

基于电子鼻与气相色谱-质谱法探究小麦与碎麦挥发性香气成分差异

李孟凡, 唐培安*, 陈二虎, 唐静杰

(南京财经大学食品科学与工程学院/江苏省现代粮食流通与安全协同创新中心, 南京 210023)

摘要: **目的** 解析小麦与碎麦挥发性香气成分差异。**方法** 采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)技术联用电子鼻(electronic nose, E-nose)与气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析小麦与碎麦香气成分, 通过多元统计分析正交偏最小二乘法(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)挖掘小麦与碎麦差异挥发物。**结果** 小麦与碎麦的香气成分存在显著差异, 整体上小麦挥发物响应强度高于碎麦, 小麦变成碎麦后部分香气值损失, 氧化分子和芳香化合物显著降低, 脂肪酸类化合物变化不明显, 酮类和胺类化合物响应值较为接近。通过 GC-MS 共鉴定出 42 种化合物, 10 种挥发物组分在小麦和碎麦共同检出, 小麦和碎麦中烷烃类化合物较多, 小麦主要挥发物为柠檬烯、十五烯和壬醛; 碎麦的主要挥发物是苯乙烯、柠檬烯和间乙基甲苯。基于小麦和碎麦挥发组分建立了 OPLS-DA 评估模型, 共筛选出 7 种差异挥发物判别小麦品质。**结论** 本研究成功建立了区别小麦和碎麦的方法, 分析了小麦与碎麦香气成分差异, 为小麦品质判别提供了科学依据。

关键词: 小麦; 碎麦; 电子鼻; 气相色谱-质谱法; 挥发物; 正交偏最小二乘法

Study on the difference of aroma components between wheat and crushed wheat based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry

LI Meng-Fan, TANG Pei-An*, CHEN Er-Hu, TANG Jing-Jie

(College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics/Collaborative Innovation Center for Modern Grain Circulation and Safety, Nanjing 210023, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the differences in aroma components between wheat and crushed wheat. **Methods** Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) combined with electronic nose (E-nose) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) was used to analyze the aroma components of wheat and crushed wheat. Differential volatiles between wheat and crushed wheat was digged through multivariate statistical analysis by orthogonal partial least squares-discriminate analysis (OPLS-DA). **Results** There was significant difference in the aroma components between wheat and crushed wheat. Overall, the response intensity of wheat volatiles was higher

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFD2100604)、江苏省重点研发计划项目(BE2022377)、国家自然科学基金项目(32001915、32272388)、江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2021YFD2100604), the Jiangsu Provincial Key Research and Development Project (BE2022377), the National Natural Science Foundation of China (32001915, 32272388), and the Project Funded by the Priority Academic and the Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD)

*通信作者: 唐培安, 博士, 教授, 主要研究方向为粮食储藏与害虫防治。E-mail: tangpeian@163.com

*Corresponding author: TANG Pei-An, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Nanjing University of Finance and Economics, No.3, Wenyuan Road, Xianlin University Town, Nanjing 210023, China. E-mail: tangpeian@163.com

than that of crushed wheat, and some aroma values were lost after wheat became crushed wheat, oxidative molecules and aromatic compounds significantly decreased, fatty acid compounds showed no significant changes, and the response values of ketone and amine compounds were relatively close. A total of 42 compounds were identified through GC-MS, and 10 kinds of volatile components were detected in both wheat and crushed wheat. There were more alkane compounds in wheat and crushed wheat, and the main volatiles in wheat were limonene, pentadecene, and nonanal; styrene, limonene, and *m*-ethyltoluene were the main volatiles of crushed wheat. Based on the volatile components of wheat and crushed wheat, the OPLS-DA evaluation model was established, and a total of 7 differential volatiles were screened to distinguish wheat quality. **Conclusion** The method is successfully established to distinguish between wheat and crushed wheat, and analyzed the differences in aroma components between wheat and crushed wheat, provides a scientific basis for wheat quality discrimination.

KEY WORDS: wheat; crushed wheat; electronic nose; gas chromatography-mass spectrometry; volatiles; orthogonal partial least squares-discriminate analysis

0 引言

随着社会的不断进步,粮食产量连创新高^[1-2],粮食质量损失^[3-4]问题越来越引发人们的关注,成为了大家探讨的热点问题。小麦作为全球重要的主粮之一,不仅含有十分丰富的营养价值^[5],而且具有非常怡人的香气成分^[6]。小麦在采收运输过程中极易破碎,碎麦品质下降不利于后续的加工,此外还会诱发一系列粮食贮藏安全性问题。小麦籽粒的完整性是判别小麦品质的重要参数,一方面粮仓中碎麦会吸引大量昆虫聚集^[7-8],另一方面碎麦部分组织暴露极易与空气发生氧化反应进而腐化酸败^[9-10]。碎麦也是霉菌繁殖的良好基质,其产生的真菌毒素直接影响小麦食用品质^[11]。因此急需对小麦籽粒破损情况进行监测,保障粮食贮藏品质。

气体检测技术因准确、高效等特点已经在食品的诸多领域得到了应用^[12-14],是当下研究的重点内容。气体的采集质量会影响后续实验结果,顶空固相微萃取技术可以集成挥发物的采集、浓缩、进样等程序,具有操作简便、重复性好、无需溶剂等优点^[15],在食品、医药、化工等领域广泛应用^[16]。温度升高会加速挥发成分的富集,但在一定程度上会造成样品品质劣变^[17],影响结果的准确性,适宜温度的选择尤为重要。电子鼻检测技术模拟人类“嗅觉”,将收集到的气体挥发信号通过传感器阵列进行识别,最后经信号处理系统转化输出为电信号,进而对不同香气精准识别^[18]。电子鼻可以快速判断小麦储藏年限^[19],霉菌侵染谷物留下的活动痕迹也可以被电子鼻轻松捕获^[20],电子鼻在谷物品质检测的应用还有很多,主要对不同香气种类进行区分。气相色谱质谱联用仪通过气相色谱串联质谱,弥补电子鼻技术短板可以实现具体化合物的定性。MATTIOLO 等^[21]研究发现可以通过具体挥发物组分鉴别小麦籽粒品种,糊化层和麦胚中产生的醇类、醛类香气阈值很低但被认定为小麦香气的重要来源^[22-23],小麦籽粒香

气会影响面制品最终品质的好坏^[24]。关于小麦品质的香气的相关研究很多,但是通过挥发物组分解析小麦与碎麦的差异研究较少。为了解决小麦碎麦品质不好辨别的难题,本研究基于顶空固相微萃取结合电子鼻与气相色谱-质谱法共同解析小麦与碎麦挥发性香气成分差异,为小麦贮藏品质的判别以及为后续面制品的生产加工提供更加可靠的科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

小麦(郑麦 336,采收后储藏 6 个月)。

甲醇(色谱级,德国默克生命科学有限公司); C₄~C₃₀ 正构烷烃(1000 μg/mL,美国 Sigma 公司)。

1.2 仪器设备

FOX3000 型电子鼻(法国阿尔法莫斯公司); 7890A-5795C 型气相色谱质谱联用仪、DB-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm)(美国安捷伦公司); Discovery V.12 型扫描电子显微镜(精度 5X-375X,德国卡尔蔡司光学有限公司); 01-3AS 型电热鼓风干燥箱(上海苏进仪器设备厂); AR-204 型电子分析天平(精度 0.1 mg,浙江伯利恒仪器设备有限公司); 二乙烯基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)涂料萃取头(涂层厚度 30/50 μm,美国 Sigma 有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

将小麦用 20 目的筛子多次振荡除去粮食表面的粉尘以及杂质。碎麦材料获取:称取一定量的小麦,将其放入磨粉机粉碎 10 s,放入一次性密封袋于-20℃冰箱保存。采用电子分析天平准确称取小麦、碎麦各 2.5 g,分别放入 20 mL 顶空进样瓶于室温下收集小麦和碎麦的挥发气体 24 h^[12]。

1.3.2 电子鼻程序设定

电子鼻采用顶空自动进样程序, 自动取样器的孵化温度, 30°C; 孵育时间为 1200 s; 填充速度为 500 码/s; 搅拌速度, 250 r/min; 持续时间为 99 s; 注射器冲洗 2 min。电子鼻分析仪参数设定: 采集持续时间, 1 min; 周期 1 s, 气体注射量为 5 mL, 速度, 2.5 mL/s; 采集时间 1080 s, 流量 150 mL/min^[25]。电子鼻性能见表 1。

表 1 电子鼻传感器检测范围

编号	型号	检测范围
1	LY2/LG	氯, 氮氧化合物, 氧化分子
2	LY2/G	氨, 胺, 醇类和酮类
3	LY2/AA	氨和酮类
4	LY2/GH	氨和胺类
5	LY2/gCTL	硫化氢
6	LY2/gCT	丙烷, 丁烷, 乙醇
7	T30/1	有机化合物, 极性化合物, 氯化氢
8	P10/1	烃类
9	P10/2	甲烷, 丙烷, 脂肪酸
10	P40/1	氟里昂, 氧化分子
11	T70/2	芳香化合物
12	PA/2	含氮物质

1.3.3 顶空固相微萃取结合气相色谱质谱联用实验条件

(1) 顶空固相微萃取自动进样程序设定

萃取头预先在 250°C 老化 20 min, 然后在 30°C 水浴条件下平衡 20 min, 采用型号 57328-U, 30/50 μm PDMS/CAR/DVB 纤维萃取头顶空萃取 4 h 收集小麦和碎麦挥发物。

(2) 气相色谱质谱联用仪器参数设定

气相色谱质谱联用仪气相色谱进样口温度 250°C, 氮气为载气, 采用不分流进样模式, 气体流量 1 mL/min, 在进样口解析 5 min。升温程序设定初温为 45°C, 保持 5 min, 以 5°C/min 上升到 250°C, 在 250°C 保持 5 min, 此过程共运行 51 min^[26]。GC 和 MS 连接口温度 280°C, MS 选择电子能量 70 eV, 离子源温度 230°C, 四极杆温度 150°C, 采用质谱全扫描方式, 质量范围 35~550 原子质量单位, 扫描速度 3.15 scan/sec。

1.4 数据处理

1.4.1 电子鼻数据处理

将电子鼻 SOFT V12.43 数据处理工作站采集到的实验数据汇集到 Microsoft Excel 2019, 计算 6 组平行实验平均值, 采用 Origin 2019 中的雷达作图工具绘制雷达指纹图谱, 表征小麦、碎麦挥发物响应强度; 对小麦和碎麦处理组挥发物响应强度进行主成分分析(principal component analysis, PCA), 比较小麦与碎麦的挥发物的种类差异。

1.4.2 GC-MS 数据处理

对气相色谱质谱联用仪 MSD Chemistry Station 工作站采集到的原始数据进行筛选, 选择匹配度大于 80 的数

据, 将化合物名称、CAS 号、保留时间(retention time, RT)、化合物峰面积(Area)汇集到 Microsoft Excel 2019, 匹配 NIST 化合物数据库进行鉴定, 结合 C₄~C₃₀ 计算保留指数与 NIST Chemistry Web Book 进行比对, 确定化合物信息, 采用峰面积归一化法^[27]计算化合物相对含量, 使用 SIMCA-14.1 数据处理软件进行正交偏最小二乘法(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)进行数据分析, 筛选小麦与碎麦特征挥发物。

2 结果与分析

2.1 电子鼻雷达指纹图谱分析

为了更加直观地观察与分析小麦与碎麦香气成分的差异, 采用雷达指纹图谱对数据进行表征(图 1), 小麦和碎麦雷达指纹图谱形状不同, 表明二者香气成分存在显著差别, 可以通过两者挥发物判别小麦质量损失。小麦和碎麦对于电子鼻的 12 根传感器的响应水平表现不一致, 主要对 PA/2、T70/2、P40/1、P10/2、P10/1、T30/1 传感器存在响应, 表明检测到的挥发物类型为含氮物质、芳香化合物、氧化分子、脂肪酸、烃类和有机极性化合物。总体上小麦对于 PA/2、T70/2、P40/1、P10/2、P10/1、T30/1 传感器的响应值高于碎麦, 一定程度上说明小麦比碎麦产生的香气更加浓郁。小麦经破碎变成碎麦后, 电子鼻传感器 P40/1、T70/2 响应值显著下降, 表明小麦经破碎变成碎麦后氧化分子、芳香类化合物显著降低; P10/2 传感器响应值变化不大, 表明脂肪酸类化合物变化不明显, 综合上述分析小麦变成碎麦之后存在一定程度的香气损失。

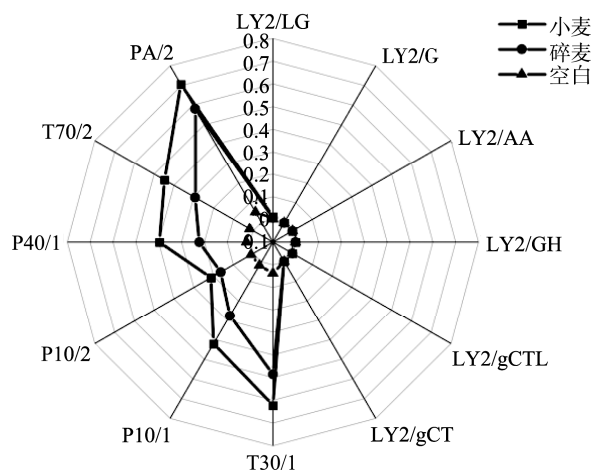


图 1 小麦与碎麦挥发物电子鼻雷达指纹图谱分析
Fig.1 E-nose radar fingerprint analysis of volatile compounds in wheat and crushed wheat

2.2 电子鼻主成分分析

主成分分析可以减少挥发物变量的冗余影响, 合理分类数据。分析结果见图 2, 第一主成分(PC1)贡献率为

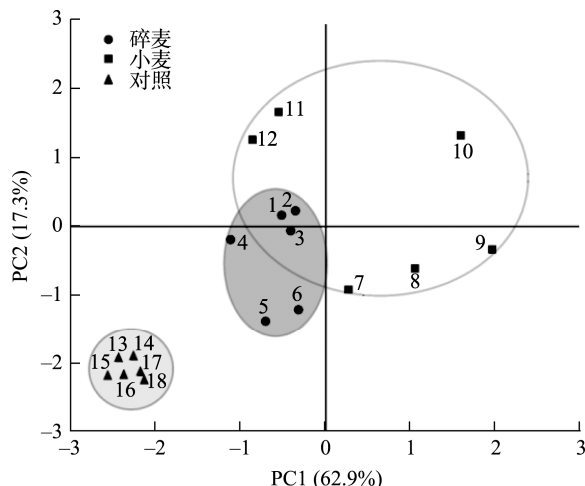


图 2 小麦、碎麦挥发物电子鼻 PCA

Fig.2 PCA of volatile compounds in wheat and crushed wheat flour using E-nose

62.9%，第二主成分(PC2)贡献率 17.3%，二者累计贡献率 80.2%；主成分PC1的贡献率显著高于主成分PC2，说明小麦和碎麦挥发物在主成分PC1上可以明显区分。相同挥发物样本有其特定的信号点位置，表明电子鼻对小麦与碎麦挥发物具有良好的区分效果。小麦和碎麦挥发物信号点聚集度不一致，小麦挥发物信号点相对离散，表明组内挥发物差异较大，挥发物的种类更加丰富；碎麦信号点聚合程度较高组内差异较小，在一定程度上说明碎麦挥发物种类

相较于小麦较为单一。小麦与碎麦部分信号区出现部分重叠，表明其酮类和胺类化合物响应值较为接近。综合上述分析，小麦与碎麦挥发物成分差异明显，可以采用电子鼻技术判别小麦品质。

2.3 GC-MS 化合物定性与相对含量分析

小麦和碎麦中共鉴别出 42 种化合物(表 2)，小麦共检测到 25 种，碎麦 26 种，其中 10 种类型的化合物为二者共有，烷烃类化合物种类最丰富，共检测到 19 种但香气阈值低，故对小麦和碎麦风味影响较小；烯烃类共检测 5 种、醛类 6 种、酮类 3 种、酸类 2 种、芳香族 2 种、酯类 1 种、其他类 1 种，醇类作为小麦香气来源的重要挥发物质相对含量低且只检测到 2 种，酚类 1 种仅在小麦中检测到。电子鼻与气相色谱-质谱法均检测到芳香族化合物、氧化分子(酚类)、脂肪酸、烃类(烷烃和烯烃)和有机极性化合物(醇醛酸)，电子鼻检测到的含氮化合物在气相色谱-质谱法没有检出，可能与本研究选择萃取纤维头对于含氮化合物吸附效果不理想有关。此外，小麦与碎麦中均检测到壬烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、柠檬烯、十五烯、壬醛、苯乙酮。小麦中主要挥发性化合物主要有柠檬烯、十五烯和壬醛；碎麦中苯乙烯、柠檬烯和间乙基甲苯相对含量较高，柠檬烯含有柑橘类香气是谷物新鲜的重要香气物质，醛类挥发物作为重要的风味来源，在后续小麦制品的加工中占据重要位置。

表 2 小麦、碎麦挥发物相对含量定性结果

Table 2 Qualitative results of the relative content of volatiles in wheat and crushed wheat

类别	编号	化合物名称	RI	分子式	RT/min	相对含量	
						小麦	碎麦
烷烃类	1	2,4-二甲基己烷	813	C ₈ H ₁₈	5.847	0.42±0.02	×
	2	环庚烷	830	C ₇ H ₁₄	6.348	0.30±0.46	×
	3	甲基环辛烷	958	C ₉ H ₁₈	10.948	0.30±0.21	×
	4	壬烷	886	C ₉ H ₂₀	11.809	1.53±0.79	1.38±0.09
	5	正丁基环戊烷	998	C ₉ H ₁₈	12.796	×	×
	6	癸烷	900	C ₁₀ H ₂₂	12.862	×	4.14±0.26
	7	2,6-二甲基癸烷	1095	C ₁₂ H ₂₆	16.054	×	0.64±0.36
	8	十一烷	1100	C ₁₁ H ₂₄	16.224	2.23±0.28	4.53±0.77
	9	3,8-二甲基癸烷	1131	C ₁₂ H ₂₆	17.209	×	2.40±0.29
	10	十二烷	1200	C ₁₂ H ₂₆	19.385	1.51±0.56	6.82±0.62
	11	3,4-二甲基-1-癸烷	1235	C ₁₂ H ₂₄	20.376	1.60±0.53	×
	12	正戊基环己烷	1294	C ₁₁ H ₂₂	22.06	×	0.14±0.25*
	13	十三烷	1300	C ₁₃ H ₂₈	22.236	1.25±0.45	2.07±0.31
	14	十四烷	1400	C ₁₄ H ₃₀	24.991	2.55±0.10	2.62±0.44
	15	十五烷	1500	C ₁₅ H ₃₂	27.467	5.68±0.14	1.44±0.16
	16	十六烷	1600	C ₁₆ H ₃₄	29.927	4.54±0.16	×
	17	十九烷	1836	C ₁₉ H ₄₀	35.85	×	1.44±1.70
	18	3-甲基壬烷	1850	C ₂₀ H ₄₂	36.417	×	1.27±0.32
	19	二十一烷	2100	C ₂₁ H ₄₄	40.186	×	0.43±0.01

表 2(续)

类别	编号	化合物名称	RI	分子式	RT/min	相对含量	
						小麦	碎麦
烯烃类	20	2-甲基-1-戊烯	669	C ₆ H ₁₂	5.186	1.97±0.13	×
	21	正己烯	699	C ₆ H ₁₂	5.485	0.21±0.20	×
	22	苯乙烯	835	C ₈ H ₈	8.068	×	16.67±1.99
	23	柠檬烯	995	C ₁₀ H ₁₆	12.62	29.09±1.11	12.27±1.35
	24	十五烯	1437	C ₁₅ H ₃₀	25.895	15.78±0.48	6.07±0.64
醇类	25	正己醇	860	C ₆ H ₁₄ O	7.185	2.76±0.20	×
	26	1-十一醇	1340	C ₁₁ H ₂₄ O	23.348	0.29±0.18	×
	27	庚醛	747	C ₇ H ₁₄ O	4.971	×	2.10±0.47
醛类	28	苯乙醛	861	C ₈ H ₈ O	9.994	×	0.43±0.04
	29	苯甲醛	944	C ₇ H ₆ O	10.331	3.62±0.39	×
	30	辛醛	870	C ₈ H ₁₆ O	10.65	×	2.38±0.88
	31	壬醛	1070	C ₉ H ₁₈ O	15.203	17.17±0.87	3.76±0.87
	32	(E)-2-癸醛	1284	C ₁₀ H ₁₈ O	21.786	1.00±0.20	×
酮类	33	3-羟基环己酮	622	C ₆ H ₁₀ O ₂	4.725	×	1.48±0.14
	34	(E)-3-辛烯-2-酮	1008	C ₈ H ₁₄ O	13.117	×	0.95±0.18
	35	苯乙酮	1036	C ₈ H ₈ O	14.069	2.50±0.69	3.76±0.40
酸类	36	3-甲基丁酸	930	C ₅ H ₁₀ O ₂	9.679	1.10±0.21	×
	37	己酸	974	C ₆ H ₁₂ O ₂	11.679	1.43±0.78	×
酚类	38	2,4-二叔丁基苯酚	1463	C ₁₄ H ₂₂ O	26.548	0.40±0.18	×
芳香族	39	间二甲苯	822	C ₈ H ₁₀	7.095	×	7.33±4.49
	40	间乙基甲苯	880	C ₉ H ₁₂	11.395	×	13.25±1.32
酯类	41	2-羟基癸酸甲酯	1393	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	24.799	×	0.20±0.03
其他类	42	2-甲氧基甲基-咪喃	1225	C ₆ H ₈ O ₂	20.112	0.77±0.21	×

注: RI: 保留指数(根据 C₄~C₃₀ 正构烷烃计算得到); *: 3 次平行中只检测 1 次; ×: 化合物没有检出。

2.4 小麦与碎麦挥发物总响应强度比较

为了比较小麦与碎麦总体香气成分差异,对两者挥发物总峰面积进行比较(图 3)。小麦挥发物总体响应峰面积接近 1.0×10^9 ,碎麦挥发物总体响应峰值约为小麦的 60%,小麦响应水平总体偏高,这与电子鼻检测结果具有很强的一致性。小麦颗粒挥发物总响应强度高于碎小麦,表明小麦颗粒产生的挥发物挥发性更强。小麦经破碎变成碎麦后,挥发物总体响应峰面积降低,表明小麦部分组织损伤,造成部分香气值减弱。小麦香气是评价小麦品质的重要指标,挥发物香气值的降低会对后续的加工产生不利影响,在一定程度上会降低加工成品的风味。

2.5 小麦与碎麦差异挥发物判别分析

为了更好地识别小麦与碎麦的特征香气成分,本研究主要采用了多元统计分析 OPLS-DA 筛选小麦和碎麦特征性挥发物, OPLS-DA 模型总体评价参数有 R^2X , R^2Y 和 Q^2 , 其中 $R^2X(\text{cum})=0.987$, $R^2Y(\text{cum})=0.846$, 数值均趋近于 1, 说明本研究建立的 X 矩阵(小麦、碎麦挥发物响应面积)

和 Y 矩阵(分类变量)对数据解释率较高,预测值 $Q^2(\text{cum})=0.925$ 大于推荐值 0.5^[28],说明本研究建立的评估模型可用。

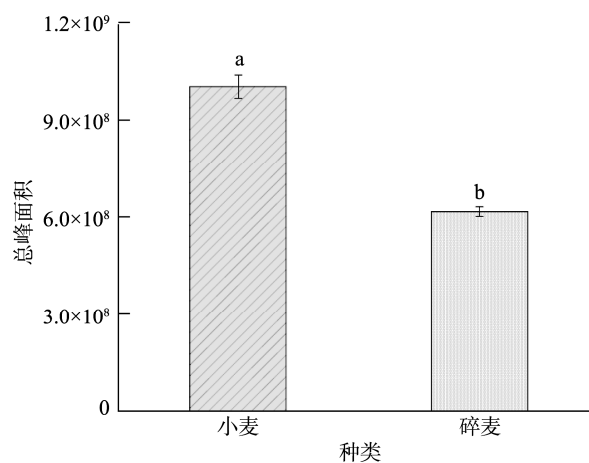


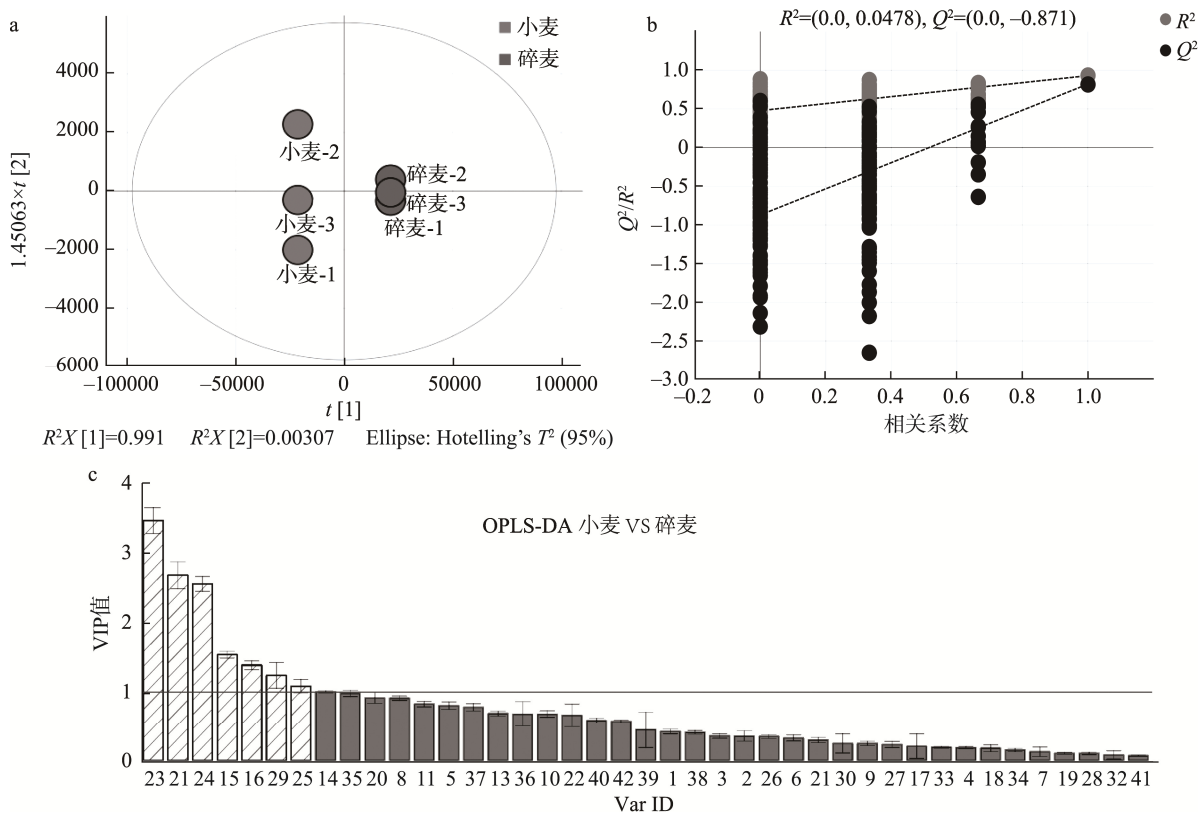
图 3 小麦与碎麦挥发物总响应强度分析
Fig.3 Analysis of the total response intensity of volatile matter in wheat and crushed wheat

小麦和碎麦的挥发物得分图如图 4a 所示, 从得分点的聚合程度来看, 小麦组间的得分点最为分散, 组内差异明显, 碎麦组的挥发物得分散点更为紧凑, 数据之间的拟合性较高; 小麦得分信号点位于 95%置信区间左侧, 碎麦得分信号点分布于右侧, 且二者信号点之间互不交叉重叠, 表明小麦和碎麦挥发物成分组间差异明显, OPLS-DA 模型可以实现对小麦和碎麦挥发物的合理分类。

图 4b 是 OPLS-DA 模型的 200 次 permutation 置换检验的结果, 主要用来评估本实验建立的 OPLS-DA 模型的稳定可靠性。置换检验中的 R^2 表示 OPLS-DA 模型的解释率, Q^2 值表示随即模拟变量的预测值^[29], 置换检验中的 Q^2 在纵轴的截距为 -0.871 小于 OPLS-DA 模型的 Q^2 值, 且图中最右侧 R^2 、 Q^2 点均高于最左侧点, 且 R^2 与 Q^2 的回归线与横坐标交叉小于 0, 随即检验 Q^2 值下降, 置换保

留度降低, 分类变量 Y 比例增加, 说明本研究建立的 PLS-DA 模型稳定可靠, 可以对小麦和碎麦的挥发物香气成分进行考察。

变量投影重要性(variable importance projection, VIP) 作为 OPLS-DA 模型重要的差异代谢物的筛选工具, 充分考量小麦和碎麦挥发物数据特征, 利用降维算法对数据进行投影, 进一步用柱状图可视化表征具体化合物对样本的总体贡献度, VIP 数值越大, 挥发物的重要性越强, 与其他组的差异越明显, VIP 大于 1 作为推荐阈值^[30]其筛选的化合物被标定为小麦和碎麦的差异挥发物。实验共筛选出 7 种差异挥发物, 按照 VIP 数值大小依次排序分别是柠檬烯、壬醛、十五烯、十五烷、十六烷、苯甲醛、正己醇, 其中小麦中检测到的十六烷、正己醇、苯甲醛是区别小麦和碎麦的潜在标记挥发物。



注: a 挥发物样品得分图; b 200 次交叉置换检验分析; c VIP 评价图谱; c 中刻度数字与表 2 相同。

图 4 小麦与碎麦差异挥发物判别分析

Fig.4 Discriminant analysis of volatile matter differences between wheat and crushed wheat

3 结论

本研究采用顶空固相微萃取技术收集小麦和碎麦挥发物, 利用电子鼻与气相色谱质谱联用检测技术解析了小麦与碎麦挥发物香气成分差异。电子鼻和气相色谱质谱联用仪均可准确识别小麦与碎麦挥发物, 小麦与碎小

麦挥发物种类与响应强度差异明显, 总体上小麦挥发物响应值高于碎麦, 小麦破碎变为碎麦后, 部分香气成分减少, 氧化分子和芳香化合物显著降低, 脂肪酸类化合物变化不明显, 二者酮类和胺类化合物响应值较为接近。对小麦和碎麦化合物具体定性发现二者挥发物中烷烃类化合物较多, OPLS-DA 筛选出 7 种挥发性物质, 分别是柠檬

烯、壬醛、十五烯、十五烷、十六烷、苯甲醛、正己醇。小麦和碎麦可以通过十六烷、苯甲醛、正己醇进行区分。本研究建立的方法具有准确性高、重复性好和操作简便等优点, 可以通过小麦与碎麦挥发性成分差异判别小麦品质, 但是差异挥发物具体响应阈值以及实际的应用检测效果仍有待进一步探究。此外, 机械破碎外力也是影响小麦挥发性香气成分释放的重要影响因素, 因此, 在后续的研究中可以比较不同类别与破碎程度的小麦与碎麦香气成分差异, 以期为小麦的品质判别提供更多可靠准确的科学依据。

参考文献

- [1] ASTRAUSKAS P, STAUGAITIS G, MASEVIČIENĖ A, *et al.* Variation of winter wheat grain yield and its quality in fields with different soil cover [J]. *Zemdirbyste*, 2022, 109(4): 297–304.
- [2] ZHANG H, DU B, JIANG S, *et al.* Potential assessment of selenium for improving nitrogen metabolism, yield and nitrogen use efficiency in wheat [J]. *Agronomy-Basel*, 2023, 13(1): 110.
- [3] NOREEN Z, MUHAMMAD BH, AHMAD N, *et al.* Rice production systems and grain quality [J]. *J Cere Sci*, 2022, 105: 103463.
- [4] NIU Y, XIE G, XIAO Y, *et al.* Spatiotemporal patterns and determinants of grain self-sufficiency in China [J]. *Foods*, 2021, 10(4): 747.
- [5] VAN BF, AERTS H, LINSSEN S, *et al.* A comparison of the nutritional value of Einkorn, Emmer, Khorasan and modern wheat: Whole grains, processed in bread, and population-level intake implications [J]. *Sci Food Agric*, 2020, 100(11): 4108–4118.
- [6] CHONG L, LIN L, LIMIN L, *et al.* Effects of different milling processes on whole wheat flour quality and performance in steamed bread making [J]. *LWT-Food Technol Sci*, 2015, 62(1): 310–318.
- [7] SANABRIA C, HOGAN NS, MADDER KM, *et al.* Insect larvae fed mycotoxin-contaminated wheat -a possible safe, sustainable protein source for animal feed [J]. *J Anim Sci*, 2017, 95: 36.
- [8] WAKIL W, SCHMITT T, KAVALLIERATO NG. Performance of diatomaceous earth and imidacloprid as wheat, rice and maize protectants against four stored-grain insect pests [J]. *J Stored Prod Res*, 2021, 91: 101759.
- [9] RAGHAVENDRA M, RAO DS, KUMAR N, *et al.* Exogenous spermine mitigate adversities of salinity induced oxidative stress through antioxidant metabolites in wheat [J]. *J Int Plant Sci*, 2021, 9(13): 77–93.
- [10] DUDZIAK K, ZAPALSKA M, SZCZERBA H, *et al.* Analysis of wheat gene expression related to the oxidative stress response and signal transduction under short-term osmotic stress [J]. *Sci Rep-UK*, 2019, 9(1): 1–14.
- [11] NOROOZI R, KOBARFARD F, REZAEI M, *et al.* Occurrence and exposure assessment of aflatoxin B₁ in Iranian breads and wheat-based products considering effects of traditional processing [J]. *Food Control*, 2022, 138: 108985.
- [12] RICCARDO DF, DELVANA M, GIAMPIERO S, *et al.* Quantitatively unravelling the effect of altitude of cultivation on the volatiles fingerprint of wheat by a chemometric approach [J]. *Food Chem*, 2022, 370: 131296.
- [13] WANG Y, ZHAO J, XU F, *et al.* GC-MS, GC-O and OAV analyses of key aroma compounds in jiaozi steamed bread [J]. *Grain Oil Sci Technol*, 2020, 3(1): 9–17.
- [14] 王铁龙, 许凌云, 杨冠山, 等. 智能感官分析技术在食品风味中的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(8): 37–43.
WANG TL, XU LY, YANG GS, *et al.* Progress in research on intelligent sensory analysis for studies on food flavor [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(8): 37–43.
- [15] GAO G, LIU M, LI J, *et al.* Headspace solid-phase micro-extraction for determination of volatile organic compounds in apple using gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Anal Method*, 2022, 15(10): 2734–2743.
- [16] ZHANG J, LIU H, SUN R, *et al.* Volatolomics approach for authentication of not-from-concentrate (NFC) orange juice based on characteristic volatile markers using headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with GC-MS [J]. *Food Control*, 2022, 136: 108856.
- [17] DELBECQUE N, MASCREZ S, PSILLAKIS E, *et al.* Sub-ambient temperature sampling of fish volatiles using vacuum-assisted headspace solid phase microextraction: Theoretical considerations and proof of concept [J]. *Anal Chim Acta*, 2022, 1192: 339365.
- [18] TAN J, XU J. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (E-tongue) in food quality-related properties determination: A review [J]. *Aila*, 2020, 4: 104–115.
- [19] 袁建, 付强, 高瑀琰, 等. 顶空固相微萃取-气质联用分析不同储藏条件下小麦挥发性成分变化[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(4): 106–109.
YUAN J, FU Q, GAO YL, *et al.* Analysis of volatile components changes in wheat flour during storage by headspace solid-phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chin Cereals Oils Ass*, 2012, 27(4): 106–109.
- [20] 沈飞, 吴启芳, 姜大峰, 等. 基于电子鼻技术的糙米黄曲霉毒素污染快速检测方法研究[J]. *中国粮油学报*, 2017, 32(6): 146–151.
SHEN F, WU QF, JIANG DF, *et al.* Rapid detection of aflatoxin contamination in brown rice based on electronic nose technology [J]. *J Chin Cereals Oils Ass*, 2017, 32(6): 146–151.
- [21] MATTIOLO E, LICCIARDELLO F, LOMBARDO GM, *et al.* Volatile profiling of durum wheat kernels by HS-SPME/GC-MS [J]. *Eur Food Res Technol*, 2017, 243: 147–155.
- [22] JANES D, KANTAR D, KREFT S, *et al.* Identification of buckwheat (*Fagopyrum esculentum moench*) aroma compounds with GC-MS [J].

- Food Chem, 2009, 112(1): 120–124.
- [23] 徐鑫, 毛红艳, 王仙, 等. 顶空固相微萃取全麦粉中挥发性成分的研究[J]. 新疆农业科学, 2018, 55(10): 1902.
- XU X, MAO HY, WANG X, *et al.* Study on volatile components from whole wheat flour by headspace solid-phase microextraction [J]. Xinjiang Agric Sci, 2018, 55(10): 1902.
- [24] 苏东民, 胡丽花, 苏东海, 等. 不同干酵母发酵对馒头挥发性物质的影响[J]. 河南工业大学学报, 2010, 31(3): 1–4.
- SU DM, HU LL, SU DH, *et al.* Analysis of volatiles in mantou by different dry yeast [J]. J Henan Univ Technol, 2010, 31(3): 1–4.
- [25] 张婷婷, 赵宾, 杨丽明, 等. 基于电子鼻技术的小麦种子活力鉴别[J]. 中国农业大学学报, 2018, 23(9): 123–130.
- ZHANG TT, ZHAO B, YANG LM, *et al.* Determination of seed vigor based on electronic nose [J]. J China Agric Univ, 2018, 23(9): 123–130.
- [26] 王丹, 张岚, 王佳鑫, 等. HS-SPME-GC-MS 法分析发酵过程中荞麦和小麦面团香气成分变化[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 207–217.
- WANG D, ZHANG L, WANG JX, *et al.* HS-SPME-GC-MS analysis of variations in aroma composition of buckwheat and wheat dough during fermentation [J]. Food Sci, 2018, 39(20): 207–217.
- [27] SHUYUAN L, TONGYUN W, YUE L, *et al.* Study on the mechanism of interaction between mulberry anthocyanins and yeast mannoprotein [J]. Food Chem, 2023, 405: 135024.
- [28] JIYUAN X, YING Z, FEI Y, *et al.* Monitoring changes in the volatile compounds of tea made from Summer tea leaves by GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Foods, 2022, 12(1): 146.
- [29] YAN C, YINGJIE F, PENG L, *et al.* Characterization of traditional Chinese sesame oil by using headspace solid-phase microextraction GC-MS, electronic nose, sensory evaluation, and rapidoxymetry [J]. Foods, 2022, 11(22): 3555.
- [30] SHI T, GANGCHENG W, QINGZHE J, *et al.* Detection of camellia oil adulteration using chemometrics based on fatty acids GC fingerprints and phytosterols GC-MS fingerprints [J]. Food Chem, 2021, 352: 129422.

(责任编辑: 张晓寒 郑 丽)

作者简介



李孟凡, 硕士研究生, 主要研究方向为粮食储藏与害虫防治。
E-mail: 1033852624@qq.com



唐培安, 博士, 教授, 主要研究方向为粮食储藏与害虫防治。
E-mail: tangpeian@163.com