

酿酒用生、熟大米挥发性风味物质差异分析

彭凯雄¹, 唐群勇², 陈晓明^{1*}

¹ 淮阴工学院生命科学与食品工程学院 江苏淮安 223001

² 江苏今世缘酒业股份有限公司 江苏涟水 223400

摘要 目的:明确大米、米饭和在酸性条件下蒸煮的米饭,它们之间挥发性香气物质的差异,为分析浓香型白酒蒸馏过程中挥发性风味差异提供数据支持。方法:采用顶空固相微萃取-全二维气相色谱-飞行时间质谱(HS-SPME-GC-TOFMS)对大米生料(米粉)和熟料(米饭、加酸米饭)中的挥发性香气化合物进行鉴定,依据正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)和香气活力值(OAV)分析样品间的挥发性风味物质差异。结果:米粉、米饭和加酸米饭中共鉴定出 98 种挥发性风味物质,分别为 65,55 种和 68 种挥发性物质,其中共有物质 31 种,物质种类数量和含量均以醇类、醛类、酯类和酮类为主。基于 3 种样品中挥发性风味化合物含量进行 OPLS-DA 分析,结果表明,3 种样品中的 VIP>1 的差异物质 54 种,其中,米粉中有 2-庚酮、2,3-辛二酮、丙位壬内酯等 24 种物质,米饭中 3-噻吩甲醛、2,3-戊二酮、茶香酮等 6 种,加酸米饭中糠醇、糠醛、异戊酸等 24 种。OAV 计算分析表明,己酸乙酯在 3 种样品中 OAV 值较高,米粉和米饭中 2-乙酰基-1-吡咯啉的 OAV>10;加酸米饭中 OAV 值最高的是己酸乙酯,2-乙酰基-1-吡咯啉在加酸米饭中未检出,加酸米饭对比米饭中共同含有 OAV>0.1 的物质相比,如 1-辛烯-3-醇、壬醛、己酸乙酯等物质的 OAV 值均有不同程度的上升,这些共同含有 OAV>0.1 的物质可以辅助整体香气呈现,是造成米饭与加酸米饭香气差异的原因之一。结论:采用 HS-SPME-GC-TOFMS 结合 OPLS-DA 和 OAV 探究米粉、米饭及加酸米饭,样品间挥发性化合物的差异,为明确浓香型白酒在“混蒸混烧”过程中对大米挥发性风味物质萃取的影响提供数据参考。

关键词 大米; 米饭; 挥发性物质; 风味; 顶空固相微萃取-全二维气相色谱-飞行时间质谱; 香气活力值

文章编号 1009-7848(2023)11-0303-17 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.11.029

中国白酒中,约 98%是乙醇-水,其余 1%~2%是风味物质。白酒作为嗜好性的风味饮品,挥发性风味物质是影响其品质的关键要素。影响白酒风味的因素很多,如自古流传:“水是酒之血、粮是酒之肉、曲是酒之骨、技是酒之魂”,其中酿酒的粮食就是主要之一。浓香型白酒生产采用“混蒸混烧老五甑”工艺,即将粮食与酒醅混合在同一甑桶,同时蒸酒和蒸粮糊化。蒸馏高温破坏发酵酒醅最初存在的乙醇-水溶液系统的平衡^[1],其中原粮的挥发性香气成分可能随酒蒸汽转移到酒液,对白酒风味产生贡献。查阅现有文献,对蒸酒过程中挥发性香气的研究主要集中在蒸馏整体风味物质的变化方面^[1-4];目前针对酿造粮食蒸煮时产生的挥发性香气的研究较少,其中主要以高粱^[5-8]为主。大米是重要的酿酒原料,对酿酒大米研究主要集中在

吸水和结构特性^[9]、淀粉含量^[10]、品种^[11-12]、制曲^[13]、大米成品酒挥发性风味^[14]、酿造工艺^[15]等方面。蒸酒蒸粮使生大米糊化变成米饭,且发酵酒醅是酸性的,尚未发现酿造大米蒸煮前、后的挥发性风味差异以及酸性条件下蒸煮后挥发性香气的变化研究。本文采用 HS-SPME-GC-TOFMS 结合 OPLS-DA 和 OAV 探究米粉、米饭及加酸米饭样品间挥发性化合物的差异,为明确浓香型白酒“混蒸混烧”蒸酒过程对大米挥发性风味物质萃取的影响提供数据参考,旨在进一步提升白酒的香气品质。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

南粳 9108,由江苏今世缘酒业股份有限公司的供货商提供。

NaCl(分析纯级)、无水乙醇(分析纯级)、乳酸(分析纯级),上海国药试剂有限公司;2-乙酰基-1-吡咯啉(93%),加拿大 tre 试剂;C3~C25 正构烷烃、川芎嗪(98%),美国 Sigma-Aldrich 公司;仲辛

收稿日期: 2022-11-19

基金项目: 江苏省科技项目(BE2020312)

第一作者: 彭凯雄,男,硕士生

通信作者: 陈晓明 E-mail: 11000499@hyit.edu.cn

醇(98%)、异辛醇(99.5%)、*E*-2-辛烯醇(95%)、苯乙醇(99.5%)、1-己醇(99.5%)、3-壬烯-2-酮(96%)、戊酸乙酯(99.5%)、乙酸戊酯(99.5%)、乙酸乙酯(99.9%)、苯乙酸乙酯(99.5%)、己酸乙酯(99%)、丁酸乙酯(99.5%)、4-乙炔基愈创木酚(98%)、壬醛(96%)、己醛(99%)、*E*-*E*-2,4-庚二烯醛(90%)、*E*-2-辛烯醛(95%)、乙酸(99.8%)、3-噻吩甲醛(98%)、己酸(99.5%)、*E*-2-庚烯醛(95%)、吡啶(99.9%)，上海阿拉丁试剂有限公司；1-辛烯-3-醇(98%)、苯乙酮(98%)，北京百灵威集团；异佛尔酮(97%)、邻苯二甲酸酯(98%)、丙位壬内酯(97%)、2,4-二叔丁基苯酚(97%)、2-戊基呋喃(98%)，日本 TCI 试剂；2,4-癸二烯醛(98%)、2,3-戊二酮(98%)、苯酚(99.5%)、吡啶(99.5%)、癸醛(97%)、戊醛(98%)、*E*-2-壬醛(95%)、*N,N*-二丁基酰胺(98%)，上海麦克林生化科技有限公司；2-庚酮(99.5%)，上海沃凯试剂有限公司。括号数字代表的标准品纯度，除标识分析纯级等文字的试剂外，未标识试剂均为色谱级纯品。

1.2 仪器与设备

SX-500 型高压灭菌锅，日本 TOMY 公司；FW80 型破碎机，天津泰斯特公司；TDL-60C 型高速冷冻离心机，美国 Agilent 公司；TE4101-L 型电子天平，德国 Sartorius 集团；EDAA-2300TH 型超声波清洗器，上海安谱科学仪器有限公司；手动 HS-SPME 进样器手柄搭配 50/30 μm ，2 cm DVB/CAR/PDMS 纤维头，美国 Supelco 公司；DF-101S 集热式磁力搅拌器，常州金坛良友仪器有限公司；7890A 型 GC，美国 Agilent 公司；Pegasus 4D 型 TOFMS，美国 LECO 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

1.3.1.1 米饭浸提液制备 参考王惠^[6]的米水比(1:1.2)，准确称取 50 g 大米，加入 60 mL 纯净水(加酸米饭为以 0.06 mg/mL 质量浓度乳酸溶液作为纯净水使用)摇匀，用锡箔纸多层封口后放入高压灭菌锅中，120 $^{\circ}\text{C}$ 蒸煮 15 min。蒸煮后，按米饭与水比为 1:1.5 加水搅拌均匀，锡箔纸封口，然后放入 60 Hz、20 $^{\circ}\text{C}$ 超声清洗仪超声提取 30 min(间隔 10 min 搅拌均匀)。用医用纱布挤压过滤粗滤米饭

提取液，所得液体放入冷冻离心机，9 000 r/min，离心 10 min，取上清液于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 保藏备用。

1.3.1.2 米粉浸提液制备 大米破碎，过 120 目网筛，米水比为 1:5，称取 10 g 米粉，加入 50 mL 纯净水搅拌均匀，用锡箔纸多层封口后放入 60 Hz、20 $^{\circ}\text{C}$ 超声清洗仪超声提取 30 min(间隔 10 min 搅拌均匀)。用医用纱布挤压粗滤分离米粉提取液，所得液体放入冷冻离心机，9 000 r/min，离心 10 min，取上清液于 -20 $^{\circ}\text{C}$ 保藏备用。

1.3.2 HS-SPME 制备 在 SPME 顶空瓶中，准确吸取 5 mL 米饭浸提液、20 μL 仲辛醇内标，加入 2 g NaCl 和磁力搅拌转子，密封后置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 10 min，然后插入老化过的萃取头 80 $^{\circ}\text{C}$ 吸附 45 min，萃取头与样品液面距离约 1 cm，吸附结束，插入 GC-TOFMS 进样口，进样温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ，热解析脱附 5 min。

1.3.3 GC-TOFMS 条件

1.3.3.1 GC 条件 FFAP 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm)，升温程序：起始温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 4 min，以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$ ，以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 210 $^{\circ}\text{C}$ ，保持 10 min；载气为高纯 He，恒流模式，不分流进样。

1.3.3.2 TOFMS 条件 电子轰击(EI)离子源；电子能量 70 eV；传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$ ；质量扫描范围 m/z 35~500。

1.3.4 质谱数据处理分析

1.3.4.1 定性分析 有标准品的物质，比对相同分析条件下的样品预标品的保留时间定性；TOFMS 工作站自带的 NIST 2014 谱库，TOFMS 自动检索物质定性；没有标准品的物质，参考郭洪伟等^[7]的方法稍加修改，采用 GC-TOFMS 自带的 LECO Chroma TOF version 4D 工作站进行数据处理，NIST2014 谱库自动检索，选取匹配度在 700 以上的化合物，剔除柱流失物质；在相同的 GC-TOFMS 条件下测定正构烷烃 C3~C25 的混标对照品的保留时间，计算样品检出组分的保留指数(RI)，与美国 NIST 标准参考数据库统计网站(<https://webbok.nist.gov/chemistry/cas-ser/>)上公布的标准物质的 RI 值比对定性，RI 值按式(1)计算^[8]。

$$RI=100 \times n+100 \times \frac{t_a-t_n}{t_{n+1}-t_n} \quad (1)$$

式中, n ——正构烷烃所含碳原子数目, 个;
 t_a ——样品的保留时间, min; t_n ——正构烷烃 C_n 的保留时间, min; t_{n+1} ——正构烷烃 C_{n+1} 的保留时间, min。

1.3.4.2 定量分析 使用内标法定量, 以仲辛醇 (372 $\mu\text{g/L}$) 为内标, 并根据加入内标的含量从而计算样品中每一个挥发性风味物质的含量, 计算公式见式(2)。

$$C_i(\mu\text{g/L})=\frac{A_i \times C_s \times V_1}{A_s \times V_2} \times F_i \quad (2)$$

式中, C_i ——物质 i 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; C_s ——内标物 S 的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; V_1 ——加入内标物 S 的体积, μL ; A_i ——待测组分 i 的峰面积; A_s ——内标化合物 S 的峰面积; V_2 ——吸取大米浸提液样品体积, mL; F_i ——待测组分 i 对内标 S 的相对质量校正因子, 本试验中各待测组分 i 的相对校正因子均为 1^[19-20]。

1.3.4.3 质量换算 米粉浸提液、米饭及加酸米饭提取液在提取时加入的水存在差异, 导致样品与水的比例不一致, 因此将上述定量得到的浸提液化合物质量浓度 ($\mu\text{g/L}$) 换算成在提取前米粉、米饭和加酸米饭中的质量浓度 ($\mu\text{g/kg}$), 具体计算公式见式(3)。

$$B_i(\mu\text{g/kg})=C_i \times \frac{D}{F} \quad (3)$$

式中, B_i ——折算后组分 i 的质量浓度, $\mu\text{g/kg}$; C_i ——物质 i 在浸提液中的质量浓度, $\mu\text{g/L}$; D ——浸提液的体积, mL; F 为物质提取前的质量, g。

样品质量与提取液体积见表 1。

表 1 3 种样品提取前质量和离心浸提液体积汇总
Table 1 Summary of weight and volume of centrifugal extracted liquid of three samples before extraction

样品	样品质量/g	离心浸提液体积/mL
米粉	10	34
米饭	105	65
加酸米饭	100	155

1.3.4.4 香气活力值 (Odor activity value, OAV)
对各种挥发性化合物定量后, 计算 OAV, 具体计

算公式见式(4)。

$$OAV_i=\frac{C_i}{B_i} \quad (4)$$

式中, OAV_i ——物质 i 的香气活性值; C_i ——化合物 i 在大米/米饭中的含量, $\mu\text{g/kg}$; B_i ——组分 i 的在水中的嗅觉阈值, mg/kg 。

当 $OAV \geq 1$ 时, 则认定该组分对大米/米饭呈香具有重要贡献^[21]。

1.3.5 数据统计处理 每个样品重复测定 3 次, 试验数据为平均值 \pm 标准偏差。采用 WPS 和 Origin 2021 软件进行数据统计分析, 使用 Origin 2021、SIMCA 14.1 作图。

2 结果与分析

2.1 GC-TOFMS 鉴定的挥发性化合物













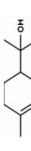

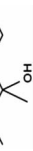







采用 HS-SPME 法分别对 3 种样品浸提液的香气物质进行萃取, 经过 GC-TOFMS 检测, 结果见表 2。由表 2 可知, 3 种样品共鉴定出 98 种化合物, 包括醇类、醛类、酯类、酮类、酸类、酚类、烷烃类、杂环类以及其它类, 数量以醇类、醛类、酯类和酮类为主。

2.2 米粉和米饭风味差异分析





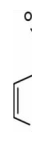




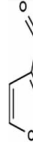



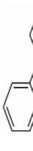




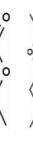
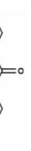
2.2.1 物质数量差异分析 米粉、米饭和加酸米饭中分别检测出 65, 55 种和 68 种物质, 图 1a 是 3 种样品的总离子流图, 从图中发现 3 种样品的总离子流图出峰情况存在差异, 加酸米饭出峰情况是最多的, 米饭的出峰情况是最少。图 1b 是韦恩图, 图中 3 种圆圈的重叠部分代表 3 种样品检出物质的共有成分, 可以看出 3 种样品共有物质为 31 种, 其中醇类 7 种、醛类 8 种、酯类 7 种、酮类 4 种、酸类 2 种、杂环类 2 种和其它 1 种。米粉和米饭、米粉与加酸米饭、米饭与加酸米饭共有物质分别为 40, 44, 37 种。米粉与米饭和加酸米饭之间物质差异主要是通过蒸煮时收到的温度和压力导致, 米饭与加酸米饭之间物质差异主要是受蒸煮酸性环境导致。

2.2.2 物质种类数量和含量差异分析 图 2a 为鉴定物质种类数量图, 图 2b 为鉴定物质种类含量图。可以看出米粉中物质数量以醇类、酯类和酮类相对较高, 分别为 13, 12 种和 11 种, 酚类和其它相对较低, 均为 2 种。米粉物质种类含量中以酯

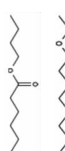




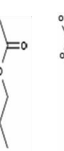
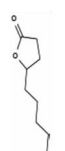

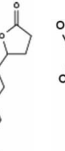

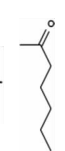
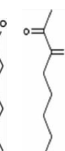
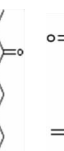


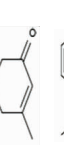

表2 大米中鉴定出的挥发性物质清单
Table 2 List of volatile substances identified in rice

序号	物质名称	CAS号	结构式	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		定性方法
				米粉	加酸米饭	
A1	1-丁醇(1-Butanol)	71-36-3		0.118	-	MS/RI
A2	1-戊醇(1-Pentanol)	71-41-0		0.513 ± 0.021	0.075 ± 0.021	MS/RI
A3	1-己醇(1-Hexanol)	111-27-3		2.330 ± 0.079	0.167 ± 0.059	MS/RI/S
A4	1-辛烯-3-醇(1-Octen-3-ol)	3391-86-4		4.521 ± 0.127	0.517 ± 0.126	MS/RI/S
A5	1-庚醇(1-Heptanol)	111-70-6		0.501 ± 0.042	0.067 ± 0.017	MS/RI
A6	异辛醇(2-ethyl-1-Hexanol)	104-76-7		1.801 ± 0.053	0.284 ± 0.058	MS/RI/S
A7	1-辛醇(1-Octanol)	111-87-5		1.913 ± 0.028	0.121 ± 0.020	MS/RI
A8	<i>E</i> -2-辛烯醇(<i>E</i> -2-Octen-1-ol)	18409-17-1		0.132 ± 0.027	0.039 ± 0.008	MS/RI/S
A9	2-苯基-2-丙醇(α -Cumyl alcohol)	617-94-7		0.414 ± 0.053	0.210 ± 0.048	MS
A10	糠醇(Furfuryl alcohol)	98-00-0		0.382	1.007 ± 0.257	MS/RI
A11	1 α -松油醇(alpha-Terpineol)	98-55-5		0.044	0.042 ± 0.008	MS
A12	3-甲基-5-己烯-3-醇(3-Methyl-5-hexen-3-ol)	1569-44-4		-	0.060	MS
A13	苯甲醇(Benzyl alcohol)	100-51-6		0.054	-	MS/RI
A14	苯乙醇(Phenylethyl alcohol)	60-12-8		0.075	0.056	MS/S
	醇类小计			12.800	0.770	2.586
B1	戊醛(Pentanal)	110-62-3		0.126 ± 0.015	-	MS/RI/S
B2	己醛(Hexanal)	66-25-1		8.170 ± 1.056	0.526 ± 0.110	MS/RI/S
B3	<i>E</i> -2-庚烯醛(<i>E</i> -2-Heptenal)	18829-55-5		0.321 ± 0.091	0.493 ± 0.227	MS/RI/S
B4	壬醛(Nonanal)	124-19-6		3.134 ± 0.282	0.199 ± 0.030	MS/RI/S
B5	<i>E</i> -2-辛烯醛(<i>E</i> -2-Octenal)	2548-87-0		0.301 ± 0.059	0.015 ± 0.001	MS/RI/S
B6	糠醛(Furfural)	98-01-1		0.122 ± 0.021	0.115 ± 0.003	MS/RI
B7	癸醛(Decanal)	112-31-2		0.185 ± 0.053	0.025 ± 0.004	MS/RI/S
B8	苯甲醛(Benzaldehyde)	100-52-7		1.552 ± 0.343	0.596 ± 0.007	MS/RI

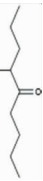




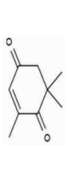
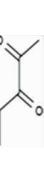
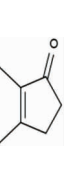




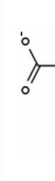




(续表 2)

序号	物质名称	CAS号	结构式	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		定性方法
				米粉	加酸米饭	
B9	<i>E</i> -2-壬醛(<i>E</i> -2-Nonenal)	18829-56-6		0.356 ± 0.029	0.762 ± 0.152	MS/RI/S
B10	辛醛(Octanal)	124-13-0		0.215 ± 0.016	0.145 ± 0.019	MS/RI
B11	<i>E</i> , <i>E</i> -2, 4-庚二烯醛(<i>E</i> , <i>E</i> -2, 4-Heptadienal)	4313-03-5		-	0.015 ± 0.002	MS/RI/S
B12	3-噻吩甲醛(3-Thiophenecarboxaldehyde)	498-62-4		-	0.014	MS/RI/S
B13	2, 4-癸二烯醛(2, 4-Decadienal)	2363-88-4		-	0.013 ± 0.002	MS/RI
B14	乙醛(Acetaldehyde)	75-07-0		-	1.067 ± 0.097	MS/RI
B15	<i>E</i> -2-丁烯醛(Crotonaldehyde)	123-73-9		-	0.071	MS/RI
B16	3-呋喃甲醛(3-Furaldehyde)	498-60-2		-	0.181 ± 0.063	MS/RI
B17	5-甲基糠醛(5-Methyl furfural)	620-02-0		-	0.106 ± 0.019	MS
B18	邻甲苯甲醛(2-Methylbenzaldehyde)	529-20-4		-	0.066 ± 0.021	MS
B19	苯乙醛(Phenylacetaldehyde)	122-78-1		-	0.307 ± 0.070	MS/RI
B20	对甲基苯甲醛(4-Methyl benzaldehyde)	104-87-0		-	1.480 ± 0.305	MS
醛类小计				14.482	32.083	
C1	乙酸乙酯(Ethyl acetate)	141-78-6		20.804 ± 17.043	1.234 ± 0.979	MS/RI/S
C2	丁酸乙酯(Butanoic acid, ethyl ester)	105-54-4		0.277 ± 0.257	0.454	MS/RI/S
C3	己酸乙酯(Hexanoic acid, ethyl ester)	123-66-0		24.501 ± 34.201	16.835 ± 24.003	MS/RI/S
C4	苯乙酸乙酯(Benzoic acid, ethyl ester)	101-97-3		0.089 ± 0.022	0.107 ± 0.039	MS/RI/S
C5	月桂酸乙酯(Ethyl laurate)	106-33-2		0.341 ± 0.280	0.039	MS/RI
C6	邻苯二甲酸酯【1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester】	84-69-5		0.079 ± 0.033	-	MS/S
C7	戊酸乙酯(Pentanoic acid, ethyl ester)	539-82-2		0.302	0.180 ± 0.227	MS/RI/S
C8	庚酸乙酯(Heptanoic acid, ethyl ester)	106-30-9		0.165 ± 0.166	0.038 ± 0.008	MS/RI

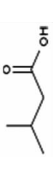

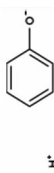
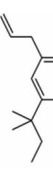
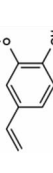







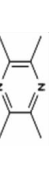

(续表2)

序号	物质名称	CAS号	结构式	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$			定性方法
				米粉	米饭	加酸米饭	
C9	己酸丁酯(n-Caproic acid n-butyl ester)	626-82-4		0.046	-	0.096	MS
C10	辛酸乙酯(Octanoic acid, ethyl ester)	106-32-1		0.165 ± 0.159	0.037 ± 0.026	0.283 ± 0.332	MS/RI
C11	己酸己酯(Hexyl hexanoate)	6378-65-0		0.085 ± 0.018	-	0.079 ± 0.026	MS
C12	乙酸戊酯(Acetic acid, pentyl ester)	628-63-7		-	0.107 ± 0.098	0.204	MS/RI/S
C13	乙酸异丁酯(Isobutyl acetate)	110-19-0		-	0.024	0.216	MS
C14	丙位壬内酯【dihydro-5-pentyl-2(3H)-Furanone】	104-61-0		0.226 ± 0.086	-	-	MS/S
C15	丙位十一内酯(4-Undecanolide)	104-67-6		-	0.009	-	MS
C16	丙位己内酯【5-ethylidihydro-2(3H)-Furanone】	695-06-7		-	-	0.048 ± 0.017	MS
C17	棕榈酸乙酯(Ethyl hexadecanoate)	628-97-7		-	-	0.066	MS/RI
D1	酯类小计			47.080	9.038	19.926	
D1	丙酮(Acetone)	67-64-1		0.626 ± 0.050	0.347 ± 0.030	-	MS/RI
D2	2-庚酮(2-Heptanone)	110-43-0		1.479 ± 0.338	0.225 ± 0.032	0.247	MS/RI/S
D3	2,3-辛二酮(2,3-Octanedione)	585-25-1		0.269 ± 0.072	-	-	MS/RI
D4	2-甲基-1-庚烯-6-酮(2-methyl-1-Hepten-6-one)	10408-15-8		1.235 ± 0.155	0.112 ± 0.007	0.134 ± 0.068	MS/RI
D5	异佛尔酮(3,5,5-trimethyl-2-Cyclohexen-1-one)	78-59-1		0.108 ± 0.006	0.025	0.038	MS/RI/S
D6	苯乙酮(Acetophenone)	98-86-2		0.139 ± 0.036	0.010 ± 0.001	-	MS/RI/S
D7	香叶基丙酮(E-6,10-dimethyl-,5,9-Undecadien-2-one)	3796-70-1		0.364 ± 0.104	-	0.307 ± 0.016	MS
D8	二苯甲酮(Benzophenone)	119-61-9		1.547 ± 0.550	0.269 ± 0.034	1.666 ± 0.107	MS


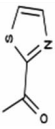
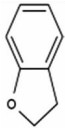


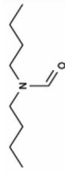

(续表 2)

序号	物质名称	CAS 号	结构式	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		定性方法
				米粉	加酸米饭	
D9	4-甲基-5-壬酮(4-Methylnonan-5-one)	35900-26-6		0.185	-	MS
D10	2-辛酮(2-Octanone)	1111-13-7		0.226	0.057	MS/RI
D11	3-辛烯-2-酮(3-Octen-2-one)	1669-44-9		0.139 ± 0.014	0.021 ± 0.002	MS
D12	6-甲基-2-庚酮(6-Methyl-2-heptanone)	928-68-7		-	0.051	MS
D13	3-壬烯-2-酮(3-Nonen-2-one)	14309-57-0		-	0.013 ± 0.001	MS/RI/S
D14	茶香酮(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione)	1125-21-9		-	0.009 ± 0.001	MS
D15	2,3-戊二酮(2,3-Pentanedione)	600-14-6		-	0.118 ± 0.013	MS/RI/S
D16	2,3-二甲基-2-环戊烯酮(2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one)	1121-05-7		-	-	MS
D17	E-4-庚烯-2-酮(E-4-Hepten-2-one)	36678-43-0		-	0.256	MS
酮类小计						
E1	己酸(Hexanoic acid)	142-62-1		6.316	1.258	MS/RI
E2	辛酸(Octanoic Acid)	124-07-2		0.481 ± 0.177	0.035 ± 0.007	MS/RI
E3	壬酸(Nonanoic acid)	112-05-0		0.135 ± 0.055	0.016 ± 0.004	MS/RI
E4	乙酸(Acetic acid)	64-19-7		0.476 ± 0.219	-	MS/RI
E5	癸酸(Decanoic acid)	334-48-5		0.399 ± 0.052	0.213 ± 0.157	MS/RI/S
E6	甲酸(Formic Acid)	64-18-6		0.123 ± 0.024	-	MS
E7	异丁酸(Isobutyric acid)	79-31-2		-	0.703 ± 0.660	MS/RI
E8	丁酸(Butyric Acid)	107-92-6		-	0.061 ± 0.010	MS
				-	0.313 ± 0.142	MS/RI

(续表 2)

序号	物质名称	CAS 号	结构式	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		定性方法
				米粉	加酸米饭	
E9	异戊酸(3-Methylbutanoic acid)	503-74-2		-	1.483 ± 0.369	MS
E10	戊酸(Pentanoic acid)	109-52-4		-	8.609 ± 2.114	MS/RI
	酸类小计			1.614	23.735	
F1	苯酚(Phenol)	108-95-2		1.299 ± 0.289	0.010 ± 0.001	MS/RI/S
F2	2,4-二叔丁基苯酚【2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol】	96-76-4		0.076 ± 0.019	0.190 ± 0.047	MS/RI/S
F3	4-乙氧基愈创木酚(2-Methoxy-4-vinylphenol)	7786-61-0		-	0.293 ± 0.020	MS/RI/S
G1	酚类小计			1.374	0.483	
G2	十三烷(Tridecane)	629-50-5		0.196 ± 0.213	0.025 ± 0.007	MS
G3	1-硝基己烷(1-Nitrohexane)	646-14-0		0.102 ± 0.013	0.022 ± 0.002	MS/RI
G4	乙基环丙烷(Ethylcyclopropane)	1191-96-4		0.460	-	MS
G5	丁烷(Butane)	106-97-8		0.159 ± 0.127	-	MS
G6	6-乙基-2-甲基癸烷(6-Ethyl-2-methyldecane)	62108-21-8		0.225	-	MS
	烷类小计			1.467	0.025	
H1	2-戊基呋喃(2-pentyl-Furan)	3777-69-3		1.936 ± 0.147	2.729 ± 0.324	MS/RI/S
H2	2-乙酰基-1-吡咯啉(2-Acetyl-1-pyrroline)	85213-22-5		0.823 ± 0.200	0.571 ± 0.155	MS/RI/S
H3	川芎嗪(tetramethyl-Pyrazine)	1124-11-4		0.165 ± 0.041	0.061	MS/RI/S
H4	吲哚(Indole)	120-72-9		0.534 ± 0.244	0.132 ± 0.024	MS/RI/S

(续表 2)

序号	物质名称	CAS 号	结构式	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		定性方法
				米粉	加酸米饭	
H5	吡啶 (Pyridine)	110-86-1		-	0.121 ± 0.021	MS/RI/S
H6	2-乙酰噻唑 (2-Acetylthiazole)	24295-03-2		-	0.064 ± 0.005	MS/RI
H7	2,3-二氢苯并呋喃 (2,3-dihydro-Benzofuran)	496-16-2		-	2.150 ± 0.195	MS
H8	苯并噻唑 (Benzothiazole)	95-16-9		-	-	MS/RI
H9	2-乙酰呋喃 (2-Acetylfuran)	1192-62-7		-	-	MS
杂环类小计				3.458	3.344	3.151
Z1	N,N-二丁基甲酰胺 (Formamide, N,N-dibutyl-)	761-65-9		0.240 ± 0.073	0.021 ± 0.001	0.062 ± 0.003
Z2	乙二醇丁醚 (2-Butoxyethanol)	111-76-2		0.097 ± 0.014	-	-
其它类小计				0.337	0.021	0.062

注：“-”表示未检出；MS 表示质谱定性；RI 表示保留指数定性；S 表示标准品定性；结构式图片来源 KingDraw 化合物百科：<http://baike.kingdraw.com/Scripts/app/index.html?lang=zh-cn>；部分数据因在平行试验中仅检出一次，因此没有标准差。

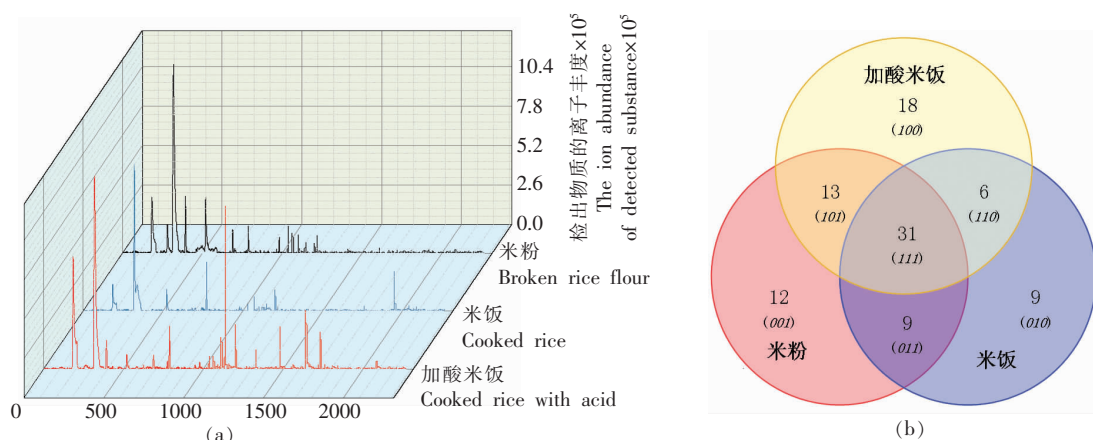
类、醛类和醇类相对较高，分别为 47.08, 14.482 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 12.8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，其它类较少，仅为 0.337 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，米粉中所有物质含量最高的是己酸乙酯、乙酸乙酯和己醛，其物质含量分别为 24.501, 20.804 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 8.170 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

米饭中物质数量以酮类、醛类和酯类相对较高，分别为 12, 11 种和 10 种，烷类和其它较少，仅为 1 种。米饭物质种类含量以酯类、醛类和酮类相对较高，分别为 9.038, 1.607 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 1.258 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。烷类和其它相对较少，仅为 0.022 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.021 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。米饭中所有物质含量最高的是己酸乙酯、2,3-二氢苯并呋喃和苯甲醚，其物质含量分别为 8.187, 2.150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.596 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

加酸米饭中物质数量以醛类、酯类和酮类相对较高，分别为 18, 14

和 11 种，烷类和其它和米饭中一致，相对较少，仅为 1 种。加酸米饭种类含量以醛类、酯类和酮类相对较高，分别为 32.083, 23.735 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 19.926 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。烷类和其它较少，仅为 0.025 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.062 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。加酸米饭中所有物质含量最高的是糠醛、己酸乙酯和乙酸，其物质含量分别为 19.536, 16.835 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 9.338 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

由表 1 可知，3 种样品中的挥发性风味物质数量和含量具有较大差异。其中，3 种样品之间的醇类、醛类、酯类和酮类物质数量较高，是米粉和米饭的主要风味构成；酸类、酚类、烷类、杂环类和其它类较少，推测是构成 3 种样品之间风味差异的主要原因之一。在物质含量方面，3 种样品中除杂环类物质外其它所有类别物质之间含量都差距明显，这与米饭在加热时所处的蒸煮环境有关。



注:(b)图中括号里面的数字表示不同样品共同含有物质的相交位置的代码,相应不带括号的数字为不同样品中共同含有物质的数量种类。

图1 米粉、米饭和加酸米饭的离子流图(a)和韦恩图(b)

Fig.1 Total ion flow diagram (a) and venn diagram (b)

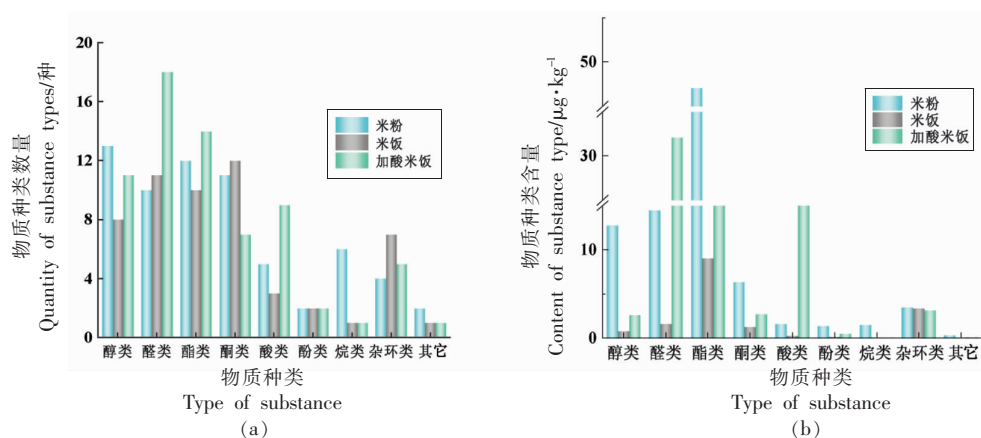


图2 米饭、米粉及加酸米粉鉴定物质数量图(a)和物质含量图(b)

Fig.2 Quantity diagram (a) and content diagram (b) of identified substances of rice, rice noodles and sour rice noodles

2.2.3 统计学差异分析 和主成分分析相比,有监督的 OPLS-DA 模型分析,能更好的实现高水平的群分离,分析样品间差异较大的物质^[22]。图 3 为 OPLS-DA 得分图,3 组样品的 R^2Y 为 0.8, Q^2 为 0.976,其中 $R^2Y=0.8$ 表明该模型能反映 80% 的数据变化,二者均接近 1,表明本模型符合样品数据的预测。从 OPLS-DA 得分图得知,3 组基本上都置于 95% 的置信区间内,可以较好地地区分组间样品。通过置换检验功能可验证模型的可靠性,避免 OPLS-DA 模型出现过拟合现象^[23],黄浩等^[24]在进行置换检验过程中发现 R^2 和 Q^2 均低于置换保留等于 1.0 的值时, Q^2 点回归线与横坐标交叉或小于 0 则没有出现过拟合现象。如图 3b 所示,置换检验时样本的保留度在横坐标表示,保留度等

于 1.0 处的点即为原 OPLS-DA 模型所得的 R^2 和 Q^2 ,经模型 200 次交叉验证后,模型 Q^2 回归线与横坐标交叉,且与纵坐标交叉的截距小于 0,表明模型没有过拟合,所建立的 OPLS-DA 模型较稳定,能较好的反应样品间物质的差异。

OPLS-DA 模型的 VIP 值是变量重要性因子,可以衡量各组分积累差异对各组样本分类判别的影响强度和解释能力^[25],VIP 值越大,变量在不同样本之间差异越显著。本研究所建立的 OPLS-DA 分析模型中(图 3c、3d),表明不同大米之间风味具有显著差异。通过计算可变重要性的投影 VIP 值表示变量对组间差异的贡献值,VIP 值 > 1 表示“重要”变量^[25]。VIP 值大于 1 的化合物有 54 种,具体含量高低见图 3d。从图 3d 可以看出,米粉、米饭

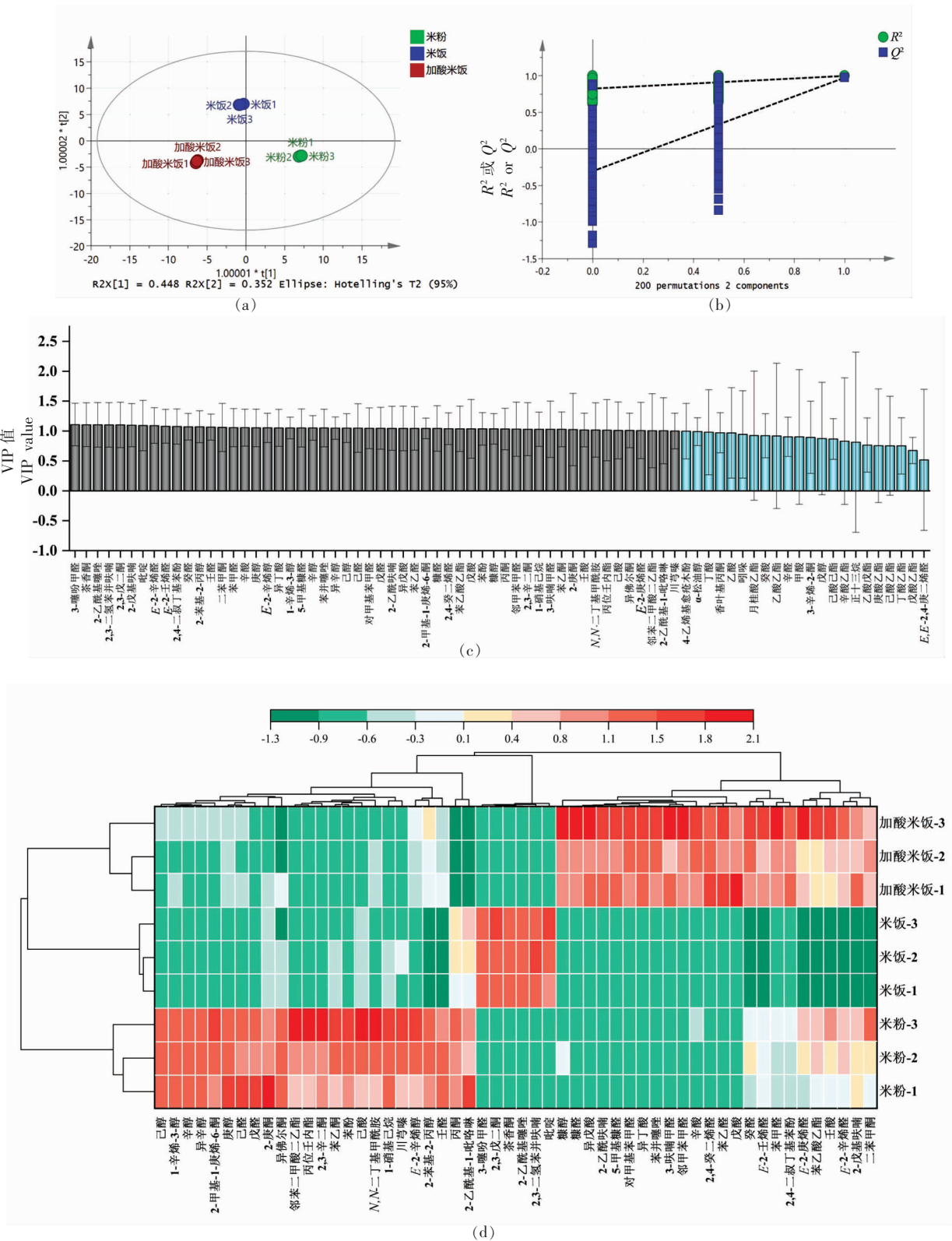


图 3 米粉、米饭和加酸米饭样品基于 OPLS-DA 的得分图(a)、置换验证图(b)、VIP 值图(c)、VIP>1 聚类热图(d)
 Fig.3 Score graph (a), substitution verification graph (b), VIP value graph (c), VIP>1 clustering heat graph (d) of rice noodles, rice and sour rice samples based on OPLS-DA

和加酸米饭中的物质有着明显的区分,聚类分析大类也分为3类,米粉、米饭与加酸米饭的物质颜色分析得知,米粉中造成与其它样品风味差异较大的为2-庚酮、2,3-辛二酮和丙位壬内酯等24种物质,正常蒸煮的米饭中3-噻吩甲醛、2,3-戊二酮、茶香酮和2-乙酰基噻唑含量较高,在酸性条件下蒸煮的加酸米饭糠醇、糠醛、异戊酸和3-呋喃甲醛等24种物质与米饭物质含量差异较大,是造成风味差异的主要原因。推测在蒸酒过程中会增加糠醇、糠醛、异戊酸和3-呋喃甲醛等24种

物质的含量,相比之下会减少3-噻吩甲醛、2,3-戊二酮、茶香酮和2-乙酰基噻唑等物质,具体米饭与加酸米饭挥发性风味转变机理之间的量效关系还需深入探索。

2.3 挥发性成分 OAV 差异分析

OAV 代表单一的香气成分对整体香气的贡献程度,一般认为 $OAV > 1$ 的成分可能对总体风味有直接影响,认为 $0.1 < OAV < 1$ 对整体风味起辅助作用。3种样品中的 $OAV > 0.1$ 的挥发性物质列于表3(不包括未查到嗅觉阈值的物质)。

表3 挥发性物质 $OAV > 0.1$ 信息清单

Table 3 Information list of volatile substances with $OAV > 0.1$

物质名称	嗅觉阈值 ^[26] mg·kg ⁻¹	OAV			香气描述
		米粉	米饭	加酸米饭	
1-己醇	0.005600	0.416	0.014	<0.100	水果香气
1-辛烯-3-醇	0.001500	3.014	0.166	0.345	蘑菇香气
己醛	0.005000	1.634	0.105	0.245	生油脂味
壬醛	0.001100	2.849	0.181	1.042	玫瑰、柑橘香
E-2-辛烯醛	0.003000	0.100	0.005	0.122	脂肪肉类香气
癸醛	0.000100	1.850	0.250	4.050	橘子香
E-2-壬醛	0.000190	1.874	-	4.011	纸板味
辛醛	0.00080	0.269	0.055	0.181	甜橙香
E-2-丁烯醛	0.000300	-	-	0.237	刺激气味
乙酸乙酯	0.005000	4.161	0.054	0.247	果香
丁酸乙酯	0.000900	0.308	0.158	0.504	菠萝香
己酸乙酯	0.001000	24.501	8.187	16.835	菠萝香
2-戊基呋喃	0.005800	0.334	0.016	0.471	豆香、青草香
2-乙酰基-1-吡咯啉	0.000053	15.528	10.774	-	爆米花、坚果香

注:“-”表示未检出物质,无法计算 OAV;香气描述资料来源于化源网;<https://www.chemsrc.com/>, 百度百科;<https://baike.baidu.com/>;表中未展现的物质其 $OAV < 0.1$ 或未查到嗅觉阈值参考资料。

米粉中共 8 种 $OAV > 1$ 的香气化合物, $0.1 < OAV < 1$ 共 5 种,最高的为己酸乙酯(24.501),其次为 2-乙酰基-1-吡咯啉(15.528), $OAV > 10$,对米粉风味有直接作用。酯类物质在米粉风味物质中含量最大,总含量高达 $47.080 \mu\text{g}/\text{kg}$,因嗅觉阈值过大, OAV 并不高,而已酸乙酯 OAV 含量在样品中较高是因含量在样品中较高,2-乙酰基-1-吡咯啉因嗅觉阈值很小,故 OAV 大,因此 2-乙酰基-1-吡咯啉在米粉中的 OAV 仅次于己酸乙酯,对米粉的整体香气起到重要作用。米粉中的醛类和醇类物质含量虽比酯类物质含量低,但因嗅觉阈值较低,导致 1-辛烯-3-醇(3.014)、己醛(1.634)、壬醛(2.849)、癸醛(1.850)和 E-2-壬醛(1.874)的

OAV 大于 1,对米粉整体香气贡献较高。 $0.1 < OAV < 1$ 共 5 种,分别是 1-己醇(0.416)、E-2-辛烯醛(0.1)、辛醛(0.269)、丁酸乙酯(0.308)和 2-戊基呋喃(0.334),因此对米粉的整体香气起到辅助作用。

米饭中 $OAV > 1$ 仅有己酸乙酯(8.187)和 2-乙酰基-1-吡咯啉(10.774),相比于米粉 OAV 值,2-乙酰基-1-吡咯啉的 OAV 比己酸乙酯高,说明大米在蒸煮时产生香气变化。 $0.1 < OAV < 1$ 共 5 种,分别是 1-辛烯-3-醇(0.166)、己醛(0.105)、壬醛(0.181)、癸醛(0.250)和丁酸乙酯(0.158),对米饭整体香气起到辅助作用。

加酸米饭中 $OAV > 1$ 共 4 种,分别是己酸乙酯

(16.835)、*E*-2-壬醛(4.011)、癸醛(4.050)和壬醛(1.042),和米饭中共有物质 OAV 相差较大,2-乙酰基-1-吡咯啉未在加酸米饭中检出,因此无法计算其 OAV,推断大米在酸性环境下蒸煮可导致风味转变。0.1<OAV<1 共 8 种,分别是 1-辛烯-3-醇(0.345)、己醛(0.245)、*E*-2-辛烯醛(0.122)、辛醛(0.181)、*E*-2-丁烯醛(0.237)、乙酸乙酯(0.247)、丁酸乙酯(0.504)和 2-戊基呋喃(0.471),对加酸米饭整体香气起到辅助作用。

3 种样品的关键香气化合物的 OAV 值虽有差异,但己酸乙酯是 3 种样品中共有 OAV>1 的香气化合物,己酸乙酯具有明显的水果菠萝香气,给人愉悦、自然清新的感觉,对“大米风味”的果香香韵有重要的贡献。己酸乙酯 OAV 值最高,在米粉中为 24.501,在米饭中为 8.187,在加酸米饭中为 16.835,说明对 3 种样品的整体香气有着十分重要的作用。2-乙酰基-1-吡咯啉是米粉和米饭中共有的 OAV>10 的物质,远高于其它物质的 OAV 值,对米粉和米饭的香气有显著贡献,因此是消费者日常食用大米或米饭中的重要香气物质,对米饭整体香气起到决定性作用。在米饭与加酸米饭共有物质 OAV>0.1 中有 6 种,分别是 1-辛烯-3-醇、己醛、壬醛、癸醛、丁酸乙酯和己酸乙酯,这 6 种物质中,加酸米饭的 OAV 值均大于米饭,因此在酸性条件下蒸煮的米饭相比正常蒸煮的米饭关键性风味物质改变导致整体香气产生变化。酯类物质主要是酸类和醇类物质酯化反应的产物,在稻米中仅表现出烘托米饭整体香气的效果^[27-29]。2-乙酰基-1-吡咯啉被认为是大米中的关键香气物质和特征挥发性物质^[30],然而未在加酸米饭中检出。2-戊基呋喃是亚油酸氧化产物^[31],3 种样品中加酸米饭中 OAV 值最高。2-乙酰基-1-吡咯啉标准品具有浓郁爆米花香、坚果气息的特征,在蒸煮米饭中表现出类似于蒸粮食的香气,是“大米粮香”特征物质、不可或缺的组分之一。有关大米在酸性条件下蒸煮对米饭风味物质的影响,有待进一步深入研究。

3 讨论

米粉中的化合物主要是在稻米生长、储存和加工过程中产生。米饭中的挥发性化合物转变主

要是在蒸煮过程中把生大米香气通过加热蒸煮转变成米饭的香气,主要是通过热反应和美拉德反应产生。美拉德反应是食品烹饪、加工及和储存过程中普遍存在的一种重要化学反应,对于食品色泽、风味和滋味的形成起着至关重要的作用^[32],探索大米风味在蒸煮过程中产生是对蒸酒风味的初步探索。米饭在蒸煮过程中的香气主要来源于热反应与美拉德反应产生,热反应的底物主要是大米中的脂肪,主要产生醛类物质,代表物质有己醛、戊醛和 *E*-2-辛烯醛等醛类物质^[33]。米粉中醛类主要是通过氨基酸和脂肪酸氧化形成,呈现类似脂肪气味,含量过高会产生腐败气味,这与大米在贮藏过程中产生陈味有着密切关联^[34]。美拉德反应底物主要是还原糖和氨基酸,主要产生杂环类和醛类物质,代表物质有吡嗪、吡咯、乙酰基吡咯啉和糠醛等化合物^[35]。

醛类挥发性物质含量可以用来评价大米的新鲜度,适当的醛类物质,会赋予大米清新的青草味及淡淡果香,如含量过高则会产生令人不适的腐败气味^[36-37]。同时醛类化合物风味阈值较低,风味特征明显^[38]。己醛在米粉中醛类含量中最高(8.170 μg/kg)、在米饭中和加酸米饭中含量分别为 0.526 μg/kg 和 1.224 μg/kg,三者相差较大,己醛是大米风味变差的指示剂,因此米粉中的己醛含量过高可能是大米的贮藏期产生的酸败气味^[39]。壬醛在米粉、米饭和加酸米饭中的含量分别为 3.134、0.199 μg/kg 和 1.146 μg/kg,己醛和壬醛含量相对较高,同时 Yang 等^[40]和 Zeng 等^[41]也发现己醛和壬醛在大米风味中含量较高。己醛和壬醛可以产生令人不适的油脂酸败气味,是醛类物质中的主要成分。

杂环类物质主要通过高温产生,呈现烘烤、坚果或焦香,是米饭整体风味形成中的不可或缺的组分之一。杂环类物质在米粉、米饭和加酸米饭中分别有 4,7 种和 5 种,米饭中比米粉中增加了吡啶(0.121 μg/kg)、2-乙酰基噻唑(0.064 μg/kg)和 2,3-二氢苯并呋喃(2.150 μg/kg)化合物。米饭比加酸米饭中增加了 2-乙酰基-1-吡咯啉(0.571 μg/kg)、川芎嗪(0.061 μg/kg)、吡啶(0.121 μg/kg)、2-乙酰基噻唑(0.064 μg/kg)。两种米饭之间的风味存在较大差异,这与蒸煮时处于酸性条件下有

关。米饭和加酸米饭中含量相差最大的3种物质分别为糠醛、乙酸和己酸乙酯,两者之间含量分别相差19.429,9.125,8.648 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

米粉中的醇类和酯类含量远远高于其它两种样品,其醇类和酯类物质中含量最高的为1-辛烯-3-醇(4.521 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和己酸乙酯(24.501 $\mu\text{g}/\text{kg}$),推测是自然生长中和后期贮藏中形成。加酸米饭中的醛类和酸类含量高于其它两种样品,其醛类和酸类中含量最高的为糠醛(19.536 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和乙酸(9.338 $\mu\text{g}/\text{kg}$),推测是在酸性条件下造成的挥发性物质转变或在酸性条件下把大米中包埋不易挥发的风味游离出。综上所述,在酸性条件下蒸煮的加酸米饭与正常蒸煮的米饭整体香气差异较大,因此在白酒蒸酒过程中探索大米生到熟之间的风味变化还需根据蒸酒环境深入研究。

4 结论

采用HS-SPME-GC-TOFMS,探索米粉、米饭及加酸米饭的风味差异,研究结果表明:

1) 3种样品的挥发性物质组分上存在较大差异,米粉、米饭和加酸米饭中检测物质数量最多的分别是醛类、酮类和酯类;含量最多的分别是酯类和醛类。

2) 通过分析米饭与加酸米饭挥发性风味差异发现,米饭和加酸中含量相差最大的3种物质分别为糠醛、乙酸和己酸乙酯,是造成两者之间风味差异的关键物质,因此蒸酒过程可能会增加酒液中糠醛、乙酸和己酸乙酯的含量,2-乙酰基-1-吡咯啉未在加酸米饭中检出。

3) 通过OPLS-DA模型分析发现,造成米粉、米饭和加酸米饭产生差异较大的物质有明显区分,加酸米饭中糠醇、糠醛、异戊酸和3-呋喃甲醛等24种物质含量相对于米饭中物质较高;正常蒸煮米饭中3-噻吩甲醛、2,3-戊二酮、茶香酮和2-乙酰基噻唑含量较高;米粉中2-庚酮、2,3-辛二酮和丙位壬内酯等24种物质较高,这些是造成3种样品整体风味差异的主要物质。

4) 通过OAV分析发现,己酸乙酯在3种样品中OAV值较高,对整体风味起到重要贡献作用,米粉和米饭中2-乙酰基-1-吡咯啉OAV>10,是米粉和米饭风味中最重要香气物质,但在加酸

米饭中未检出;加酸米饭对比米饭中共同含有OAV>0.1的物质相比,如1-辛烯-3-醇、壬醛、己酸乙酯等物质的OAV值均有不同程度的上升,这些共同含有OAV>0.1的物质可以辅助整体香气呈现,是造成米饭与加酸米饭香气差异的原因之一。

参 考 文 献

- [1] HE F, YANG S Q, ZHANG G H, et al. Exploration of key aroma active compounds in strong flavor Baijiu during the distillation by modern instrument detection technology combined with multivariate statistical analysis methods[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 110: 104577.
- [2] LI H L, WANG C, ZHU L, et al. Variations of flavor substances in distillation process of Chinese Luzhou-Flavor Liquor[J]. Journal of Food Process Engineering, 2012, 35(2): 314-334.
- [3] CAI X M, SHEN Y, CHEN M Y, et al. Characterisation of volatile compounds in Maotai flavour liquor during fermentation and distillation[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2019, 125(4): 453-463.
- [4] DING X F, WU C D, HUANG J, et al. Changes in volatile compounds of Chinese Luzhou-Flavor Liquor during the fermentation and distillation process[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(11): C2373-C2381.
- [5] 岳涛, 姜利, 黄艳, 等. SPME-GC/MS法结合保留指数分析蒸高粱挥发性香气成分[J]. 酿酒, 2021, 48(3): 32-36.
YUE T, JIANG L, HUANG Y, et al. Analysis of volatile aroma components of cooked sorghum by SPMEGC/MS combined with retention index [J]. Liquor Making, 2021, 48(3): 32-36.
- [6] 杨玉波, 倪德让, 林琳, 等. 高粱蒸酒风味物质香气活力研究[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(5): 222-226.
YANG Y B, NI D R, LIN L, et al. Odor activity study on the aroma compounds of steamed sorghum [J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(5): 222-226.
- [7] 陈双, 陈华蓉, 吴群, 等. 应用顶空固相微萃取-气相色谱质谱技术解析酿造用高粱蒸酒挥发性香气成分[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(4): 201-207.
CHEN S, CHEN H R, WU Q, et al. Characteriza-

- tion of volatile aroma compounds in cooked sorghum by HS-SPME and GC-MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(4): 201-207.
- [8] 练顺才, 谢正敏, 叶华夏, 等. 高粱蒸煮香气成分的研究[J]. 酿酒科技, 2012(3): 40-42, 53.
LIAN S C, XIE Z M, YE H X, et al. Research on the flavouring compositions of sorghum[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2012(3): 40-42, 53.
- [9] MIZUMA T, KIYOKAWA Y, WAKAI Y. Water absorption characteristics and structural properties of rice for sake brewing[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2008, 106(3): 258-262.
- [10] TOWATA S, ITO A, KOMIYA S, et al. Rice starch for brewing sake: Characterization by synchrotron X-ray scattering[J]. Journal of Cereal Science, 2019, 85: 249-255.
- [11] OKUDA M. Rice used for Japanese sake making[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2019, 83(3): 1428-1441.
- [12] MOIRANGTHEM K, JENKINS D, RAMAKRISHNA P, et al. Indian black rice: A brewing raw material with novel functionality[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2020, 126(1): 35-45.
- [13] SHIRAIISHI Y, YOSHIZAKI Y, ONO T, et al. Characteristic odour compounds in shochu derived from rice koji[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2016, 122(3): 381-387.
- [14] 郝俊光, 柯锋, 张龙, 等. 两广地区 8 种大米酿制市售低度白酒的风味物质比对[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(19): 7752-7760.
HAO J G, KE F, ZHANG L, et al. Comparison of flavor substances of 8 kinds of low-alcohol rice making liquors collected from Guangdong and Guangxi markets[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(19): 7752-7760.
- [15] 常强, 吴再节, 孙伟, 等. 浓香型白酒纯大米酿造工艺技术研究[J]. 酿酒科技, 2022(2): 51-55.
CHANG Q, WU Z J, SUN W, et al. Production of nongxiang Baijiu with pure rice[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2022(2): 51-55.
- [16] 王惠. 基于香气及物性指标综合评价稻米烹煮方式对食味品质影响的研究[D]. 上海: 上海应用技术大学, 2018.
WANG H. Effects of cooking on edible quality of rice based on evaluation of physical property combined with aroma[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2018.
- [17] 郭洪伟, 田云刚, 王建霞, 等. GC-MS 结合保留指数分析白头婆叶挥发油成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2021, 38(7): 684-690.
GUO H W, TIAN Y G, WANG J X, et al. Analysis of volatile oil in leaves of *Eupatorium japonicum* Thunb. by GC-MS combined with retention index[J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2021, 38(7): 684-690.
- [18] 闫新焕, 谭梦男, 孟晓萌, 等. 红枣片热风干制过程中特征香气活性化合物的确定及表征[J/OL]. 食品科学, (2022-03-14)[2022-05-19]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=jDUTNXVfqCqAY0fcDSfoRGzsKodyScSN_t-2ovUeCMXVdYtZftitgVwdcEfVZaGjppjOEJduAk6tmItFOjUoJ05xqk5azZvAJN3kQCX_H1f_waUwu7UweoAo48uaOJdZG9yVWq1oTrJg=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG.
- [19] YAN X H, TAN M N, MENG X M, et al. Characterization of key aroma - Active compounds in red jujube slices with different dired treatments [J/OL]. Food science, (2022-03-14)[2022-05-19]. https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=jDUTNXVfqCqAY0fcDSfoRGzsKodyScSN_t-2ovUeCMXVdYtZftitgVwdcEfVZaGjppjOEJduAk6tmItFOjUoJ05xqk5azZvAJN3kQCX_H1f_waUwu7UweoAo48uaOJdZG9yVWq1oTrJg=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG.
- [19] 牛文婧, 田洪磊, 詹萍. 基于主成分分析的花椒油香气质量评价模型的构建[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 263-269, 275.
NIU W J, TIAN H L, ZHAN P. Construction of aroma quality evaluation model of *Zanthoxylum* oil based on principal component analysis [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(17): 263-269, 275.
- [20] SONG H, CADWALLADER K R. Aroma components of American country ham[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(1): C29-C35.
- [21] ZHU J C, NIU Y W, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in Laoshan Green Teas by application of odour activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GCxGC-qMS)[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128-136.
- [22] 李萌, 卢玺丞, 黄云艳, 等. 基于代谢组学技术分析不同纬度山羊乳的差异性[J]. 分析化学, 2021,

- 49(11): 1864-1872.
- LI M, LU X C, HUANG Y Y, et al. Differential analysis of goat milk at different latitudes based on metabolomics technology[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(11): 1864-1872.
- [23] 欧阳红军, 刘义军, 袁源, 等. HS-SPME-GC-MS 结合 OPLS-DA 分析提取方法对牛油果油挥发性香气化合物的影响[J]. *南方农业学报*, 2021, 52(3): 779-788.
- OUYANG H J, LIU Y J, YUAN Y, et al. HS-SPME-GC-MS coupled with OPLS-DA to analyze the effects of extraction methods on volatile aroma compounds of avocado oil[J]. *Journal of Southern Agriculture*, 2021, 52(3): 779-788.
- [24] 黄浩, 余鹏辉, 赵熙, 等. 不同季节保靖黄金茶 1 号工夫红茶挥发性成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(12): 188-196.
- HUANG H, YU P H, ZHAO X, et al. HS-SPME-GC-MS analysis of volatile components of congou black tea processed from Baojing Huangjincha 1 from different harvesting seasons[J]. *Food Science*, 2020, 41(12): 188-196.
- [25] 柳习月, 朱琪, 杨帆, 等. 多组学解析酱香型大曲风味物质的形成[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(22): 35-41.
- LIU X Y, ZHU Q, YANG F, et al. Multi-omics reveal the formation of flavor compounds in sauce-flavor Daqu[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(22): 35-41.
- [26] 范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编 (原书第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2018: 1-648.
- GEMERT J V. Compilations of odour threshold values in air, water and other media (second enlarged and revised edition) [M]. Beijing: Science Press, 2018: 1-648.
- [27] 张培茵, 孟宁, 刘明, 等. 低温等离子体处理对糙米原料及糙米饭风味特性的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(15): 74-80.
- ZHANG P Y, MENG N, LIU M, et al. Effects of low temperature plasma treatment on flavor characteristics of raw and cooked brown rice[J]. *Food Science*, 2021, 42(15): 74-80.
- [28] WU F, YANG N, CHEN H, et al. Effect of germination on flavor volatiles of cooked brown rice[J]. *Cereal Chemistry*, 2011, 88(5): 497-503.
- [29] 张敏, 苗菁, 苏慧敏, 等. 不同品种稻米的米饭风味分析[J]. *食品科学*, 2017, 38(16): 110-114.
- ZHANG M, MIAO J, SU H M, et al. Analysis of flavor compounds in different varieties of cooked rice [J]. *Food Science*, 2017, 38(16): 110-114.
- [30] HU X Q, LU L, GUO Z L, et al. Volatile compounds, affecting factors and evaluation methods for rice aroma: A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97(C): 136-146.
- [31] 王立峰, 王红玲, 姚轶俊, 等. 不同包装方式对大米储藏品质及挥发性成分的影响[J]. *中国农业科学*, 2017, 50(13): 2576-2591.
- WANG L F, WANG H L, YAO Y J, et al. Effects of different packages on edible quality and volatile components of rice during storage[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2017, 50(13): 2576-2591.
- [32] 张强, 刘昊, 马玉涵, 等. 美拉德反应改性蛋白质/肽的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(18): 306-313.
- ZHANG Q, LIU H, MA Y H, et al. Advances in protein/peptide modification by Maillard reaction[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(18): 306-313.
- [33] 徐兴凤, 钟业俊, 刘成梅, 等. 米饭气味成分形成途径及影响因素[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(13): 378-382, 387.
- XU X F, ZHONG Y J, LIU C M, et al. Formation pathways and influences of rice aroma[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34(13): 378-382, 387.
- [34] 刘敏. 贵州优质稻感官品质相关性研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- LIU M. Research on correlation of sensory quality of high-quality rice in Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [35] 邵帅臻. 电饭煲烹饪焦香米饭特征性风味物质的剖析及其强化方法[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- SHAO S Z. Analysis and strengthening method of characteristic flavor substances of scorched rice in electric rice cooker[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [36] 杨晓娜, 王莉, 王鞠, 等. 新鲜米饭与方便米饭风味成分分析研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(33): 158-164.
- YANG X N, WANG L, WANG R, et al. Analysis of flavor composition of fresh rice and instant rice[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33

- (33): 158–164.
- [37] 金文刚, 刘俊霞, 赵萍, 等. 气相-离子迁移色谱分析洋县不同色泽糙米蒸煮后挥发性气味物质差异[J/OL]. 食品科学, (2022-01-13)[2022-05-19]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220112.1620.003.html>.
- JIN W G, LIU J X, ZHAO P, et al. Analysis of volatile odor components of cooked brown rice with different colors from Yang County based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy[J/OL]. Food Science, (2022-01-13)[2022-05-19]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20220112.1620.003.html>.
- [38] CHANG C, WU G, ZHANG H, et al. Deep-fried flavor: Characteristics, formation mechanisms, and influencing factors[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 60(9): 1496–1514.
- [39] YANG D S, LEE K S, KAYS S J. Characterization and discrimination of premium-quality, waxy, and black-pigmented rice based on odor-active compounds[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(15): 2595–2601.
- [40] 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, 6(8): 2780–2787.
- [41] ZENG Z, ZHANG H, ZHANG T, et al. Analysis of flavor volatiles of glutinous rice during cooking by combined gas chromatography-mass spectrometry with modified headspace solid-phase microextraction method[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(4): 347–353.

Difference Analysis of Volatile Flavor Substances in Raw and Cooked Rice for Winemaking

Peng Kaixiong¹, Tang Qunyong², Chen Xiaoming^{1*}

(¹College of Life Science and Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223001, Jiangsu

²Jiangsu King's Luck Brewery Joint-Stock Co. Ltd., Lianshui 223400, Jiangsu)

Abstract Objective: To clarify the differences of volatile aroma substances among rice, rice and cooked rice under acidic conditions, and to provide data support for the analysis of volatile flavor differences in the distillation process of nong-flavor liquor. Methods: Headspace solid phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (HS-SPME-GC-TOFMS) was used to identify volatile aroma compounds in raw rice (broken rice flour) and cooked rice (cooked rice, cooked rice with acid). The differences of volatile flavor compounds between samples were analyzed by orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA) and aroma activity value (OAV). Results: A total of 98 volatile flavor substances were identified in broken rice flour, rice and rice with acid, which were 65, 55 and 68 volatile substances, respectively, of which 31 were common substances. The number and content of substances were mainly alcohols, aldehydes, esters and ketones. Based on the content of volatile flavor compounds in the three samples, OPLS-DA analysis was carried out. The results showed that there were 54 different substances with VIP > 1 in the three samples. Among them, there were 24 substances such as 2-heptanone, 2,3-octanedione and dihydro-5-pentyl-2 (3H)-Furanone in broken rice flour, 6 substances such as 3-thiophenecarboxaldehyde, 2,3-pentanedione and 2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1,4-dione in rice, and furfuryl alcohol, furfural and thearone in rice with acid. Isovaleric acid and other 24 kinds. OAV analysis showed that ethyl caproate had higher OAV values in the three samples, and the OAV of 2-acetyl-1-pyrroline in broken rice flour and rice was > 10. The highest OAV value in acid-added rice was ethyl caproate, and 2-acetyl-1-pyrroline was not detected in acid-added rice. The OAV values of 1-octene-3-ol, nonanal, ethyl caproate and other substances increased to varying degrees compared with the substances with OAV > 0.1 in rice. These substances with OAV > 0.1 could assist the overall aroma presentation, which was one of the reasons for the difference in aroma between rice and rice with acid. Conclusion: HS-SPME-GC-TOFMS combined with OPLS-DA and OAV were used to explore the differences of volatile compounds between raw rice, cooked rice and cooked rice under acidic conditions, so as to provide data reference for clarifying the effect of nong-flavor liquor on the extraction of volatile flavor substances in rice during 'mixed steaming and mixed burning'.

Keywords rice; cooked rice; volatile substances; flavor; HS-SPME-GC-TOFMS; OAV