

基于GC-IMS技术结合多元统计模型分析不同色泽小米粥挥发性有机物差异

金文刚^{1,2}, 赵萍¹, 姜鹏飞³, 刘俊霞¹

(1.陕西理工大学生物科学与工程学院, 秦巴生物资源与生态环境省部共建培育国家重点实验室, 陕西 汉中 723001;

2.陕西理工大学 陕西省资源生物重点实验室, 陕西 汉中 723001;

3.大连工业大学食品学院, 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁 大连 116034)

摘要: 为探究不同色泽小米粥的风味特性, 利用气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)分析市售不同色泽小米(黑、绿、白和黄)蒸煮后米粥的挥发性有机物差异。结果表明, 不同色泽小米粥中共鉴定出48种挥发性有机物, 其中醛类22种(占68.58%~80.66%)、酮类11种(占6.52%~9.89%)、醇类9种(占5.99%~14.91%)、呋喃类2种(占2.09%~5.66%)、酯类2种(占1.13%~1.72%)和醚类2种(占0.39%~0.69%)。不同色泽小米粥挥发性有机物以醛类、醇类和酮类为主, 其次是呋喃、酯类和醚类。黑小米粥中醛类、酮类、酯类相对含量较高, 绿小米粥中酮类相对含量最高; 白小米粥中醇类和呋喃类相对含量最高; 黄小米粥中醛类和酯类相对含量最高。主成分分析和欧氏距离分析显示, GC-IMS挥发性有机物数据可实现不同色泽小米粥样品的较好区分。通过正交偏最小二乘判别分析建立稳定性较好的预测模型, 结合变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)筛选出13种差异挥发性有机物(VIP>1), 也可对不同色泽小米粥样品进行较好分类。该研究为丰富不同色泽小米食味品质特性提供了一定参考信息。

关键词: 小米粥; 气相色谱-离子迁移色谱; 挥发性有机物; 相似度分析; 正交偏最小二乘判别分析

Analysis of Differential Volatile Organic Compounds in Different Colored Millet Porridges by Gas Chromatography-Ion Mobility Spectrometry Combined with Multivariate Statistical Analysis

JIN Wengang^{1,2}, ZHAO Ping¹, JIANG Pengfei³, LIU Junxia¹

(1. State Key Laboratory of Biological Resource and Ecological Environment Jointly Built by Province and Ministry, School of Biological Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 2. Key Laboratory of Bio-resources of Shaanxi Province, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China; 3. National Engineering Research Center of Seafood, School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: In order to explore the flavor characteristics of different colored millet porridges, the differences in volatile organic compounds in black, green, white and yellow millet porridges were analyzed by gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS). The results showed that a total of 48 volatile organic compounds were identified from all samples, including 22 aldehydes, 11 ketones, 9 alcohols, 2 furans, 2 esters and 2 ethers, accounting for 68.58%–80.66%, 6.52%–9.89%, 5.99%–14.91%, 2.09%–5.66%, 1.13%–1.72% and 0.39%–0.69% of the total amount of volatile organic compounds, respectively. The major volatile organic compounds identified were aldehydes, alcohols and ketones, followed by furans, esters and ethers. The relative contents of aldehydes, ketones and esters in black millet porridge were higher, and the relative content of ketones in green millet porridge was highest. The relative contents of alcohols and furans in white millet porridge were highest. The relative contents of aldehydes and esters in yellow millet porridge were highest. Principal component analysis (PCA) and Euclidean distance analysis showed that the GC-IMS data of volatile organic compounds could be used to distinguish different colored millet porridge samples. A prediction model with good stability was established using orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), and 13 differential volatile organic compounds (variable

收稿日期: 2022-05-07

基金项目: 国家留学基金委访问学者项目(202008610071); 陕西理工大学重点科研项目(SLG2106)

第一作者简介: 金文刚(1981—)(ORCID: 0000-0002-9838-3905), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品资源开发利用。

E-mail: jinwengangchina@gmail.com

importance in the projection ($VIP > 1$) were identified, which could be used for classification of different colored millet porridges. This study provides useful information for enriching the eating quality characteristics of different colored millet.

Keywords: millet porridge; gas chromatography-ion mobility spectrometry; volatile organic compounds; similarity analysis; orthogonal partial least squares-discriminant analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220507-082

中图分类号: TS213

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 06-0277-08

引文格式:

金文刚, 赵萍, 姜鹏飞, 等. 基于GC-IMS技术结合多元统计模型分析不同色泽小米粥挥发性有机物差异[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 277-284. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220507-082. <http://www.spkx.net.cn>

JIN Wengang, ZHAO Ping, JIANG Pengfei, et al. Analysis of differential volatile organic compounds in different colored millet porridges by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with multivariate statistical analysis[J]. Food Science, 2023, 44(6): 277-284. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220507-082. <http://www.spkx.net.cn>

谷子(*Setaria italica*)是禾本科狗尾草属杂粮作物, 在我国北方大部分省区都有种植, 产量占到世界总产量90%以上^[1-2]。谷子脱壳加工后的小米, 含有丰富蛋白质、脂肪、矿物质、维生素等人体必需的营养素^[3-6]。粥是小米日常制作的方便食物品类之一, 由于制作便捷、易消化吸收, 还具有清热解渴、健胃除湿等促健康效应^[7-9]。除了营养功能外, 小米粥独特挥发性风味成分是其最直接的感官品质之一, 这些风味物质能刺激嗅觉细胞使人体感知气味, 直接影响消费者对小米粥的感官体验, 对于消费者感官嗜好性至关重要^[10-11], 故探究小米粥的挥发性风味成分可为丰富其食味品质提供重要信息。

目前, 食品挥发性风味成分检测已成为食品科学领域的热点方向之一, 气相色谱-质谱(gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS)、气相色谱-嗅闻仪、电子鼻和气相色谱-离子迁移谱(gas chromatograph-ion mobility spectroscopy, GC-IMS)等已被广泛用于各类食品中挥发性风味物质分析评价方面^[12-13]。与GC-MS相比, GC-IMS具有样品准备简便、高灵敏度、高分辨率、可视化等优势, 而且结合主成分分析(principal component analysis, PCA)、偏最小二乘-判别分析或正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)等多元统计方法可实现不同样品差异风味成分筛选^[14-16]。张佳丽等^[17]采用GC-IMS分别对不同电饭煲煮制小米粥中的挥发性有机物进行了测定与分析, 根据挥发性有机物指纹图谱并结合PCA法探究了不同样品间风味成分的差异。

色泽是小米外观品质的主要特征, 也是暗示小米商品性和营养品质的重要方面^[18-19]。通常小米色泽以黄色为主, 随着新品种选育出现了黑色、绿色、白色、灰色等多种彩色小米^[19-20]。Yang Xiushi等^[21]报道了不同色系

藜麦蒸煮后GC-IMS挥发性有机物指纹图谱差异。金文刚等^[13]利用GC-IMS技术对洋县不同色泽糙米饭中的挥发性有机物进行了鉴定与差异分析。目前, 对于不同品种小米蒸煮品质^[18,22]、代谢组学^[23]和色素积累^[20]方面的研究已有报道。张义茹等^[19]对不同米色小米糊化特性、米汤固形物、脂肪酸构成等蒸煮品质指标进行研究, 并采用GC-MS分析了挥发性风味成分差异。然而通过GC-IMS技术对不同色泽小米蒸煮后米粥中挥发性有机物进行鉴定与差异分析, 尚鲜有报道。为此, 本研究利用新兴GC-IMS技术探究市场上4种色泽小米(黑、绿、白和黄)蒸煮后米粥的挥发性有机物差异, 可视化构建挥发性有机物指纹图谱, 并结合PCA、OPLS-DA筛选差异性挥发性有机物, 以期为丰富不同色泽小米粥食味品质特性提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

4种色泽小米, 品种为龙江黄、龙江绿、龙江白和龙江黑, 外观如图1所示, 于2022年3月中旬购自齐齐哈尔市龙江县易兴米业公司, 实验前真空包装4℃暂存备用。

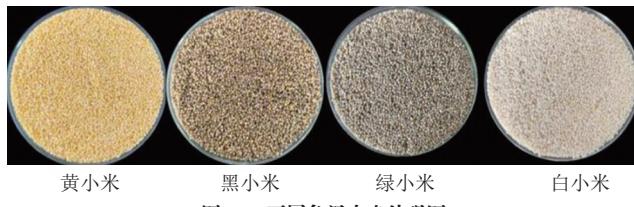


图1 不同色泽小米外观图

Fig. 1 Visual appearance of different colored millets

1.2 仪器与设备

FlavourSpec®风味分析仪(工作站名称及版本号:

Vocal 1.3) 德国G.A.S公司; FD20S-W电饭煲 广东天际电器股份有限公司; FA320413型电子天平 上海精科天美科学仪器有限公司。

1.3 小米粥挥发性有机物分析

精确称取小米样品各200 g, 淘洗2次沥干后分别加入1 000 mL纯净水, 煮粥模式40 min, 冷却备用。精密称小米粥样品3.0 g, 分别放入20.0 mL顶空进样瓶中, 80 ℃孵化5 min, 顶空进样500 μL, 用FlavourSpec®风味仪对样品挥发性有机物进行分析。仪器实际运行参数与前期对米饭风味测试的GC-IMS条件一致^[13]。

1.4 数据分析

样品平行3次, 上机分析后调试风味仪自带 Laboratory Analytical Viewer (LAV)、Reporter、Gallery Plot等插件分别显示三维、二维谱图、指纹图谱和欧氏距离图, 根据内置NIST2014和IMS database对挥发性有机物进行定性。根据峰体积归一化法获得各类挥发性有机物相对含量^[15], 采用SPSS 22.0 Duncan多重比较进行显著性分析 ($P < 0.05$)。采用Origin 8.5绘图、OPLS-DA和变量投影重要性采用SIMCA 14.1进行多元统计分析。

2 结果与分析

2.1 不同色泽小米粥挥发性有机物GC-IMS谱图

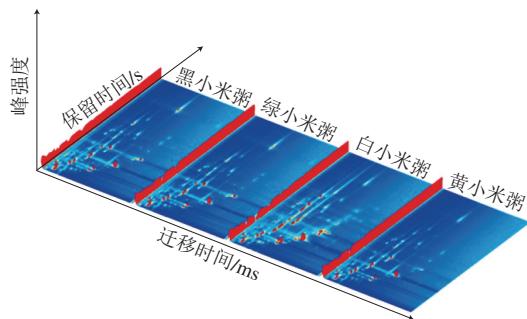
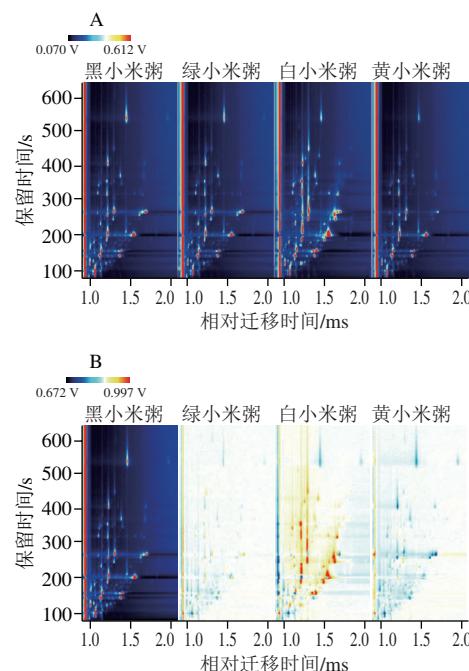


图2 不同色泽小米粥GC-IMS三维地形图

Fig. 2 Three dimensional GC-IMS topographic map of different colored millet porridges

利用GC-IMS技术对4种不同色泽小米(黑、绿、白和黄)煮制小米粥的风味物质进行检测。每个点为一种挥发性有机物, 色泽深浅代表信号强弱^[13-14]。从图2可知, 4个不同色系小米粥的3D地形图相似度较高, 不容易通过肉眼直观进行挥发性有机物差异比较, 需要进一步降维处理^[24], 以便于直观比较不同色泽小米粥挥发性有机物差异。



A.俯视图; B.差异图。
Fig. 3 Two dimensional GC-IMS maps of different colored millet porridges

如图3所示, 4种小米粥挥发性有机物被GC-IMS较好地分离开, 且不同色泽小米粥中部分挥发性有机物含量有升有降, 呈现了相对差异(图3B), 致使不同色泽小米粥的GC-IMS特征谱也存在一定差异。赵欣等^[18]对不同米色小米(沁州黄、黄金苗米、白小米、黑小米和绿小米)品质差异进行研究, 发现其中原花青素、总胡萝卜素和多酚含量存在差异。张义茹等^[19]采用GC-MS研究表明不同米色(晋谷21和牛毛白)小米粥挥发性成分, 发现不同米色小米粥棕榈酸、油酸、亚麻酸等脂肪酸含量差异明显, 与特征性挥发性成分具有相关性。本研究4种小米粥挥发性成分可能与其营养化学成分含量差异有关。此外, 谷物外层中色素、多酚和脂肪酸含量丰富, 蒸煮加热可能使这些成分裂解和氧化从而可能引起不同色泽小米粥挥发性成分的差异^[10,13,20]。

2.2 不同色泽小米粥GC-IMS挥发性有机物定性分析

目前, GC-IMS定性挥发性有机物主要以正构酮C₄~C₉作为外标, 通过比较各种挥发性有机物的保留时间和迁移时间, 获得挥发性有机物保留指数, 根据仪器数据库匹配实现对挥发性有机物的定性分析^[14-15]。图4为4种不同色泽小米粥挥发性有机物定性分析图谱(以黑小米粥为例)。利用GC-IMS仪器内置的NIST 2014数据库与G.A.S.的IMS迁移时间数据库, 从4种不同色泽小米粥样品55个信号峰定性鉴定到挥发性有机物共有48种(单体及二聚体), 其中醛类22种、酮类11种、醇类9种、醚类2种、呋喃类2种和酯类2种物质。从表1可知, 4种

不同色泽小米粥中己醛含量最高，特别是黄小米粥；其次是戊醛、庚醛和3-甲基丁醛等，可赋予小米粥青草、脂肪、水果、杏仁和麦芽香气，与张昱格等^[24]对小米香气分析特征基本一致。而其余挥发性有机物相对含量在4种不同色泽小米粥样品间表现出了相对差异性。

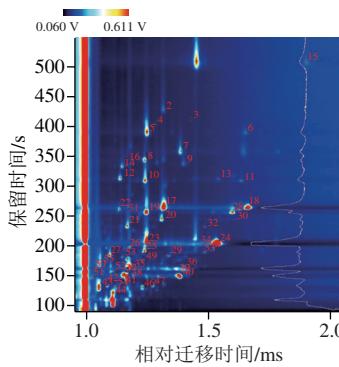


图4 黑小米粥挥发性有机物GC-IMS定性

Fig. 4 GC-IMS characterization of volatile organic compounds in black millet porridge

表1 不同色泽小米粥中鉴定的挥发性有机物

Table 1 Volatile organic components identified from different colored millet porridges

编号	挥发性有机物	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/ms	相对含量/%			气味描述
					黑小米粥	绿小米粥	白小米粥	
1	壬醛M	1108	506.206	1.476 93	3.68±0.37 ^b	3.41±0.18 ^b	1.57±0.04 ^b	2.06±0.17 ^b
2	反-2-辛烯醛	1052.9	427.013	1.333 31	1.04±0.01 ^b	1.02±0.07 ^b	1.88±0.02 ^b	1.04±0.10 ^b
3	辛醛	1004.2	357.059	1.410 64	2.07±0.15 ^b	1.82±0.10 ^b	1.87±0.11 ^b	1.59±0.04 ^b
4	2-庚基呋喃	991	341.22	1.254 39	2.02±0.23 ^b	1.95±0.14 ^b	5.38±0.66 ^b	2.51±0.36 ^b
5	2-呋喃基-甲醇乙酸酯	985.8	336.821	1.423 27	0.56±0.02 ^b	0.52±0.06 ^b	0.68±0.03 ^b	0.54±0.06 ^b
6	(E)-2-庚烯醛M	953.3	309.103	1.255 97	3.54±0.13 ^b	3.61±0.09 ^b	5.26±0.05 ^b	4.57±0.24 ^b
7	(B)-2-庚烯醛D	952.3	308.223	1.671 06	0.40±0.04 ^b	0.40±0.04 ^b	1.74±0.23 ^b	0.53±0.10 ^b
8	苯甲醛	957.5	312.623	1.151 81	1.35±0.10 ^b	1.56±0.05 ^b	1.04±0.03 ^b	1.08±0.10 ^b
9	5-甲基-2-呋喃甲醇	956.9	312.183	1.568 47	0.25±0.03 ^b	0.30±0.02 ^b	0.58±0.05 ^b	0.25±0.02 ^b
10	1-辛烯-3-醇	981.7	333.301	1.159 7	0.86±0.02 ^b	0.89±0.03 ^b	1.33±0.06 ^b	0.78±0.04 ^b
11	壬醛D	1108.6	507.086	1.944 1	0.49±0.09 ^b	0.37±0.04 ^b	0.16±0.01 ^b	0.22±0.03 ^b
12	甲基庚烯酮	988.2	338.852	1.176 16	0.09±0.01 ^b	0.08±0.01 ^b	0.05±0.01 ^b	0.10±0.00 ^b
13	庚醛M	901.7	265.07	1.337 81	6.31±0.35 ^b	6.61±0.31 ^b	3.43±0.14 ^b	5.33±0.21 ^b
14	庚醛D	899.6	263.25	1.691 45	3.96±0.06 ^b	4.12±0.30 ^b	1.76±0.07 ^b	1.42±0.39 ^b
15	2-庚酮M	892.7	257.335	1.261 67	2.53±0.10 ^b	2.65±0.06 ^b	1.69±0.04 ^b	1.21±0.03 ^b
16	己醛M	869.2	244.595	1.327 49	1.74±0.04 ^b	1.80±0.06 ^b	4.54±0.23 ^b	3.20±0.55 ^b
17	反-2-己烯醛M	847.1	232.765	1.180 35	1.01±0.04 ^b	1.14±0.04 ^b	1.11±0.02 ^b	0.95±0.04 ^b
18	己酮	895.9	260.065	1.148 09	0.49±0.02 ^b	0.59±0.04 ^b	0.15±0.00 ^b	0.38±0.02 ^b
19	己醛M	795.3	205.01	1.261 67	8.43±0.69 ^b	8.91±0.56 ^b	4.01±0.49 ^b	10.41±1.11 ^b
20	己醛D	793.6	204.1	1.561 11	2.25±0.21 ^b	22.63±0.25 ^b	22.89±0.67 ^b	24.81±0.40 ^b
21	1-戊醛M	766.4	191.815	1.256 5	1.79±0.05 ^b	1.96±0.14 ^b	2.73±0.25 ^b	2.08±0.13 ^b
22	2-己酮M	778.7	196.82	1.188 1	0.41±0.02 ^b	0.39±0.01 ^b	0.30±0.01 ^b	0.48±0.04 ^b
23	反-2-戊烯醛M	747.3	184.08	1.102 92	1.01±0.06 ^b	1.01±0.07 ^b	0.88±0.01 ^b	0.76±0.05 ^b
24	2-庚酮D	891.1	256.319	1.632 84	2.02±0.35 ^b	2.08±0.34 ^b	3.61±0.51 ^b	0.51±0.06 ^b
25	反-2-戊烯醛D	745.9	183.51	1.355 06	0.24±0.02 ^b	0.21±0.01 ^b	0.33±0.04 ^b	0.10±0.02 ^b
26	己醛D	866.4	243.095	1.641 6	0.25±0.02 ^b	0.24±0.01 ^b	2.71±0.08 ^b	0.48±0.08 ^b
27	2-正基呋喃	889.7	255.581	1.178 85	0.15±0.00 ^b	0.15±0.01 ^b	0.29±0.03 ^b	0.21±0.02 ^b
28	反-2-己烯醛	844.5	231.366	1.514 21	0.18±0.02 ^b	0.21±0.02 ^b	0.60±0.07 ^b	0.15±0.02 ^b
29	1-戊酮D	761.7	189.936	1.515 5	0.36±0.03 ^b	0.39±0.01 ^b	2.26±0.07 ^b	0.39±0.06 ^b

续表1

编号	挥发性有机物	保留指数	保留时间/s	相对迁移时间/ms	相对含量/%			气味描述
					黑小米粥	绿小米粥	白小米粥	
30	2-己酮D	789.8	197.692	1.497 51	0.11±0.01 ^b	0.11±0.01 ^b	0.29±0.05 ^b	0.12±0.01 ^b
31	戊醛M	694.6	162.717	1.194 01	7.20±0.29 ^b	7.36±0.41 ^b	4.21±0.48 ^b	8.94±0.60 ^b
32	戊醛D	693.1	162.121	1.424 88	6.13±0.47 ^b	5.87±0.23 ^b	9.32±0.15 ^b	5.79±0.93 ^b
33	2-甲基丁醛M	693.9	152.376	1.167 53	1.74±0.24 ^b	1.95±0.08 ^b	1.04±0.05 ^b	2.09±0.11 ^b
34	3-甲基丁醛M	642.3	147.801	1.180 77	3.24±0.11 ^b	3.12±0.05 ^b	2.02±0.04 ^b	3.71±0.05 ^b
35	2-甲基丁醛D	659	152.318	1.397 34	1.95±0.21 ^b	1.61±0.20 ^b	1.05±0.12 ^b	1.71±0.29 ^b
36	3-甲基丁醛	643.6	148.158	1.407 72	2.07±0.30 ^b	1.75±0.23 ^b	1.21±0.21 ^b	1.79±0.36 ^b
37	丙硫醇	611.9	139.397	1.173 81	0.53±0.01 ^b	0.57±0.00 ^b	0.62±0.03 ^b	0.55±0.03 ^b
38	乙酸乙酯	599.1	136.14	1.096 78	1.12±0.17 ^b	0.73±0.03 ^b	0.45±0.11 ^b	1.19±0.11 ^b
39	2-丁酮M	579.8	130.955	1.062 77	1.98±0.06 ^b	2.10±0.14 ^b	1.37±0.08 ^b	2.10±0.13 ^b
40	丁醛	544.1	121.326	1.121 79	1.58±0.13 ^b	1.38±0.10 ^b	1.18±0.12 ^b	1.58±0.04 ^b
41	甲基异丁酮	732.5	178.096	1.181 02	0.49±0.03 ^b	0.37±0.02 ^b	0.26±0.02 ^b	0.57±0.07 ^b
42	2-丁酮D	577.8	130.423	1.246 11	0.75±0.09 ^b	0.89±0.09 ^b	0.91±0.13 ^b	0.55±0.05 ^b
43	2-甲基-1-丁醇	729.9	177.05	1.233 75	0.02±0.00 ^b	0.03±0.00 ^b	0.03±0.00 ^b	0.03±0.01 ^b
44	3-甲基-1-丁醇	110.8	506.206	1.476 93	0.11±0.00 ^b	0.10±0.02 ^b	0.11±0.04 ^b	0.09±0.01 ^b
45	二乙基硫醚	1052.9	427.013	1.333 31	0.09±0.01 ^b	0.12±0.01 ^b	0.15±0.02 ^b	0.20±0.02 ^b
46	2-戊酮	1004.2	357.059	1.410 64	0.23±0.01 ^b	0.25±0.01 ^b	0.25±0.00 ^b	0.23±0.02 ^b
47	叔丁基甲醚	991	341.22	1.254 39	0.31±0.02 ^b	0.29±0.01 ^b	0.55±0.05 ^b	0.34±0.04 ^b
48	3-羟基-2-丁酮	985.8	336.821	1.423 27	0.61±0.09 ^b	0.38±0.10 ^b	0.14±0.01 ^b	0.27±0.04 ^b

注：D. 二聚体；M. 单体；同行不同小写字母表示差异显著（ $P<0.05$ ）；气味描述来自<http://www.flavornet.org/>和<http://www.thegoodscentsccompany.com/>。

2.3 不同色泽小米粥挥发性有机物指纹图谱

为直观显示4种不同色泽小米粥挥发性风味成分的差异，分别对4种不同色泽小米粥，每种色泽小米粥样品3次平行测定得到GC-IMS图谱中所有风味物质斑点，由仪器自带插件可视化4种小米粥的挥发性有机物指纹图谱图（图5）。图中显示小米粥中相同挥发性成分（颜色越深，浓度越高）^[13-15]。图5中横、纵向比较可知，4种不同色泽小米粥风味成分具有明显差异。黄小米粥中壬醛、庚醛、2-丁酮、2-庚酮、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、乙酸乙酯、甲基异丁酮和戊醛等含量相对较高（A区域）；黑小米粥中壬醛（单体和二聚体）、环己酮、3-羟基-2-丁酮、庚醛（单体和二聚体）、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、丁醛、2-丁酮和2-庚酮等含量相对较高（B区域）；绿小米粥中2-庚酮二聚体、2-丁酮二聚体、甲基庚烯酮、反-2-辛烯醛、2-己酮（单体和二聚体）、辛醛、蘑菇醇、正己醇（单体和二聚体）、反式-2-己烯醛（单体和二聚体）、2-正丁基呋喃、丙硫醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、2-戊酮和叔丁基甲醚等含量相对较高（C区域）。白小米粥中戊醛二聚体、2-丁酮二聚体、甲基庚烯酮、反-2-辛烯醛、2-庚酮（单体和二聚体）、辛醛、蘑菇醇、正己醇（单体和二聚体）、反式-2-己烯醛（单体和二聚体）、2-正丁基呋喃、丙硫醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、2-戊酮和叔丁基甲醚等含量相对较高（D区域）。

醛类物质对谷物整体挥发性风味贡献率最高，小米中醛类物质具有脂香，青草香及苹果香^[24]。图5还表明白小米粥特征挥发性有机物种类最多，特别是2-戊基呋喃、正己醇、1-戊醇、2-庚酮、(E)-2-庚烯醛和戊醛明显高于其他色泽小米粥（ $P<0.05$ ）。有研究表明绿小米蒸煮后特征挥发性有机物成分比白、黄和黑小米要多^[24]，

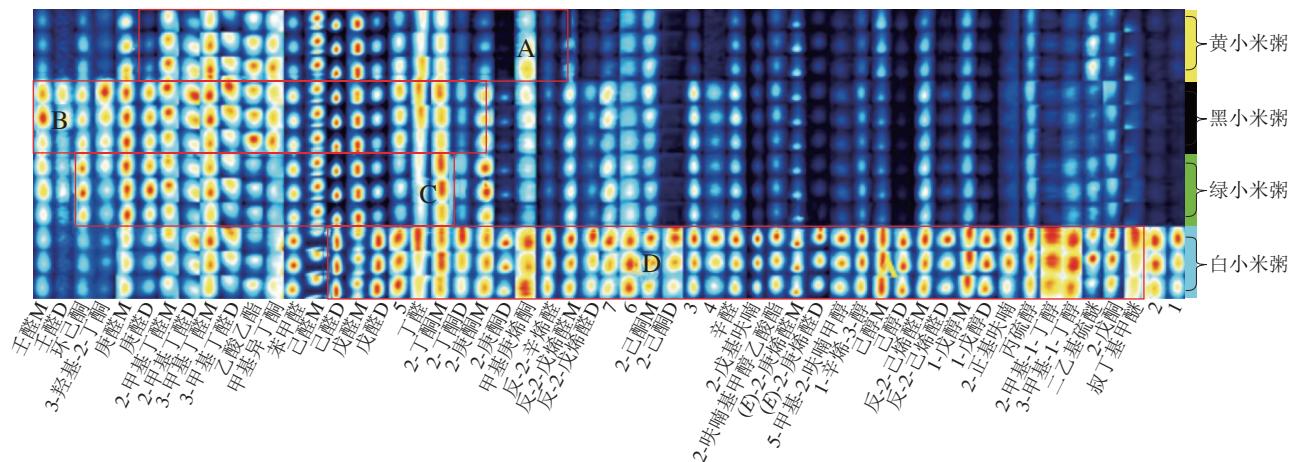


图5 不同色泽小米粥挥发性有机物指纹图谱

Fig. 5 Gallery fingerprint of volatile organic components of different colored millet porridge s

与本实验结果不一致可能与小米品种、产地和蒸煮条件有关。谷物蒸煮后挥发性风味物质通常是各种有机物协同作用的整体呈现，本研究小米粥特征有机物（A、B、C和D区域）对不同色泽小米粥整体关键风味差异的影响还有待于进一步探究。

为清晰呈现4种小米粥中挥发性有机物差异，将指纹图谱上各种有机化合物的峰体积，归一化得到不同色系小米粥中挥发性有机物种类的相对比例，如图6所示。4种不同色泽小米粥风味物质由醛类、酮类、醇类、酯类、醚类和呋喃类组成，其中22种醛类相对含量为68.58%~80.66%、11种酮类相对含量为6.52%~9.89%、9种醇类相对含量为5.99%~14.91%、2种酯类相对含量为2.09%~5.66%、2种醚类相对含量为1.13%~1.72%和2种醚类相对含量为0.39%~0.69%。Zhang Yiru等^[10]通过固相微萃取结合GC-MS从不同品种小米粥中鉴定出12种香气成分，其中包括醛类、醇类、酚类和杂环类物质，各类化合物种类和数量少于本研究结果。Li Pengliang等^[25]利用顶空固相微萃取结合GC-MS从小米和小米粥（冻干）中鉴定了23种挥发性有机物，包括醛类8种、烷类6种、烯类6种和呋喃类2种，各类风味化合物种类和数量与本研究结果差异较大，可能与小米粥原料状态、品种和产地有关。

本研究4种不同色系小米粥各类挥发性有机物种类具有一定差异性，总体以醛类、酮类和醇类为主，其次是呋喃、酯类和醚类（图6）。黑、绿、白和黄色小米粥中醛类化合物相对含量分别为80.12%、80.06%、69.70%和80.65%；酮类化合物相对含量分别为9.72%、9.89%、9.03%和6.52%；醇类化合物相对含量分别为5.92%、6.29%、14.91%和7.84%；呋喃类化合物相对含量分别为2.17%、2.09%、5.66%和2.73%；酯类化合物相对含量分别为1.68%、1.25%、1.13%和1.72%；醚类化合物相对

含量分别为0.39%、0.42%、0.69%和0.54%。宏观上，黑小米粥中醛类、酮类、酯类相对含量较高，绿小米粥中酮类相对含量最高；白小米粥中醇类和呋喃类相对含量最高；黄小米粥中醛类和酯类相对含量最高。

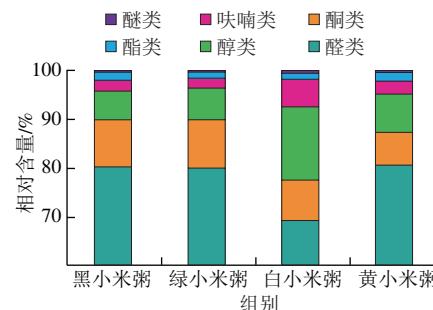


图6 不同色泽小米粥中各种挥发性有机物相对含量

Fig. 6 Relative contents of different classes of volatile organic compounds in different colored millet porridges

醛类物质是小米蒸煮过程中的主体挥发性成分，与煮制过程中高级脂肪酸氧化裂解相关，低浓度有一定的青草和水果香气，浓度高时会产生陈化气味；酮类和醇类物质也来源于脂肪酸的氧化降解，其阈值高于醛类，带有一定花香和水果香；酯类物质主要是酸类和醇类物质酯化反应的产物，可烘托蒸煮谷物整体香气风味^[10-11,13,19]。本研究结果表明黄小米粥醛类物质相对含量最高，与张义茹等^[19]利用GC-MS对不同色泽小米风味测试结果一致，但是醛类种类、含量存在差异，可能与检测方法差异有关。张昱格等^[24]采用GC-IMS技术对不同色泽小米蒸煮后挥发性有机物进行分析，鉴定了40种挥发性有机物，包括醛类、醇类、酯类、酮类、呋喃类和环烃化合物。尽管检测方法相同，但本研究不同色泽小米粥挥发性有机物达到48种，而且各类成分存在明显差异，可能与原料营养成分、蒸煮状态、产地和品种等综

合因素有关。此外，不同色泽小米粥特征性风味化合物可能对各自样品的整体风味产生协同交互效应^[13]，今后有必要通过嗅闻以及风味稀释重构对不同色泽小米粥关键风味成分进行精准鉴定。

2.4 不同色泽小米粥挥发性有机物相似度分析

GC-IMS图谱测试结果结合多元统计模型，已经在不同品种小米、不同色彩藜麦和糙米等原料的挥发性有机物区分和判别方面被报道^[13,21,25-27]。本研究将4种不同色泽小米粥样品的GC-IMS谱图数据进行PCA。从图7A可知，PC1和PC2分别为64.7%和18.2%，累计贡献率达到82.9%，基本涵盖大多数样品特征，相同色泽小米粥样品的挥发性有机物相对聚集一起，其中黑色和绿色小米粥较接近，与白色和黄色小米粥样品离得较远。图7B为载荷图，与PC得分图一起可更好地反映不同色泽小米粥样品挥发性有机物的差异。由图7C可看出，黑色和绿色小米粥较接近相似度较高，与白色和黄色小米粥样品离得较远相似度较低，可通过欧式距离对不同色泽小米粥样本进行区分。前期采用GC-IMS结合PCA、欧氏距离对不同色泽糙米饭样品挥发性有机物分析也得到了类似结果^[13]。

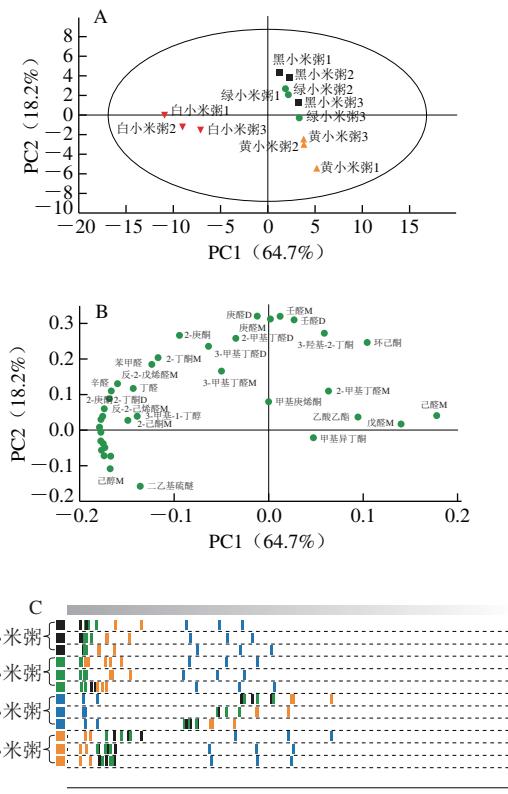


图7 不同色泽小米粥挥发性有机物相似度分析
Fig. 7 Similarity analysis of volatile organic compounds in different colored millet porridges

2.5 OPLS-DA及模型评价分析

OPLS-DA是一种能够建立物质表达量与样品类别间

关系模型的有效判别分析统计方法^[15,28]。 R_x^2 和 R_y^2 分别表示所建模型对X和Y矩阵的解释率， Q^2 表示模型的预测能力， R^2 和 Q^2 越接近1暗示模型越好。 R^2 和 Q^2 应高于0.5，且两者差值不宜过大^[29-30]。模型中 $R_x^2=0.993$ ， $R_y^2=0.981$ ， $Q^2=0.932$ ，表明该模型可以描述大部分的数据。由图8A可知，除黑小米粥和绿小米粥样品聚集较近外，其他色泽小米粥样品在OPLS-DA得分散点图上区分良好，分类效果与PCA散点接近，OPLS-DA模型可进一步排除不相关差异，实现不同组间样品挥发性有机物的更好分离。为避免过拟合现象，利用置换检验对OPLS-DA所做模型的可靠性进行验证。如图8B所示，经200次交叉验证后，模型 Q 回归线与横坐标交叉，且截距是负数，所有置换检验 R^2 和 Q^2 均低于原始值，提示模型无过拟合^[15,30]，构建的OPLS-DA模型稳定可靠。

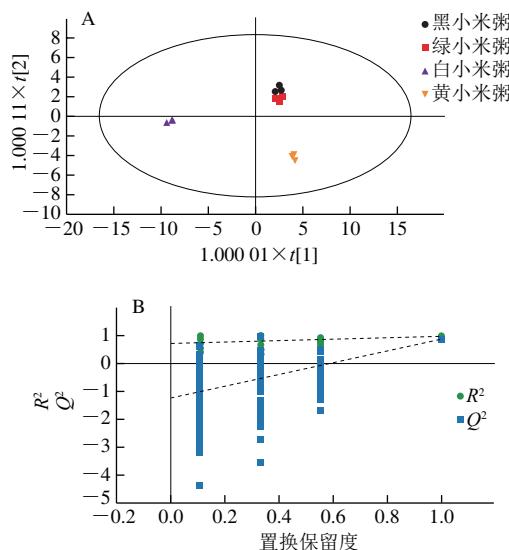


图8 不同色泽小米粥挥发性成分OPLS-DA得分图（A）和置换检验图（B）
Fig. 8 OPLS-DA score plot (A) and permutation test (B) of volatile components in different colored millet porridges

2.6 不同色泽小米粥样品中差异挥发性有机物筛选

通过GC-IMS指纹图谱，对不同色泽小米粥样品中48种挥发性有机物进行可视化后，在构建可靠OPLS-DA模型基础上，依据变量重要性投影（variable importance in projection, VIP）将每个变量对分类的贡献进行量化，结果如图9A所示。通常筛选VIP值大于1的挥发性有机物作为不同样品间的差异风味成分^[15-16,28-30]。本研究不同色泽小米粥样品中共13种挥发性有机物VIP值大于1，分别为甲基异丁酮、乙酸乙酯、3-羟基-2-丁酮、庚醛（单体和二聚体）、壬醛（单体和二聚体）、2-庚酮、环己酮、苯甲醛、3-甲基丁醛和2-甲基丁醛（单体和二聚体）。本研究对不同小米粥中筛选的13种挥发性有机物进行PCA和聚类分析，结果见图9B、C。PC1和PC2分别为51.3%

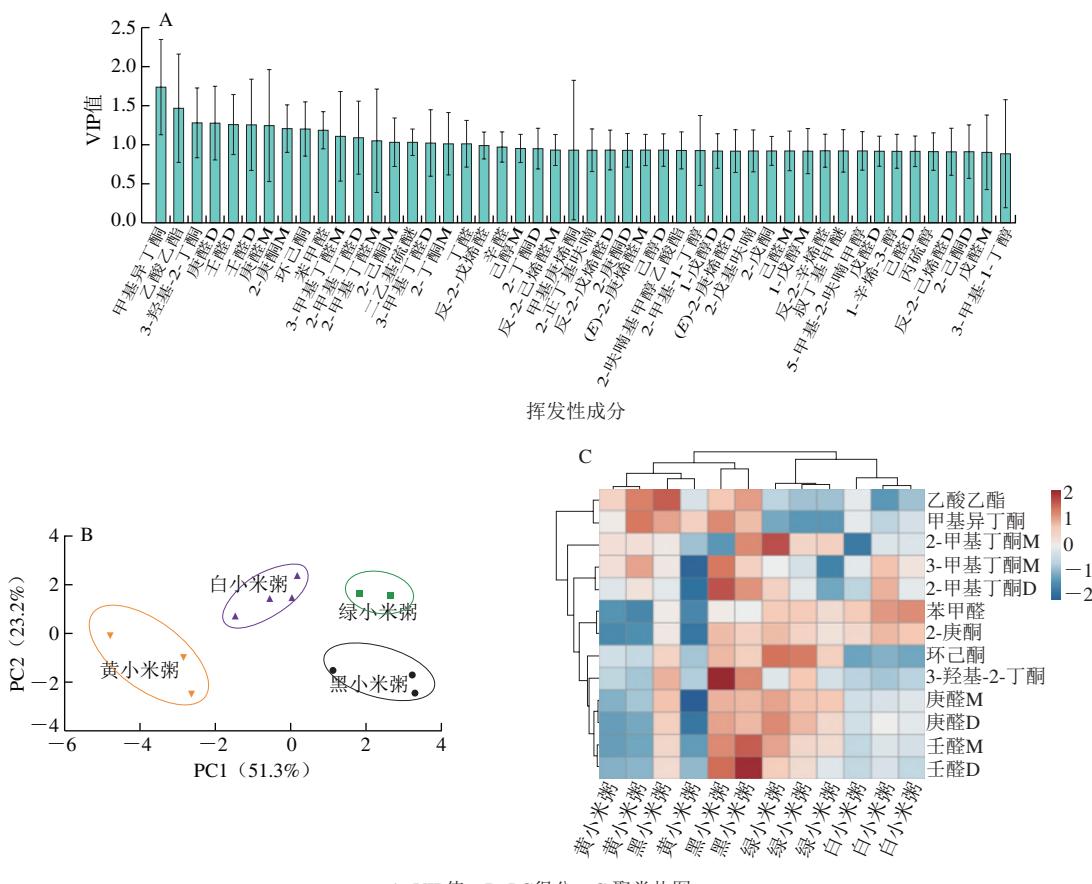


图 2 不同色谱土光吸收量地幅发地有机物筛选

Fig. 9 Comparison of differential-methyle organic components in different colored millet varieties

和23.2%，累计贡献率达到74.5%（图9B），可解释大部分样品间的变异。聚类热图结果也表明，不同色泽小米粥样品中13种标记挥发性有机物将样品差异分类较好（图9C）。基于OPLS-DA结合VIP值大于1）的方法筛选的标记性挥发性有机物在水产品脱腥、热加工过程中也被证实可用于不同样品的区分^[15,30]。因此，本研究筛选到这些挥发性有机物标记物，结合PCA和聚类分析也可实现不同色泽小米粥样品的区分。

3 结 论

借助GC-IMS技术分析4种不同色泽小米粥挥发性有机物轮廓，共鉴定48种挥发性有机物，其中醛类22种、酮类11种、醇类9种、醚类2种、呋喃类2种和酯类2种。整体上，不同色泽小米粥挥发性有机物以醛类、醇类和酮类为主，其次是呋喃、酯类和醚类。黑小米粥中醛类、酮类、酯类相对含量较高，绿小米粥中酮类相对含量最高；白小米粥中醇类和呋喃类相对含量最高；黄小米粥中醛类和酯类相对含量最高。PCA和欧氏距离分析表明，通过GC-IMS挥发性有机物数据可实现不同色泽小米粥较好区分。通过OPLS-DA建立

稳定性较好预测模型，筛选出13种差异挥发性有机物（VIP>1），分别为甲基异丁酮、乙酸乙酯、3-羟基-2-丁酮、庚醛（单体和二聚体）、壬醛（单体和二聚体）、2-庚酮、环己酮、苯甲醛、3-甲基丁醛和2-甲基丁醛（单体和二聚体），也可实现对不同色泽小米粥样品的较好区分。该研究基于GC-IMS技术建立不同色泽小米粥挥发性有机物指纹图谱，可视化勾勒出不同色泽小米粥挥发性有机物轮廓，为丰富不同色泽小米食味品质特性提供了参考信息。

参考文献：

- [1] YANG Y B, JIA G Q, DENG L G, et al. Genetic variation of yellow pigment and its components in foxtail millet (*Setaria italica* (L.) P. Beauv.) from different eco-regions in China[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2017, 16(11): 2459-2469. DOI:10.1016/S2095-3119(16)61598-8.
 - [2] 李旭凯, 胡萌萌, 张义茹, 等. 基于米色、转录分析探究谷子食味差异[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2019, 39(5): 1-9. DOI:10.13842/j.cnki.issn1671-8151.201902009.
 - [3] HE L, ZHANG B, WANG X C, et al. Foxtail millet: nutritional and eating quality, and prospects for genetic improvement[J]. Frontiers of Agricultural Science and Engineering, 2015, 2(2): 124-133. DOI:10.15302/I-FASE-2015054.

- [4] CHEN J, DUAN W, REN X, et al. Effect of foxtail millet protein hydrolysates on lowering blood pressure in spontaneously hypertensive rats[J]. European Journal of Nutrition, 2017, 56(6): 2129-2138. DOI:10.1007/s00394-016-1252-7.
- [5] XIANG JL, ZHANG M, APEA-BAH F B, et al. Hydroxycinnamic acid amide (HCAA) derivatives, flavonoid C-glycosides, phenolic acids and antioxidant properties of foxtail millet[J]. Food Chemistry, 2019, 295: 214-223. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.05.058.
- [6] JAKUBCZYK A, SZYMANOWSKA U, KARAS M, et al. Potential anti-inflammatory and lipase inhibitory peptides generated by *in vitro* gastrointestinal hydrolysis of heat treated millet grains[J]. CyTA-Journal of Food, 2019, 17(1): 324-333.
- [7] 刘建垒, 常柳, 段晓亮, 等. 小米粥的制作及食用品感官评价方法[J]. 中国粮油学报, 2019, 34(8): 42-47.
- [8] 郑倩茹, 胡萌萌, 张丽玲, 等. 小米油脂成分含量与小米粥感官品质的相关性[J]. 中国农业大学学报, 2021, 26(4): 38-46. DOI:10.11841/j.issn.1007-4333.2021.04.04.
- [9] 张荣, 李意涵, 任清, 等. 小米粥对小鼠胃肠功能调节作用[J]. 粮食与油脂, 2021, 34(11): 137-140.
- [10] ZHANG Y R, YANG N, FRAY R G, et al. Characterization of volatile aroma compounds after in-vial cooking of foxtail millet porridge with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Cereal Science, 2018, 82: 8-15. DOI:10.1016/j.jcs.2018.05.003.
- [11] BI S, WANG A J D, WANG Y P, et al. Effect of cooking on aroma profiles of Chinese foxtail millet (*Setaria italica*) and correlation with sensory quality[J]. Food Chemistry, 2019, 289: 680-692. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.03.108.
- [12] WANG S Q, CHEN H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126158. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.126158.
- [13] 金文刚, 刘俊霞, 赵萍, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱分析洋县不同色泽糙米蒸煮后挥发性风味物质差异[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 258-264. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210927-324.
- [14] 丁习林, 王桂瑛, 邹颖玲, 等. 基于气相色谱-离子迁移谱结合多元统计学分析KCl部分替代NaCl对宣威火腿挥发性风味化合物的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(24): 190-198. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191226-311.
- [15] 徐永霞, 白旭婷, 冯媛, 等. 基于GC-IMS和化学计量学分析海鲈鱼肉蒸制过程中风味物质的变化[J]. 食品科学, 2021, 42(22): 270-275. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20201219-221.
- [16] 金文刚, 赵萍, 刘俊霞, 等. 基于气相-离子迁移色谱结合化学计量学分析大鲵肉烤制过程中挥发性风味成分[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(21): 231-239. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028024.
- [17] 张佳丽, 李朋亮, 张爱霞, 等. 基于GC-IMS技术分析不同电饭煲煮制小米粥中挥发性成分的差异[J]. 中国粮油学报, 2021, 36(4): 145-160.
- [18] 赵欣, 梁克红, 朱宏, 等. 不同米色小米营养品质与蒸煮特性研究[J]. 食品工业科技, 2020, 41(24): 298-303. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020030234.
- [19] 张义茹, 郭静, 张韶, 等. 不同米色谷子蒸煮品质研究[J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2021, 41(4): 1-8. DOI:10.13842/j.cnki.issn1671-8151.202103052.
- [20] 张彬, 李萌, 刘晶, 等. 绿小米和白小米谷子籽粒叶绿素合成途径结构基因的表达分析[J]. 中国农业科学, 2020, 53(12): 2331-2339. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2020.12.002.
- [21] YANG X S, ZHU K L, GUO H M, et al. Characterization of volatile compounds in differently coloured *Chenopodium quinoa* seeds before and after cooking by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Chemistry, 2021, 348: 129086. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.129086.
- [22] 张凡, 李书田, 王显瑞, 等. 不同品种小米蒸煮食味品质评价及比较[J]. 食品科学, 2020, 41(9): 23-29. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20190408-097.
- [23] 于润众, 宗恩祥, 张丽媛, 等. 基于GC-MS分析不同品种小米代谢产物及代谢途径[J]. 食品科学, 42(24): 199-205. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210120-219.
- [24] 张昱格, 江珍凤, 黄若绚, 等. 5种小米挥发性物质和质构特性分析[J]. 中国粮油学报, 37(9): 262-268.
- [25] LI P L, ZHAO W, LIU Y Y, et al. Precursors of volatile organics in foxtail millet (*Setaria italica*) porridge: the relationship between volatile compounds and five fatty acids upon cooking[J]. Journal of Cereal Science, 2021, 100: 103253. DOI:10.1016/j.jcs.2021.103253.
- [26] FAN X J, JIAO X, LIU J G, et al. Characterizing the volatile compounds of different sorghum cultivars by both GC-MS and HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2021, 140: 109975. DOI:10.1016/j.foodres.2020.109975.
- [27] SONG J X, SHAO Y, YAN Y M, et al. Characterization of volatile profiles of three colored quinoas based on GC-IMS and PCA[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 146: 111292. DOI:10.1016/j.lwt.2021.111292.
- [28] 刘俊霞, 赵萍, 万小辉, 等. 大鲵肝茶叶水提液脱腥过程中挥发性有机物的动态变化[J]. 食品与机械, 2022, 38(3): 8-17. DOI:10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90011.
- [29] 倪瑞洁, 詹萍, 田洪磊, 基于GC-IMS结合多元统计方法分析炸制时间对花椒调味油挥发性物质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(6): 279-286. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210429-417.
- [30] 赵萍, 陈小华, 刘俊霞, 等. 生姜/料酒脱腥过程中大鲵肝挥发性有机物动态变化[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(24): 164-172. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.027769.