

彭凯雄, 唐群勇, 郑钰涵, 等. 基于 HS-SPME-GC-TOFMS 分析不同品种酿酒大米的挥发性成分差异[J]. 江苏农业学报, 2023, 39(3): 622-635.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2023.03.002

基于 HS-SPME-GC-TOFMS 分析不同品种酿酒大米的挥发性成分差异

彭凯雄¹, 唐群勇², 郑钰涵¹, 徐磊¹, 叶华¹, 季方², 吴建峰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: 大米是白酒的主要原料和风味物质来源, 为了探明不同酿酒大米之间的挥发性成分差异, 为白酒生产过程中的工艺优化提供参考, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-飞行时间质谱(HS-SPME-GC-TOFMS)法对 11 种大米的挥发性成分进行检测, 结合聚类热图、感官评价、气味活性值(OAV)分析挥发性成分对大米整体香气的影响。结果表明, 11 种大米中共鉴定出 78 种挥发性成分, 其中醇类 11 种, 酮类 15 种, 醛类 17 种, 酯类 15 种, 杂环类 8 种, 其他类 12 种。聚类热图显示, 不同大米样品之间的挥发性成分含量差异较大, 以酯类、杂环类和酮类含量较高。感官评价发现, 南粳 9108 大米的得分最高, 宁 9044 大米最低。通过 OAV 计算, 筛选出 1-辛烯-3-酮、癸醛、己酸乙酯、乙酸戊酯和 2-乙酰基-1-吡咯啉 5 种成分, 其 OAV > 1.000, 对大米整体香气的贡献较大, 其中感官得分最高的南粳 9108 大米中仅 2-乙酰基-1-吡咯啉的 OAV > 1.000, 其他成分的 OAV 均小于 1.000, 表明 2-乙酰基-1-吡咯啉是呈现大米香气的关键物质。综上, 11 种不同品种大米之间的挥发性成分数量、含量、感官评分及主要呈香成分差异较大, 感官评分较高、饭香浓郁的南粳 9108 大米更适合作酿酒大米。

关键词: 酿酒大米; 挥发性成分; 气相色谱-飞行时间质谱

中图分类号: TS219 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2023)03-0622-14

Differential analysis of volatile components in different varieties of brewed rice by HS-SPME-GC-TOFMS

PENG Kai-xiong¹, TANG Qun-yong², ZHENG Yu-han¹, XU Lei¹, YE Hua¹, JI Fang²,
WU Jian-feng², CHEN Xiao-ming¹

(1. College of Life Science and Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223001, China; 2. Jiangsu King's Luck Brewery Joint-Stock Co., Ltd., Lianshui 223400, China)

Abstract: Rice is the main raw material and flavor source for Baijiu. To investigate the differences in volatile components among different brewing rice and provide reference for process optimization in Baijiu production, headspace solid phase microextraction-gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (HS-SPME-GC-TOFMS) was used to examine the volatile components of 11 cooking rice species, and the influence of volatile components on the overall aroma of rice was analyzed by cluster heat map, sensory evaluation, and odor activity value (OAV). The results showed that 78 volatile components were identified in 11 rice species, including 11 alcohols, 15 ketones, 17 aldehydes, 15 esters, eight heterocycles and 12 others. The cluster heat map showed that the contents of volatile components varied greatly among different samples,

收稿日期: 2022-09-08

基金项目: 江苏省科技项目(BE2020312); 淮安市科技项目(HAN202008)

作者简介: 彭凯雄(1996-), 男, 湖南株洲人, 硕士研究生, 研究方向为食品风味化学。(E-mail) 729224019@qq.com。唐群勇为共同第一作者。

通讯作者: 陈晓明, (E-mail) 11000499@hyit.edu.cn

and the contents of volatile components were mostly in esters, heterocycles and ketones. The sensory evaluation revealed that Nanjing 9108 scored the highest, and Ning 9044 scored the lowest. Through OAV calculation, five components, namely 1-octen-3-one, decanal, ethyl hexanoate, amyl acetate and 2-acetyl-1-pyrroline, were

screened with $OAV > 1.000$, which contributed more to the overall aroma of the rice. The OAV of 2-acetyl-1-pyrroline in Nanjing 9108 was more than 1.000, and the OAV of other components was less than 1.000, indicating that 2-acetyl-1-pyrroline was the key substance to present the aroma of rice. In conclusion, the quantity, content, sensory score and main aroma presenting components of volatile components varied greatly among 11 different varieties of rice, Nanjing 9108 with high sensory score and rich rice aroma was more suitable for use as wine-making rice.

Key words: brewed rice; volatile compounds; gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry

中国的白酒成分中,约 98% 是乙醇与水,1%~2% 是风味物质。风味是影响甚至决定白酒品质的关键因素,也是吸引客户购买产品的卖点。形成白酒整体风味的因素较多,主要来源于原料、发酵和陈酿过程。大米是主要的酿酒原料之一,自古有“大米产酒净”的说法。对于浓香型白酒的“混蒸混烧”工艺,蒸酒的同时蒸粮,大米中的挥发性成分可直接进入酒液,成为浓香型白酒香气的重要成分。从大米风味出发,分析不同酿酒大米间的挥发性成分差异是提高白酒风味的重要途径之一。

关于大米挥发性成分的研究主要集中在一些特殊品种稻米^[1-3] 及其贮藏^[4-5]、加工^[6-7] 和蒸煮^[8-9] 等方面。酿酒原料的挥发性成分研究主要是关于高粱的^[10-11];关于酿酒大米的研究主要集中在大米的糊化^[12] 和酿造特性^[13] 等方面,未发现针对不同来源酿酒大米挥发性成分的研究。目前,大米已被用作多种香型白酒的原料^[14]。前人研究发现,不同类型大米(粳米、籼米和糯米)中的挥发性成分有较大差异^[15-16],不同类型大米所酿造白酒的风味也存在差异。祝云飞等^[17] 用籼米、粳米、糯米为原料模拟酿造特香型白酒,发现 3 种基酒的挥发性成分存在差异,粳米的总酸、总酯含量最高;籼米产乳酸乙酯更多,粳米产乙酸乙酯更多;粳米、糯米基酒中的正丙醇、醛类

含量较高;感官评价结果显示,粳米、糯米基酒的整体风味优于籼米。目前,日本已经专门培育了用于酿造清酒的大米^[18],中国暂无专用于白酒酿造的大米。

飞行时间质谱(TOFMS)具有灵敏度高、质量范围宽、分辨率高等优点^[19],与顶空-固相微萃取法(HS-SPME)联用能全面准确地分析大米中的挥发性成分。江苏省是中国重要的白酒产销大省,其所用酿酒大米多为江苏省农业科学院培育的代表“苏米”品牌的优良食味粳稻系列,关于该系列大米的挥发性成分差异的研究尚显空白。为了提升白酒的风味品质,本研究采用 HS-SPME/气相色谱-飞行时间质谱联用(GC-TOFMS)对 16 种不同来源的酿酒大米进行检测,获得其挥发性成分的种类、数量和含量,并结合感官评价及数理统计方法分析样品间的差异,采用气味活性值(Odor activity value, OAV)法计算对风味贡献较大的成分。本研究结果可为筛选优质酿酒大米提供科学数据,也可为不同大米的精深加工和品质控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大米产地均为江苏省,由江苏今世缘酒业股份有限公司提供,详细信息见表 1。

表 1 本研究所用大米样品的信息

Table 1 Information of rice sample

编号	品种	产地	收获年份	稻谷干燥方式	稻谷储存温度	大米到货时间	到货后样品的储存条件
1	淮 6779	淮安市	2020	/	/	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
2	宁 9044	无锡市锡山区	2020	晾晒	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
3	宁 89014	南京市溧水区	2020	晾晒	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
4	南粳 58	连云港市赣榆区	2020	烘干	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
5	南粳 518	宿迁市宿豫区	2020	烘干	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
6	南粳 5818	淮安市涟水县	2020	晾晒	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
7	南粳 9036	扬州市江都区	2020	晾晒	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
8	南粳 9058	无锡市锡山区	2020	晾晒	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
9	南粳 9308	淮安市淮阴区	2020	烘干	常温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
10	南粳 9008	盐城市射阳县	2020	/	/	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存
11	南粳 9108	盐城市大丰区	2020	烘干	低温	2021 年 3 月	塑封袋包装, -10 ℃ 储存

“/”表示信息不明。

$C_3 \sim C_9$ 、 $C_{10} \sim C_{25}$ 正构烷烃(色谱纯),购自美国 Sigma-Aldrich 公司;仲辛醇(98%),购自上海阿拉丁试剂有限公司;NaCl(分析纯)、无水乙醇(分析纯),购自上海国药试剂有限公司。

1.2 试验仪器

7890A 型气相色谱仪,购自美国 Agilent 公司;Pegasus 4D 型飞行时间质谱仪,购自美国 LECO 公司;HS-SPME 手动进样器搭配 50/30 μm 、2 cm 二乙烯基苯/羧基/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)纤维头,购自美国 Supelco 公司;SHT-1 型数显恒温磁力加热搅拌器,购自匡贝实业(上海)有限公司;EDAA-2300TH 型超声波清洗器,购自上海安谱科学仪器有限公司;SX-500 型高压灭菌锅,购自日本 TOMY 公司;TDL-60C 型高速冷冻离心机,购自美国 Agilent 公司;TE4101-L 型电子天平,购自德国 Sartorius 集团。

1.3 试验方法

1.3.1 米饭浸提液的制备 参考王惠^[20]的米水比(1 g : 1.2 ml),准确称取 50 g 大米,吸取 60 ml 纯净水摇匀,用锡箔纸进行多层封口后放入高压灭菌锅中,于 120 $^{\circ}\text{C}$ 蒸煮 15 min。蒸煮后,按米水比 1 g : 1.5 ml 加水搅拌均匀,随后进行超声提取,具体步骤:称取 105 g 米饭,吸取 157.5 ml 纯净水,用锡箔纸封口后放入 60 Hz、20 $^{\circ}\text{C}$ 超声波清洗仪中进行超声提取 30 min,每隔 10 min 搅拌 1 次。用医用纱布挤压获得粗提取液,将所得粗提取液放入冷冻离心机中,于 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/GC-TOFMS 分析

1.3.2.1 HS-SPME 条件 吸取 5 ml 米饭浸提液,20 μl 仲辛醇内标,称取 2 g NaCl 和磁力搅拌转子放入 SPME 顶空瓶内,密封后于 80 $^{\circ}\text{C}$ 平衡 10 min,再插入老化处理的萃取头,吸附 45 min,萃取头与样品液面的距离约 1 cm;吸附结束后立即进样,进样温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,解析脱附 5 min。

1.3.2.2 GC-TOFMS 条件 GC 条件:FFAP 色谱柱(30.00 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 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 80 $^{\circ}\text{C}$,再以 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 210 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min;载气为高纯 He 气,恒流模式,不分流进样。

TOFMS 条件:电子轰击离子源,能量 70 eV;传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$;质量扫描的质荷比(m/z)为 35~500。

1.3.2.3 质谱数据的处理与分析 定性处理与分析:(1)在有标准品的情况下,在相同的 GC-TOFMS 进样条

件下对比样品保留时间与标准品保留时间,进行定性;(2)在没有标准品的情况下,参考郭洪伟等^[21]的方法并稍加修改,采用 TOFMS 自带的 LECO Chroma TOF version 4D 工作站进行 NIST2014 谱库的自动检索,剔除柱流失物质,选取匹配度在 700(70%)以上的化合物进行定性分析;(3)在相同 GC-TOFMS 条件下,测定正构烷烃 $C_3 \sim C_9$ 、 $C_{10} \sim C_{25}$ 混标对照品的保留时间,计算样品检出组分的保留指数(RI),并与美国标准数据库(NIST)参考数据库统计网站(<https://webbook.nist.gov/chemistry/cas-ser/>)上公布的标准物质的 RI 进行比对定性,RI 按公式(1)计算:

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

式中: t_a 为样品的保留时间(在正构烷烃 C_n 和 C_{n+1} 之间),min; t_n 为正构烷烃 C_n 的保留时间,min; t_{n+1} 为正构烷烃 C_{n+1} 的保留时间,min。

定量处理与分析:使用内标法定量,依据加入的内标仲辛醇的质量浓度(372 $\mu\text{g}/\text{L}$)计算样品中每个挥发性风味物质的含量,计算公式如下:

$$C_i = \frac{A_i \times C_s \times V_1}{A_s \times V} \times F_i \quad (2)$$

式中: C_i 为物质 i 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; C_s 为内标物 s 的质量浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$; V_1 为加入内标物 s 的体积, μl ; A_i 、 A_s 分别为待测组分 i 、内标化合物 s 的峰面积; V 为吸取的大米浸提液样品的体积,ml; F_i 为待测组分 i 对内标物 s 的相对质量校正因子,在本试验中,各待测组分 i 的相对校正因子均设为 1^[22]。

质量换算:由于大米浸提液中的物质含量需要折算为大米中的物质含量,因此需要将离心浸提液总体积 65 ml 中挥发性物质含量折算为 50 g 大米中挥发性物质含量。

1.3.3 感官评定 由江苏今世缘酒业股份有限公司的专业品酒团队的 7 名成员进行感官测定。通过直接嗅闻蒸煮后的米饭进行香气强度的评分,评分标准见表 2。

1.3.4 气味活性值 对各种挥发性化合物进行定量后,计算气味活性值(OAV),具体公式如下:

$$OAV_i = \frac{C_i}{B_i} \quad (3)$$

式中: OAV_i 为物质 i 的香气活性值; C_i 为化合物 i 在大米/米饭中的含量, $\mu\text{g}/\text{kg}$; B_i 为组分 i 在水中的嗅觉阈值,mg/kg。当 $OAV \geq 1$ 时,认为该组分对整体呈香具有重要贡献^[23]。

表 2 感官评分标准
Table 2 Sensory rating scale

特征强度分值	特征强度描述
0	无任何香气
1	刚刚能识别香气
2	非常轻微香气
3	中等强度香气
4	非常明显香气
5	浓郁、经久不散香气

1.3.5 数据的统计处理 每个样品重复测定 3 次, 试验数据表示为“平均值±标准差”。采用 WPS、Or-

igin 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 HS-SPME-GC-TOFMS 的检出结果

采用 HS-SPME-GC-TOFMS 对 11 种大米样品进行质谱解析、保留指数计算和标准品定性鉴定。由表 3 可以看出,从 11 种大米样品中共鉴定出 78 种挥发性成分,以酯类、醛类和酮类居多,分别为 15 种、17 种和 15 种;此外,有醇类 11 种、杂环类 8 种和其他类 12 种。

表 3 大米中鉴定出的挥发性物质
Table 3 List of volatile substances identified in rice

编号	挥发性物质	保留指数	CAS 号	阈值 ^[24] (mg/kg)	香气描述	定性方法
1	1-戊醇	1 259	71-41-0	0.150 200	杂醇油气味	MS/RI/S
2	1-己醇	1 353	111-27-3	0.005 600	水果香	MS/RI/S
3	2-乙基己醇	1 482	104-76-7	0.270 000	花香	MS/RI/S
4	1-辛烯-3-醇	1 444	3391-86-4	0.001 500	蘑菇香	MS/RI/S
5	1-辛醇	1 551	111-87-5	0.125 800	肥皂味	MS/RI/S
6	E-2-辛烯醇	1 624	18409-17-1	0.020 000	/	MS/RI/S
7	1-丁醇	1 162	71-36-3	0.459 200	杂醇油气味	MS/RI
8	1-庚醇	1 451	111-70-6	0.005 400	果香、坚果香	MS/RI/S
9	2-呋喃甲醇	1 672	98-00-0	1.900 000	苦辣气味	MS/RI
10	苯甲醇	1 897	100-51-6	0.100 000	茉莉花香	MS/RI
11	苯乙醇	1 926	1960/12/8	0.564 230	花香	MS/RI/S
12	丙酮	811	67-64-1	/	微香	MS/RI
13	2-甲基-1-庚烯-6-酮	1 335	10408-15-8	0.832 000	/	MS/RI
14	2,3-辛二酮	1 332	585-25-1	/	奶油香	MS/RI
15	2-辛酮	1 291	111-13-7	0.050 200	牛奶、乳酪香	MS/RI
16	1-辛烯-3-酮	1 294	4312-99-6	0.000 003	蘑菇香	MS/RI/S
17	3-壬烯-2-酮	1 511	14309-57-0	0.800 000	/	MS/RI/S
18	E,E-3,5-辛二烯-2-酮	1 578	30086-02-3	/	/	MS
19	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	1 601	1604-28-0	/	肉桂香	MS/RI/S
20	异佛尔酮	1 608	78-59-1	11.000 000	樟脑气味	MS/RI/S
21	苯乙酮	1 671	98-86-2	0.065 000	山楂香	MS/RI/S
22	香叶基丙酮	1 873	3796-70-1	0.060 000	玫瑰香	MS
23	二苯甲酮	2 508	119-61-9	/	玫瑰香	MS
24	2-庚酮	1 175	110-43-0	0.140 000	梨香	MS/RI/S
25	2,3-戊二酮	1 056	600-14-6	/	水果、奶酪香	MS/RI/S
26	2,3-己二酮	1 328	3848-24-6	/	奶酪香	MS
27	己醛	1 078	66-25-1	0.005 000	生油脂味	MS/RI
28	戊醛	978	110-62-3	0.012 000	刺激性味	MS/RI/S
29	E-2-庚烯醛	1 323	18829-55-5	0.013 000	脂芳香	MS/RI/S
30	壬醛	1 385	124-19-6	0.001 100	玫瑰、柑橘香	MS/RI/S
31	E-2-辛烯醛	1 429	2548-87-0	0.003 000	脂肪肉类香	MS/RI/S
32	3-呋喃甲醛	1 451	498-60-2	/	/	MS/RI

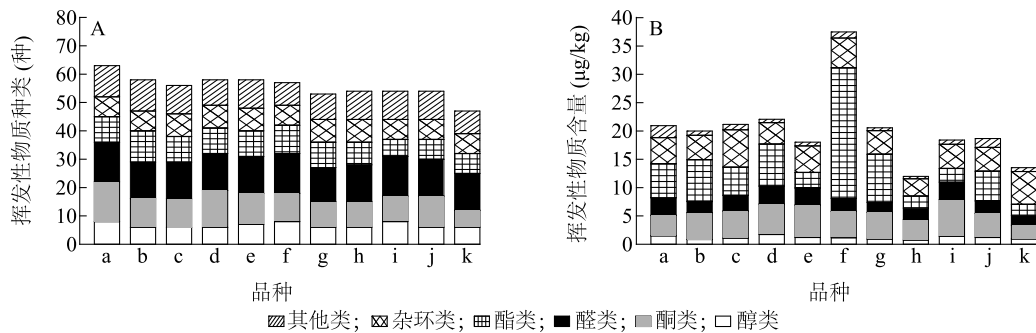
续表3 Continued3

编号	挥发性物质	保留指数	CAS 号	阈值 ^[24] (mg/kg)	香气描述	定性方法
33	糠醛	1 477	98-01-1	0.770 000	杏仁香	MS/RI/S
34	癸醛	1 492	112-31-2	0.000 100	橘子香	MS/RI/S
35	<i>E,E</i> -2, 4-庚二烯醛	1 500	4313-03-5	0.094 800	/	MS/RI/S
36	苯甲醛	1 537	100-52-7	0.300 000	苦杏仁味	MS/RI/S
37	3-噻吩甲醛	1 699	498-62-4	/	/	MS/RI/S
38	2,4-癸二烯醛	1 825	2363-88-4	0.003 000	脂肪气息	MS/RI/S
39	辛醛	1 294	124-13-0	0.000 800	甜橙香	MS/RI
40	<i>E</i> -2-壬醛	1 554	18829-56-6	0.000 190	纸板味	MS/RI/S
41	2-噻吩甲醛	1 717	98-03-3	/	/	MS
42	2-甲基苯甲醛	1 675	104-87-0	/	/	MS/S
43	庚醛	1 182	111-71-7	0.002 800	草香、水果香	MS/RI
44	己酸丙酯	1 328	626-77-7	/	菠萝香	MS/RI
45	庚酸乙酯	1 319	106-30-9	0.001 900	菠萝香	MS/RI
46	丁酸乙酯	1 031	105-54-4	0.000 900	菠萝香	MS/RI/S
47	辛酸乙酯	1 423	106-32-1	0.019 300	菠萝、苹果香	MS/RI
48	己酸乙酯	1 218	123-66-0	0.001 000	菠萝香	MS/RI/S
49	乙酸乙酯	886	141-78-6	0.005 000	果香	MS/RI/S
50	乙酸戊酯	1 160	628-63-7	0.005 000	果香	MS/RI/S
51	苯乙酸乙酯	1 811	101-97-3	0.155 550	蜂蜜香	MS/RI/S
52	丙位壬内酯	2 056	104-61-0	0.009 700	椰子香	MS/S
53	丙位辛内酯	1 943	104-50-7	0.400 000	桃、椰子香	MS/RI
54	邻苯二甲酸酯	2 554	84-69-5	/	特殊气味	MS/S
55	戊酸乙酯	1 125	539-82-2	0.005 800	果香	MS/RI/S
56	1-甲基乙酸丁酯	1 119	626-38-0	/	/	MS
57	棕榈酸乙酯	2 253	628-97-7	2.000 000	奶油香	MS
58	癸酸乙酯	2 251	110-38-3	0.005 000	椰子香	MS/RI
59	2-戊基呋喃	1 206	3777-69-3	0.005 800	青草香、果香	MS/RI/S
60	2,3-二氢苯并呋喃	2 405	496-16-2	/	芳香气味	MS
61	川芎嗪	1 479	1124-11-4	/	特殊异臭	MS/RI/S
62	吡啶	1 201	110-86-1	2.000 000	特殊气味	MS/RI/S
63	2-乙酰基噻唑	1 663	24295-03-2	0.003 000	爆米花香	MS/RI/S
64	苯并噻唑	2 007	95-16-9	0.080 000	臭味	MS/RI
65	吡啶	2 468	120-72-9	0.040 000	橙子和茉莉花香	MS/RI
66	2-乙酰基-1-吡咯啉	1 344	85213-22-5	0.000 053	爆米花、坚果香	MS/RI/S
67	乙酸	1 460	64-19-7	30.700 000	酸臭味	MS/RI/S
68	己酸	1 845	142-62-1	0.890 000	椰肉油气味	MS/RI
69	辛酸	2 058	124-07-2	1.405 000	汗臭味	MS/RI
70	壬酸	2 150	112-05-0	3.000 000	腐臭味	MS/RI
71	苯酚	2 034	108-95-2	5.000 000	烟熏味	MS/RI/S
72	4-乙烯基愈创木酚	2 230	7786-61-0	/	炒花生香	MS/RI/S
73	2,4-二叔丁基苯酚	2 218	96-76-4	/	/	MS/RI/S
74	4-乙基苯酚	2 187	123-07-9	/	烟熏味	MS/RI
75	乙醚	621	60-29-7	/	特殊刺激气味	MS/RI
76	甲苯	1 037	108-88-3	0.024 000	特殊芳香味	MS/RI
77	苯胺	1 788	62-53-3	/	强烈气味	MS/RI
78	<i>N,N</i> -二丁基甲酰胺	1 783	761-65-9	/	/	MS/S

“/”表示在网页及文献中未查询到相关信息;CAS 表示物质数字识别号码;MS 表示质谱;RI 表示保留指数;S 表示标准品。部分香气描述资料来源于化源网(<https://www.chemsrc.com/>)。表中所列物质的标准品均为色谱级高纯试剂,纯度 $\geq 90\%$ 。

从图 1A 可以看出,从准 6779 大米样品中鉴定出的挥发性物质种类最多(63 种),从南梗 9108 大米中鉴定出的挥发性物质种类最少(47 种)。从图 1B 可以看出,不同大米样品中的各类挥发性物质含

量差异较大,其中南梗 5818 大米的挥发性总物质含量最高(37.486 $\mu\text{g/kg}$),南梗 9058 大米的挥发性总物质含量最低(11.992 $\mu\text{g/kg}$)。



A: 鉴定出的挥发性物质种类;B: 鉴定出的挥发性物质含量。a: 准 6779;b: 宁 9044;c: 宁 89014;d: 南梗 58;e: 南梗 518;f: 南梗 5818;g: 南梗 9036;h: 南梗 9058;i: 南梗 9308;j: 南梗 9008;k: 南梗 9108。

图 1 不同品种大米中鉴定出的物质种类与含量
Fig.1 The types and contents of substances identified in different varieties of rice

采用内标法对 11 种大米样品中鉴定出的物质进行定量,结果列于表 4。依据样品的定量结果绘制聚类热图(图 2)观察 11 种大米样品中挥发性成分的差异。为了更直观地比较同一物质在不同大米中的差异,使用软件对数据进行均一化处理。图 2 的色块分布不均匀,表明 11 种大米样品中挥发性成分的组成与含量存在差异,即使是同一种挥发性成分,它在不同品种大米

中的含量也有高有低。聚类分析将 11 种大米样品分为 5 类,其中准 6779 大米为第 1 类,宁 9044、南梗 58 大米为第 2 类,宁 89014、南梗 9008、南梗 518 大米为第 3 类,南梗 9036、南梗 9058、南梗 9108 大米为第 4 类,南梗 5818、南梗 9308 大米为第 5 类。聚类分析结果表明,同一类大米样品中的挥发性成分含量具有较高的相似性。

表 4 11 种大米中不同挥发性物质的含量

Table 4 Contents of different volatile substances in 11 kinds of rice

挥发性物质	准 6779	宁 9044	宁 89014	南梗 58	南梗 518	南梗 5818	南梗 9036	南梗 9058	南梗 9308	南梗 9008	南梗 9108
1-戊醇($\mu\text{g/kg}$)	0.239±0.040	0.128±0.022	0.187±0.014	0.301±0.048	0.210±0.054	0.212±0.048	0.140±0.025	0.131±0.038	0.210±0.032	0.186±0.028	0.123±0.007
1-己醇($\mu\text{g/kg}$)	0.207±0.012	0.101±0.012	0.215±0.019	0.532±0.061	0.136±0.021	0.180±0.001	0.104±0.011	0.131±0.039	0.111±0.008	0.169±0.023	0.132±0.013
2-乙基己醇($\mu\text{g/kg}$)	0.374±0.216	0.265±0.023	0.351±0.044	0.299±0.081	0.369±0.029	0.260±0.010	0.315±0.018	0.242±0.100	0.425±0.102	0.333±0.045	0.297±0.016
1-辛烯-3-醇($\mu\text{g/kg}$)	0.518±0.036	0.293±0.044	0.266±0.018	0.543±0.073	0.415±0.035	0.366±0.036	0.303±0.027	0.189±0.054	0.580±0.066	0.458±0.043	0.302±0.007
1-辛醇($\mu\text{g/kg}$)	0.067±0.015	0.034±0.004	0.041±0.006	0.032±0.002	0.027±0.007	0.035±0.002	0.023±0.001	0.025±0.013	0.029±0.007	0.031±0.006	0.039
E-2-辛烯醇($\mu\text{g/kg}$)	0.019±0.006	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
1-丁醇($\mu\text{g/kg}$)	0.023	/	/	/	0.022	/	/	/	0.029±0.008	/	/
1-庚醇($\mu\text{g/kg}$)	0.027±0.004	0.014±0.001	0.021±0.003	0.022±0.005	0.013±0.003	0.015±0.001	0.012	0.015±0.006	0.016±0.001	0.017±0.001	0.031±0.002
2-呋喃甲醇($\mu\text{g/kg}$)	/	/	/	/	/	0.023±0.002	/	/	/	/	/
苯甲醇($\mu\text{g/kg}$)	/	/	/	/	/	0.062±0.012	/	/	/	/	/

续表4 Continued4

挥发性物质	淮 6779	宁 9044	宁 89014	南梗 58	南梗 518	南梗 5818	南梗 9036	南梗 9058	南梗 9308	南梗 9008	南梗 9108
苯乙醇($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	/	/	/	/	/	/	0.017± 0.001	/	/
丙酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.911± 0.729	1.484± 0.230	2.393± 0.299	1.766± 0.089	2.665± 0.301	1.654± 1.030	1.429± 0.151	2.140± 0.659	3.175± 0.443	1.551± 0.222	/
2-甲基-1-庚烯-6-酮 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.481± 0.120	0.322± 0.041	0.267± 0.033	0.294± 0.051	0.682± 1.098	0.381± 0.132	0.276± 0.009	0.070± 0.072	0.336± 0.011	0.310± 0.059	0.138± 0.004
2, 3-辛二酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.048± 0.015	0.027	/	0.033± 0.018	0.030	/	/	/	/	/	/
2-辛酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.025± 0.004	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
1-辛烯-3-酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.027± 0.006	/	0.021± 0.003	0.024± 0.002	0.017	0.012	/	/	0.014	0.019	/
3-壬烯-2-酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.030± 0.009	0.017	/	0.029± 0.005	0.017± 0.003	0.031± 0.004	0.020± 0.001	0.010± 0.003	0.028± 0.007	0.022	0.016± 0.002
<i>E, E</i> -3, 5-辛二烯-2-酮 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.014± 0.003	0.012± 0.001	0.012± 0.002	0.021± 0.006	0.014± 0.002	/	0.008± 0.001	0.008± 0.002	/	0.010	/
6-甲基-3, 5-庚二烯-2-酮 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.017± 0.004	0.018	0.023± 0.004	0.017± 0.005	0.011± 0.001	0.016	0.008± 0.001	0.012± 0.002	/	0.013	/
异佛尔酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.055± 0.011	0.075± 0.009	0.037± 0.002	0.038± 0.006	0.083± 0.011	0.041± 0.026	0.043± 0.004	0.042± 0.010	0.031± 0.005	0.050± 0.005	0.049± 0.006
苯乙酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.042± 0.023	0.039± 0.005	0.038± 0.033	0.045± 0.012	0.072± 0.011	0.039± 0.004	0.027± 0.002	0.019± 0.005	0.036	0.057± 0.008	0.014± 0.002
香叶基丙酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.078	2.219± 0.083	/	/	/	/	/	/	/	/	/
二苯甲酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.097± 0.431	/	1.627± 0.169	2.202± 0.269	1.567± 0.074	1.773± 0.505	2.771± 0.221	1.095± 0.690	2.119± 0.304	1.326± 0.091	1.945± 0.897
2-庚酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.355± 0.033	0.541± 0.338	0.349± 0.169	0.474± 0.082	0.579± 0.128	0.488± 0.507	0.168± 0.033	0.235± 0.069	0.210± 0.034	0.445± 0.051	0.290± 0.190
2, 3-戊二酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.471	/	/	0.375	/	0.238± 0.103	/	/	0.502	0.486± 0.046	/
2, 3-己二酮($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	0.021± 0.001	0.050	/	/	/	/	/	/	/
己醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.334± 0.126	0.745± 0.143	1.016± 0.162	1.642± 0.088	1.166± 0.280	0.684± 0.261	0.696± 0.128	0.797± 0.285	1.115± 0.218	0.788± 0.129	0.538± 0.008
戊醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.127± 0.026	0.070± 0.002	0.088± 0.014	0.142± 0.018	0.201± 0.048	0.078± 0.030	0.095± 0.019	0.109± 0.033	0.346± 0.395	0.084± 0.014	0.052± 0.012
<i>E</i> -2-庚烯醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.058± 0.017	0.055± 0.007	0.024± 0.004	0.056± 0.026	0.017± 0.001	0.039± 0.006	/	0.011± 0.003	0.034± 0.002	0.027± 0.002	0.028± 0.001
壬醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.155± 0.075	0.103± 0.017	0.094± 0.012	0.108± 0.030	0.066± 0.005	0.116± 0.033	0.099± 0.002	0.047± 0.015	0.164± 0.023	0.115± 0.019	0.083± 0.002
<i>E</i> -2-辛烯醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.034± 0.007	0.023± 0.004	0.017± 0.006	0.036± 0.004	0.022± 0.001	0.025± 0.001	0.031± 0.027	0.014± 0.005	0.033± 0.007	0.023	0.024± 0.003
3-呋喃甲醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.007± 0.007	0.019± 0.003	0.021± 0.002	/	/	0.021± 0.003	/	0.013± 0.004	/	/	/
糠醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.179± 0.041	0.126± 0.015	0.159± 0.022	0.117± 0.025	0.095± 0.020	0.164± 0.028	0.062± 0.006	0.082± 0.018	0.145± 0.023	0.132± 0.018	0.115± 0.007
癸醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.237± 0.371	0.056± 0.010	0.028± 0.013	0.071	0.084± 0.022	/	0.086± 0.017	0.035± 0.029	0.093± 0.085	0.042	0.047± 0.002
<i>E, E</i> -2, 4-庚二烯醛 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.025± 0.006	0.021± 0.001	/	0.026± 0.010	/	0.025± 0.002	0.029	/	0.030± 0.002	0.015± 0.001	0.018± 0.002
苯甲醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.773± 0.111	0.625± 0.092	1.200± 0.072	0.845± 0.162	1.221± 0.155	0.984± 0.034	0.542± 0.040	0.753± 0.201	0.965± 0.125	0.755± 0.067	0.760± 0.080
3-噻吩甲醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.035± 0.005	0.035± 0.003	0.032± 0.005	0.044± 0.010	0.049± 0.009	0.050± 0.004	0.037± 0.005	0.036± 0.009	0.028± 0.003	0.038± 0.005	0.016± 0.001
2, 4-癸二烯醛 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.048± 0.015	0.030± 0.003	0.017± 0.001	0.024± 0.007	0.013± 0.004	0.042± 0.007	0.018± 0.002	/	0.026± 0.003	0.026± 0.002	0.022± 0.004
辛醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.055± 0.029	0.035	0.037± 0.001	0.027± 0.006	0.020± 0.019	0.029	0.018± 0.001	0.018± 0.011	0.027± 0.002	0.032± 0.002	/
<i>E</i> -2-壬醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.012	/	0.042	0.016	0.048	/	0.011± 0.002	0.033± 0.011	0.082± 0.004	0.074± 0.007	0.037± 0.008
2-噻吩甲醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	/	/	0.011	0.013	/	/	/	/	/

续表4 Continued4

挥发性物质	淮 6779	宁 9044	宁 89014	南梗 58	南梗 518	南梗 5818	南梗 9036	南梗 9058	南梗 9308	南梗 9008	南梗 9108
2-甲基苯甲醛 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	/	/	/	0.012	/	/	0.015± 0.001	/	0.016± 0.003
庚醛($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	/	/	/	/	/	0.058± 0.036	/	/	/
己酸丙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.045± 0.030	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
庚酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.014	0.031± 0.002	/	0.031± 0.006	/	0.015	0.046± 0.004	/	/	/	/
丁酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.276± 0.037	0.090± 0.013	0.146± 0.013	0.067± 0.011	0.096± 0.023	0.227± 0.035	0.087± 0.010	0.057± 0.015	0.123± 0.026	0.182± 0.023	0.039± 0.001
辛酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.031± 0.019	0.029± 0.003	0.013± 0.001	0.032± 0.010	0.018± 0.003	0.018	0.058± 0.012	0.009± 0.004	/	0.015	0.012
己酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	5.069± 1.318	6.340± 0.951	2.205± 1.012	6.245± 0.724	1.405± 0.413	4.335± 0.569	7.153± 0.224	0.994± 0.430	2.176± 0.064	3.114± 0.295	0.740± 0.006
乙酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.480± 0.364	0.768± 0.627	0.136± 0.026	1.001± 0.093	0.936± 0.133	0.096	1.072± 0.283	0.913± 0.272	0.065	0.140± 0.016	0.741
乙酸戊酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.035± 0.004	0.023	2.354± 1.447	/	0.198	18.276± 2.986	/	0.101± 0.041	/	1.768± 0.957	0.377± 0.250
苯乙酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.035± 0.012	0.042± 0.004	/	/	0.021± 0.001	0.024	0.030	0.012± 0.006	0.016± 0.005	/	0.015± 0.002
丙位壬内酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.016± 0.005	0.012	0.011± 0.001	/	0.009	0.014± 0.003	0.010	0.009± 0.003	/	/	/
丙位辛内酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	0.012± 0.001	/	0.020± 0.006	/	/	/	/	0.022± 0.018	/	/
邻苯二甲酸酯 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	0.031± 0.023	/	0.019± 0.004	0.049± 0.033	/	0.073± 0.041	0.053	/	/	0.019
戊酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	0.030± 0.014	0.025± 0.008	0.022± 0.003	0.015	0.034± 0.006	0.020± 0.002	/	/	0.020± 0.002	/
1-甲基乙酸丁酯 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	0.075	/	/	/	/	/	/	/	/
棕榈酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	0.017± 0.002	/	/	0.021	/	/	0.017	0.028± 0.020	/
癸酸乙酯($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	/	0.019	/	/	/	/	/	/	/
2-戊基呋喃($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.096± 0.034	0.070± 0.007	0.044± 0.001	0.053± 0.009	0.079± 0.041	0.047± 0.007	0.028± 0.003	0.036± 0.015	0.066± 0.008	0.058± 0.008	0.183± 0.185
2, 3-二氢苯并呋喃 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2.764± 0.391	1.893± 0.067	4.136± 0.647	2.023± 0.483	2.841± 0.416	2.446± 0.547	2.212± 0.197	1.255± 0.147	1.662± 0.223	1.660± 0.169	3.227± 0.630
川芎嗪($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.011± 0.003	0.416± 0.047	0.018± 0.001	0.082± 0.019	0.026± 0.004	0.015± 0.004	0.050± 0.003	0.016± 0.004	0.013± 0.001	0.015± 0.006	/
吡啶($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.920± 0.094	0.746± 0.115	0.642± 0.058	0.472± 0.058	0.455± 0.086	0.598± 0.141	0.340± 0.049	0.469± 0.135	0.267± 0.046	0.632± 0.085	0.319± 0.006
2-乙酰基噻唑 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.323± 0.051	0.217± 0.027	0.202± 0.022	0.133± 0.024	0.267± 0.027	0.255± 0.011	0.117± 0.006	0.208± 0.050	0.165± 0.023	0.365± 0.047	0.120± 0.013
苯并噻唑($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.011± 0.001	0.020± 0.003	0.020± 0.002	0.014± 0.005	0.020± 0.006	/	0.021± 0.002	0.093± 0.016	/	0.013	0.021± 0.003
吡啶($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.486± 0.065	/	0.430± 0.079	0.024± 0.005	0.081± 0.008	0.030	0.019± 0.001	0.012± 0.006	0.053± 0.008	/	0.520± 0.088
2-乙酰基-1-吡咯啉 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	0.930± 0.114	1.099± 0.082	0.966± 0.106	0.902± 0.104	1.865± 0.293	1.358± 0.144	0.962± 0.248	2.041± 0.255	1.462± 0.171	1.393± 0.021
乙酸($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1.080± 1.537	0.162± 0.107	0.140± 0.027	0.092± 0.018	0.097± 0.103	0.413± 0.481	0.074± 0.014	0.041± 0.006	0.232± 0.237	0.814± 0.677	0.063± 0.021
己酸($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.056± 0.022	0.037	0.034± 0.004	0.021	0.017± 0.006	0.029± 0.008	0.016	0.025± 0.008	0.026± 0.003	0.018	/
辛酸($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.037± 0.001	0.020± 0.001	0.021± 0.002	/	0.018± 0.003	0.032± 0.008	/	0.015± 0.006	0.019± 0.003	0.019± 0.002	/

续表4 Continued4

挥发性物质	淮 6779	宁 9044	宁 89014	南梗 58	南梗 518	南梗 5818	南梗 9036	南梗 9058	南梗 9308	南梗 9008	南梗 9108
壬酸 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.052	0.016± 0.004	/	/	/	/	/	/	0.045	/	/
苯酚 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.014± 0.002	0.013± 0.001	0.020± 0.003	0.017± 0.004	0.012± 0.003	0.016± 0.004	0.019± 0.002	0.008± 0.002	0.014± 0.003	0.011	0.017± 0.002
4-乙基愈创木酚 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.629± 0.100	0.231± 0.021	0.442± 0.087	0.177± 0.044	0.216± 0.045	0.405± 0.098	0.083± 0.006	0.179± 0.029	0.205± 0.025	0.393± 0.042	0.216± 0.052
2, 4-二叔丁基苯酚 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.032± 0.005	0.019± 0.002	0.023± 0.007	0.029± 0.001	0.077± 0.008	0.020	0.080± 0.010	0.014± 0.004	0.039± 0.003	0.052± 0.003	0.093± 0.053
4-乙基苯酚 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	/	/	/	/	/	/	0.034± 0.005	/	/	/	/
乙醚 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.061± 0.017	0.092± 0.006	0.087± 0.035	0.100± 0.009	0.100	/	0.106± 0.011	0.052± 0.026	0.075± 0.013	0.095± 0.004	0.077
甲苯 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.041± 0.004	0.041± 0.001	0.049± 0.014	0.084± 0.011	0.053± 0.001	/	0.040± 0.010	0.035± 0.012	/	0.037	0.126
苯胺 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.060± 0.008	0.053± 0.012	0.033± 0.009	0.012	0.022± 0.008	0.073± 0.019	/	0.013± 0.001	0.029± 0.002	0.041	0.026± 0.005
<i>N, N</i> -二甲基甲酰胺 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.072± 0.017	0.075± 0.009	0.089± 0.023	0.063± 0.017	0.065± 0.009	0.085± 0.021	0.055± 0.004	0.040± 0.007	0.057± 0.005	0.077± 0.011	0.067± 0.016

/表示未检出;没有标准差的数据,表明平行试验仅测到 1 次。

2.2 不同品种大米中挥发性成分的种类及含量

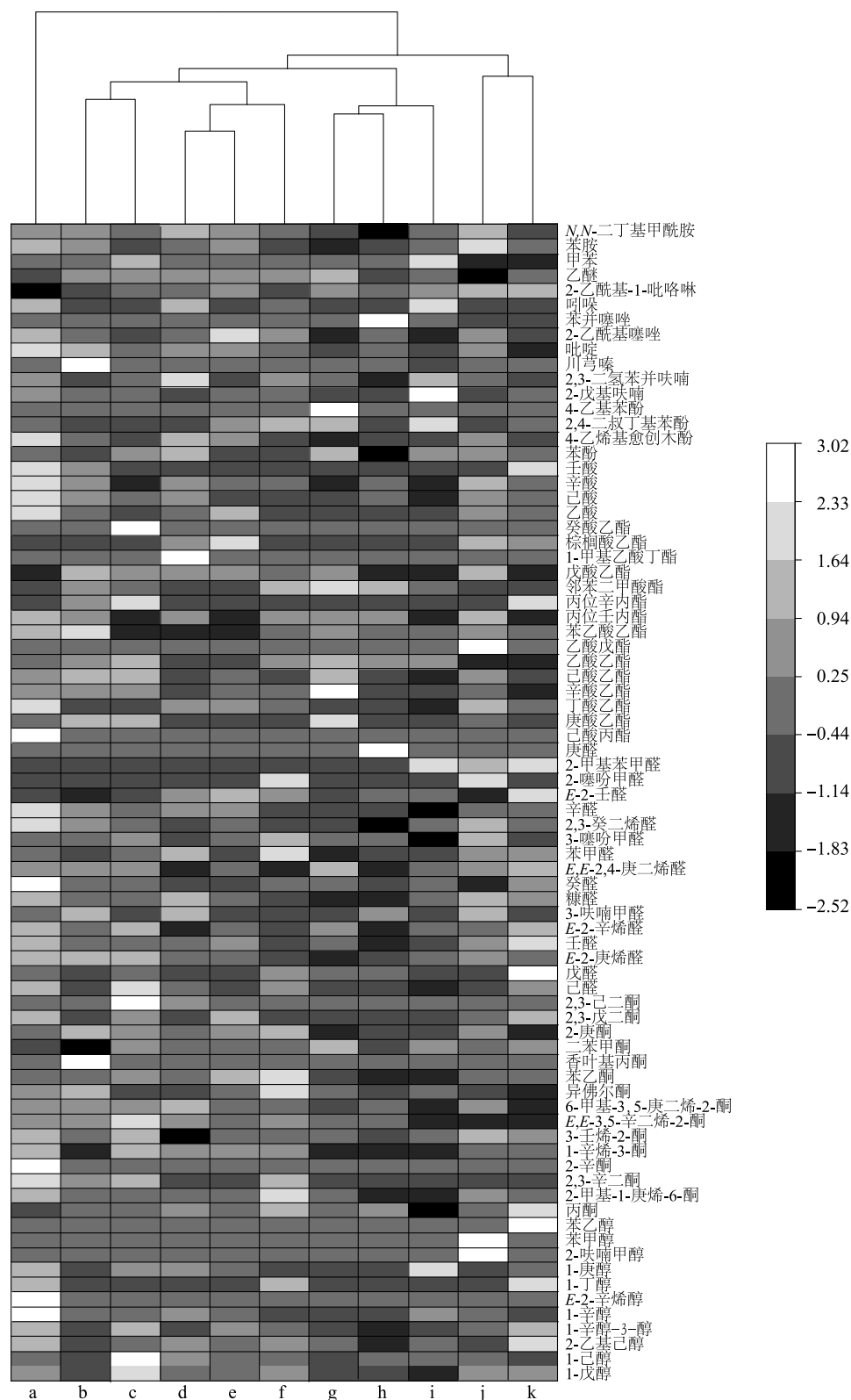
浓香型白酒中的挥发性成分以酯类、醛类、醇类及酮类为主^[25],与大米中检出的挥发性成分类似。大米中的香气主要依靠蒸煮过程中糖类与氨基化合物发生美拉德反应及脂类成分的热反应产生^[26]。美拉德反应的产物主要是杂环类物质(呋喃、吡嗪、噻唑和噻吩等),2-乙酰基-1-吡咯啉的含量在此过程中也会增加;脂类物质在高温下发生热反应(降解、水解、氧化),形成醇、醛、油酸等,从而影响香气成分。大米是酿酒原料之一,其主要成分作为微生物或酶的作用底物进行转化,但在混蒸混烧工艺中,其中一部分挥发性成分直接进入馏出液中,构成白酒的风味物质。

2.2.1 酯类 酯类物质是构成白酒浓郁香气的主要成分^[27],浓香型白酒的香气主要由 4 大酯类物质(乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯)构成。11 种大米样品中共检出乙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯和乙酸戊酯等 15 种酯类物质,白酒中的 4 大酯类成分中,仅乳酸乙酯未在大米中检出,其余 3 种酯类均检出,乙酸乙酯、丁酸乙酯和己酸乙酯含量分别南梗 9036 大米(1.072 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、淮 6779 大米(0.276 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和南梗 9036 大米(7.153 $\mu\text{g}/\text{kg}$)中最高。己酸乙酯是浓香型白酒的主体香味成分,有菠萝果香气和白酒窖香感。丙位壬内酯具有甜香和坚果香气,对白酒风味的形成起到积极作用^[28],在淮 6779 大米中含量最高(0.016 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。酯类成分是酱香型白酒的骨架成分^[29],也是浓香型白酒的重

要组成成分^[30],在大米中也有检出,因此白酒中的部分酯类成分可能通过大米原料带入。

2.2.2 醛类 醛类是构成大米香气的重要成分,主要通过氨基酸、脂肪酸氧化形成,醛类物质大多提供果香、花香,含量过高会产生腐败气味,醛类物质与大米贮藏过程中的陈旧味有密切关联^[31]。本研究共检出己醛、*E*-2-壬醛、糠醛和苯甲醛等 17 种醛类物质。己醛是大米中的脂质氧化标记物质,与大米中的异味有着密不可分的关联,碎米中的己醛含量高于整米,可能由于磨碎的大米更容易出现氧化变质^[32]。付勋等^[33]对 8 款典型的浓香型白酒进行检测,发现其中的醛类物质主要是糠醛、丙醛、2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、戊醛和正丁醛,其中糠醛、戊醛在大米中检出,糠醛具有杏仁香气,戊醛具有刺激气味;糠醛是酱香型^[34]、清香型^[35]、浓香型白酒的重要成分,在淮 6779 大米中含量最高(0.179 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。部分醛类物质可在酿造过程中转化成其他风味成分,例如,己醛是己酸的前体物质,在白酒酿造过程中被微生物利用可以产生己酸,之后通过与乙醇的酯化反应生成白酒中重要的香气成分己酸乙酯^[36],己醛含量最高的为南梗 58 大米(1.642 $\mu\text{g}/\text{kg}$),最低的为南梗 9108 大米(0.538 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

2.2.3 醇类 醇类是白酒中主要的香气物质(如高级醇),醇类含量过少会让人感觉风味寡淡,过高则会产生苦涩味、刺激性气味^[37]。大米中的醇类成分是不饱和脂肪酸氧化的次级产物,是由脂质衍生的醇。本研究共检出 1-庚醇、1-辛烯-3-醇苯甲醇和苯



a: 淮 6779; b: 宁 9044; c: 南梗 58; d: 宁 89014; e: 南梗 9008; f: 南梗 518; g: 南梗 9036; h: 南梗 9058; i: 南梗 9108; j: 南梗 5818; k: 南梗 9308。色块的颜色深浅代表含量的高低,越偏黑色代表含量越低,越偏白色代表含量越高。

图 2 大米中挥发性物质含量的聚类热图

Fig.2 Cluster heat map of the contents of volatile substances in rice

乙醇等 11 种醇类物质,其中 1-己醇、1-辛烯-3-醇是
大米中含量最丰富的挥发物,分别具有水果甜香、蘑
菇香气,1-辛烯-3 醇的风味阈值较低,对大米风味的
形成起着重要作用^[38],巴斯马蒂香米中的己醇、1-
辛烯-3-醇含量显著高于非芳香米^[39]。1-辛醇具有
果香和花香,对白酒风味的形成具有重要作用^[36],
在淮 6779 大米中的含量最高,达 0.067 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。苯
乙醇是浓香型白酒中的关键风味成分之一,具有蜂
蜜香和玫瑰香,仅在南粳 9308 大米中检出,含量为
0.017 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.4 杂环类 杂环类成分有 2-乙酰基-1-吡咯啉、
2-戊基呋喃、吡嗪等 8 种,这些成分是米饭香气中不
可或缺的一类组分。一般认为,杂环类物质中的挥
发性风味化合物主要由美拉德反应产生。在制作浓
香型白酒时,在混蒸混烧过程中将大米蒸煮成米饭,
相应的香气也从生大米香气转变为米饭香气。大米
中的 2-乙酰基-1-吡咯啉可产生类似爆米花的香气,
其含量受到水稻品种的影响,被认为是稻米香气的
关键成分之一,其含量多少决定了稻米香气的强
弱^[40]。因此推测,2-乙酰基-1-吡咯啉是酿酒行业俗
称为饭香(或粮香)的关键组分,它,在南粳 9308 大
米中的含量最高,达 2.041 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。川芎嗪能产生类
似酱香、酱油和麦酱香的风味,是酱香型白酒的关键
风味物质之一,在宁 9044 大米中的含量最高,达
0.416 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2.5 酮类及其他类 白酒香气中的丙酮、丁二
酮、3-羟基丁酮等酮类成分可协同酒体呈现愉快的
芳香味。本研究从大米中共检出 2-庚酮、2-辛酮、苯
乙酮和 2, 3-戊二酮等 15 种酮类物质。其中,2-庚
酮是亚油酸的氧化产物^[41],有水果梨香气,1-辛烯-
3-酮可产生蘑菇香气。

其他类成分包括苯酚、4-乙烯基苯酚、4-乙烯基
愈创木酚和 2, 4-二叔丁基苯酚 4 种酚类成分和乙
酸、己酸、辛酸和壬酸 4 种酸类及其他成分等,共 12
种。酚类物质是大米发生氧化还原反应的产物,也可
通过香豆酸、阿魏酸在加热过程中脱羧生成^[42],
2, 4-二叔丁基苯酚是清香型白酒中的香气活性化
合物^[43],白酒中的四大酸类物质(乙酸、丁酸、乳酸
和己酸)中,在大米中检出的有乙酸和己酸,其中乙
酸具有醋酸气味,己酸具有刺激感,似大曲酒气味,
是白酒产生香味的主要物质。

2.3 感官评价

对于酿酒大米的选择而言,感官评价依然是最

直接、最客观的评价方法。本研究组建了 7 人的专
业品评小组,由今世缘酒业的专业品酒师(含白酒
国家级评委)组成。每位成员对由 11 种大米蒸煮
的米饭样品以直接嗅闻的方式进行评分。从表 5 可
以看出,淮 6779 大米蒸煮的米饭出现了异杂气味,
导致整体香气质量下降;不同品种大米的挥发性成
分存在明显差异,导致感官评分也存在差异,其中宁
9044 大米蒸煮的米饭感官评分值最低,南粳 9108
大米蒸煮的米饭评分值最高。由表 1 可知,11 种大
米样品的收获年份均为 2020 年,产地分布在江苏省
内的不同地级市;稻谷的干燥方式分为晾晒、烘干 2
种,储存温度分为常温、低温。大米来货时间为
2021 年 3 月,来货后的存储方式为塑封袋包装,于
-10 $^{\circ}\text{C}$ 储存。由表 1、表 5 还可以看出,蒸煮的米饭
感官评分较高的南粳 9108、南粳 9008 大米的产地
均为盐城,其余 9 种样品的产地均为盐城外的地区,
表明产地对大米蒸煮的米饭感官有影响。进一步分
析发现,南粳 9108 大米的稻谷储存方式为低温储
藏,而除信息不明的淮 6779、南粳 9008 大米外,其
余大米均为常温储藏,因此推测稻谷的储存条件对
蒸煮的米饭感官也有影响,较高的储存温度会促进
样品中的组分发生转变,特别是在高温情况下容易
产生新的挥发性成分。

表 5 不同品种大米蒸煮的米饭感官分析品评结果

Table 5 Sensory evaluation results of different varieties of rice

编号	品种	评语	评分(分)
1	淮 6779	有糠味	15
2	宁 9044	饭香淡	13
3	宁 89014	一般米饭香气	20
4	南粳 58	一般米饭香气	17
5	南粳 518	一般米饭香气	21
6	南粳 5818	一般米饭香气	17
7	南粳 9036	甜香	20
8	南粳 9058	正常米饭香气	21
9	南粳 9308	正常米饭香气	19
10	南粳 9008	饭香浓	26
11	南粳 9108	饭香浓,甜香	27

从本试验结果可知,稻谷在低温环境下储存更
容易保持大米的香气,建议大米企业在稻谷储存过
程中采用低温储存的方式。产地为盐城市的大米香
气质量较高,但是否与栽培过程中光照、灌溉水源、

施加肥料及生长调节剂等因素有关还需要深入研究。感官出现异杂气味、饭香较淡的品种大米不适合用于酿酒,酿酒需选用感官香气较浓的品种大米。南粳 9108 大米的感官评分最高,评语为饭香浓郁且有甜香,通过蒸酒过程,可把这种饭香、甜香带入酒液中,进一步提升白酒的香气质量,因此相比较而言,南粳 9108 大米比较适合用于白酒酿造。

2.4 气味活性值(OAV)

OAV 代表单一的香气成分对整体香气的贡献程度。一般认为,当成分的 OAV>1 时,该成分可能对总体风味有直接影响,当成分的 OAV 范围为 0.1~1.0 时,该成分对整体风味起到辅助作用。对表 3 中有嗅觉阈值的 56 种挥发性成分的 OAV 进行计算发现,不同大米样品中 OAV>1.000 的挥发性物质共有 5 种,分别为 1-辛烯-3-酮、癸醛、己酸乙酯、乙酸戊酯和 2-乙酰基-1-吡咯啉。由表 6 可知,具有蘑菇、铁锈和泥土气味的 1-辛烯-3-酮的 OAV 在淮 6779 大米中最高,宁 9044、南粳 9036、南粳 9058 和南粳 9108 大米中未检出 1-辛烯-3-酮。癸醛具有橘子香气,OAV 仅在淮 6779 大米样品中>1.000,南粳 5818 大米中未检出,其余 9 种大米中均检出,但 0.100<OAV<1.000,表明癸醛对淮 6779 大米香气的呈现有直接影响,对其余 9 种样品的香气呈现起到辅助作用。己酸乙酯在 11 种大米样品中均检出,仅在南粳 9108、南粳 9058 大米中的 OAV 范围为 0.100~1.000,其他 9 种大米中的 OAV 均>1.000 且差异较大,其中南粳 9036 大米的 OAV 最大,为 7.153,南粳 518 大米的 OAV 最小,为 1.405,己酸乙酯是浓香型白酒的主体成分,其含量直接影响白酒的整体香气和评级^[44-45]。乙酸戊酯的 OAV 仅在南粳 5818 大米中>1.000,在宁 89014、南粳 9008 大米中的 OAV 范围为 0.100~1.000,在南粳 58、南粳 9036、南粳 9308 大米中未检出,因此无法计算 OAV。仅淮 6779 大米中未检出 2-乙酰基-1-吡咯啉,因此无法计算 OAV;其余 10 种大米中均检出 2-乙酰基-1-吡咯啉,且 OAV 较高,可见 2-乙酰基-1-吡咯啉对 10 种大米样品整体香气的影响较大。2-乙酰基-1-吡咯啉 OAV 最高的是南粳 9308 大米(38.503),最低的为南粳 518 大米(17.025),对应的 OAV 均达到这 2 种大米样品中 5 种挥发性成分的最高值。2-乙酰基-1-吡咯啉是呈现大米香气最重要的物质,其含量成为前人研究的重要指标,水稻的栽培阶段可以

通过调节 2-乙酰基-1-吡咯啉的含量增加大米的整体香气^[46],推测 2-乙酰基-1-吡咯啉是白酒“粮香”的主要来源。在本研究中感官评分最高的南粳 9108 大米中,2-乙酰基-1-吡咯啉的 OAV(26.274)并非最高值,而 OAV 最高的南粳 9308 大米的感官评分为 19 分,与南粳 9108 的评分(27 分)间的差距较大。分析南粳 9108 大米中各组分的 OAV 发现,仅 2-乙酰基-1-吡咯啉的 OAV>1.000,其他成分的 OAV 均<1.000,因此认为影响南粳 9108 大米香气的关键组分是 2-乙酰基-1-吡咯啉;南粳 9308、南粳 5818、南粳 9008 大米中 2-乙酰基-1-吡咯啉的 OAV 均高于南粳 9108 大米,但这 3 种大米中 1-辛烯-3-酮、己酸乙酯的 OAV>1.000,推测这些成分及其协同作用导致其感官评分低于南粳 9108。综上所述,OAV>1.000 的挥发性成分对大米整体香气的影响较大,但 OAV 仅能分析该成分对整体香气的贡献率,不能准确反映挥发性成分之间的协同效果,大米整体香气的协同效果还需要通过香气重组试验、缺失试验等进行分析确定。

表 6 不同品种大米中气味活性值(OAV)>1.000 的挥发性成分
Table 6 Volatile components with odor activity value (OAV) > 1.000 in different varieties of rice

品种	气味活性值(OAV)				
	1-辛烯-3-酮	癸醛	己酸乙酯	乙酸戊酯	2-乙酰基-1-吡咯啉
淮 6779	8.890	2.370	5.069	<0.100	-
宁 9044	-	0.560	6.340	<0.100	17.547
宁 89014	7.000	0.283	2.205	0.471	20.730
南粳 58	7.833	0.710	6.245	-	18.226
南粳 518	5.667	0.837	1.405	<0.100	17.025
南粳 5818	4.000	-	4.335	3.655	35.179
南粳 9036	-	0.857	7.153	-	25.623
南粳 9058	-	0.347	0.994	<0.100	18.145
南粳 9308	4.667	0.930	2.176	-	38.503
南粳 9008	6.333	0.420	3.114	0.354	27.579
南粳 9108	-	0.465	0.740	<0.100	26.274

-表示未检出,无法计算 OAV 值。

3 结论

酿酒过程中的饭香(粮香)是原料中各种成分相互作用、发生各种生化和理化反应产生的结果,由于不同品种的大米样品本身存在一定差异,必然影

响酒的风味。本研究采用 HS-SPME-GC-TOFMS 方法对 11 种不同品种大米的挥发性成分进行定性、定量分析。结果表明,11 种大米样品中共鉴定出挥发性物质 78 种,其中醇类 11 种,酮类 15 种,醛类 17 种,酯类 15 种,杂环类 8 种,其他类 12 种,其挥发性成分含量不同,且不同大米样品中的挥发性成分含量相差较大。感官评价发现,11 种大米的得分差距较大,评分最高、饭香浓郁且有甜香的南粳 9108 相较于其他品种大米更适合作为酿酒原料。试验结果还证明,在低温环境中储存稻谷更容易保持大米的香气,建议企业选用低温储存稻谷。通过 OAV 计算发现,1-辛烯-3-酮、癸醛、己酸乙酯、乙酸戊酯和 2-乙酰基-1-吡咯啉是对大米整体香气影响较大的成分,在南粳 9108 大米中,仅 2-乙酰基-1-吡咯啉的 OAV>1.000,其他成分的 OAV 均小于 1.000,说明 2-乙酰基-1-吡咯啉是呈现大米香气的关键物质。本研究结果可为白酒酿造原料大米的选择和白酒质量控制提供理论依据和实践指导。

参考文献:

- [1] 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, 56(8): 2780-2787.
- [2] SETYANINGSIH W, MAJCHRZAK T, DYMERSKI T, et al. Key-marker volatile compounds in aromatic rice (*Oryza sativa*) grains: an HS-SPME extraction method combined with GC×GC-TOFMS [J]. Molecules, 2019, 24(22): 4180.
- [3] 刘敏,王健健,刘芳宏,等. 基于 SPME-GC-MS 对不同品种大米挥发性物质分析[J]. 中国酿造, 2017, 36(6): 170-174.
- [4] ZHAO Q Y, XUE Y, SHEN Q. Changes in the major aroma-active compounds and taste components of Jasmine rice during storage [J]. Food Research International, 2020, 133:109160.
- [5] GUAN B B, ZHAO J W, JIN H J, et al. Determination of rice storage time with colorimetric sensor array [J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(4): 1504-1526.
- [6] WANG Z Y, SU H M, 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): 13920.
- [7] DENG Y, ZHONG Y, YU W J, et al. Effect of hydrostatic high pressure pretreatment on flavor volatile profile of cooked rice [J]. Journal of Cereal Science, 2013, 58(3): 479-487.
- [8] 傅婕,吴跃,隋鹤齐. 基于气相离子迁移谱的不同材质锅具电磁加热米饭风味物质研究[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(5): 56-63.
- [9] 李柳燕,詹展,张威,等. 碾磨程度和蒸煮方式对优质籼稻米饭品质的影响[J]. 食品与机械, 2021, 37(8): 40-44, 109.
- [10] LIU C J, GONG X W, ZHAO G, et al. Liquor flavour is associated with the physicochemical property and microbial diversity of fermented grains in waxy and non-waxy sorghum (*Sorghum bicolor*) during fermentation [J]. Frontiers in Microbiology, 2021, 21:15.
- [11] 蒋力力,尹艳艳,杨军林,等. 酿酒原料高粱对白酒品质影响的研究进展[J]. 中国酿造, 2022, 41(8): 6-11.
- [12] 刘路宏,郭艳,安明哲,等. 酿酒用大米糊化效果的影响因素分析研究[J]. 酿酒科技, 2022(7): 17-21.
- [13] 杨建刚,林艳,马莹莹,等. 几种不同大米的酿酒相关性研究[J]. 食品科技, 2015(6): 198-201.
- [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.
- [15] AJRAYASIRI J, CHAISERI S. Comparative study on aroma-active compounds in Thai, black and white glutinous rice varieties [J]. Kasetsart Journal-Natural Science, 2008, 42(4): 715-722.
- [16] 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, 56(8): 2780-2787.
- [17] 祝云飞,林培,吴生文,等. 基于白酒模拟酿造体系的不同种类大米酿造差异性研究[J]. 中国酿造, 2021, 40(6): 70-75.
- [18] MASAKI O. Rice used for Japanese sake making [J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2019, 83(8): 1428-1441.
- [19] 绳慧珊,张新忠,王新茹,等. 飞行时间质谱技术在水果、蔬菜与茶叶中农药残留分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2018, 37(2): 139-153.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] SONG H, CADWALLADER K R. Aroma components of American country ham [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(1): C29-C35.
- [23] ZHU J C, NIU Y W, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in LaoshanGreen teas by application of odouractivity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC×GC-qMS) [J]. Food Chemistry, 2021, 339(14): 128-136.
- [24] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2018.
- [25] 杜静怡,徐建春,张文迪,等. 琅琊台浓香型白酒大茬与双轮底基酒挥发性成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(1): 260-266.
- [26] 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.
- [27] 毛祥,温雪瓶,黄丹,等. 5 种常用酿酒高粱的主要成分及淀粉特性差异分析[J]. 中国酿造, 2020, 39(3): 57-62.

- [28] 聂庆庆,徐 岩,范文来. 固相萃取结合气相色谱-质谱技术定量白酒中的 γ -内酯[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(4): 159-164.
- [29] 李聪聪,熊康宁,苏孝良,等. 贵州茅台酒独特酿造环境的研究[J]. 中国酿造, 2017, 36(1): 1-4.
- [30] ZHAO D R, SHI D M, SUN J Y, et al. Characterization of key aromacompounds in Gujing Gong Chinese Baijiu by gas chromatography-olfactometry, quantitative measurements, and sensory evaluation[J]. Food Res Int, 2018, 105(1): 616-627.
- [31] 刘 敏. 贵州优质稻感官品质相关性研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2018.
- [32] WANG Y R, HA J. Determination of hexanal in rice using an automated dynamic headspace sample coupled to a gas chromatograph-mass spectrometer [J]. Journal of Chromatographic Science, 2013, 51(5): 446-452.
- [33] 付 勋,聂青玉,张 艳,等. GC-IMS 分析典型浓香型白酒挥发性成分差异[J]. 中国酿造, 2021, 40(11): 178-183.
- [34] 张晓婕,邱树毅,曾庆军,等. 不同工艺酱香型白酒挥发性物质差异分析[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 279-285.
- [35] 李艳敏,张立严,魏金旺,等. 牛栏山二锅头蒸馏过程中骨架成分变化规律研究[J]. 中国酿造, 2021, 40(3): 155-161.
- [36] 蔡文琴,洪丽霞,吴生文,等. 特香型白酒酿造用不同种类大米营养成分和挥发性香气成分的差异性分析[J]. 中国酿造, 2022, 41(2): 29-33.
- [37] 李科发,熊秋萍,付毅华,等. 优质大米与普通大米对特香型白酒质量和产量的影响[J]. 酿酒科技, 2016(6): 84-87.
- [38] 宋 伟,刘 璐,支永海,等. 电子鼻判别不同储藏条件下糙米品质的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 360-365.
- [39] MATHURE S V, JAWALI N, THENGANE R J, et al. Comparative quantitative analysis of headspace volatiles and their association with BADH2 marker in non-basmati scented, basmati and non-scented rice (*Oryza sativa* L.) cultivars of India[J]. Food Chemistry, 2014, 142(1): 383-391.
- [40] VERMA D K, SRIVASTAV P P. A paradigm of volatile aroma compounds in rice and their product with extraction and identification methods: a comprehensive review[J]. Food Research International, 2020, 130: 108224.
- [41] ZHAO Q Y, GUO H, HOU D Z, et al. Influence of temperature on storage characteristics of different rice varieties [J]. Cereal Chemistry, 2021, 98(4): 935-945.
- [42] 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: 136-146.
- [43] 王 震,叶 宏,朱婷婷,等. 清香型白酒风味成分的研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(7): 232-244.
- [44] 程铁轵,尹希杰,夏于林,等. 固态法五粮浓香型白酒掺杂己酸乙酯的鉴别研究[J]. 包装与食品机械, 2021, 39(3): 46-51.
- [45] 梁龙元,王 露,薛栋升. 白酒酿造中酯酶及己酸乙酯的研究进展[J]. 酿酒, 2018, 45(1): 17-23.
- [46] 彭凯雄,唐群勇,郑钰涵,等. 大米中挥发性风味物质的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(15): 4794-4801.

(责任编辑:徐 艳)