DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250228006
引用格式: 赵中琪, 李建龙, 胡凯弟, 等. 顶空箭型固相微萃取联合气相色谱-质谱技术分析中国及欧洲粳米米饭挥发性成分差异[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(5): 224–233.
ZHAO ZQ, LI JL, HU KD, *et al*. Analysis of differences in volatile components between Chinese and European Japonica rice cooked by headspace arrow-type solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(5): 224–233. (in Chinese with English abstract).

顶空箭型固相微萃取联合气相色谱-质谱技术分析中国及欧洲粳米米饭挥发性成分差异

赵中琪[1,2,3,4,5], 李建龙[1], 胡凯弟[1], 金若芸[2,3,4,5], 张 怡[2,3,4,5], 韩曦莹[2,3,4,5], 李绍波[2,3,4,5], 吴文林[2,3,4,5], 肖全伟[2,3,4,5], 刘书亮[1*]

[1. 四川农业大学食品学院, 雅安 625014; 2. 成都市食品检验研究院, 成都 611130;
3. 国家市场监督管理总局重点实验室(新食品原料监测与评价), 成都 611130;
4. 国家市场监督管理总局重点实验室(营养与健康化学计量及应用), 北京 100029;
5. 辐照保藏和效应四川省重点实验室, 成都 611130]

摘 要: 目的 探究中国与欧洲粳米米饭之间的挥发性成分差异。**方法** 采用顶空箭型固相微萃取(headspace arrow-type solid-phase microextraction, HS-SPME Arrow)联合气相色谱-质谱技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定, 并应用主成分分析(principal component analysis, PCA)、树状层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)、正交偏最小二乘法分析(orthogonal partial least squares analysis, OPLS-DA)等化学计量学方法及香气活性值(odor activity value, OAV)对中国与欧洲粳米米饭挥发性成分进行分析。**结果** 基于 HS-SPME Arrow 联合 GC-MS 对中国及欧洲粳米米饭分别鉴定出 130 种和 129 种挥发性成分; 通过 PCA 及 HCA 揭示了中国与欧洲粳米米饭样本挥发性成分之间的差异; 运用 OPLS-DA 中的变量投影重要性(variable importance in projection, VIP)值确定中国与欧洲粳米米饭间的差异挥发性成分, 并通过 OAV 进一步筛选出 4 种关键差异挥发性成分, 分别为 2-正戊基呋喃(中国 26.98、欧洲 6.48)、正己醇(中国 4.51、欧洲 0.07)、反-2-辛烯醛(中国 15.61、欧洲 4.82)、反式-2,4-癸二烯醛(中国 369.42、欧洲 84.94)。**结论** 本研究揭示了中国及欧洲粳米米饭之间的挥发性成分差异显著, 为特色大米品牌建设与附加值提升提供参考依据。

关键词: 米饭; 顶空箭型固相微萃取技术; 气相色谱-质谱技术; 挥发性化合物; 香气活性值

收稿日期: 2025-02-28
基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFF0710405); 四川省科技计划重点研发项目(2023YFS0402); 国家市场监督管理总局科技计划项目(2023MK156); 南充市重点研发项目(23ZYZFSF0008)

第一作者: 赵中琪(1991—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全、风味物质研究。E-mail: zhaozhongqi2025@163.com
***通信作者:** 刘书亮(1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全。E-mail: lsliang999@163.com

Analysis of differences in volatile components between Chinese and European Japonica rice cooked by headspace arrow-type solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

ZHAO Zhong-Qi[1,2,3,4,5], LI Jian-Long[1], HU Kai-Di[1], JIN Ruo-Yun[2,3,4,5], ZHANG Yi[2,3,4,5], HAN Xi-Ying[2,3,4,5], LI Shao-Bo[2,3,4,5], WU Wen-Lin[2,3,4,5], XIAO Quan-Wei[2,3,4,5], LIU Shu-Liang[1*]

(1. *College of Food Science*, *Sichuan Agricultural University*, *Ya'an* 625014, *China*; 2. *Chengdu Institute of Food Inspection*, *Chengdu* 611130, *China*; 3. *Key Laboratory of Monitoring and Assessment on Novel Food Raw Materials*, *State Administration for Market Regulation*, *Chengdu* 611130, *China*; 4. *Key Laboratory of Chemical Metrology and Applications on Nutrition and Health*, *State Administration for Market Regulation*, *Beijing* 100029, *China*; 5. *Irradiation Preservation and Effect Key Laboratory of Sichuan Province*, *Chengdu* 611130, *China*)

ABSTRACT: Objective To investigate the differences in volatile components between Chinese and European Japonica rices. **Methods** Headspace arrow-type solid-phase microextraction (HS-SPME Arrow) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used for determination, and principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA), orthogonal partial least squares analysis (OPLS-DA) and odor activity value (OAV) were applied to analyze the volatile components of Chinese and European Japonica rice. **Results** The 130 kinds of and 129 kinds of volatile components were identified based on HS-SPME Arrow combined with GC-MS for Chinese and European Japonica rices, respectively. Differences between the volatile components of Chinese and European Japonica rices were revealed by PCA and HCA; variable importance in projection (VIP) values in OPLS-DA were applied to determine the differential volatile components between Chinese and European Japonica rices, and 4 kinds of key differential volatile components were further screened by the OAV, which were 2-*n*-pentylfuran (26.98 in China, 6.48 in Europe), *n*-hexanol (4.51 in China, 0.07 in Europe), *trans*-2-octenal (15.61 in China, 4.82 in Europe) and *trans*-2,4-decadienal (369.42 in China, 84.94 in Europe). **Conclusion** The study reveal significant differences in volatile components between Chinese and European Japonica rices, providing a reference basis for the construction of branding and value-added enhancement of speciality rice.

KEY WORDS: rice; headspace arrow-type solid-phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; volatile compounds; odor activity value

0　引　言

大米是全球一半以上人口的主食, 其品质特征与地理来源密切相关。按照 GB/T 1354—2018《大米》中的定义, 大米可以分为籼米、粳米、籼糯米、粳糯米 4 类[1], 即籼米、粳米、糯米 3 大类。中国大米的特点在于其多样的口感与丰富的营养。不同产地的大米因气候、土壤等自然条件的不同, 展现出各异的风味。如东北的五常大米, 以其颗粒饱满、饭粒油亮、香味浓郁而闻名遐迩; 江南的粳米, 口感软糯, 深受消费者喜爱。欧洲因为纬度偏北, 适合种植大米的土地并不多, 种植生产大米的国家以意大利和西班牙为主, 其他国家如希腊、葡萄牙、法国、俄罗斯、罗马尼亚、保加利亚和匈牙利也有稻米生产, 欧洲大米拥有严格的品质与产地认证体系, 常被用于高端餐饮, 在市面上拥有较高附加值。

随着生活水平的提高和生产技术的发展, 人们开始更关注食品的内在价值, 如营养、健康、品质、产地来源等。特殊的产地来源意味着优越的生长环境, 进而使得食品具有区别于其他产地的独特优势。据瑞士公共卫生联邦局的统计数据, 82%的消费者表示选择食品的主要依据是食品产地来源[2]。而实现"产地溯源"的重要一步就是对产地间的差异性进行分析, 找出关键差异成分或特性。目前, 在大米主产区间的差异性分析研究较多, 例如夏巧丽等[3]利用挥发性风味物质对中国及泰国大米进行差异成分分析; 邱彦超等[4]利用挥发性风味物质对查哈阳、五常和建三江的大米进行差异化分析。

米饭是主要的米制主食, 而米饭的香气是评价大米品质的重要指标, 大米在蒸煮过程中, 其中的挥发性化合物被蒸发, 淀粉崩解、蛋白质变性和脂质降解以及内源酶(脂肪酶、脂氧合酶)催化的各种化学反应和其他非酶促反应的发生[5], 使米饭相较于大米来说具有更加丰富的香气。产于不同地区的大米所蒸煮而成的米饭在挥发性风味物质的组成上也存在一定差异。

近年来, 顶空箭型固相微萃取技术(headspace arrow-type solid-phase microextraction, HS-SPME Arrow)逐

渐发展成为更优于传统顶空固相微萃取(headspace-fiber solid-phase microextraction, HS-SPME Fiber)的新技术[6]。与之相比, HS-SPME Arrow 所配备的萃取纤维头采用了更好的保护吸附材料, 具有更大的涂层面积, 同时更长、更粗、更坚韧、使用寿命更长, 吸附量也明显增加, 具有更高的灵敏度和萃取效率。张世雄等[7]将 HS-SPME Arrow 与 HS-SPME Fiber 比较后发现, HS-SPME Arrow 技术在挥发性化合物测定方面明显优于 HS-SPME Fiber 技术。目前少见采用 HS-SPME Arrow 联合气相色谱-质谱技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)对不同产地粳米米饭挥发性成分分析的相关报道, 尤其是针对中国与欧洲两产地。本研究采用 HS-SPME Arrow 联合 GC-MS 进行挥发性成分的测定, 并应用主成分分析(principal component analysis, PCA)、树状层次聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)、正交偏最小二乘法分析(orthogonal partial least squares analysis, OPLS-DA)等化学计量学方法及香气活性值(odor activity value, OAV)对中国及欧洲粳米米饭的挥发性成分进行差异研究, 旨在探究中国及欧洲粳米米饭之间的挥发性成分差异, 为特色大米品牌建设与附加值提升提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

5 组欧洲粳米、5 组中国粳米, 分别标记为 E1~E5 及 C1~C5; 因相关机构的商业保密要求, 上述样品仅展示产地及品类(大类), E1~E5 分别为意大利(Arborio)、法国(朗德)、西班牙(Bomba)、俄罗斯(Favorit)及希腊(Glace), C1~C5 分别为吉林(吉粳)、黑龙江(稻花香)、江苏(南粳)、江西(晚野香优)及湖北(鄂香); 上述样品均由相关的进出口机构及粮油机构提供, 以确保样品真实性。

萃取头: 1.1 mm DVB/Carbon WR/PDMS, 涂层厚度 120 μm, 涂层长度 20 mm; 顶空瓶: 20 mL, 配备磁性盖(美国安捷伦科技有限公司)。

正构烷烃(C_{10}~C_{29})、甲醇(色谱纯, 上海安谱实验科技股份有限公司); 内标 2,4,6-三甲基吡啶(trimethylphenyl, TMP)(纯度为 99.9%, 美国 Sigma-Aldric 公司)。

1.2 仪器与设备

8890-7000E 气相色谱-质谱联用仪、DB-WAX UI 色谱柱(60 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦科技有限公司); PAL RTC 样品前处理及多功能进样平台(广州智达实验室科技有限公司); ME203 电子天平(精度 0.001 g, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 溶液的配制

TMP 内标储备液(10000 μg/mL): 称取 100 mg 的 TMP, 在 10 mL 容量瓶中用甲醇定容到 10 mL。

TMP 内标使用液(10 μg/mL): 用甲醇将内标储备液(10000 μg/mL)逐级稀释成合适的质量浓度, 最终制备成 10 μg/mL 的内标使用液。

1.3.2 样品制备

米饭的制备参考 GB/T 15682—2008《粮油检验 稻谷、大米蒸煮食用品质感官评价方法》。称取 10 g 大米(采用 3 平行实验)于铝盒当中, 用蒸馏水淘洗, 逆时针搅拌 10 圈, 快速换水重复上述动作, 再用蒸馏水进行冲洗, 把每个样品的淘洗时间控制在 5 min, 按照水米比 1:1.3(体积比)加入蒸馏水, 浸泡 30 min。向蒸锅里加入适量的水, 然后加热到水沸腾, 将浸泡好大米的铝盒放入蒸锅中蒸制 40 min, 闷制 20 min。

1.3.3 HS-SPME Arrow 联合 GC-MS 测定米饭挥发性风味物质

米饭按照 1.3.2 蒸煮完成后, 快速称取 2.000 g 放入 20 mL 顶空瓶中, 再加入 10 μL TMP 内标使用液(10 μg/mL), 待处理。

在仪器工作站配置萃取温度、萃取时间及脱附时间等仪器处理参数。设置条件: 样品萃取前萃取头 245 ℃老化 10 min, 萃取温度 70 ℃对样品挥发性物质进行萃取处理 60 min, 萃取完成后将萃取头移至进样口处进行 250 ℃脱附进样 6 min。

气相色谱-质谱联用仪的色谱条件为: 进样口温度设置为 250 ℃, 不分流进样, 载气为 He, 柱流量设置为 1.0 mL/min。色谱柱选用安捷伦 DB-WAX UI (60 m×0.25 mm, 0.25 μm), 柱温箱升温程序为: 初始温度 50 ℃, 以 4 ℃/min 升温至 250 ℃, 保持 10 min; 质谱条件为: 电离方式为电子轰击(electron impact, EI), 电子能量为 70 eV, 离子源温度为 250 ℃, 溶剂延迟 3 min。质量扫描范围为 50~450 amu。

1.3.4 米饭挥发性化合物定性分析

采用安捷伦的“未知物分析软件”进行定性分析处理, 对峰检测进行总离子流色谱图(total ion chromatogram, TIC)分析, 将样品质谱图内各个化合物的离子碎片峰与目标化合物的离子碎片峰进行比对, 谱库选用 NIST23, 最小匹配因子为 80[8], 且最终结果删减了其中的硅氧峰和样品空白(萃取头空白)。同时, 在相同色谱柱及仪器运行条件下进样正构烷烃(C_{10}~C_{29})来获得其保留时间用以计算挥发性成分的保留指数(retention index, RI)进行定性。RI 的计算如公式(1):

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

式中: n 为第 n 个碳原子数; t_x 为被分析化合物的保留时间, min; t_n 和 t_{n+1} 为正构烷烃特征峰中碳原子数分别位于 n 和 n+1 处的保留时间, min, $t_n<t_x<t_{n+1}$。

1.3.5　米饭挥发性化合物定量分析

在样品前处理过程中向 20 mL 顶空样品瓶中均加入 10 μL TMP 内标使用液(10 μg/mL), 即 100 ng TMP。采用内标法对挥发性化合物进行半定量分析, 样品均进行 3 次平行测定。单个挥发性成分的含量 C_i(ng/g)计算如公式(2)所示:

$$C_i=\frac{(S_i\times M_{is})}{(S_{is}\times M_i)} \quad (2)$$

式中: S_i 为挥发性化合物峰面积; M_{is} 为内标 TMP 质量, ng; S_{is} 为内标 TMP 的峰面积; M_i 为样品的称样量, g。

1.3.6　米饭香气活性值

香气活性值(odor activity value, OAV)用来评价单个挥发性成分对整体香气的贡献[9], 计算如公式(3)所示:

$$\mathrm{OAV}=\frac{C_i}{\mathrm{OT}_i} \quad (3)$$

式中: C_i 为挥发性化合物 i 的含量, mg/m^3, 由公式(2)中 C_i 按气体密度 1.293 kg/m^3 进行单位换算; OT_i 为挥发性化合物 i 的气味阈值, mg/m^3。

1.4　数据处理

基于 NIST23 谱库及 RI 对挥发性化合物进行定性, 定量通过与内标物的峰面积比较, 得到挥发性成分的含量, 单位为 ng/g。Microsoft office2021 进行数据统计; OriginPro 2024 绘制雷达图、饼状图; SIMCA 14.1 进行 PCA、HCA、OPLS-DA, 计算变量投影重要性(variable importance in projection, VIP)值; TBtools-II绘制热图; SPSS Statistics 29 进行单因素方差分析(one-way analysis of variance, ANOVA)分析。

2　结果与分析

2.1　基于 HS-SPME Arrow 联合 GC-MS 的粳米米饭挥发性成分分析

通过 HS-SPME 联合 GC-MS 技术对分别产自中国及欧洲的 10 组粳米米饭样本进行检测及鉴定, 10 组样本共计检出 185 种挥发性化合物, 其中醛类 26 种、醇类 30 种、酚类 9 种、酮类 32 种、酯类 52 种、酸类 10 种、烯萜类 12 种、杂环类 7 种、烷烃类 7 种。产自中国的 C1~C5 样本(简称中国样本)共计检出 130 种挥发性化合物, 其中醛类 19 种、醇类 21 种、酚类 6 种、酮类 27 种、酯类 32 种、酸类 7 种、烯萜类 7 种、杂环化合物 5 种、烷烃类 6 种。产自欧洲的 E1~E5 样本(简称欧洲样本)共计检出 129 种挥发性化合物, 其中醛类 20 种、醇类 19 种、酚类 7 种、酮类 24 种、酯类 31 种、酸类 7 种、烯萜类 8 种、杂环化合物 6 种、烷烃类 7 种。

中国与欧洲两产地样本挥发性化合物种类雷达指纹图及挥发性化合物含量雷达指纹图如图 1~2 所示; 结合图 1~2 可以看出, 欧洲样本及中国样本在挥发性成分检出种类的总数量相近, 没有明显差异; 欧洲样本及中国样本在检出的醛类、酚类、酯类、酸类、烯萜类及杂环化合物种类数量相近, 没有明显差异, 但在醇类及酮类化合物种类数量上中国样本多于欧洲样本。不同类别化合物在不同产地样本之间含量存在差异, 中国样本检出的醛类、醇类、酚类、酮类、酯类、酸类、烯萜类及杂环化合物含量均高于欧洲样本, 其中酯类化合物在中国与欧洲两产地间的含量差异尤为明显。

由图 3 可见, 中国样本挥发性成分中酯类含量最高, 约占 41%, 其次是醛类, 约占 18%, 酮类、杂环化合物、醇类、酸类、酚类及烯萜类分别占 13%、7%、7%、7%、6%及 1%。由图 4 可见, 在欧洲样本挥发性成分中, 醛类为含量占比最大的类别, 约占 30%, 其次是酯类, 约占 20%, 而酮类、酚类、杂环化合物、醇类、酸类及烯萜类分别占比为 19%、9%、7%、7%、6%及 2%。对比可知, 中国及欧洲两产地样本在挥发性成分不同类别化合物含量占比上具有一定区别。

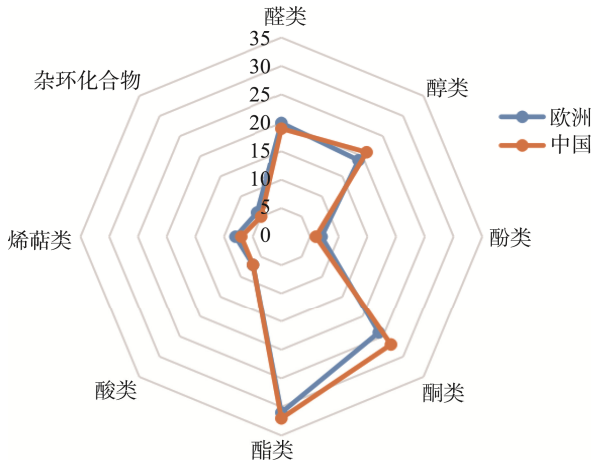


图 1　中国与欧洲粳米米饭挥发性化合物种类雷达指纹图

Fig.1　Radar fingerprints of volatile compounds type in Chinese and European Japonica rice

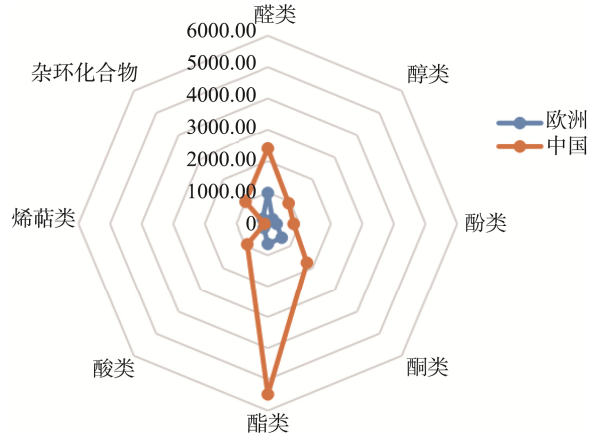


图 2　中国与欧洲粳米米饭挥发性化合物含量雷达指纹图

Fig.2　Radar fingerprints of volatile compounds content in Chinese and European Japonica rice

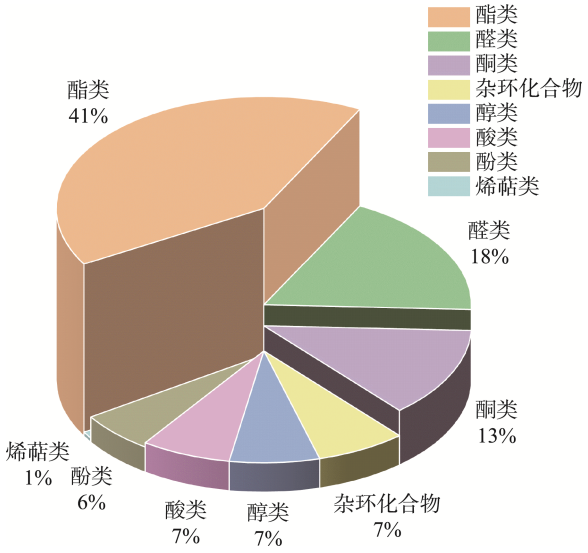


图 3 中国粳米米饭挥发性化合物含量占比图

Fig.3 Proportion of volatile compounds in Chinese Japonica rice

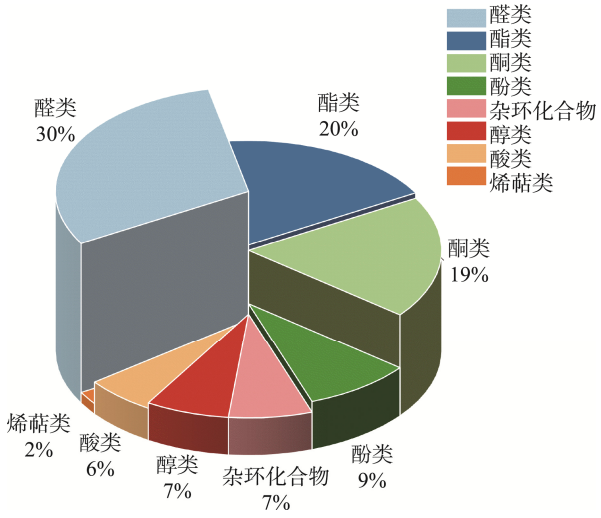


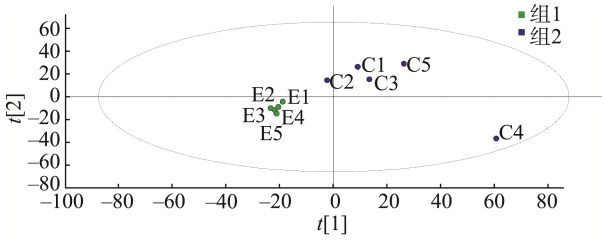
图 4 欧洲粳米米饭挥发性化合物含量占比图

Fig.4 Proportion of volatile compounds in European Japonica rice

2.2 中国及欧洲粳米米饭挥发性成分差异分析

PCA 是一种将数据矩阵的变化降维至少量主成分中的无监督方法[10]，为了对不同产地(产区)样本挥发性成分进行差异性分析，首先利用 SIMCA 14.1 软件采用 PCA 对 C1~C5、E1~E5 进行数据降维处理，得到前 2 个 PC 的不同产地(产区)样本的得分散点图(图 5)及 HCA(图 6)。如图 5 所示，全部样本均位于 95%置信区间内，产自欧洲的粳米米饭样本 E1~E5 聚集在一起，被归为 Group 1，位于坐标轴负半轴，产自中国的粳米米饭样本 C1~C5 被归为 Group 2，总体位于坐标轴正半轴，Group 1 及 Group 2 表现出较大的分离；其中 $R^2X[1]$、$R^2X[2]$分别表示第 1 主成分贡献率(52.5%)及第 2 主成分贡献率(23.8%)，PCA 结果表明这 2 个主成分可以反映样本挥发性成分数据差异，且累计方差贡献率达到 76.3%，认为选取上述 PC1 及 PC2 分析目标样本具有较好的可靠性。如图 6 所示，样本的 HCA 结果与样本的主成分得分散点图结果相一致，欧洲样本被归为 Group 1，而中国样本被归为 Group 2，HCA 将两个产地的样本进行了明确分离。

在 PCA 的基础上，为了进一步探究不同产地(产区)样本特征挥发性成分的差异，将数据矩阵 X(样本的预测变量矩阵)分解为两个部分：与响应变量 Y 相关的预测主成分和与 Y 无关的正交主成分，预测主成分用于预测和解释组间差异，而正交主成分则用于解释组内差异，同时排除与组别无关的变量影响，选择继续采用 OPLS-DA 对样本数据进行进阶分析，将挥发性成分作为因变量，不同产地(产区)作为自变量，分析结果如图 7，通过 OPLS-DA，中国及欧洲米饭样本分离更加清晰；本次分析中自变量拟合指数(R^2X)=0.874，因变量拟合指数(R^2Y)=0.998，模型预测指数(Q^2)=0.978，对上述模型参数进行分析，自变量拟合指数(R^2X)、因变量拟合指数(R^2Y)及模型预测指数(Q^2)均超过 0.5，模型拟合结果可接受[11]。经过 200 次置换检验，如图 8 所示，本研究所构建的 OPLS-DA 模型 Q^2 回归线与坐标轴纵轴相交点小于 0，证明模型不存在过拟合，模型在性能上拟合较好，可以用于下一步筛选出差异性挥发性化合物。



$R^2X[1]$=0.525 $R^2X[2]$=0.238 Ellipse: Hotelling's T2 (95%)

图 5 中国与欧洲粳米米饭 PCA

Fig.5 PCA of Chinese and European Japonica rice

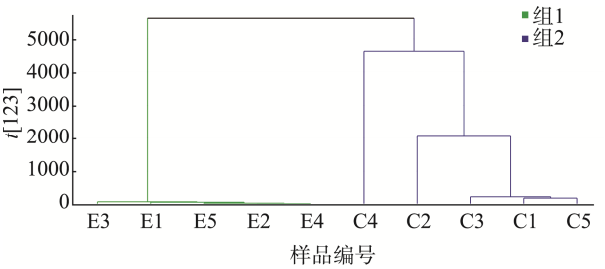
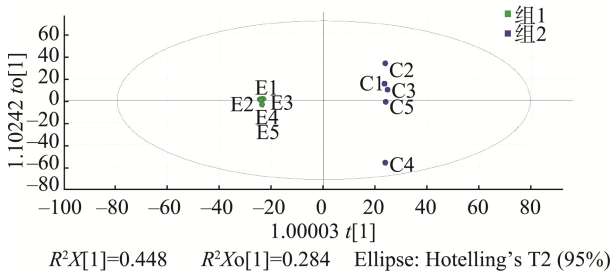


图 6 中国与欧洲粳米米饭树状 HCA 图

Fig.6 HCA of Chinese and European Japonica rice



$R^2X[1]$=0.448　$R^2Xo[1]$=0.284　Ellipse: Hotelling's T2 (95%)

图 7　中国与欧洲粳米米饭 OPLS-DA

Fig.7　OPLS-DA of Chinese and European Japonica rice

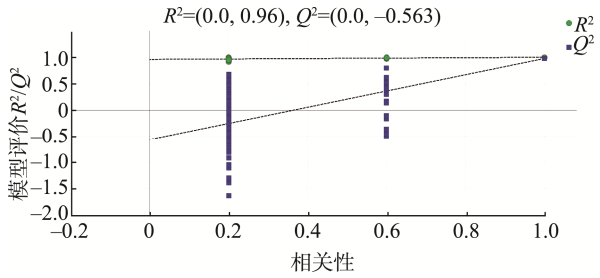


图 8　中国与欧洲粳米米饭模型交叉置换检验验证结果

Fig.8　Validation results of model cross replacement test for the Chinese and European Japonica rice models

OPLS-DA 模型中的 VIP 是变量的重要因子, 可以表现各组分累积差异对总体样本分类的影响权重及解释能力[12]。VIP 越大表示该变量在总体样本分类中的贡献越大, 样本间差异越显著, 通常 VIP>1 为常见的差异物筛选标准[13]。在本研究所建立的中国与欧洲粳米米饭 OPLS-DA 模型(图 7)中显示该挥发性成分在不同产地(产区)样本间具有显著差异, 图 9 为中国与欧洲样本 OPLS-DA 模型挥发性成分 VIP 图, 中国与欧洲产地样本 VIP>1 的组分共有 18 种(图中红色部分), 由高到低分别为丁酸己酯、棕榈酸甲酯、2-正戊基呋喃、肉豆蔻酸、五甲基呋喃溴酸酯、甲氧基苯基酮、苯甲醛、正壬酸、4-(1-氨基乙基)苯酚、(*Z*)-油酸甲酯、亚油酸甲酯、壬醛、反-2-辛烯醛、2-甲氧基-4-乙烯苯酚、2-十五烷酮、反式-2,4-癸二烯醛、正己醇、正壬醇。为使差异分析结果更加准确, 采用 Kruskal-Wallis 检验对 VIP>1 的化合物进行进一步分析, 将标准确定为 VIP>1 且 $P<0.05$[14]的组分筛选为差异性挥发性成分, 中国与欧洲产地样本共有 12 种, 其中醇类 1 种、醛类 3 种、酯类 4 种、酮类 1 种、酸类 2 种、杂环化合物 1 种, 分别为 2-正戊基呋喃、正己醇、反-2-辛烯醛、苯甲醛、反式-2,4-癸二烯醛、五甲基呋喃溴酸酯、2-十五烷酮、正壬酸、棕榈酸甲酯、(*Z*)-油酸甲酯、亚油酸甲酯及肉豆蔻酸。

中国与欧洲两产地粳米米饭差异性挥发成分的分组热图见图 10, 分析结果再次印证不同产地样本通过差异性挥发成分被明显区分, 差异性成分判定方式科学可靠; 相较于欧洲样本, 中国样本挥发性成分含量更为丰富, 在热图上色彩更加鲜艳, 可能表现更好的风味。中国与欧洲两产地粳米米饭差异挥发性成分见详见表 1。

挥发性成分含量的高低并不能完全作为分析不同产地(产区)大米差异性香气的依据[15], 通常赋予大米香气特征的是挥发性成分中 OAV 较高的组分[16]。GUO 等[17]在茶叶香气成分研究中认为单个香气成分对整体挥发性风味的贡献同时取决于其含量及 OAV。前人在进行 OAV 研究中将"1"作为香气是否对整体风味做出贡献的分界值, 即 OAV>1 时认为该香气组分在样本整体挥发性风味中具有显著贡献, 而当 OAV>10 时则认为该组分在样本整体挥发性风味中贡献极大[18]。根据里奥·范海默特《化合物嗅觉阈值汇编第二版》的阈值数据及"SmartDatabase_Aroma_TQ_SH-PolarWax"风味数据库中的香气描述, 计算出不同产地(产区)差异性挥发成分的 OAV, 中国及欧洲两产地米饭差异性挥发成分共有 8 种香气成分可计算 OAV。如表 2 所示, 中国及欧洲两产地米饭差异性挥发成分中 2-正戊基呋喃、正己醇、反-2-辛烯醛、反式-2,4-癸二烯醛 OAV>1, 表明上述香气成分对样本整体挥发性风味具有显著贡献。

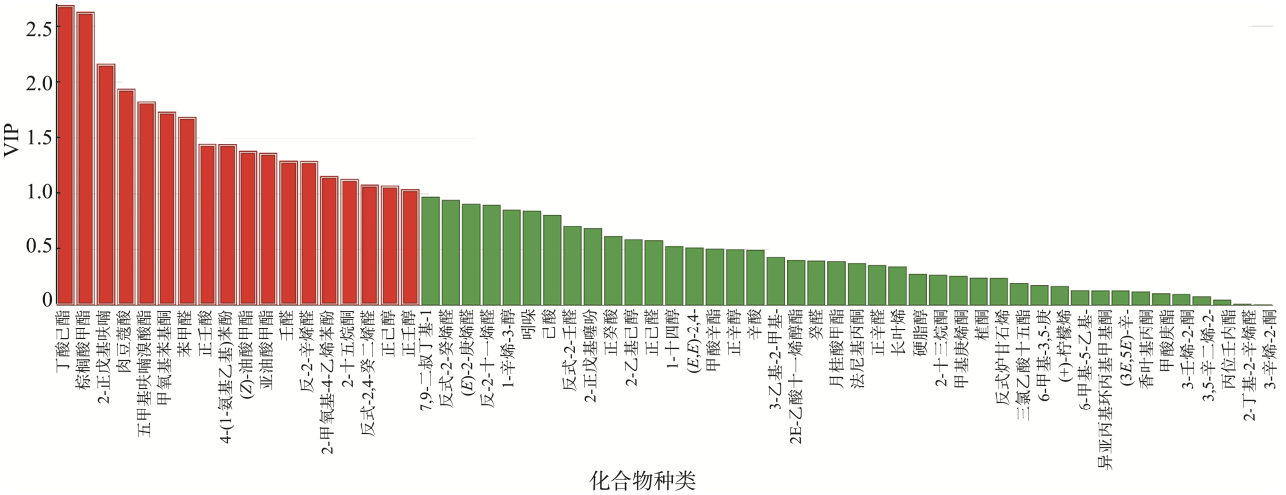


图 9　中国与欧洲粳米米饭挥发性成分的 VIP

Fig.9　VIP of volatile components in Chinese and European Japonica rice

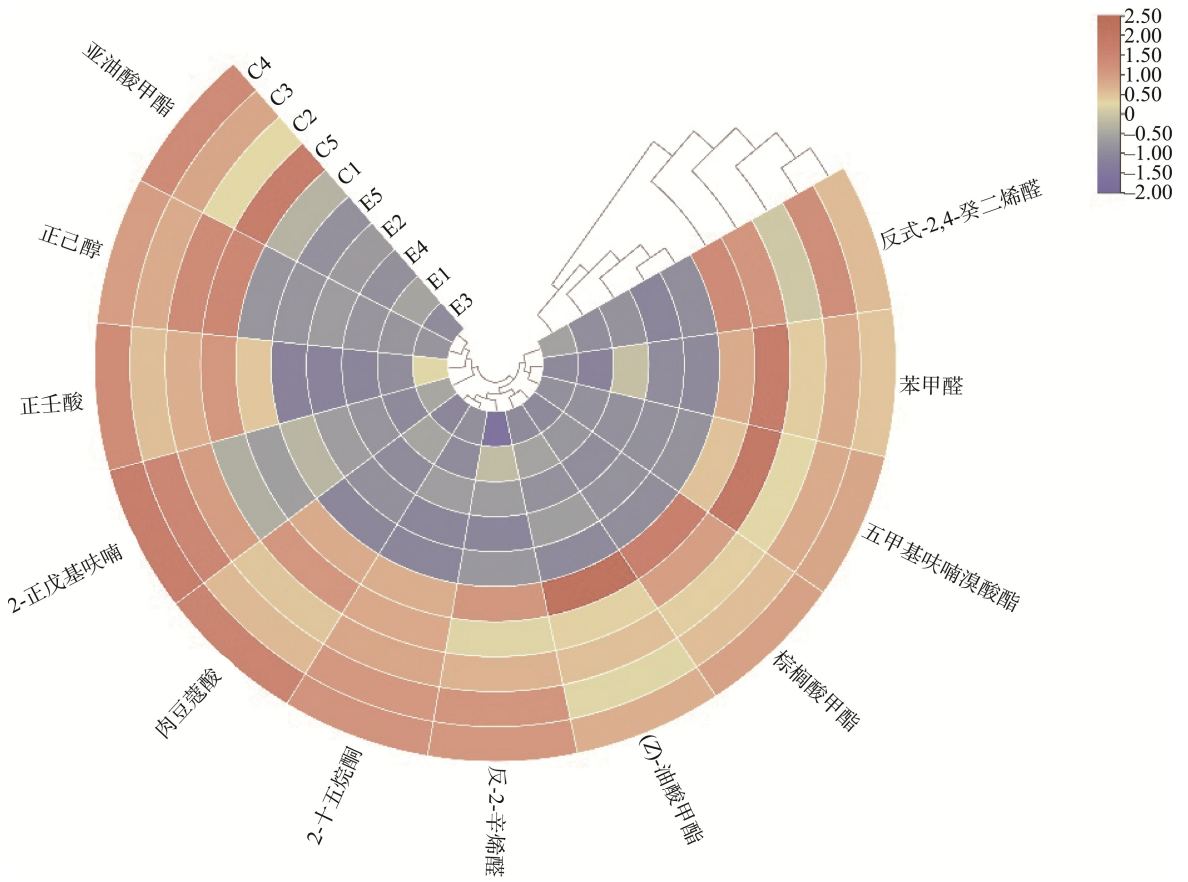


图 10 中国与欧洲两产地粳米米饭差异挥发性成分的分组热图

Fig.10 Heatmap of differential volatile components in Chinese and European Japonica rice

表 1 中国与欧洲两产地粳米米饭差异挥发性成分

Table 1 Differential volatile components of Chinese and European Japonica rice

序号	保留时间/min	RI	CAS 编号	挥发性化合物	化学式	RI_{ref}[15]	*P*	VIP
1	15.76	1239.67	3777-69-3	2-正戊基呋喃	$C_9H_{14}O$	1229	0.0330701	2.16481
2	19.85	1367.53	111-27-3	正己醇	$C_6H_{14}O$	1386	0.0056199	1.07328
3	22.54	1451.60	2548-87-0	反-2-辛烯醛	$C_8H_{14}O$	1434	0.0004908	1.29313
4	25.64	1551.54	100-52-7	苯甲醛	C_7H_6O	1532	0.0006146	1.68839
5	33.89	1839.20	25152-84-5	反式-2,4-癸二烯醛	$C_{10}H_{16}O$	1822	0.0001724	1.08145
6	38.43	2015.34	124-10-7	五甲基呋喃溴酸酯	$C_{15}H_{30}O_2$	2005	0.0098549	1.82645
7	39.03	2039.71	2345-28-0	2-十五烷酮	$C_{15}H_{30}O$	2021	0.0004967	1.13299
8	42.48	2184.90	112-05-0	正壬酸	$C_9H_{18}O_2$	2181	0.0008177	1.44687
9	43.16	2214.40	112-39-0	棕榈酸甲酯	$C_{17}H_{34}O_2$	2198	0.0019481	2.62881
10	48.29	2451.36	112-62-9	(*Z*)-油酸甲酯	$C_{19}H_{36}O_2$	2434	0.0155591	1.38378
11	49.22	2496.05	112-63-0	亚油酸甲酯	$C_{19}H_{34}O_2$	2482	0.0096782	1.36582
12	54.02	2714.91	544-63-8	肉豆蔻酸	$C_{14}H_{28}O_2$	2694	0.0007816	1.94015

注: RI 为挥发性化合物在 DB-WAX UI 色谱柱上的保留指数(retention index); RI_{ref}为文献报道及 NIST23 中挥发性化合物在 DB-WAX UI 色谱柱上的保留指数。

表 2　中国与欧洲两产地粳米米饭差异挥发性成分 OAV 分析结果

Table 2　OAV analysis results of differential volatile components in Chinese and European Japonica rice

CAS 编号	挥发性化合物	阈值/(mg/m^3)	OAV		香气描述
			中国	欧洲	
3777-69-3	2-正戊基呋喃	0.0058	26.98±17.2	6.48±4.71	黄油味
111-27-3	正己醇	0.0056	4.51±2.64	0.07±0.17	花香
2548-87-0	反-2-辛烯醛	0.003	15.61±2.52	4.82±3.46	坚果味
100-52-7	苯甲醛	0.75089	0.11±0.02	0.04±0.02	焦糖味
25152-84-5	反式-2,4-癸二烯醛	0.000077	369.42±91.29	84.94±31.68	油炸味
124-10-7	五甲基呋喃溴酸酯	-	-	-	-
2345-28-0	2-十五烷酮	-	-	-	-
112-05-0	正壬酸	4.6	0.013±0.002	0.004±0.003	青草香
112-39-0	棕榈酸甲酯	2.0	0.078±0.035	0.007±0.004	茶香[19]
112-62-9	(Z)-油酸甲酯	-	-	-	-
112-63-0	亚油酸甲酯	-	-	-	-
544-63-8	肉豆蔻酸	10.0	0.008±0.003	0.001±0.001	-

注: 阈值来源于里奥•范海默特《化合物嗅觉阈值汇编第二版》; 香气描述来源于“SmartDatabase_Aroma_TQ_SH-PolarWax”风味数据库。-表示无此项。

3　结论与讨论

本研究利用 HS-SPME Arrow 联合 GC-MS 及化学计量学方法建立模型后通过 OAV 筛选对样本香气特征具有显著贡献的关键挥发性成分, 了解中国与欧洲粳米米饭中的挥发性化合物, 解析了两产地间粳米米饭的关键差异性香气成分。

刘美艳等[20]和 ZENG 等[21]认为米饭中的醛类、酯类、酮类、酸类、杂环等化合物的形成主要与大米的蒸煮有关。米饭与其原料大米的挥发性成分的明显差异与其蒸煮过程中受到加热、压强、及水分有关; 徐兴凤等[22]研究认为在大米蒸煮过程中, 脂类热降解、氧化、水解等反应会生成油酸等游离脂肪酸和一些醛类、醇类、酮类等小分子产物; 而在加热过程中美拉德反应将产生呋喃、噻唑和噻吩类物质[23]。本研究利用 HS-SPME Arrow 联合 GC-MS 对米饭样本进行检测后均有上述类别化合物的检出, 与上述研究结果一致。

通过进一步数据处理后发现, 在产自中国的粳米米饭样本中共检出 130 种挥发性化合物, 而在欧洲的样本中共检出 129 种挥发性化合物; 在挥发性化合物检出种类总数量上中国及欧洲样本并没有明显差异。在挥发性成分含量上, 本研究发现中国样本与欧洲样本的前三大化合物种类一致, 均为醛类、酯类及酮类, 但酯类是中国样本含量最多的化合物, 而欧洲样本则是醛类。比较中国与欧洲粳米米饭挥发性化合物含量可以发现, 中国样本检出的醛类、醇类、酚类、酮类、酯类、酸类、烯萜类及杂环化合物含量均高于欧洲样本, 其中酯类化合物在中国与欧洲两产地间的含量差异尤为明显, 而酯类是具有芳香型气味的挥发性成分, 大多具有花香味、果香味、酒香味, 通常来源于脂质代谢生成的羧酸和醇的酯化作用[24]。醛类物质在两产地间也体现明显差异, 醛类主要来源于脂肪酸代谢、氨基酸转氨基作用或 Strecker 降解, 脂肪酸氧化分解为油酸和亚油酸, 通过自氧化或酶催化进一步生成挥发性醛类[25], 香气浓厚, 大多呈现花香和果香气味[26]。醇类和酮类化合物是米饭挥发性成分中重要的组成部分, 多种不饱和及饱和醇类物质, 对塑造和增强水果和蔬菜的愉悦风味具有重要贡献, 可给予米饭甜味、花香或果香。糖苷类水解、氨基酸作用及脂肪氧化酶催化脂肪酸二级氢过氧化物分解, 是大米样品中醇类化合物生成的主要路径[3]。在脂肪酸降解与热氧化的过程中, 产生了低气味阈值的挥发性酮类化合物。这些酮类物质, 作为关键的风味成分, 为米饭增添了令人愉悦的香蕉味、果香、焦糖风味以及坚果香气, 极大地丰富了米饭的感官体验[27]。

本研究通过 PCA、HCA、OPLS-DA 及分组热图建立差异特征化合物分析模型, 直观展示不同产地(产区)挥发性成分的含量差异, 将 VIP>1、P<0.05[14]且 OAV>1[17]作为不同产地(产区)差异性特征香气的筛选标准, 将 2-正戊基呋喃、正己醇、反-2-辛烯醛、反式-2,4-癸二烯醛筛选为中国及欧洲两产地差异性特征香气, 上述香气成分均对样本整体挥发性风味具有显著贡献。与产自欧洲的样本相比, 中国粳米米饭中 OAV 较为突出的反式-2,4-癸二烯醛(369.42)、2-正戊基呋喃(26.98)、反-2-辛烯醛(15.61)及正己

醇(4.51)等，多具有油炸、坚果、花香等风味特征。其中中国样本的反式-2,4-癸二烯醛 OAV 是欧洲样本的 4 倍以上，使得中国米饭能够体现出更具层次感更为丰富的香味特征；2-正戊基呋喃是在米饭中对气味至关重要的挥发性化合物，由油酸和亚油酸氧化而成[28]，具有浓郁黄油香气。而苯甲醛具有焦糖味，尽管其含量不低，由于其阈值较高，导致其 OAV 较低(0.11)，0.1<OAV<1，对整体风味起到了一定修饰作用[29−30]。本研究结果探明了欧洲及中国粳米米饭的关键差异挥发性成分，为进一步实现产地溯源提供理论依据，为特色大米附加值提升提供参考依据。

参考文献

[1] CHEN Z, CHEN H, JIANG Y, *et al*. Metabolomic analysis reveals metabolites and pathways involved in grain quality traits of high-quality rice cultivars under a dry cultivation system [J]. Food Chemistry, 2020, 326: 19–27.

[2] FRANKE BM, GREMAUD G, HADORN R, *et al*. Geographic origin of meat-elements of an analytical approach to its authentication [J]. European Food Research and Technology: Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A, 2005, 221(3): 493–503.

[3] 夏巧丽, 康圣美, 金卓, 等. 基于气味活度值对泰国香米与普通大米关键呈香化合物的差异分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(12): 62–70.
XIA QL, KANG SM, JIN Z, *et al*. Differential analysis of key aroma compounds in Thai fragrant rice and common rice based on odor activity values [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(12): 62–70.

[4] 邱彦超, 赵玉川, 陈欢, 等. 基于大米挥发性成分的产地溯源研究[J]. 农产品加工, 2018(2): 40–43.
QIU YC, ZHAO YC, CHEN H, *et al*. Study on geographical origin traceability based on volatile components of rice [J]. Farm Products Processing, 2018(2): 40–43.

[5] ZHAO Q, XI J, XU D, *et al*. A comparative HS-SPME/GC-MS-based metabolomics approach for discriminating selected Japonica rice varieties from different regions of China in raw and cooked form [J]. Food Chemistry, 2022, 385(15): 1–12.

[6] REYES-GARCES N, GIONFRIDDO E, GMEZ-RIOS GA, *et al*. Advances in solid phase microextraction and perspective on future directions [J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(1): 302–360.

[7] 张世雄, 刘敬科, 王志新, 等. 基于全自动顶空固相微萃取箭型-气相色谱-质谱法分析老面小米馒头发酵过程中挥发性成分[J]. 食品科技, 2024, 49(4): 184–193.
ZHANG SX, LIU JK, WANG ZX, *et al*. Analysis of volatile components during the fermentation of traditional sourdough millet steamed bread based on fully automatic headspace solid-phase microextraction arrow-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2024, 49(4): 184–193.

[8] WATKINS PJ, ROSE G, WARNER RD, *et al*. A comparison of solid-phase microextraction (SPME) with simultaneous distillation-extraction (SDE) for the analysis of volatile compounds in heated beef and sheep fats [J]. Meat Science, 2012, 91(2): 99–107.

[9] 彭凯雄, 唐群勇, 陈晓明. 酿酒用生、熟大米挥发性风味物质差异分析[J]. 中国食品学报, 2023, 23(11): 303–319.
PENG KX, TANG QY, CHEN XM. Analysis of differences in volatile flavor substances between raw and cooked rice for brewing [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2023, 23(11): 303–319.

[10] MARAVAL I, MESTRES C, PERNIN K. Odor-active compounds in cooked rice cultivars from camargue (france) analyzed by GC-O and GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(13): 5291–5298.

[11] YUN J, CUI C, ZHANG S, *et al*. Use of headspace GC/MS combined with chemometric analysis to identify the geographic origins of black tea [J]. Food Chemistry, 2021, 360(30): 1–9.

[12] 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 HJ, LIU YJ, YUAN Y, *et al*. Analysis of the effect of extraction methods on volatile aroma compounds in avocado oil by HS-SPME-GC-MS combined with OPLS-DA [J]. Journal of Southern Agriculture, 2021, 52(3): 779–788.

[13] 李远彬. 基于色谱联用技术的沉香标志性差异成分分析研究[D]. 广州: 广州中医药大学, 2017.
LI YB. Analysis of characteristic differential components in agarwood based on chromatographic techniques [D]. Guangzhou: Guangzhou University of Chinese Medicine, 2017.

[14] 邵淑贤, 徐梦婷, 林燕萍, 等. 基于电子鼻与 HS-SPME-GC-MS 技术对不同产地黄观音乌龙茶香气差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(4): 232–239.
SHAO SX, XU MT, LIN YP, *et al*. Analysis of aroma differences in Huangguanyin Oolong tea from different origins based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS techniques [J]. Food Science, 2023, 44(4): 232–239.

[15] 赵琦琰. 香型粳米挥发物指纹图谱及蒸煮对其挥发物的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2023.
ZHAO QY. Volatile compound fingerprinting of fragrant japonica rice and the effect of cooking on its volatile compounds [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2023.

[16] WANG MQ, MA WJ, SHI J, *et al*. Characterization of the key aroma compounds in Longjing tea using stir bar sorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), and aroma recombination [J]. Food Research International, 2020, 130: 1–11.

[17] GUO XY, SCHWAB WH, CHI T, *et al*. Characterization of the aroma profiles of oolong tea made from three tea cultivars by both GC-MS and GC-IMS [J]. 2022, 376(15): 1–13.

[18] 邵淑贤, 王淑燕, 王丽, 等. 基于 ATD-GC-MS 技术的不同品种白牡丹茶香气成分分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(1): 261–268.
SHAO SX, WANG SY, WANG L, *et al*. Analysis of aroma components in

different varieties of white peony tea based on ATD-GC-MS technology [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 261–268.

[19] 安红周, 陈会会, 尹文婷, 等. 加工精度对大米食用品质及风味的影响[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(1): 1–7.
AN HZ, CHEN HH, YIN WT, *et al*. Effect of processing precision on eating quality and flavor of rice [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2021, 36(1): 1–7.

[20] 刘美艳, 张子沛, 赵国华. 酶法方便米饭香气成分的 SPME/GC-MS 分析[J]. 食品科学, 2013, 34(6): 234–237.
LIU MY, ZHANG ZP, ZHAO GH. Analysis of aroma components in enzymatic instant rice by SPME/GC-MS [J]. Food Science, 2013, 34(6): 234–237.

[21] 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): 347–53.

[22] 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.
XU XF, ZHONG YJ, LIU CM, *et al*. Formation pathways and influencing factors of rice aroma components [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(13): 378–382.

[23] 麻荣荣. 重结晶过程中淀粉与米饭中典型风味物质相互作用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020.
MA RR. Study on the interaction between starch and typical flavor compounds in rice during recrystallization [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.

[24] QIU S, WANG J. Application of sensory evaluation, HS-SPME GC-MS, E-nose, and E-tongue for quality detection in citrus fruits [J]. Journal of Food Science, 2015, 80(10): S2296–S2304.

[25] QINGYU Z, LARAIB Y, YONG X, *et al*. Changes in flavor of fragrant rice during storage under different conditions [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(8): 3435–3444.

[26] LINA G, MIN Z. Formation and release of cooked rice aroma [J]. Journal of Cereal Science, 2022, 107. DOI:10.1016/j.jcs.2022.103523

[27] 周宇科, 郑传洋, 任汐月, 等. 不同产地花生酱的挥发性风味成分比较分析[J]. 现代食品科技, 2023, 39(4): 297–310.
ZHOU YK, ZHENG CY, REN XY, *et al*. Comparative analysis of volatile flavor components in peanut butter from different origins [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(4): 297–310.

[28] BRYANT RJ, MCCLUNG AM. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC-MS [J]. Food Chemistry, 2011, 124(2): 501–513.

[29] WANG ZY, SU HM, BI X, *et al*. Effect of fragmentation degree on sensory and texture attributes of cooked rice [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43(4). DOI:10.1111/jfpp.13920

[30] 焦昱玮, 窦兆婷, 田硕, 等. HS-SPME-GC-MS 结合电子鼻技术分析马铃薯浓汁发酵过程中挥发性物质的变化[J]. 食品工业科技, 2024, 46(17): 1–11.
JIAO YW, DOU ZT, TIAN S, *et al*. Analysis of volatile compound changes during potato thick juice fermentation by HS-SPME-GC-MS combined with electronic nose technology [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 46(17): 1–11.

(责任编辑: 蔡世佳 冯东慧)