.
YANG C Y, LIU X M, WANG S Y, et al. Volatile flavor compounds in vegetable oils using GC Chromatography -Mass Spectrometry combined with solid-phase microextract[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(10): 127-134.
- [25] 单启梅, 罗瑞明, 杨波, 等. 不同贮藏期冷却滩羊肉煮制后挥发性气味物质的变化[J]. 食品科学, 2022, 43(6): 265-271.
SHAN Q M, LUO R M, YANG B, et al. Changes of volatile odor substances in chilled tan sheep meat stored for different periods and cooked[J]. Food Science, 2022, 43(6): 265-271.
- [26] 李欢康, 杨佳玮, 刘文玉, 等. 不同工艺核桃油挥发性物质比对及关键香气成分表征[J]. 食品科学, 2021, 42(16): 185-192.
LI H K, YANG J W, LIU W Y, et al. Comparison of volatile components and characterization of key aroma components of walnut oil produced by different processes[J]. Food Science, 2021, 42(16): 185-192.
- [27] 孙宝国, 陈海涛. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 44-55.
SUN B G, CHEN H T. The technology of food flavoring[M]. Beijing: Chemical industry Press, 2017: 44-55.
- [28] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 1-631.

LEO J V G. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. Beijing: China Science Press, 2018: 1-631.

- [29] 刘媛, 李敏, 陈骁鹏, 等. 基于热图和聚类分析的毛冬青 18 种无机元素间的相关性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(7): 1111-1117.

LIU Y, LI M, CHEN X P, et al. The correlation study between 18 inorganic elements in Maodongqing based on heat map and cluster analysis[J]. Natural Product Research and Development, 2020, 32(7): 1111-1117.

Analysis of Volatile Flavor Compounds of Xinjiang Pilaf by HS-SPME-GC-MS Coupled with Electric-sense Technology

Yu Ming, Mao Hongyan*, Zulipya Maimaiti, Yue Li

(Research Institute of Grain Crops, Xingjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091)

Abstract In this study, electronic nose (E-nose), electronic tongue (E-tongue) and Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) combined with relative odor activity value (ROAV) were used to evaluate the volatile components and key aroma components of Xinjiang pilaf. The results show that the electronic nose can effectively distinguish the volatile components in different Xinjiang pilaf; the electronic tongue cannot effectively distinguish the taste of different Xinjiang pilaf. A total of 132 volatile compounds were detected by HS-SPME-GC-MS, including 25 alkanes, 16 olefins, 27 aldehydes, 26 alcohols, 11 ketones, 9 esters, 15 phenols and 3 other compounds. A total of 39 common volatile flavor compounds were detected. Combined with ROAV analysis, Myrcene, Caryophyllene, (*E,Z*)-2,4-decadienal, 4-(1-methylethyl)-Benzaldehyde, 4-Isopropylcyclohexa-1,3-dienecarbaldehyde, (*E,E*)-2,4-decadienal, (*E*)-2-Decenal, Nonanal, (*E*)-2-nonenal, beta-Ionone were the key aroma substance of Xinjiang pilaf.

Keywords Xinjiang pilaf; electronic nose; electronic tongue; HS-SPME-GC-MS; ROAV