

“粮食加工与风味形成” 特约专栏文章之三

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2021.01.003

张康逸, 孙嘉卿, 张灿, 等. 结合 GC-MS 和 GC-IMS 分析不同处理方式下青麦仁的挥发性风味物质[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(1): 20-30.

ZHANG K Y, SUN J Q, ZHANG C, et al. Analysis of volatile flavor compounds in green wheat kernel under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(1): 20-30.

结合 GC-MS 和 GC-IMS 分析不同处理方式下青麦仁的挥发性风味物质

张康逸¹, 孙嘉卿², 张 灿¹, 冯 涛²✉

(1. 河南省农业科学院农副产品加工研究中心, 河南 郑州 450002;

2. 上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

摘 要: 以青麦仁为研究材料, 基于气相离子迁移谱技术 (gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS) 和气相色谱质谱技术 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 分析炒、蒸、煮、速冻、预冷、冻干、漂染、清洗青麦仁等 9 种不同处理方式下青麦仁气味指纹图谱, 考察不同处理方式对青麦仁风味的影响。结果表明, 不同处理方式下的青麦仁都含有正己醛、壬醛、苯甲醛、2-戊基噻唑等化合物, 多种挥发性有机物种类相同, 但含量存在较大差异, 不同处理方式下的青麦仁主要风味物质各不相同。

关键词: 青麦仁; 气相离子迁移谱技术; 风味; 气相色谱-质谱; 香气活力值

中图分类号: TS210.7; TS210.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2021)01-0020-11

网络首发时间: 2020-12-23 12:08:13

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20201223.1201.006.html>

Analysis of Volatile Flavor Compounds in Green Wheat Kernel under Different Treatments by GC-MS and GC-IMS

ZHANG Kang-yi¹, SUN Jia-qing², ZHANG Can¹, FENG Tao²✉

(1. Research Center of agricultural by-products processing of Henan Academy of Agricultural Sciences, Zhengzhou, Henan 450002, China; 2. School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Green wheat kernel was used as the research material, based on gas chromatography ion mobility spectroscopy (GC-IMS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the odor fingerprints of Green

收稿日期: 2020-09-01

基金项目: 河南省农业科学院杰出青年科技基金 (2020JQ04); 河南省农业科学院科技创新创意项目 (豫财科〔2020〕36号 2060302); 河南省重大科技专项 (151100111300)

Supported by: Outstanding Youth Science and Technology Fund of Henan Academy of Agricultural Sciences (No. 2020JQ04); Science and Technology Innovation Creative Project of Henan Academy of Agricultural Sciences (2060302, No. 36, [2020], YuCaiKe); Major Science and Technology Special Project of Henan Province (No. 151100111300)

作者简介: 张康逸, 男, 1981 年出生, 博士, 副研究员, 研究方向为食品科学。E-mail: kangyiz@163.com.

通讯作者: 冯涛, 男, 1978 年出生, 博士, 教授, 研究方向为淀粉科学与风味化学。E-mail: fengtao@sit.edu.cn.

wheat kernel were analyzed under 9 different treatments, including frying, steaming, boiling, quick freezing, precooling, freeze-drying, bleaching and dyeing, washing, and so on. The results showed that there were n-hexanal, nonanal, benzaldehyde, 2-pentylthiazole and other compounds in Green wheat kernel under all different treatment methods. The kinds of volatile organic compounds were the same, but the contents were different.

Key words: green wheat kernel; gas phase ion mobility spectrometry; flavor; GC-MS; OAV

青麦仁是已经生长饱满、处于乳熟期的嫩小麦粒。碧绿鲜亮，富有嚼劲，有青涩新鲜的麦香味，并且含有丰富的蛋白质、膳食纤维、叶绿素和 α 、 β 两种淀粉酶，多种营养成分高于成熟小麦，是一种绿色健康食品，有助人体消化、降低血糖的功能^[1]。近年来对谷物的摄取受到广泛的关注，但目前我国居民人均谷物摄取量偏低^[2]。其经济价值和市场前景广受各界的关注，具有良好的发展前景^[3]。目前市场上多为对青麦仁面包^[4]、面条^[5]品质以及不同加工工艺^[6]风味以及酶解技术^[7]的研究，且研究对象多为青麦仁粉，主要关注在青麦仁制品的品质改良等方面的研究^[8]，相对其他作物而言，对青麦仁的研究较为单一，尤其是针对不同处理方式产生的风味物质的对比分析研究较少，本文通过对比不同处理方式下青麦仁的风味变化，对今后更优化的青麦仁风味产品提供新的方向。

气相色谱-离子迁移谱法（GC-IMS）是近年来在新兴技术领域兴起的热度较高的气相分离检测技术^[9]，该技术结合了气相色谱的高分离能力和离子迁移率光谱（IMS）的快速响应、高灵敏度、大气压下室温下即可进行、无需进行预处理即可提供快速分析，和可变体积进样的优点，又弥补了气相色谱的低鉴别能力^[10]。在食品检测、鉴别^[11]、溯源、分级^[12]等各个领域发展迅速。前人已经采用许多方法对青麦仁的风味做过一些研究^[13]，但是将 GC-IMS 技术用来表征不同处理方式下的青麦仁挥发性风味物质指纹图谱的研究尚未见报道。

1 材料与方法

1.1 材料

实验用的青麦仁采摘时间、采摘成熟度相似，保存方法为冷藏。其不同处理方式见表 1。

表 1 青麦仁样品

Table 1 Green wheat kernel sample

序号	样品编号	处理方式说明
1	QMR	青麦仁对照
2	QX-QMR	清洗青麦仁
3	PT-QMR	漂烫青麦仁（2 min）
4	YL-QMR	预冷青麦仁
5	ZE-QMR	蒸青麦仁（15 min）
6	ZU-QMR	煮青麦仁（15 min）
7	C-QMR	炒青麦仁
8	SD-QMR	速冻青麦仁
9	DG-QMR	冻干青麦仁

1.2 仪器与设备

FlavourSpec® 风味分析仪、GCMS（5975C-7890 A）气质联用仪、G4513A16 位自动进样塔：美国安捷伦科技有限公司；50/20 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头：美国色谱科公司；MP5002 电子天平：上海舜宇恒平科学仪器有限公司；HH-S2 数显恒温水浴锅：金坛市医疗仪器厂；2-辛醇：上海源叶生物科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 GC-IMS 测定条件

顶空进样条件：顶空孵化温度：40 $^{\circ}\text{C}$ ；孵化时间：15 min；顶空进样针温度：45 $^{\circ}\text{C}$ ；进样量：500 μL ；孵化转速：500 rpm。

GC-IMS 条件：色谱柱类型：FS-SE-54-CB-1 15 m ID: 0.53 mm；柱温：60 $^{\circ}\text{C}$ ；漂移气（高纯 N_2 ，纯度 $\geq 99.999\%$ ）；流速：150 mL/min；IMS 探测器温度：45 $^{\circ}\text{C}$ 。

样品前处理：称取 2 g 样品，置于 20 mL 顶空瓶中，40 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 15 min 后进样。

1.3.2 GC-MS 测定条件

样品前处理：称取不同处理的青麦仁样品各 6 g，置于 30 mL 棕色螺口固相微萃取样品瓶中，

放入 80 ℃ 恒温水浴锅中平衡 20 min；同时，将固相微萃取头插入 GC-MS 仪的进样口中，在 250 ℃ 条件下老化 20 min。然后再将萃取头插入平衡好的样品瓶中，在 80 ℃ 恒温水浴条件下吸附 50 min 后取出，插入气相色谱进样口，解吸 6 min。

1.3.3 GC-MS 分析条件

色谱条件：色谱毛细管柱为 DB-5MS(60 mm×0.32 mm, 1 μm)；色谱柱起始温度 40 ℃，保持 2 min，以 5 ℃/min 的升温速率升至 180 ℃，再以 10 ℃/min 的升温速率升至 250 ℃，并保持 10 min。载气为氦气，载气流量为 0.8 mL/min，压力为 3.29×10^4 Pa，进样口温度为 250 ℃，运行时间 47 min。

质谱条件：电子轰击 (electron impact, IE) 离子源，电子能量 70 eV，离子源温度 230 ℃，四级杆温度为 150 ℃，质量扫描范围为 35~450 m/z，溶剂延迟 3 min。

1.4 数据处理

利用功能软件 Laboratory Analytical Viewer 和分析软件和三款插件 Reporter、Gallery Plot、Dynamic PCA 以及 GC×IMS Library Search 对图

谱进行差异分析，通过内置的 NIST 2014 气相保留指数数据库与 G.A.S 的 IMS 迁移时间数据库二维定性分析。

2 结果与分析

2.1 GC-IMS 检测下不同处理方式青麦仁样品中的风味差异

不同处理方式的青麦仁的 GC-IMS 图谱见图 1，纵坐标代表气相色谱的保留时间，横坐标代表离子迁移时间，横坐标 1.0 处竖线为 RIP 峰 (反应离子峰，经归一化处理)。RIP 峰两侧的每一个点代表一种挥发性有机物，颜色越深表示浓度越大。结合以上说明及 GC-IMS 二维俯视图可以对不同样品之间的挥发性物质组成进行直观比较。与对照青麦仁相比，清洗青麦仁样品的风味谱图和其较为相似，风味物质浓度相差不大；谱图较为相似的漂烫、预冷、速冻三种处理方式下的青麦仁样品有了变化，少数风味物质浓度有所增加，但对风味的影响相对较小；蒸、煮、冻干处理后的青麦仁风味物质种类以及浓度稍有减少；炒制和冻干样品的谱图中，挥发性物质种类最为丰富、与其他处理方式的青麦仁差异最大，最为明显。

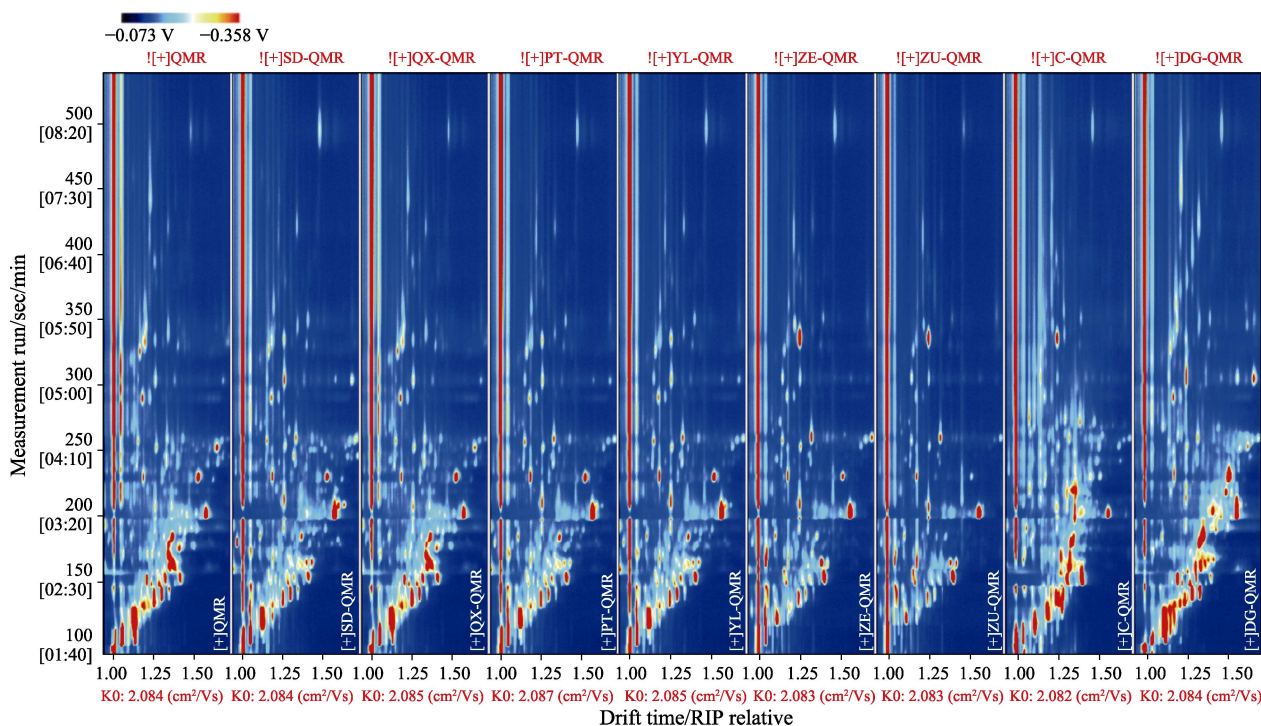


图 1 不同处理方式的青麦仁样品挥发性物质成分二维谱图 (俯视图)
Fig.1 Two dimensional spectrum of volatile compounds in Green wheat kernel samples with different treatment methods (top view)

2.2 GC-IMS 检测下不同处理方式青麦仁样品风味物质指纹图谱对比

为了更具体直观表现不同样品、不同过程中挥发性物质的变化规律和相对含量的比较,我们借助 Gallery Plot 插件来绘制挥发性物质的指纹谱图,直观且定量地比较不同样品之间的挥发性有机物差异。

图 2 中每一行代表一个样品中选取的全部信号峰,图中每一列代表同一挥发性有机物在不同样品中的信号峰。从图中可以看出每种样品的完整挥发性有机物信息以及样品之间挥发性有机物的差异。不同样品的气味物质变化在 Gallery Plot 指纹谱图更加明显,每一列是不同样品中的一种风味物质,颜色深浅代表浓度高低,通过纵向的比较,不同风味物质浓度呈现一定的规律,非常直观。青麦仁中部分风味物质未准确定性,我们以阿拉伯数字顺序编号并放于最后。主要对已准确定性的 44 种挥发性成分进行分析,我们把这些物质按照醇、醛、酮等进行分类,相同种类的物

质放在一起,以便分析不同加工过程中,样品中的风味物质变化规律。

如图 2A 框可以看到,在不同处理方式下青麦仁中醇类物质含量较多,如 1-辛烯-3-醇、2-丙醇、戊醇等,尤其是对照青麦仁和清洗青麦仁的醇类物质种类和含量最为相近,与上文结论相符,经蒸、煮、炒制以及冻干处理后醇类物质含量明显减少。如图 2B 框所示,醛类物质如丁醛、反-2-庚烯醛、反,反-2,4-庚二烯醛等物质在冻干青麦仁样品中浓度最高,在蒸煮的处理方式下含量最少。如图 2C 框所示,酮类物质如 2-庚酮、环己酮等在对照和清洗青麦仁中含量最多,经蒸煮以及炒制、冻干处理后明显减少。如图 2D 框所示,乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯等酯类物质在速冻处理中含量最多,经蒸、煮、炒制、冻干处理后较少。青麦仁样品中醇、醛及酯类风味物质的变化与青豆样品类似。不同的是酮类物质,可能由于青麦仁本身酮类物质的含量就较高,所以炒制样品的酮类物质样品点的颜色并不深。

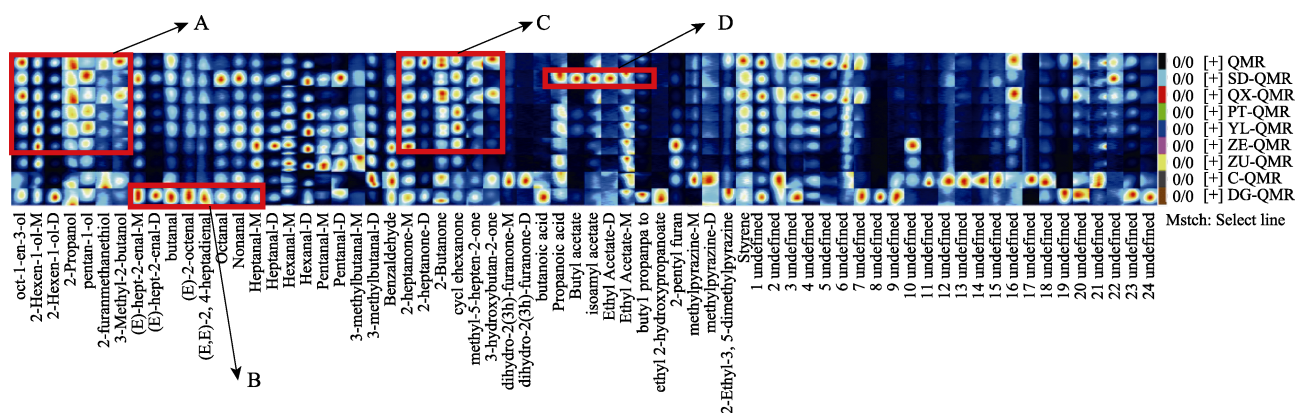


图 2 不同处理方式的青麦仁样品 Gallery Plot 指纹谱图

Fig.2 Gallery plot fingerprint of Green wheat kernel samples with different treatment methods

2.3 GC-MS 和 GC-IMS 两种不同检测方式下不同处理方式青麦仁样品风味物质对比

表 2, 3 分别为 GC-IMS 和 GC-MS 所分析出的 9 种不同处理方式下的青麦仁的主要风味物质。

通过对比分析不同处理方式下青麦仁的共有风味物质,由图 3 韦恩图发现,GC-MS 和 GC-IMS 共同检测出的风味物质一般为 4~7 种,多为正己醛、苯甲醛、壬醛、庚醛、反-2-辛烯醛等醛类化合物,推测其为青麦仁的主要风味物质。具体的:正己醛和反-2-辛烯醛为除了速冻方式外,其他八

种处理方式在两种检测方法下均检测到的风味物质;除了煮和冻干外,其他七种处理方式在两种检测下均检测到苯甲醛和壬醛;1-辛烯-3-醇为清洗、漂烫以及速冻处理下两种检测方式共有的风味物质,与 GC-IMS 单独检测结果中经清洗、漂烫、速冻处理后醇类物质含量相对较高的结果较为一致;在对照和冻干处理下均检测到苯乙烯为其共有的风味物质。

在 GC-MS 分析出的风味物质中,结合表 4 的 OAV 值,得出以下结论。

表 2 GC-IMS 分析显示 9 种不同处理方式下的青麦仁挥发性物质峰面积

Table 2 Peak area of volatile compounds of Green wheat kernel under 9 different treating methods via GC-IMS

序号	化合物	QMR	SD-QMR	QX-QMR	PT-QMR	YL-QMR	ZE-QMR	ZU-QMR	C-QMR	DG-QMR
1	壬醛	470.22	232.26	327.39	379.24	368.06	188.36	343.82	332.02	470.22
2	2-戊基呋喃	264.69	118.00	286.49	293.81	1 194.11	807.11	523.49	199.71	264.69
3	1-辛烯-3-醇	228.82	289.39	203.14	192.33	104.78	120.38	127.51	250.24	228.82
4	反式-2-庚烯醛	499.28	328.47	353.95	386.58	249.04	213.16	103.29	630.63	499.28
5	庚醛	304.21	209.84	353.93	362.69	497.33	377.14	252.34	277.19	304.21
6	2-庚酮	167.10	171.18	158.46	174.09	198.29	123.96	126.24	193.15	167.10
7	反式-2-己烯-1-醇	644.16	908.12	770.24	772.07	400.16	134.92	218.52	1 784.45	644.16
8	正己醛	2 945.89	1 513.92	2 721.95	2 934.58	2 547.27	1 979.60	958.02	2 292.79	2 945.89
9	3-甲基丁醛	723.97	803.50	945.58	990.97	1 320.02	1 233.07	2 313.88	423.74	723.97
10	乙酸乙酯	371.08	240.40	255.17	291.91	158.06	123.43	229.71	1 111.05	371.08
11	2-丁酮	620.58	867.36	610.99	635.45	471.98	378.71	664.01	588.23	620.58
12	戊醛	402.29	118.53	335.17	378.03	398.24	589.89	126.72	178.78	402.29
13	2-丙醇	189.89	295.07	223.49	215.10	169.51	121.51	216.77	205.99	189.89
14	3-甲基-2-丁醇	70.10	165.72	93.82	86.88	89.23	56.25	107.55	50.50	70.10
15	苯甲醛	135.52	58.67	122.53	137.19	201.60	206.95	230.30	219.41	135.52
16	糠醇	35.67	72.36	44.35	53.67	48.26	38.93	101.30	41.35	35.67
17	反-2-辛烯醛	140.24	102.52	106.40	128.53	74.75	45.70	47.92	215.88	140.24
18	反,反-2,4-庚二烯醛	181.49	178.98	150.87	164.15	144.17	109.89	98.02	360.93	181.49
19	乳酸乙酯	11.39	13.73	13.50	13.57	11.97	11.50	13.64	109.76	11.39
20	丁酸	12.43	16.02	11.02	8.19	18.18	11.45	52.92	80.02	12.43
21	辛醛	167.33	66.37	120.10	133.72	104.94	72.09	79.77	121.13	167.33
22	γ-丁内酯	93.84	77.69	74.98	75.39	69.74	70.29	367.65	68.21	93.84
23	2-甲基吡嗪	125.67	142.64	129.89	106.80	94.87	98.63	272.90	49.57	125.67
24	乙酸丁酯	188.97	12.12	54.24	55.06	21.91	14.77	13.37	37.44	188.97
25	1-戊醇	143.57	69.75	123.76	134.56	101.67	80.60	83.06	119.54	143.57
26	2-乙基-3,5-二甲基吡嗪	127.02	300.66	153.82	140.12	129.80	126.44	191.94	496.54	127.02
27	丙酸	97.65	42.04	72.74	72.38	56.46	67.75	77.06	51.91	97.65
28	甲基庚烯酮	219.07	231.83	152.56	145.63	115.84	115.51	80.15	157.98	219.07
29	乙酸异戊酯	246.37	158.46	107.06	125.15	102.67	69.11	76.75	86.35	246.37
30	丙酸丁酯	68.14	12.57	17.94	18.83	21.02	16.51	20.72	16.43	68.14
31	苯乙烯	61.12	76.76	77.76	73.42	58.03	50.36	38.96	38.58	61.12
32	环己酮	174.94	172.07	198.26	208.40	171.00	109.65	93.10	101.27	174.94
33	丁醛	690.60	593.77	486.50	546.60	325.18	256.78	654.70	1 102.30	690.60
34	3-羟基-2-丁酮	97.11	467.59	130.74	106.45	128.94	79.52	422.40	155.39	97.11

醛类中,冻干青麦仁的醛类化合物种类最多且每种 OAV 值较高,在蒸煮处理下含量最低。验证了低温冻干条件下挥发性成分含量相对较高^[14]。以在两种检测方式检测重合性较高的正己醛、苯甲醛为例,除冻干外的工艺处理下其醛类物质种类及含量都明显较少,本研究指纹图谱中的结论基本一致。其在温度较低的速冻以及预冷的处理方式下醛类物质含量和种类也较多,该类成分被认为主要是不饱和脂肪酸的自动氧化和水解的产物^[15]。

酮类一般被认为呈脂香和焦香香气,并且随着碳链增长呈现出增强的花香气息。在冻干处理下较明显的产生了 3,5-辛二烯酮、beta-紫罗兰酮等酮类物质。该酮类物质是由于类胡萝卜素(植物烯或植物甾烯)发生氧化反应和缩合反应而生成的^[16]。

醇类中,以 1-辛烯-3-醇为例,很明显经过蒸煮以及炒制处理后,青麦仁中醇类物质的含量骤减。这可能来源于脂氧合酶对部分脂肪酸的氧化作用、醇脱氢酶对部分醛类物质的还原作用、

表 3 GC-MS 分析显示不同处理方式下的青麦仁主要风味物质的相对含量 (相对内标物 2-辛醇的浓度)

Table 3 GC-MS analysis shows the relative content of main flavor compounds (relative internal standard 2-octanol concentration) in different treatment methods

%

化合物名称	C-QMR	DG-QMR	QMR	PT-QMR	QX-QMR	SD-QMR	YL-QMR	ZE-QMR	ZU-QMR
正己醛	53.59	248.81	70.03	68.60	96.15		73.63	25.37	34.00
庚醛	5.74	11.98	5.93	6.39				4.32	4.32
壬醛	92.20	94.16	50.72	70.36	79.51	47.44	94.79	58.45	38.14
癸醛	29.26	16.66	12.95	19.19	26.99	12.19		11.70	16.30
苯甲醛	46.92	87.06	27.53	67.74	27.30	35.68	30.00	40.65	17.55
苯乙醛	36.52	0.00	26.65	30.46	26.98	18.13	25.05	16.30	11.11
反-2-辛烯醛	25.04	35.04	29.34	27.41	33.97	19.18	29.10	15.46	14.86
反式-2-壬醛	70.02	19.10	24.67	76.90	34.06	40.94	48.20	75.56	28.62
反式 2-己烯醛			9.34	6.49			8.02		3.27
2,4-二甲基苯甲醛	9.67	0.00	0.00						
(E,E)-2,4-壬二烯醛	15.55	19.55	43.22	41.04	32.48	23.61	34.08	13.95	13.21
(E,E)-2,4-庚二烯醛		24.15	15.78	25.89	15.52	17.48	13.67	14.54	
反式-2,4-癸二烯醛				42.72		25.05		73.42	40.14
2-己烯醛					10.37	3.75			
(E)-2-庚烯醛		20.10				8.97		4.18	4.81
3,5-辛二烯酮		47.84		30.02	32.62	19.50		7.22	
3,5-辛二烯-2-酮		52.76	31.29	26.78		14.93	18.84	10.64	7.78
3-辛烯-2-酮	4.67		7.47		10.49		4.53		
棕榈酸甲酯	3.25	16.20	34.71	13.56	23.16	8.21	8.36		3.05
棕榈酸乙酯	1.98	2.22		3.54	4.25	3.89	2.12	2.38	
1-辛烯-3-醇				15.09	42.17	10.44			
2-甲基十五烷					8.71	17.62			14.17
2,6,10-三甲基十五烷				14.14		9.91			
beta-紫罗兰酮	33.00	8.18	40.82	20.73	34.81	20.04	43.16	9.47	19.50
BETA-环柠檬醛	18.05	5.36	9.88	6.30	8.17	4.09	7.05	3.50	4.04
2,6,6-三甲基-1-环己烯基乙醛	7.85	2.17	2.42	1.77	2.77	1.25	3.55		
橙化基丙酮	21.04	0.00	18.97		20.04		29.88		12.35
邻苯二甲酸二丁酯	16.18	12.57	27.63	27.38	27.59	83.39	11.11	61.75	33.57
苯乙醇			7.23		8.44		4.76		
植酮	2.83		8.68	9.95	4.85	5.87	11.76		7.10
橙化基丙酮		3.57		11.96					
邻苯二甲酸异丁酯		4.73	23.89	16.48		37.97			
邻苯二甲酸二异丁酯					16.50	1.80	9.14		23.57
植烷			3.15		3.73	1.02			2.81
十一烷			9.24	10.50	9.22	7.61	11.61	4.99	16.38
十二烷	17.63	17.12		7.54	7.01	4.58	8.91	4.48	6.18
十三烷		3.39	5.89	8.26	6.00	5.46	10.62	4.51	6.57
十四烷	33.98		21.88	27.01	20.57	20.12	34.52	9.77	16.88
正十五烷			74.47	101.76	63.12	76.37	118.73	41.21	55.51
正十六烷	29.87	1.41	68.88	87.33	41.84	60.71	82.03	29.18	41.87
正十七烷	2.61	3.26	11.72	8.91		3.54	10.54	3.92	6.31
正十八烷			5.35	2.71	4.37	1.31	3.72	1.18	2.37
正十九烷		14.09							
正二十烷	0.45		9.58	4.18	10.87	0.68	1.74		1.18
正二十一烷	2.36	7.79	23.22			8.99	6.10	5.07	3.68
正三十一烷	0.28						32.84		
4-甲基十四烷	10.07		7.37		6.85				6.03

续表 3

化合物名称	C-QMR	DG-QMR	QMR	PT-QMR	QX-QMR	SD-QMR	YL-QMR	ZE-QMR	ZU-QMR
3-甲基-十四烷	28.01				15.95		26.43		28.15
7-己基二十二烷	14.35		21.58						
5-丙基十三烷	6.74		17.46				22.96		10.45
1,2-环氧十八烷					5.98	3.27	9.71		4.41
2-正戊基呋喃	100.93	83.50	65.38	58.56	87.78	40.48	59.46	132.50	75.82
萘	13.44	16.09	9.55	26.30	9.84	14.52	9.56	9.12	3.67
1-甲基萘			3.26	26.26		16.44			3.00
2-甲基萘	3.93				4.10		5.28	3.07	
6-甲基四氢化萘	10.01			4.88	8.34	3.14		3.11	
1,4-二甲基-1,2,3,4-四氢萘	7.41			5.46		2.69	13.20	2.22	6.45
十水-1,1,4a,5,6-五甲基-萘	22.61		10.90		10.50		17.70	3.28	9.40
1,2,3,4-四甲基苯			3.55			3.38			
7-戊炔				0.45		13.08		2.32	
甲苯				4.15		0.88		1.59	
5,6-二甲基四氢萘					9.82	8.68	14.23		
2-乙基-6-甲基吡嗪	11.87								
2-甲基-6-乙烯基吡嗪	51.04								
3-乙基-2,5-甲基吡嗪	43.88								
1-辛烯-3-醇		33.04	29.00				18.61		8.40
3,5-辛二烯-2-醇		35.80		2.73					1.93
苯乙烯		11.97	7.82						
顺-3-壬烯-1-醇			12.52		15.35				
1-壬醇			9.04		12.50				
1-环己基-3-甲苯			10.41		10.84		16.89		
2-乙基己醇				11.36				5.25	
1,2,3,4-四氢-2,5,8-三甲基萘				3.67	22.45	12.37	14.02	3.90	6.53

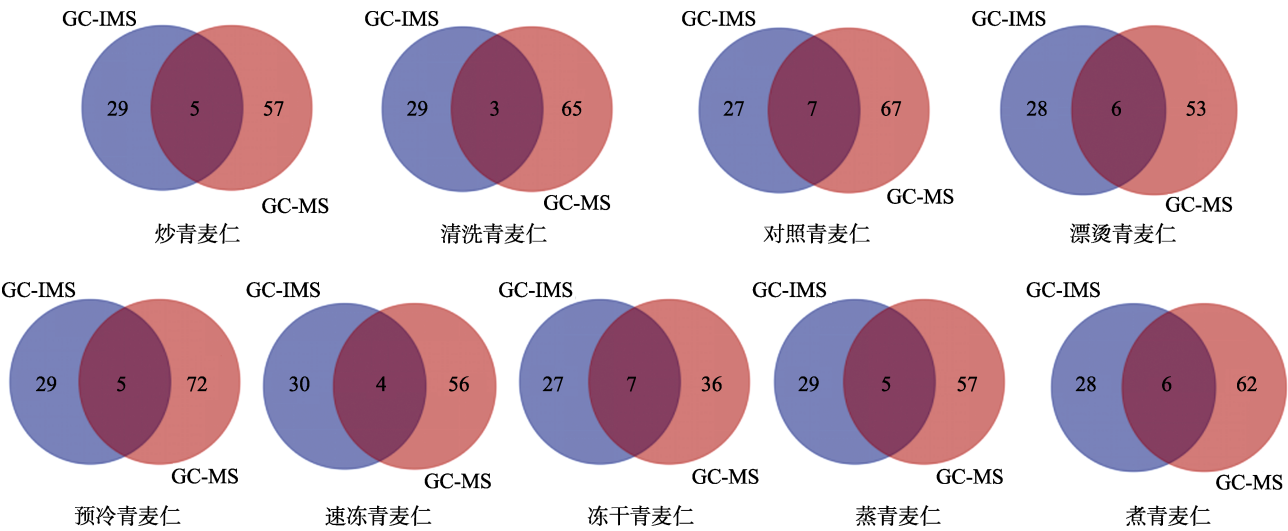


图 3 不同处理方式下 GC-MS 和 GC-IMS 的风味韦恩图
Fig.3 Venn diagram of flavor of GC-MS and GC-IMS under different treatment methods

酯类物质水解反应的结果^[17]，在多种对谷物的研究中被发现^[18]。而在对照、清洗处理下的青麦仁，虽然醇类物质含量较高，但其阈值也较高，对青麦仁香气主要起柔和作用^[19]。

酯类物质是脂肪氧化产生的游离脂肪酸和醇的相互作用形成的脂降解的产物，在青麦仁中的 GC-IMS 检测中发现的乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯等在 GC-MS 中并未检测到，可能由于

表 4 GC-MS 检测下 9 中不同处理方式的青麦仁 OAV 值大于 3 的风味物质
 Table 4 Flavor compounds with OAV value greater than 3 detected by GC-MS

化合物名称	炒青麦仁	冻干青麦仁	对照青麦仁	漂烫青麦仁	清洗青麦仁	速冻青麦仁	预冷青麦仁	蒸青麦仁	煮青麦仁
正己醛	11 908.31	55 290.98	15 561.22	15 245.54	21 367.53		16 362.63	5 638.88	7 554.70
庚醛	1 913.11	3 992.42	1 977.72	2 130.94			887.80	1 440.75	1 439.94
苯甲醛	15 638.68	29 021.02	9 175.62	22 581.03	9 101.67	11 891.95	10 000.13	13 551.13	5 850.96
苯乙醛	9 130.88		6 661.46	7 615.38	6 746.20	4 532.78	6 261.92	4 075.25	2 777.09
反-2-辛烯醛	8 346.35	8 761.00	7 334.53	6 853.10	8 491.98	4 794.53	7 275.29	3 864.12	3 715.26
壬醛	11 525.16	11 769.50	6 339.44	8 794.73	9 938.54	5 930.54	11 848.99	7 306.54	4 767.89
反式-2-壬醛	875 260.40	238 798.60	308 382.40	961 307.90	425 766.50	511 778.60	602 494.20	944 495.80	357 689.20
癸醛	585 296.60	333 287.80	259 007.50	383 882.70	539 753.40	243 762.80	511 941.20	234 007.40	326 066.50
(E,E)-2,4-壬二烯醛	172 759		480 204.10	455 946.90	360 943.60	262 337.40	378 673.90	154 969.60	146 813.30
BETA-环柠檬醛	90 247.53	26 781.94	49 382.47	31 475.77	40 860.24	20 447.01	35 266.86	17 485.56	20 215.25
3-辛烯-2-酮	697 072.70	598 031.40	1 114 721.00	375 238.40	1 564 953.00	243 791.00	676 117.40	90 194.23	
二甲基三硫醚	868 179.00								
十二烷	176 315.80	171 225.30	66 786.07	75 404.45	70 076.75	45 819.05	89 148.79	44 817.44	61 839.85
2-正戊基呋喃	16 822.25	13 916.98	10 896.95	9 760.11	14 629.36	6 747.46	9 910.17	22 082.79	12 636.57
萘	40.73	48.74	28.94	79.68	29.81	44.02	28.98	27.64	11.13
(E)-2-庚烯醛		1 546.04				690.26		321.54	369.99
(E,E)-2,4-庚二烯醛		1 568.07	1 024.64	1 681.45	1 007.67	1 135.17		943.89	
2,4-壬二烯醛		3 910.23			1 585.99		1 922.95		
顺-3-壬烯-1-醇			12 519.45		15 347.34		13 494.16		15 560.32
3, 5-辛二烯-2-酮		105 519.90	62 586.37	53 562.43	407 808.70	29 852.69	37 670.26	21 281.02	
1-辛烯-3-醇		33 044.35	29 001.95	15 093.40	42 174.42	10 439.21	18 605.07		8 404.28
反式 2-己烯醛			549.36	381.60			471.85		192.31
辛酸甲酯			5 255.51						
反式-2,4-癸二烯醛				213 584.80	125 245.80		236 690.10	367 124.40	200 724.60
7-戊炔				4 952.27		67 465.72		25 760.06	
甲苯				29.68		6.32		11.35	
蒎烯				210.45	113.04	6.01	12.32	137.10	9.84

相对含量较低,对类似农作物的研究表明酯类化合物对农作物香气无特殊贡献^[20]。

杂环类化合物大多是由还原糖降解产生,对青麦仁的风味起到不可忽视的作用,尤其是在炒制处理下,2-戊基呋喃就被认为是炒制过程中美拉德反应的主要产物^[21]。也属于焙烤类食品的特征风味^[22]。

综上,可以根据不同种化合物的总体含量初步对青麦仁的处理方式进行判断。

2.4 不同处理方式下青麦仁样品的香气轮廓图

对 9 种不同处理方式下的青麦仁中 OAV 值大于 100 的风味化合物结合其风味特征,采用八个感官描述词来评价其香气:绿色脂肪、苦杏仁样、玫瑰甜香、蜡状醛香、蘑菇干草香、柑橘果香、蔬菜青香、辛辣干柏油,在 OAV 值相差不大的情况下按照相对含量建立表 5,并绘制香气轮廓图。

从图 4 中可以看出,经不同方式处理的青麦仁在绿色脂肪的香气方向比较接近且以此为主,绿色脂肪主要由正己醛、庚醛、顺-3-壬烯-1-醇、反-2-辛烯醛、反式-2-壬醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、反式-2,4-癸二烯醛等醛类化合物贡献,尤其是冻干处理的青麦仁,其绿色脂肪样香气相对占比尤为高,考虑到是冻干处理导致醛类物质含量增加,与本研究指纹图谱结论一致。

其中,对照、漂烫、清洗青麦仁的风味轮廓图较为相似,依旧以绿色脂肪为主,且含量相当,在经清洗以及漂烫处理后,蘑菇干草香有所降低,可能是 1-辛烯-3-醇等物质含量的减少所致,而蜡状醛香的贡献稍有增加,可能是壬醛、癸醛、反式-2-己烯醛等醛类物质增加所致;经炒制处理的青麦仁风味轮廓图与其他处理方式差异最大,尤其是蘑菇干草香含量下降明显,与本研究经炒制

表 5 九种青麦仁八个香气描述词的相对含量
Table 5 Relative contents of eight aroma descriptors of nine Maize Species %

样品/描述词	炒	冻干	对照	漂烫	清洗	速冻	预冷	蒸	煮
绿色脂肪	169.93	378.73	201.48	288.96	227.53	135.23	198.69	226.80	139.96
蜡状醛香	121.47	110.82	73.00	96.04	106.50	59.63	102.81	70.15	57.72
蘑菇干草香	4.67	85.80	67.76	26.78	10.49	14.93	41.97	10.64	16.18
玫瑰甜香	54.57	5.36	36.52	36.76	35.16	22.22	32.10	19.80	15.15
苦杏仁样	46.92	87.06	27.53	67.74	27.30	35.68	30.00	40.65	17.55
辛辣干柏油	13.44	16.09	9.55	26.30	9.84	14.52	9.56	9.12	3.67
柑橘果香	0.00	0.00	0.00	4.15	0.00	0.88	0.00	1.59	0.00
蔬菜青香	0.00	0.00	0.00	0.00	87.78	40.48	59.46	0.00	75.82

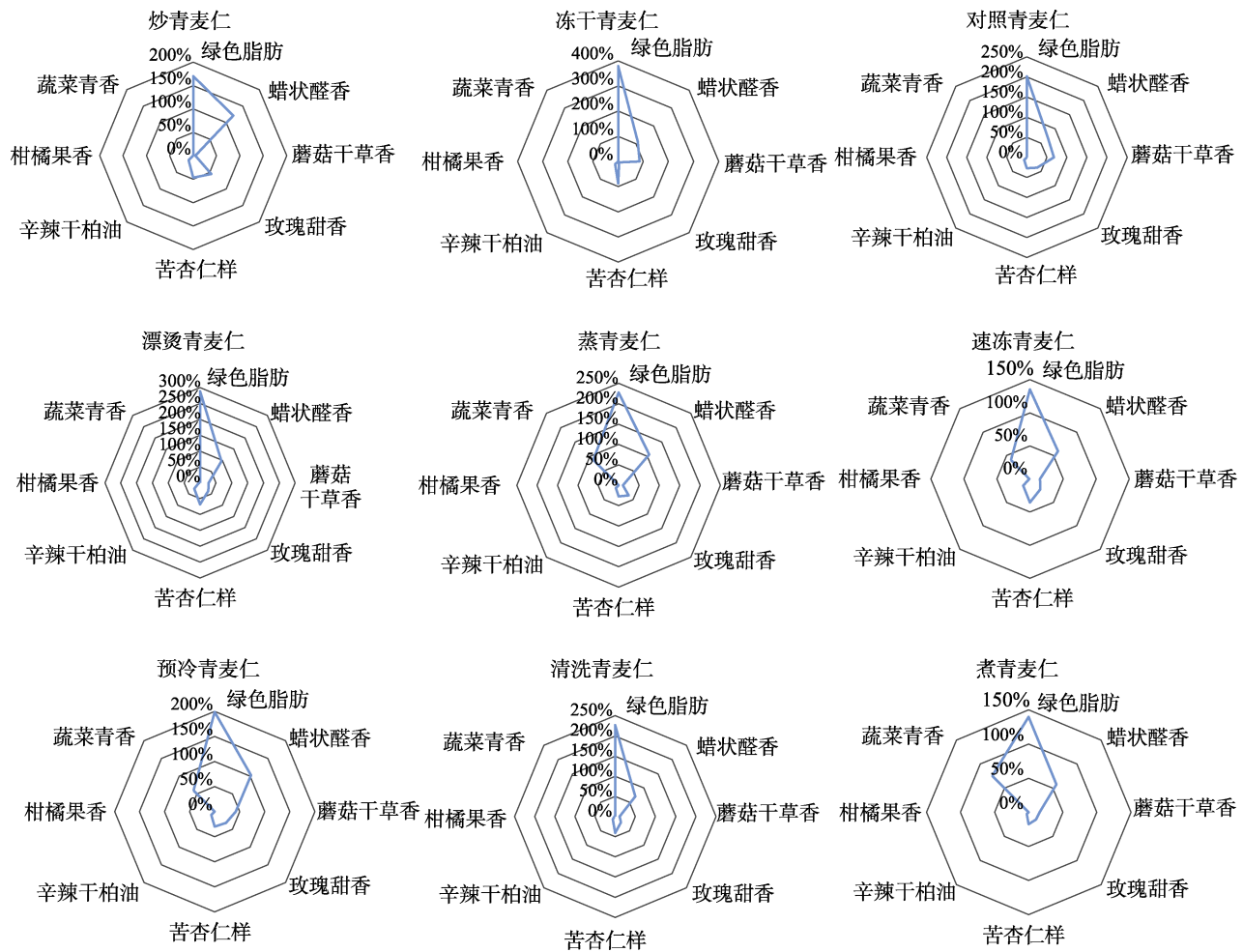


图 4 9 种青麦仁样品的香气轮廓图
Fig.4 Aroma profile of 9 Green wheat kernel samples

处理后青麦仁醇酮类物质减少的结论一致;速冻、预冷以及蒸煮处理方式下的风味轮廓图较为相似,体现在蔬菜青香(2-正戊基呋喃等化合物含量增加所致)、柑橘果香(甲苯等化合物含量增加所致)都有所增加,蜡状醛香有所下降。与本研究 GC-IMS 谱图变化趋势一致。

3 结论

在对速冻、清洗、漂染、预冷、蒸、煮、炒、冻干以及对照青麦仁通过 GC-MS 分析,共得到 199 种风味物质,其中不同处理方式下 OAV > 100 的关键呈香物质主要以正己醛、庚醛、苯甲醛、苯乙醛、反-2-辛烯醛、壬醛、反式-2-壬醛、癸醛、

(E,E)-2,4-壬二烯醛、BETA-环柠檬醛等醛类为主。GC-IMS 共检测出 68 种物质, 其中 34 种在库中能检索到对应的化合物名称。总体看来, 在不同处理方式下青麦仁所含的主要风味物质是固定的, 比如, 正己醛、壬醛、1-辛烯-3-醇、苯甲醛、反-2-辛烯醛、2-正戊基呋喃等在采用两种分析时均被证明是不同处理方式下青麦仁的主要风味物质。但对于不同处理方式的特征风味还是有对应的变化。初步认为, 清洗、漂烫工艺与对照青麦仁的风味差异不大, 且对照和清洗青麦仁中醇类物质含量最多, 在经其他处理方式后醇类物质的含量有明显的下降; 与玉米和青豆的变化不同, 酮类物质在对照和清洗青麦仁中含量最多, 在其他处理方式下均有减少的趋势, 可能由于青麦仁本身酮类物质的含量就较高; 经预冷、速冻等工艺处理后, 总体青麦仁香气轮廓不变, 醛、酯类物质含量有所增加, 速冻处理后的青麦仁酯类物质含量最多; 在经冻干处理后, 青麦仁中醛类物质含量较多, 而经蒸煮处理后醛类物质明显下降, 达到最低, 与过热蒸汽处理对燕麦风味影响结论一致^[23]; 在炒制处理后吡嗪等杂环类化合物含量增加。根据本研究中不同处理方式下关键呈香物质的差异, 下一阶段可结合相关加工产生特异性风味的工艺进一步进行精细化研究, 以寻找最佳的加工方式。

参考文献:

- [1] 郭东旭, 张康逸, 高玲玲, 等. 乳酸菌发酵酸面团对青麦仁面包品质的影响[J/OL]. 食品工业科技: 1-13[2020-09-01]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20200707.1106.002.html>.
- [2] 中国营养学会. 中国居民膳食纤维指南 2016[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2016.
- [3] 张康逸, 何梦影, 康志敏, 等. 青麦仁代餐粉的配方优化[J]. 现代食品科技, 2020, 36(1): 184-191.
- [4] 陈欣欣, 张国治, 贺国亚. 青麦仁面包老化过程中品质分析[J]. 粮食加工, 2020, 45(3): 13-17.
- [5] 张国治, 杨徐宁, 卫阿枝, 等. 青麦仁面条品质分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2019, 40(1): 62-67.
- [6] 张康逸, 何梦影, 郭东旭, 等. 不同干燥工艺对捻转品质和挥发性风味成分的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(2): 75-80, 85.
- [7] MATSUSHITA K, TERAYAMA A, GOSHIMA D, et al. Optimization of enzymes addition to improve whole wheat breadmaking quality by response surface methodology and optimization technique[J]. Journal of food science and technology, 2019, 56(3), 1454-1461.
- [8] 张琳, 张仁堂. 我国全麦食品品质改良研究进展[J]. 粮油食品科技, 2020, 28(2): 36-42. DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.02.006.
- [9] WANG S, CHEN H, SUN B, et al. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2019, 315: 126-158.
- [10] 梁天一, 杨娟, 董浩, 等. 基于 GC-IMS 技术鉴别不同年份新会陈皮中的挥发性风味物质[J]. 中国调味品, 2020, 45(4): 168-173.
- [11] 金文刚, 陈小华, 耿敬章, 等. 基于气相-离子迁移谱分析不同产地“汉中仙毫”气味指纹差异[J/OL]. 食品与发酵工业: 1-11[2020-11-14]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.025578>.

- JIN W G, CHEN X H, GENG J Z, et al. Analysis of odor fingerprints of “Hanzhong Xianhao” from different habitats based on gas chromatography ion mobility spectrometry[J/OL]. Food and fermentation industry: 1-11[2020-11-14]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.025578>.
- [12] 白璐. 金华火腿风味品级研究[D]. 渤海大学, 2020.
- BAI L. Food industry division[D]. Bohai University, 2020.
- [13] LUDMILLA C O, MARCIO S, CAROLINE J S. Development of whole grain wheat flour extruded cereal and process impact on color, expansion, and dry and bowl-life texture[J]. LWT -Food Science and Technology, 2017, 75: 261-270.
- [14] 蔡路昀, 年琳玉, 曹爱玲, 等. 不同干燥方式对中国对虾风味组分的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(11): 291-298.
- CAI L Y, NIAN L Y, CAO A L, et al. Effects of different drying methods on flavor components of *Penaeus chinensis*[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2017, 33(11): 291-298.
- [15] XU X Q, MO H Z, YAN M C, et al. Analysis of characteristic aroma of fungal fermented Fuzhuan brick-tea by gas chromatography/mass spectrophotometry. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2007, 87(8): 1502-1504.
- [16] MAPARI S A, NIELSEN KFLARSEN T O, FRISVAD J C, et al. Exploring fungal biodiversity for the production of watersoluble pigments as potential natural food colorants[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2005, 16(2): 231-238. DOI:10.1016/j.copbio.2005.03.004.
- [17] BOTH J, ESTERES V P, SANTETTI G S, et al. Phenolic compounds and free sulfhydryl groups in whole grain wheat flour modified by xylanase[J]. Journal of the science of food and agriculture, 2019, 99(12): 5392-5400.
- [18] 黄亚伟, 徐晋, 王若兰, 等. HE-SPME/GC-MS 对五常大米中挥发性成分分析[J]. 食品工业, 2016(4): 266-269.
- HUANG Y W, XU J, WANG R L, et al. Analysis of volatile components in Wuchang rice by he-spme/GC-MS[J]. food industry, 2016(4): 266-269.
- [19] 杨妍, 马晓军, 王黎瑾. 马铃薯泥挥发性风味物质研究[J]. 食品科技, 2007, 32(2): 100-105.
- YANG Y, MA X J, WANG L J. Study on volatile flavor compounds in mashed potato[J]. Food technology, 2007, 32(2): 100-105.
- [20] 李俊, 刘辉, 陈中爱, 等. 冻藏对洋芋粳营养成分及风味物质的影响[J]. 食品科技, 2019, 44(10): 63-68.
- LI J, LIU H, CHEN Z A, et al. Effect of frozen storage on nutritional components and flavor substances of potato Baba[J]. Food technology, 2019, 44(10): 63-68.
- [21] 卢晓丹, 张敏. 豆汁的风味物质分析[J]. 中国食品学报, 2014, 14(12): 164-172.
- LU X D, ZHANG M. Analysis of flavor compounds in soybean juice[J]. Chinese Journal of food, 2014, 14(12): 164-172.
- [22] 祁岩龙, 冯怀章, 于洋, 等. 美拉德反应研究进展及在食品工业中的应用[J]. 食品工业, 201839(3): 248-252.
- QI Y L, FENG H Z, YU Y, et al. Research progress of Maillard reaction and its application in food industry[J]. food industry, 201839(3): 248-252.
- [23] 常盈. 过热蒸汽处理对燕麦原料贮藏及加工品质的影响[D]. 西安: 陕西师范大学, 2015.
- CHANG Y. Effect of superheated steam treatment in food industry on storage and processing quality of oat raw materials[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2015. 图
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn/ch/index.aspx>), 中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。