

风味稻米油的风味分析及形成机制研究

王 勇¹ 刘吕睿² 于美汇² 朱振南² 姜元荣² 曹洪伟¹ 管 晓^{1*}

(1. 上海理工大学健康科学与工程学院, 上海, 200093; 2. 丰益(上海)生物技术研发中心有限公司, 上海, 200137)

摘要: 作者通过将鲜糠和膨化糠提取液与稻米油在反应釜中共同加热, 制备了风味稻米油, 并对其风味进行了分析, 同时研究了关键风味物质形成机制。结果表明, 使用鲜糠制备的稻米油具有更加突出的焦甜味, 且风味感官评分更高。顶空固相微萃取-气质联用和相对气味活度值(ROAV)的分析结果显示, 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮、3-甲基丁醛、苯乙醛和麦芽酚等典型的美拉德反应产物是鲜糠样品中的主要呈香化合物。对比提取液反应前后的物质发现: 氨基酸质量分数变化较小; 鲜糠提取液中还原糖消耗量较高(5 514.26 mg/kg), 比膨化糠提取液高 4 715.69 mg/kg。向膨化糠提取液中添加还原糖制备稻米油, 其主要呈香化合物质量分数均显著升高, 且感官评价结果与鲜糠稻米油相近。表明风味稻米油中挥发性风味物质主要来源于美拉德反应, 膨化糠与鲜糠制备的稻米油风味差异的主要原因是前者含有较少的还原糖。该研究为风味稻米油的开发奠定了理论基础。

关键词: 稻米油; 风味分析; 氨基酸; 可溶性糖; 风味特征

Flavor Characteristics and Formation Mechanism of Flavored Rice Bran Oil

WANG Yong¹ LIU Lyurui² YU Meihui² ZHU Zhennan² JIANG Yuanrong²
CAO Hongwei¹ GUAN Xiao^{1*}

(1. School of Health Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Wilmar (Shanghai) Biotechnology Research & Development Center Co., Ltd., Shanghai 200137, China)

Abstract: In this study, the flavor profiles of rice bran oil products prepared by heating fresh and extruded bran extracts with rice bran oil were evaluated and the formation mechanism of key flavor compounds was investigated. The results showed that rice bran oil prepared from fresh bran had more pronounced caramel sweetness and higher sensory quality score. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography and the flavor analysis based on relative odor activity values (ROAV) revealed that typical Maillard reaction products such as 4-hydroxy-2, 5-dimethyl-3- (2H)furanone, 2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-4(H) -pyran-4-one, 3-methyl-butylaldehyde, phenylacetaldehyde, and maltol were the key flavor compounds in the oil samples prepared from fresh bran. There was no significant difference in the consumption of amino acids in the extract before and after reaction. However, the consumption of reducing sugar in fresh bran extract (5 514.26 mg/kg) was higher (4 715.69 mg/kg) than that in extruded bran extract. When reducing sugars were added to the extract of extruded bran, the product showed increased content of key aromatic compounds, with the sensory profile aligned with that of the product prepared from fresh bran. These findings suggest that flavor compounds of flavored rice bran oil were primarily produced by Maillard reaction and the flavor differences between the oil products prepared from extruded and fresh rice bran oil were due to the lower reducing sugar content in extruded bran. This study provides a theoretical basis for developing flavored rice bran oil.

基金项目: 上海市优秀学术/技术带头人项目(23XD1430500); 上海市农业科技创新项目(T2023301)。

通信作者: 管晓(1979—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事谷物加工与营养研究。E-mail: gnxo@hotmail.com

收稿日期: 2024-09-02 修回日期: 2024-10-09

Keywords: rice bran oil; flavor analysis; amino acids; soluble sugars; flavor characteristics

稻米油中含有甾醇、 γ -谷维素、生育酚和角鲨烯等多种活性成分,并且由于其亚油酸和油酸的质量比接近 1:1,被世界卫生组织推荐为健康用油^[1-2]。有研究表明,稻米油具有降低胆固醇吸收、抗氧化、抗癌和抗炎等多种生理功能^[3]。

油脂的风味特性对于提高消费者的食欲具有重要作用^[4],因此,开发具有良好风味的稻米油,使其成为主要的烹饪油脂,是提高稻米油销量的有效途径。油脂增香通常是利用原料中的氨基酸、碳水化合物等在高温下发生美拉德反应生成挥发性风味化合物来实现的^[5]。李菁等^[6]通过加热芝麻粕酶解液与芝麻油混合物,利用美拉德反应制备了浓香型芝麻油风味产物。宋志华等^[7]对葵花籽进行高温处理后压榨,利用处理过程中的美拉德反应使葵花籽油增香。新鲜米糠中不仅含有丰富的脂肪,还含有较多的蛋白质(质量分数 15%)和糖类(质量分数 3%~8%)^[8],为稻米油通过美拉德反应增香提供了物质基础。然而,新鲜米糠在储存过程中可能会因氧化产生令人不愉悦的酸败味。挤压膨化是稳定米糠常用的方法,膨化糠在高温处理过程会产生一些风味物质^[9-10],这为风味稻米油的制备提供了良好的风味基础。因此,膨化糠对于提高稻米油的风味具有潜在的应用价值。

作者采用鲜糠和膨化糠的提取液与稻米油在加热条件下制备了具有特殊风味的稻米油。分析了 2 种原料制备的风味稻米油中的风味物质及关键风味化合物;比较了 2 种原料反应前后的氨基酸和可溶性糖质量分数;将还原糖添加到膨化糠提取液中建立模拟反应体系,探讨了风味形成的潜在机制。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

米糠、稻米油:益海(泰州)粮油工业有限公司;吡啶、六甲基二硅胺烷、三甲基氯硅烷、2-乙酰基-1-吡咯啉、(*E,E*)-2,4-十二烯醛:美国 Sigma 公司;3-甲基丁醛、1-辛烯-3-酮:德国阿法埃莎公司;氨基酸混合标准品:德国默克公司;葡萄糖、木糖、果糖、阿拉伯糖、半乳糖、甘露糖标准品:美国 Sigma 公司;麦芽糖浆(质量分数 75%):山东麒麟

化工有限公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱仪:Agilent7890A 型,美国 Agilent 公司;液相色谱仪:Agilent1100 型,美国 Agilent 公司;电动搅拌机:JB90-S 型,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;离心机:5417R 型,德国 Eppendorf 公司;真空泵:3001VARIO 型,德国 Vacuubrand 公司;反应釜:PARR4523 型,德国 PARR 公司;集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市予华仪器有限责任公司;电子天平:BSA2202S-CW 型,德国 Sartorius 公司。

1.3 风味稻米油的制备

将少量去离子水加入鲜糠中,控制其水分质量分数为 12%,在炒锅中将混合物加热至 80 °C,再将其放入膨化机中进行膨化处理。膨化温度为 130 °C,螺杆转速为 85 r/min,处理后的米糠即为膨化糠。

称取适量米糠(鲜糠、膨化糠)放入烧杯中,加入 10 倍的去离子水。使用搅拌桨在室温下搅拌均匀,于 4 000 r/min 离心 10 min,上清液即为米糠提取液。将米糠提取液和稻米油加入反应釜中,加热至 120 °C 反应 30 min,去除水分,最后过滤得到风味稻米油。

1.4 风味稻米油的感官评价

称取 20 g 风味稻米油样品置于 50 mL 塑料瓶中,对其进行感官评价。感官评价由 10 名经过专业培训的感官评价员进行(包括男性和女性,年龄 23~45 岁,从事与大米相关的研发工作)。感官评价员每周至少参加一次感官培训课程,以便能够识别和描述不同的香气。感官评价在感官室中进行,每个小组成员在室温和白光下进行嗅闻。对于香气轮廓属性,小组成员将样品的特征气味属性强度与参考香气化合物溶液进行比较。评分范围从 0(不可感知)到 3.0(可强烈感知),评分增量为 0.5。参考属性为:甜味(质量分数 75%的麦芽糖浆),煮米香(1 mg/kg 的 2-乙酰基-1-吡咯啉),焦香味(0.5 mg/kg 的 3-甲基丁醛),油腻味(10 mg/kg 的 (*E,E*)-2,4-十二烯醛),糠杂味(米糠在 60 °C 恒温恒湿培养箱中放置 2 周后的样品),蘑菇味(1 mg/kg 的 1-辛烯-3-酮)。

采用 GB/T 12315—2008《感官分析 方法学 排序法》对样品进行香味嗅闻的喜好度和强度测试。每组有 24 名感官评价员,所有样品均在 25 °C 下进行测试和品尝。

1.5 气相色谱-质谱(GC-MS)分析

1) 提取:使用顶空固相微萃取法提取样品中的挥发性风味化合物。称取 2 g 样品,放入 20 mL 棕色小瓶中,用特氟龙涂层硅胶隔膜盖紧,80 °C 平衡 10 min,然后于 80 °C 提取 30 min。

2) GC-MS 分析:色谱柱为 HP-INNOWAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。低温阱被液氮冷却至 0.196 °C,调制周期为 6.0 s。升温程序为:初始温度 40 °C 保持 1 min,以 5 °C/min 上升到 250 °C,最后 250 °C 保持 10 min。进样器为不分离模式,温度为 250 °C,载气为氦气,流量为 1.0 mL/min。质谱扫描范围 m/z 为 35~500,数据采集速率为每秒 200 个谱图。通过质量反褶积自动寻峰,以最小信噪比(S/N)截去 N200 的方法建立特征峰值表。峰的识别是基于参考化合物的保留指数(RI),并使用 NIST 质谱库(NIST 17)进行库匹配。正向搜索和反向搜索确定库相似性因子。匹配度≥700 被认为是可接受的。相对丰度为各化合物的峰面积与所有选定气味的面积之和的比例,利用反卷积总离子色谱法计算出各化合物的峰面积。

3) 半定量分析:将 20 μL 的 2-甲基-3-庚酮(80 mg/kg)作为内标物加入样品中。各挥发性风味化合物的质量分数根据式(1)计算。

$$C_i = \frac{A_i}{A_0} \times C_0 \quad (1)$$

式中:

C_i ——各挥发性风味化合物的质量分数, mg/kg;

A_i ——各挥发性风味化合物的峰面积;

C_0 ——内标物的质量分数, mg/kg;

A_0 ——内标物的峰面积。

1.6 ROAV 的计算

参考 Xu 等^[11]的方法计算 ROAV。根据 ROAV 判断某一种挥发性成分对样品风味的贡献程度,以此确定其特征香气成分。设定对稻米油香味贡献度最大(stan)的化合物 ROAV 为 100,其他化合物的 ROAV 按式(2)计算。

$$R_i = \frac{C_i}{C_s} \times \frac{T_s}{T_i} \times 100 \quad (2)$$

式中:

R_i ——各挥发性风味化合物的 ROAV;

C_i ——各挥发性风味化合物的质量分数, mg/kg;

T_i ——各挥发性风味化合物的气味阈值, mg/kg;

C_s ——对样品风味贡献度最大的化合物的质量分数, mg/kg;

T_s ——对样品风味贡献度最大的化合物的气味阈值, mg/kg。

1.7 米糠提取液成分的测定

1) 总固形物质量分数测定:参照 QB 1007—1990《罐头食品净重和固形物含量的测定》中的方法测定。

2) 总糖质量分数测定:参照 GB 5009.8—2023《食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定》中的酸水解-莱因-埃农氏法测定。

3) 粗氮质量分数测定:参照 GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》中的凯氏定氮法测定。

4) 脂肪质量分数测定:参照 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》中的索氏抽提法测定。

5) 纤维质量分数测定:参照 GB/T 5009.10—2003《植物类食品中粗纤维的测定》中的方法测定。

6) 灰分质量分数测定:参照 GB 5009.4—2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》中的高温灼烧法测定。

1.8 游离氨基酸的测定

参照 GB/T 22492—2008《大豆肽粉》附录 B.4.2 中游离氨基酸质量分数的测定方法。

1.9 可溶性糖的测定

1.9.1 甘露糖、半乳糖、葡萄糖、木糖、麦芽糖和乳糖质量分数测定

参照 GB/T 40980—2021《生化制品中还原糖的测定 柱前衍生高效液相色谱法》中的方法测定。

1.9.2 果糖和蔗糖质量分数测定

参照文献[12]的方法并略加修改,取适量样品,并按 4:2:1 的体积比加入吡啶、六甲基二硅胺烷和三甲基氯硅烷。涡旋混匀后在室温下放置 3 h。加入 2 mL 超纯水,10 000 r/min 离心 10 min 后取上

清液,用0.22 μm 的微孔滤膜过滤,装入样品瓶上机测试。标准品与样品的处理方法相同。色谱柱为SE-30石英毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),进样温度为240 $^{\circ}\text{C}$,柱温为205 $^{\circ}\text{C}$,检测器为FID,检测器温度为300 $^{\circ}\text{C}$,进样量为1.0 μL ,流量为1.0 mL/min。

1.10 模拟鲜糠风味形成的反应体系建立

计算鲜糠和膨化糠提取液中可溶性糖(蔗糖、葡萄糖、果糖、麦芽糖、木糖、乳糖、半乳糖)消耗量的差值,并将其添加到膨化糠提取液中。按照1.3中描述的方法进行反应,建立模拟鲜糠风味形成的反应体系。按照1.4和1.5中描述的方法对风味稻米油样品进行感官评价和风味分析。

1.11 数据分析

所有试验均重复3次,结果以均数 \pm 标准差表示。GC-MS数据处理采用5.51版本的ChromaTOF软件。采用IBM SPSS 22.0和SIMCA 14.1进行单因素方差分析(ANOVA), $P<0.05$ 为差异显著。

2 结果与讨论

2.1 不同原料制备的风味稻米油感官评价

对鲜糠和膨化糠为原料制备的风味稻米油进行风味喜好度和强度的二项迫选。结果显示,18名评价员更喜欢鲜糠制备的样品风味,同时有20人认为鲜糠制备的样品风味强度更强,表明鲜糠制备的风味稻米油在喜好度和强度上均显著优于膨化糠($P<0.05$)。接下来又对2个样品的风味进行描述性分析,围绕稻米常出现的风味属性进行打分,结果见图1。甜味、焦香味、煮米香、油腻味、糠杂味和蘑菇味的评分结果显示,2个样品的整体风味轮廓相似,但鲜糠制备的样品在甜味属性上明显高于膨化糠。因此可以初步判断,以鲜糠为原料制备的风味稻米油由于焦甜味突出更受欢迎。

2.2 风味稻米油的风味分析

2.2.1 风味稻米油的挥发性风味化合物分析

2种原料制备的稻米油风味有明显的差异,为了进一步分析这种风味差异的化学本质,采用GC-MS对样品的挥发性风味化合物进行分析。未经过米糠增香处理的稻米油,在精炼过程中的脱嗅处理会降低其小分子物质,主要包括脂肪酸氧化降解的醛(己醛、壬醛和(*E,E*)-2,4-壬二烯醛等)、酮,也包括一些来自谷维素降解的芳香族

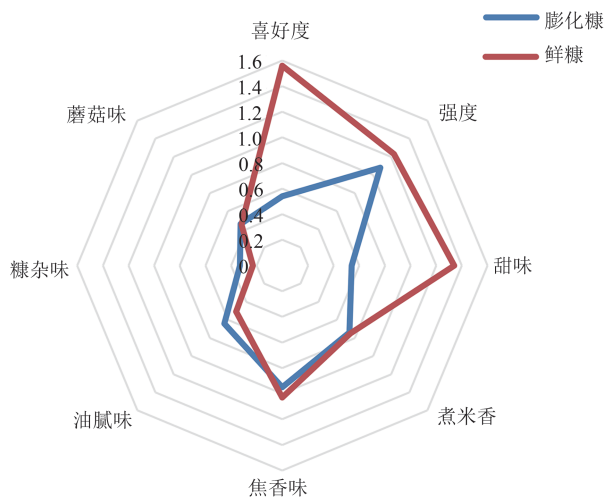


图1 不同原料制备的稻米油的风味描述性分析结果

Fig. 1 Descriptive analysis results of flavored rice bran oil prepared from different materials

化合物(苯甲醛、苯甲醇和对二甲苯等)。为了比较不同原料制备的风味稻米油之间的风味差异,重点分析了鲜糠和膨化糠制备的风味稻米油中的挥发性风味化合物,结果见表1。2种原料制备的稻米油中共确定了57种挥发性风味化合物,包含13种醛类、5种酮类、6种醇类、11种酸类、1种酯类、12种呋喃类、2种杂环类和7种其他化合物。

鲜糠和膨化糠制备的风味稻米油中挥发性风味化合物分类结果见图2,膨化糠稻米油中质量分数较高的主要是醛类和酸类化合物,其中醛类主要包括(*E*)-2-庚烯醛、己醛、壬醛、(*E,E*)-2,4-壬二烯醛等。这些化合物的碳链相对较长,主要来自稻米油本身含有的不饱和脂肪酸氧化生成的片段^[13]。这说明膨化糠稻米油的风味以鲜糠稻米油的风味为主,其他来自脂肪氧化,这些产物在一定范围内可赋予稻米油特色的“油香”,但过量会有油哈味^[7]。而鲜糠稻米油中质量分数较高的物质主要是呋喃类化合物,包括2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(*H*)-吡喃-4-酮、呋喃甲醇、糠醛、麦芽酚等。这些化合物主要由美拉德反应生成^[14],其在整体挥发性风味化合物中的质量分数较高,说明美拉德反应对鲜糠稻米油的风味贡献较大。

2.2.2 风味稻米油的关键香气成分分析

植物油的总体风味是由挥发性风味化合物的质量分数和感觉阈值共同决定的。对于不同原料制备的风味稻米油,测定其挥发性风味化合物物质

表 1 不同原料制备的风味稻米油挥发性风味化合物及质量分数

Table 1 Volatile flavor compounds and mass fraction in flavored rice bran oil prepared from different materials

分类	序号	RI	挥发性风味化合物	质量分数/(mg/kg)	
				鲜糠	膨化糠
醛类	1	887	3-甲基丁醛	3.68±0.14	0.37±0.03
	2	1 290	(<i>E</i>)-2-庚烯醛	2.37±0.22	15.2±0.85
	3	1 379	壬醛	2.83±0.27	3.84±0.25
	4	1 416	(<i>E</i>)-2-辛烯醛	0.32±0.02	0.74±0.01
	5	1 452	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	0.42±0.02	2.19±0.01
	6	1 460	己醛	2.32±0.07	4.92±0.49
	7	1 496	(<i>E</i>)-2-壬烯醛	0.23±0.02	0.47±0.01
	8	1 511	苯甲醛	0.44±0.04	0.41±0.01
	9	1 621	苯乙醛	1.84±0.05	0.61±0.03
	10	1 626	(<i>E</i>)-2-癸烯醛	0.36±0.01	1.64±0.03
	11	1 682	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯醛	0.75±0.01	2.87±0.03
	12	1 691	4-乙基苯甲醛	0.37±0.04	0.23±0.02
	13	1 761	(<i>E,E</i>)-2,4-癸二烯醛	0.61±0.01	1.75±0.03
酮类	14	966	3-戊烯-2-酮	1.23±0.06	2.21±0.11
	15	1 283	羟基丙酮	0.64±0.02	0.31±0.01
	16	1 313	2,3-辛二酮	0.32±0.08	0.87±0.09
	17	1 375	2-壬酮	0.08±0.06	0.15±0.02
	18	1 566	4-环戊烯-1,3-二酮	0.55±0.00	1.41±0.05
醇类	19	1 541	辛醇	0.26±0.02	0.49±0.01
	20	1 236	正戊醇	0.02±0.05	0.28±0.02
	21	1 436	1-辛烯-3-醇	0.21±0.01	0.52±0.02
	22	1 337	己醇	0.89±0.04	1.84±0.01
	23	1 865	苯甲醇	0.15±0.02	1.22±0.04
	24	1 592	反式-2-辛烯-1-醇	0.22±0.04	0.27±0.02
酸类	25	1 432	乙酸	4.85±0.09	4.92±0.3
	26	1 604	丁酸	0.14±0.03	0.26±0.01
	27	1 647	3-甲基丁酸	0.55±0.02	0.46±0.04
	28	1 716	正戊酸	0.48±0.01	0.78±0.02
	29	1 839	己酸	3.89±0.19	4.53±0.06
	30	1 940	庚酸	1.97±0.06	2.81±0.04
	31	2 042	辛酸	2.08±0.02	3.11±0.30
	32	2 150	壬酸	3.24±0.06	4.48±0.08
	33	2 258	正癸酸	2.25±0.92	3.24±0.14
	34	2 406	棕榈酸	1.23±0.02	3.76±0.37
	35	2 431	苯甲酸	3.91±0.08	4.41±0.39
酯类	36	1 608	γ -丁内酯	0.35±0.01	0.13±0.00
呋喃类	37	850	3-甲基呋喃	0.02±0.06	0.28±0.01
	38	1 037	5-甲基糠醛	0.33±0.01	0.13±0.02
	39	1 155	2-乙酰基呋喃	0.35±0.03	0.24±0.02
	40	1 216	2-戊基呋喃	0.29±0.03	0.56±0.02
	41	1 448	糠醛	3.87±0.26	3.16±0.21
	42	1 492	2,3-苯并呋喃	5.05±0.36	2.23±0.03
	43	1 634	呋喃甲醇	4.46±0.33	1.66±0.01

续表

分类	序号	RI	挥发性风味化合物	质量分数/(mg/kg)	
				鲜糠	膨化糠
呋喃类	44	1 955	麦芽酚	3.57±0.14	0.51±0.04
	45	2 035	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	1.94±0.01	0.34±0.02
	46	2 245	4-羟基-5-甲基-3(2H)-呋喃酮	1.31±0.01	0.08±0.02
	47	2 252	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	17.35±0.86	1.01±0.08
	48	2 487	5-羟甲基糠醛	2.04±0.20	1.02±0.09
杂环类	49	1 250	甲基吡嗪	0.56±0.05	0.25±0.01
	50	1 960	2-乙酰基吡咯	4.63±0.19	0.41±0.00
其他化合物	51	766	正辛烷	0.32±0.02	1.61±0.13
	52	987	癸烷	0.23±0.01	0.21±0.06
	53	1 116	对二甲苯	0.75±0.04	0.65±0.02
	54	1 180	柠檬烯	0.43±0.04	0.56±0.00
	55	1 193	十二烷	1.49±0.17	2.55±0.00
	56	1 296	十三烷	1.31±0.13	2.21±0.17
	57	2 193	2-甲氧基-4-乙烯苯酚	3.65±0.16	2.31±0.05

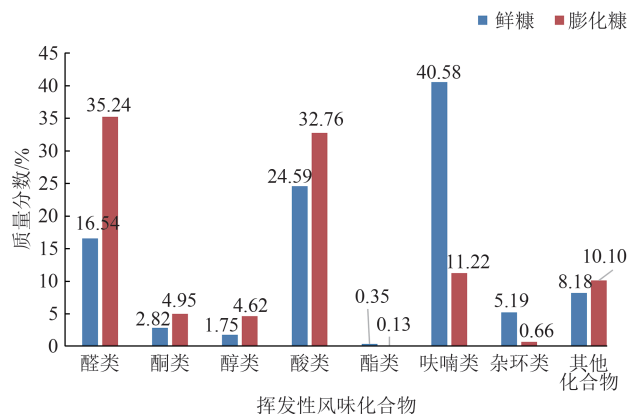


图2 不同原料制备的稻米油挥发性风味化合物分类结果
Fig. 2 Classification results of volatile flavor compounds in flavored rice bran oil prepared from different materials

量分数后,需要进一步确定各挥发性风味化合物对稻米油整体香气的贡献度。采用ROAV对样品进行评价,以呋喃酮作为stan化合物,将其峰面积记为100%,用识别出的其他风味化合物峰面积除以呋喃酮峰面积,得到各风味化合物的ROVA。当风味物质的ROAV \geq 1.00时可认为是该样品的特征香气物质;当 $0.10 \leq$ ROAV $<$ 1.00时可认为对该样品的香气具有重要的修饰作用。将鲜糠制备的风味稻米油按ROAV从大到小的顺序进行汇总,见表2。

鲜糠稻米油的风味优于膨化糠稻米油的主要原因是其具有更为凸出的焦甜味,所以在12种ROAV \geq 1.00的特征风味化合物中,筛选了

对鲜糠稻米油风味贡献较大的焦甜型化合物,包括4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮、3-甲基丁醛、苯乙醛和麦芽酚。根据文献报道,这几种化合物主要由美拉德反应产生。其中贡献最大的化合物是4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮,主要呈现类似棉花糖的焦甜香气,在美拉德反应中通过醛糖形成3-脱氧酮糖后再经分子内环化和脱水而成^[15]。其次是2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮,它是稻米油中焦甜的麦芽香气的来源,在食品加工中常被检测到。有研究报道,2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮是美拉德反应的关键中间体,被认为是己糖降解后通过进一步氧化生成了麦芽酚、呋喃酮等焦香物质^[16-17]。3-甲基丁醛是典型的焦香型风味化合物,是亮氨酸的Strecker降解产物^[18]。这些化合物共同提供了感官风味中最具有特点的甜香属性和焦香属性。另外,己醛带有生青味,与壬醛、2,4-壬二烯醛、2-戊基呋喃共同构成稻米油中氧化的青甜特征风味,而苯乙醛呈现出花香、蜜香,是美拉德反应中苯丙氨酸的Strecker降解产物^[19]。乙烯基愈创木是香豆酸或阿魏酸的热降解产物,主要呈现烟熏气味^[20]。1-辛烯-3-醇呈现出蘑菇味^[21]。醇类物质主要是由醛氧化生成的,而2-呋喃甲醇呈现轻微的刺激气味,与2-乙

酰基呋喃类似,都是在美拉德反应中通过戊糖转化生成^[13, 22-23]。这些化合物的 ROAV 相对较低,呈现的风味也各有特点,丰富了稻米油的整体风味。糠醛、2-乙酰基吡咯、反-2-辛烯醛等挥发性风味化合物的 ROAV 为 0.10~1.00,对主体

风味起修饰作用。

综上所述,风味稻米油中产生的特征甜香型风味化合物主要是美拉德反应的产物。为了探究不同原料制备风味稻米油的风味形成途径,对米糠提取液中的可溶性糖和氨基酸进行分析。

表 2 不同原料制备的风味稻米油挥发性风味化合物 ROAV

Table 2 ROAV of volatile flavor compounds in flavored rice bran oil prepared from different materials

序号	挥发性风味化合物	阈值/ (mg/kg)	风味描述	ROAV	
				鲜糠	膨化糠
1	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	0.03	甜甜的棉花糖、焦糖味道	100.00	17.68
2	2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮	0.25	麦芽香气	98.03	5.71
3	3-甲基丁醛	0.08	焦香、烘焙香	64.97	6.49
4	己醛	0.08	生青、草腥味	40.95	86.87
5	苯乙醛	0.08	呈强烈风信子香气,低浓度时有水果的甜香味	31.30	10.28
6	壬醛	0.15	有强烈的脂肪气味	26.65	36.17
7	乙烯基愈疮木酚	0.20	甜辣果、木香味	25.77	15.04
8	麦芽酚	0.21	甜焦糖味	23.98	3.41
9	1-辛烯-3-醇	0.03	土壤、蘑菇、金属香气	8.13	13.42
10	2-呋喃甲醇	1.42	轻微刺激性气味	4.45	1.65
11	2-戊基呋喃	0.10	具有豆香、果香、泥土、青香及类似蔬菜的香味	4.10	7.94
12	(E,E)-2,4-壬二烯醛	2.50	强烈的脂肪味花香	0.42	1.62
13	糠醛	15.16	杏仁香、烤面包混合气味	0.29	0.36
14	2-乙酰基吡咯	58.59	烤面包香气	0.11	0.01
15	反-2-辛烯醛	4.20	香蕉蜡质味	0.11	0.25
16	乙酸	99.00	类似醋的气味	0.07	0.07
17	柠檬烯	14.70	柠檬气味	0.04	0.05
18	2-乙酰基呋喃	15.03	甜香、杏仁、焦糖咖啡气味	0.03	0.02

2.3 米糠提取液反应前后氨基酸和可溶性糖质量分数分析

鲜糠提取液和膨化糠提取液中总固形物质量分数分别为 2.84% 和 2.28%,其中总糖和粗氮质量分数最高,见表 3。米糠提取液中的可溶性糖主要包括

蔗糖、葡萄糖、果糖、木糖、麦芽糖、半乳糖和乳糖。提取液中的粗氮质量分数分别为 0.64% 和 0.57%,来自游离氨基酸、多肽和可溶性蛋白质等物质。这些成分都可成为挥发性风味化合物的前体物质,在加热过程中发生美拉德反应产生风味物质。

表 3 鲜糠和膨化糠提取液成分分析

Table 3 Content of basic nutrients in the extracts of fresh and extruded rice bran

样品	总糖质量 分数/%	粗氮质量 分数/%	灰分质量 分数/%	植酸质量 分数/%	脂肪质量 分数/%	纤维质量 分数/%	其他类质量 分数/%
鲜糠提取液	1.50±0.10	0.64±0.03	0.24±0.02	0.11±0.01	0.11±0.03	0.06±0.01	0.18±0.01
膨化糠提取液	0.97±0.08	0.57±0.07	0.23±0.03	0.14±0.02	0.13±0.03	0.08±0.03	0.18±0.02

氨基酸作为美拉德反应的关键底物之一,在加热过程中会与体系中的可溶性糖发生脱水缩合反应,从而降低游离氨基酸的质量分数^[24]。米

糠提取液中游离氨基酸分析结果如表 4 所示,鲜糠提取液中的总游离氨基酸质量分数为 1 141.14 mg/kg,消耗量为 238.07 mg/kg,主要消耗的氨基酸

表4 米糠提取液反应前后的游离氨基酸质量分数

Table 4 Free amino acid content in rice bran extracts before and after reaction

单位:mg/kg									
样品	天冬氨酸	苏氨酸	丝氨酸	谷氨酸	甘氨酸	丙氨酸	缬氨酸	蛋氨酸	异亮氨酸
反应前鲜糠提取液	94.52±3.42	66.44±0.85	0.91±0.01	235.27±16.47	66.45±4.39	209.53±9.00	63.41±4.31	23.67±2.12	23.27±1.94
反应后鲜糠提取液	82.70±5.22	58.71±1.27	0.00±0.00	204.41±16.08	52.60±3.38	157.56±12.17	45.94±0.51	15.54±0.31	21.75±0.88
鲜糠提取液消耗量	11.82±1.79	7.73±0.43	0.91±0.01	30.86±0.40	13.85±1.01	51.97±3.17	17.47±3.80	8.13±1.82	1.52±1.06
反应前膨化糠提取液	118.92±6.70	26.19±0.64	4.63±0.44	113.34±1.30	31.00±1.76	72.85±6.11	20.02±0.93	14.11±0.15	2.92±0.25
反应后膨化糠提取液	112.70±5.94	23.92±1.37	4.27±0.15	81.63±7.85	19.36±0.64	30.90±0.60	5.00±0.47	3.36±0.26	2.30±0.18
膨化糠提取液消耗量	6.22±0.76	2.26±0.73	0.37±0.29	31.71±6.55	11.64±1.12	41.95±5.50	15.02±0.46	10.76±0.11	0.62±0.07
样品	亮氨酸	酪氨酸	苯丙氨酸	赖氨酸	组氨酸	精氨酸	脯氨酸	半胱氨酸	
反应前鲜糠提取液	45.29±1.59	72.34±0.93	31.98±1.92	105.12±3.28	41.82±1.35	6.23±0.45	37.38±2.55	17.51±0.91	
反应后鲜糠提取液	33.54±0.05	44.13±3.15	22.43±2.03	84.25±4.35	29.03±1.35	0.46±0.04	34.34±3.40	15.68±1.14	
鲜糠提取液消耗量	11.75±1.54	28.21±2.22	9.55±0.11	20.87±1.07	12.79±0.01	5.77±0.41	3.04±0.84	1.83±0.23	
反应前膨化糠提取液	13.28±1.00	46.69±1.18	8.17±0.11	71.27±0.30	11.72±0.46	11.06±0.03	11.08±0.74	7.65±0.00	
反应后膨化糠提取液	1.28±0.07	23.96±2.17	4.80±0.25	45.31±3.06	8.04±0.56	0.94±0.01	9.71±0.40	4.33±0.42	
膨化糠提取液消耗量	12.00±0.93	22.73±0.99	3.38±0.14	25.96±2.76	3.68±0.11	10.12±0.01	1.37±0.33	3.32±0.42	

是丙氨酸、谷氨酸、酪氨酸和赖氨酸等。而膨化糠提取液中的总游离氨基酸质量分数为462.03 mg/kg,消耗量为203.11 mg/kg,主要消耗的氨基酸包括丙氨酸、谷氨酸、赖氨酸和酪氨酸等。对比2种原料发现,其氨基酸的消耗情况类似,说明鲜糠和膨化糠提取液中游离氨基酸不是产生风味差异的关键因素。

糖类作为美拉德反应的关键底物之一,其结构、链长和羰基位置等都会影响美拉德反应的速率,造成最终形成的风味产物含量有所差异^[25]。从挥发性风味化合物的结果来看,质量分数较高的物质主要是醛类(20.18%)和呋喃类(38.32%),而杂环类化合物相对较少(4.63%),且其中仅有2-乙酰基吡咯的ROAV \geq 0.10。鲜糠提取液中主要的风味贡献物是呋喃类化合物,呋喃类化合物主要在美拉德初期反应产生,该阶段主要是以醛糖的

氧化降解为主^[26]。鲜糠和膨化糠提取液中的可溶性糖分析结果见表5,反应前鲜糠和膨化糠提取液中的可溶性糖总质量分数分别为11 271.89 mg/kg和10 229.74 mg/kg。对比鲜糠和膨化糠提取液中的可溶性糖消耗量发现,鲜糠的消耗量明显高于膨化糠,分别为6 814.34 mg/kg和1 626.07 mg/kg,主要差异来自参与美拉德反应的还原糖。在检测到的可溶性糖中,葡萄糖、果糖、麦芽糖、木糖、半乳糖和乳糖均为还原糖,这些糖在鲜糠提取液中的质量分数较高,占总质量的60.67%;而膨化糠提取液中主要是蔗糖,其可溶性还原糖质量分数低于10.00%。美拉德反应是以含有羰基和氨基的化合物为底物的反应,米糠提取液中粗氮质量分数和游离氨基酸的消耗量差异并不明显,而可溶性糖消耗量差异较大。这可能是由于提取液中的糖不仅与氨基酸发生了美拉德反应,同时与含有氨

表5 米糠提取液反应前后的可溶性糖质量分数

Table 5 Soluble sugar mass fraction in rice bran extracts before and after reaction

单位:mg/kg							
样品	蔗糖	葡萄糖	果糖	麦芽糖	木糖	半乳糖	乳糖
反应前鲜糠提取液	4 432.44±917.32	2 143.75±476.72	1 532.57±163.72	1 454.67±177.02	843.56±335.81	543.57±120.31	321.33±104.64
反应后鲜糠提取液	3 132.36±496.49	190.05±27.79	431.55±120.98	196.14±125.15	85.44±22.53	262.35±111.09	159.66±5.96
鲜糠提取液消耗量	1 300.08±420.83	1 953.70±448.93	1 101.02±42.74	1 258.53±51.87	758.12±313.28	281.22±9.22	161.67±98.68
反应前膨化糠提取液	9 223.32±641.27	142.45±60.41	343.44±10.77	175.78±32.21	287.97±5.43	32.23±5.95	24.55±6.90
反应后膨化糠提取液	8 395.82±642.51	2.76±0.94	34.56±4.37	75.63±8.89	45.34±6.25	24.57±6.27	24.36±2.88
膨化糠提取液消耗量	827.50±8.75	139.69±59.46	308.88±6.40	100.15±23.32	242.63±1.18	7.67±5.32	0.19±4.02

基的多肽发生了美拉德反应产生了风味物质。符筋茵等^[27]研究表明,鸡肉蛋白质水解生成的肽具有较高的美拉德反应活性,会促进美拉德反应过程中糖的消耗,并且反应活性随着水解程度的增加而增强。Gao 等^[28]探究芝士蛋白水解产物对美拉德反应风味的影响,发现相对分子质量低于 1 500 的短链肽是参与美拉德反应的重要氨基化合物。鲜糠提取液反应前后可溶性糖的消耗量远高于膨化糠,而 2 种原料的氨基酸消耗量相差较小。可能是由于鲜糠提取液中还原糖的质量分数(6 839.45 mg/kg)明显高于膨化糠提取液(1 006.43 mg/kg),因此鲜糠提取液中有足够的糖与游离氨基酸或多肽发生美拉德反应,导致鲜糠稻米油的特征性风味化合物质量分数较高。

2.4 模拟反应体系下稻米油的风味评价

为进一步分析导致鲜糠和膨化糠制备的稻米油风味差异的原因,以膨化糠提取液为“基质”,按照鲜糠与膨化糠中还原糖质量分数差值进行反添加模拟试验,比较模拟反应体系和鲜糠稻米油的挥发性风味化合物与感官评价结果。由图 3 可知,模拟反应体系中样品风味的甜味属

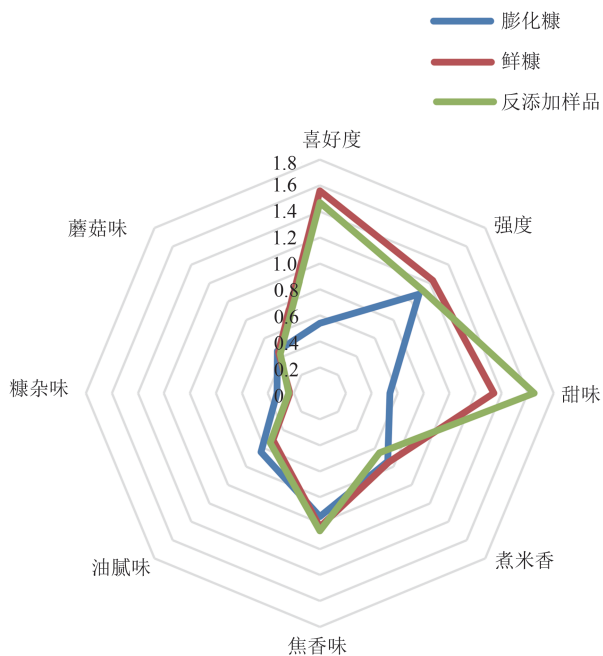


图 3 不同样品制备的风味稻米油感官评价

Fig. 3 Sensory evaluation of flavored rice bran oil prepared from different materials

性有明显提高,与鲜糠稻米油的风味评价结果相似,说明反添加还原糖可以较好地还原鲜糠的特征属性。对模拟反应体系中样品的风味进行关键风味化合物的半定量分析,结果见图 4。模型反应体系的 5 种关键风味化合物分别为 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮、3-甲基丁醛、苯乙醛和麦芽酚,其质量分数均有明显提升,与鲜糠质量分数基本一致。表明鲜糠和膨化糠制备的稻米油风味差异主要是还原糖质量分数的差异导致的。美拉德反应是一个复杂的过程,初期阶段主要是还原糖与氨基酸、肽或蛋白质中的自由氨基脱水缩合,生成 N-葡萄糖基胺,随后经过 Amadori 重排反应生成 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖,此阶段糖类起到至关重要的作用^[29]。由于膨化糠在挤压膨化处理温度(130 °C)下部分还原糖发生了美拉德反应或焦糖化反应,导致膨化糠提取液中还原糖质量分数比鲜糠提取液低,而还原糖质量分数较高的鲜糠提供了充足的美拉德反应底物,制备出的稻米油风味更佳。

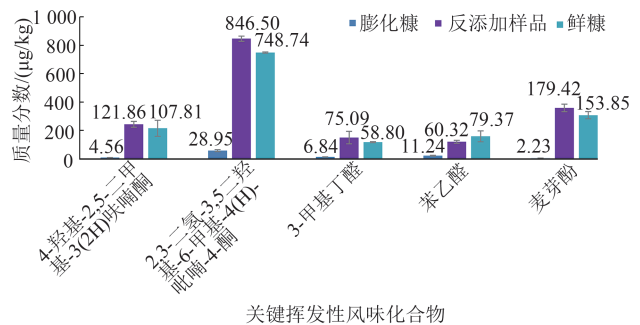


图 4 不同样品的关键挥发性风味化合物半定量分析

Fig. 4 Semi-quantitative analysis of key volatile flavor compounds of different samples

3 结论

作者分析了 2 种米糠原料制备的风味稻米油中的挥发性风味化合物,共确定了 57 种挥发性风味化合物,包括 13 种醛类、5 种酮类、6 种醇类、11 种酸类、1 种酯类、12 种呋喃类、2 种杂环类和 7 种其他化合物。其中呋喃类和醛类是构成风味稻米油香气的主要化合物。鲜糠的感官评分较高,这是由于 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、2,3-二

氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)-吡喃-4-酮、3-甲基丁醛、苯乙醛和麦芽酚质量分数较高,这些化合物呈现的焦甜味更受欢迎,因此更适合作为制备风味稻米油的原料。尽管鲜糠和膨化糠提取液中氨基酸消耗量相差较小,但由于鲜糠提取液中的还原糖质量分数较高,可能与提取液中的肽类发生了美拉德反应,从而产生了更多的特征性风味化合物。该研究明确了风味稻米油的特征香气成分,并分析了风味化合物的形成机制,对稻米油的风味品质提升具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] SOHAIL M, RAKHA A, BUTT M S, et al. Rice bran nutraceuticals: a comprehensive review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(17): 3771-3780.
- [2] 刘欢,朱安南,孟勇,等. 米糠的营养特性及其在畜禽生产中的应用[J]. *中国饲料*, 2023(5):132-140.
LIU H, ZHU A N, MENG Y, et al. Nutritional properties of rice bran and its application in livestock and poultry production[J]. *China Feed*, 2023(5): 132-140. (in Chinese)
- [3] WONGWAIWECH D, KAMCHONEMENUKOOOL S, HO C T, et al. Bioactives from crude rice bran oils extracted using green technology[J]. *Molecules*, 2023, 28(6):2457.
- [4] 陈艳萍,阿丽雅,刘源. 油脂的风味及感知[J]. *食品与生物技术学报*, 2022, 41(6):13-20.
CHEN Y P, Aliya, LIU Y. Flavor and sensory perception of oil and fat [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2022, 41(6):13-20. (in Chinese)
- [5] GHOSH M. Review on recent trends in rice bran oil processing [J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2007, 84(4):315-324.
- [6] 李菁,何述栋,霍晓兵,等. 基于脱脂芝麻渣酶解液美拉德反应制备浓香型调和芝麻油的研究[J]. *中国调味品*, 2024, 49(1):89-93.
LI J, HE S D, HUO X B, et al. Preparation of strong-flavor blended sesame oil by Maillard reaction based on enzymatic hydrolysate of defatted sesame residue [J]. *China Condiment*, 2024, 49(1): 89-93. (in Chinese)
- [7] 宋志华,周萍萍,黄健花,等. 氨基酸对浓香葵花籽油美拉德反应风味的贡献[J]. *中国油脂*, 2015, 40(10):25-30.
SONG Z H, ZHOU P P, HUANG J H, et al. Contribution of amino acid to Maillard reaction flavor of aroma sunflower seed oil[J]. *China Oils and Fats*, 2015, 40(10): 25-30. (in Chinese)
- [8] GUL K, YOUSUF B, SINGH A K, et al. Rice bran: nutritional values and its emerging potential for development of functional food: a review [J]. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 2015, 6(1):24-30.
- [9] Punia S, Kumar M, Sandhu K S, et al. Rice-bran oil: an emerging source of functional oil [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2021, 45(4):e15318.
- [10] LI Y, GAO C, WANG Y, et al. Analysis of the aroma volatile compounds in different stabilized rice bran during storage[J]. *Food chemistry*, 2023, 405(Pt A): 134753.
- [11] Xu Y, Wang Y, Li R, et al. Characteristic aroma analysis of finger citron in four different regions based on GC-MS-HS-SPME and ROAV [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(12):e17191.
- [12] 杨光明,张玉玲,李萌,等. 山茱萸炮制过程中美拉德反应底物的含量变化[J]. *食品与生物技术学报*, 2017, 36(8):884-889.
YANG G M, ZHANG Y L, LI M, et al. Content changes of substrates of Maillard reaction during processing of fructus corni [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2017, 36(8): 884-889. (in Chinese)
- [13] ZHANG Y, LI X L, LU X Z, et al. Effect of oilseed roasting on the quality, flavor and safety of oil: a comprehensive review [J]. *Food Research International*, 2021, 150(Pt A):110791.
- [14] STEINHART H. The Maillard reaction: chemistry, biochemistry and implications. [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(46):7672-7673.
- [15] 俞兆斌,朱丽霞. 4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮的生物与非生物的合成途径研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(4):329-336.
YU Z B, ZHU L X. Review on biologically and abiotically synthesis of 4-hydroxy-2, 5-dimethyl-3(2H) furanone [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(4): 329-336. (in Chinese)
- [16] 郭帅帆,崔秀明. 蜂蜜美拉德香料的制备及应用研究[J]. *当代化工研究*, 2017(5):87-88.
WU S F, CUI X M. Study of the preparation and application of honey Maillard perfume [J]. *Modern Chemical Research*, 2017(5):87-88. (in Chinese)
- [17] 白冰,何静,杨静,等. 美拉德反应中间体2,3-二氢-3,5-二羟基-6-甲基-4(H)吡喃-4-酮的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(5):326-333.
BAI B, HE J, YANG J, et al. Advances in the research of Maillard intermediate 2, 3-dihydro-3, 5-dihydroxy-6-

- methyl-4H-pyran-4-one [J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(5):326-333. (in Chinese)
- [18] LIU J B, LIU M Y, HE C C, et al. A comparative study of aroma-active compounds between dark and milk chocolate: relationship to sensory perception [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(6):1362-1372.
- [19] FRAUENDORFER F, SCHIEBERLE P. Changes in key aroma compounds of Criollo cocoa beans during roasting[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 10244-10251.
- [20] 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.
- [21] GROSSHAUSER S, SCHIEBERLE P. Characterization of the key odorants in pan-fried white mushrooms (*Agaricus bisporus* L.) by means of molecular sensory science: comparison with the raw mushroom tissue[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(16):3804-3813.
- [22] WNOROWSKI A, YAYLAYAN V A. Influence of pyrolytic and aqueous-phase reactions on the mechanism of formation of Maillard products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(8): 3549-3554.
- [23] 侯亚龙, 陈正行, 罗昌荣, 等. 戊糖的立体异构差异对风味物质形成的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(6):63-69.
HOU Y L, CHEN Z X, LUO C R, et al. Effect of pentose stereo-isomerization on the formation of volatiles in the reaction system of pentose/cysteine [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2006, 25(6): 63-69. (in Chinese)
- [24] SUN L B, WANG D H, HUANG Z, et al. Structure and flavor characteristics of Maillard reaction products derived from soybean meal hydrolysates-reducing sugars[J]. LWT-Food Science And Technology, 2023, 185:115097.
- [25] RVCHI C. A review study on various types sugars& their functional properties [J]. ACADEMICIA: an International Multidisciplinary Research Journal, 2021, 11(11):437-443.
- [26] 胡见曙. 食品风味化学中的美拉德反应[J]. 无锡轻工业学院学报, 1989, 8(2):85-90.
HU J S. Maillard reaction in food flavor chemistry[J]. Journal of the Wuxi Institute of Light Industry, 1989, 8(2):85-90. (in Chinese)
- [27] 符笏茵, 白卫东, 刘曜儒, 等. 酶法及美拉德反应改进鸡肉蛋白功能性质的研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(9):186-195.
FU J Y, BAI W D, LIU Y R, et al. Improving the functional properties of chicken protein in Maillard reaction by hydrolysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(9):186-195. (in Chinese)
- [28] GAO P, ZHANG W Y, ZHAO X X, et al. The effect of Maillard reaction on flavour development of protein hydrolysates from cheese [J]. Food Chemistry, 2023, 437(1):137569.
- [29] LIU S Y, SUN H J, MA G, et al. Insights into flavor and key influencing factors of Maillard reaction products: a recent update[J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9:973677.

(责任编辑:刘冬梅)