

## 4种市售香米中挥发性成分提取与分析

刘玉平, 苗志伟, 陈海涛, 黄明泉, 孙宝国

(北京工商大学食品学院, 食品风味化学北京市重点实验室, 北京 100048)

**摘要:** 分析香米中的挥发性成分。采用水蒸气蒸馏的方法对北京市场上销售的4种香米中的挥发性成分进行提取。提取物经气相色谱-质谱联用仪分析, 结合计算分离出的成分保留指数。结果共鉴定出51种成分, 其中烃类31种、酯类6种、含氮化合物5种、有机酸类5种、醛类2种、缩醛类和醚类各1种; 采用面积归一化法确定其相对含量; 4种香米中均鉴定出的挥发性成分有19种, 分别是2,3-二甲基-2-丁烯、乙酸乙酯、3-甲基-2-戊烯、甲基环戊烷、乙基异丁基醚、2,3-二甲基-1-戊烯、苯、2-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、3-甲基己烷、环己烯、三氯乙烯、己醛、*N,N*-二甲基苯胺、苯并噻唑、十四酸、十六酸、亚油酸、油酸; 在4种香米中未鉴定出香米的特征香成分2-乙酰基吡咯啉。

**关键词:** 香米; 挥发性成分; 水蒸气蒸馏; 分析

### Extraction and Analysis of Volatile Constituents of Four Kinds of Aromatic Rice Marketed in Beijing

LIU Yu-ping, MIAO Zhi-wei, CHEN Hai-tao, HUANG Ming-quan, SUN Bao-guo

(Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** The volatile constituents of 4 kinds of aromatic rice marketed in Beijing were extracted by steam distillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). According to MS spectrum and retention index comparison, 51 compounds were identified, including 31 hydrocarbons, 6 esters, 5 nitrogen-containing compounds, 5 organic acids, 2 aldehydes, 1 acetal and 1 ether. Nineteen compounds shared by four rice were 2,3-dimethyl-2-butene, ethyl acetate, 3-methyl-2-pentene, methylcyclopentane, ethyl *i*-butyl ether, 2,3-dimethyl-1-pentene, benzene, 2-methylhexane, 2,3-dimethylpentane, 3-methylhexane, cyclohexene, trichloroethylene, hexanal, *N,N*-dimethylaniline, benzothiazole, tetradecanoic acid, *n*-hexadecanoic acid, linoleic acid and oleic acid. However, the characteristic compound of aromatic rice, 2-acetyl-1-pyrroline was not found in the extracts.

**Key words:** aromatic rice; volatile constituents; steam distillation; analysis

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)20-0181-04

香米是稻米中重要的一类, 用它做出的米饭香气浓郁、营养丰富, 深受广大消费者喜爱。通过分析香米中的挥发性成分, 发现2-乙酰基吡咯啉是香米中的关键香成分, 2-乙酰基吡咯啉的香气阈值低(仅为0.1 μg/kg)<sup>[1]</sup>, 在香米中的含量少, 且受到多种因素影响, 如储存时间<sup>[2]</sup>、储存方式<sup>[3]</sup>、香米加工工艺<sup>[4-5]</sup>、生长过程中使用生长调节剂<sup>[6]</sup>等。

由于真正的香米价格较高, 销售量大, 目前市场上销售的极个别企业生产的香米是采用普通大米中加入香米香精制得。卫生部在2009年第15号公告中明确规定大米等粮食在生产过程中不得使用香精。香米是否是

采用普通大米加入香精制得的, 可以通过提取其中的挥发性成分与真正的香米中的挥发性成分进行比较, 以此作为判断真伪的依据; 另外, 通过对比不同香米中的挥发性成分, 可以对它们的品质进行判断。

文献报道提取香米中挥发性成分的主要方法有同时蒸馏萃取法<sup>[7-9]</sup>、顶空固相微萃取法<sup>[10-12]</sup>、顶空搅拌棒吸附法<sup>[13]</sup>、吸附剂吸附法<sup>[2,9,14]</sup>、溶剂直接萃取法<sup>[15]</sup>等。本实验采用水蒸气蒸馏法对北京市售4种香米中挥发性成分进行提取, 采用气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)进行分析, 对北京市场上销售的香米中的挥发性成分进行研究, 为判断真假

收稿日期: 2011-07-02

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD23B01)

作者简介: 刘玉平(1969—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为香料化学。E-mail: liuyup@th.btbu.edu.cn

香米提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

所选4种香米为：样品1是由金健米业(泰国)有限公司生产的金健原装泰国茉莉香米，生产日期为2010年8月18日；样品2是由黑龙江省五常大仓米业有限公司生产的隆副源生态香米，生产日期为2011年1月10日；样品3是由庆安青清米业有限公司生产的孟泰谷泰国巴吞香米，生产日期为2011年3月1日；样品4是由庆安青清米业有限公司生产的孟泰莲泰国原产香米，生产日期为2010年5月1日。

乙醚、无水硫酸钠均为分析纯。

7890A/5975C型气相色谱-质谱联用仪 美国Agilent公司；N-Evap™ 111型氮吹仪 美国Organomation公司；水蒸气发生器 自制。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 水蒸气蒸馏提取香米中的挥发性成分

向装有蒸馏头、冷凝管和牛角管的500mL三口圆底烧瓶中加入100g香米，然后向三口烧瓶中通入水蒸气，水蒸气对香米进行加热，蒸汽从蒸馏头流出，经冷凝管冷凝后，冷凝液由牛角管流出，用1000mL的分液漏斗收集。待500mL三口圆底烧瓶中香米被水完全浸泡后，停止通水蒸气，此时收集到的溜出液为600mL左右。用80mL×3的重蒸乙醚萃取溜出液中的挥发性成分，合并萃取液，用无水硫酸钠干燥，过滤除去硫酸钠，滤液在45℃水浴加热下用Vigreux柱浓缩至约5mL，再用氮吹仪进一步浓缩至约1mL，浓缩液具有香米的特征香气，采用气相色谱-质谱联用仪对萃取所得浓缩液进行分析。

#### 1.2.2 GC-MS分析条件

色谱条件：HP-5MS型色谱柱(30m×250μm, 0.25μm)，进样口温度250℃，载气氮气，流速1.0mL/min；升温程序：起始温度35℃(保持2min)，然后以3℃/min速度升到140℃(保持5min)，再以8℃/min速度升到230℃(保持10min)；进样量1μL，分流比40:1。

质谱条件：EI源，电子轰击能量70eV；离子源温度为230℃，四极杆温度150℃；溶剂延迟2.7min，扫描模式为全扫描，扫描质量范围35~500u；调谐文件atune.u。

#### 1.2.3 定性定量方法

对检测出的成分采用质谱和保留指数进行定性，用面积归一化法对检测出的成分进行简单定量。

## 2 结果与分析

所得4种市售香米中挥发性成分经GC-MS分析，通过检索Nist 08谱库、人工解析质谱图以及计算保留指数对分析出的成分进行定性，具体结果见表1。

从表1可知，共鉴定出51种物质，4种香米中都鉴定出的成分有19种：其中样品1中鉴定出21种成分，样品2中鉴定出41种成分，样品3中鉴定出35种成分，样品4中鉴定出28种成分；在这51种被鉴定的物质中，未发现我国允许使用的人造食用香料。

从鉴定出的挥发性成分的结构来看，51种成分中烃类最多，有31种(其中烷烃13种、烯烃12种、芳香烃4种、卤代烃2种)，酯类有6种，含氮化合物有5种，有机酸类有5种，醛类有2种，缩醛类和醚类各1种。

从这些成分的溶解性来看，大部分属于在水中溶解度较小的。因为采用水蒸气蒸馏的方法提取挥发性成分时，挥发性成分与水蒸气一起流出，被冷凝后变成液体；采用溶剂对冷凝后的液体进行萃取时，在水中溶解度较小的成分容易被提取出来；而易溶于水、且在香米中含量低的成分不易被提取出来，采用GC-MS分析时很难被鉴定出来。从分析结果可知，香米中被鉴定出的易溶于水的挥发性成分不多，可能与它们在香米中的含量低有关。

从鉴定出的挥发性成分的香气特征及香气阈值来看，烃类化合物的阈值较高，虽然它们种类多，但对香米的香气贡献较小。鉴定出的其他成分中，对香米香气贡献较大的有苯并噻唑、2-甲硫基苯并噻唑、己醛、壬醛、乙酸乙酯、吡嗪。苯并噻唑具有肉香、蔬菜香、坚果香，2-甲硫基苯并噻唑具有烤香、坚果香、萝卜香和肉香，二者赋予香米坚果香、烤香和淡的肉香；己醛具有青香、木香、草香，它使得香米的香气清新；壬醛具有蜡香和脂肪香，它赋予香米淡淡的脂肪香；乙酸乙酯具有果香、甜香、酒香，它赋予香米淡的果香；吡嗪在浓度高时具有令人不愉快的粪臭气息，但被稀释到一定浓度时具有花香，它能赋予香米茉莉花的香气。

本实验结果中香米的特征性香成分2-乙酰基吡咯啉没有被鉴定出来，其中的原因主要包括以下几个方面：1) 2-乙酰基吡咯啉不稳定，可以转变成其他物质，有采用碱性条件下对其进行提取与分析的文献报道<sup>[4]</sup>；2) 2-乙酰基吡咯啉易溶于水，而本实验采用的是水蒸气蒸馏方法，它可能主要存在于被冷凝的水中，没有被萃取出来；3) 其他挥发性成分含量高，对2-乙酰基吡咯啉干扰大，使得它没有被分离、鉴定出来；4) 与所使用的原料有关，本实验采用的香米是市售成品米，随着碾磨程度的提高，2-乙酰基吡咯啉在香米中的含量

表 1 4 种不同品牌的香米中挥发性成分的 GC-MS 分析结果  
Table 1 GC-MS analysis of volatiles from 4 kinds of aromatic rice marketed in Beijing

序号	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%				保留指数	保留指数文献值	匹配度/%
			样品 1	样品 2	样品 3	样品 4			
1	2.424	2,3-二甲基-2-丁烯 2,3-dimethyl-2-butene	16.65	23.39	22.79	15.25	610		91
2	2.451	2-甲基-2-戊烯 2-methyl-2-pentene	3.27	4.80	4.80	—	612		91
3	2.504	乙酸乙酯 ethyl acetate	1.20	2.64	2.92	0.38	616	605 <sup>[16]</sup>	80
4	2.553	3-甲基-2-戊烯 3-methyl-2-pentene	5.12	8.76	9.00	3.80	620		86
5	2.627	甲基环戊烷 methylcyclopentane	2.71	4.52	4.50	2.28	626		91
6	2.724	2-甲基-1,3-戊二烯 2-methyl-1,3-pentadiene	—	0.09	0.09	—	633		91
7	2.836	2,4-二甲基-1-戊烯 2,4-dimethyl-1-pentene	0.08	0.18	0.19	—	642		91
8	2.916	乙基异丁基醚 ethyl <i>i</i> -butyl ether	1.32	3.15	3.62	0.90	648		76
9	2.997	2,3-二甲基-1-戊烯 2,3-dimethyl-1-pentene	0.14	0.35	0.39	0.11	654		91
10	3.050	苯 benzene	3.33	7.28	8.39	2.26	658		94
11	3.093	2-甲基己烷 2-methylhexane	0.55	1.50	1.71	0.38	662		91
12	3.125	2,3-二甲基戊烷 2,3-dimethylpentane	0.83	2.19	2.39	0.58	664		91
13	3.221	3-甲基己烷 3-methylhexane	0.56	1.55	1.87	0.39	671		95
14	3.328	环己烯 cyclohexene	1.38	3.12	3.53	1.01	680		90
15	3.398	3-乙基戊烷 3-ethylpentane	—	0.12	0.15	—	685		83
16	3.467	3,4-二甲基-2-戊烯 3,4-dimethyl-2-pentene	—	0.26	0.31	—	690		91
17	3.596	3-甲基-3-己烯 3-methyl-3-hexene	—	0.04	0.05	—	700		91
18	3.655	三氯乙烯 trichloroethylene	0.47	1.21	1.53	0.38	703		97
19	3.724	2-甲基-2-己烯 2-methyl-2-hexene	—	0.16	0.18	—	705		91
20	3.879	3-甲基-2-己烯 3-methyl-2-hexene	—	0.05	0.05	—	711		91
21	3.959	2,3-二甲基-2-戊烯 2,3-dimethyl-2-pentene	—	0.07	0.08	—	714		91
22	4.393	乙缩醛 1,1-diethoxyethane	—	0.09	0.10	—	731	725 <sup>[17]</sup>	74
23	5.222	甲苯 toluene	—	—	0.11	—	762	762 <sup>[18]</sup>	83
24	6.281	己醛 hexanal	0.74	0.53	0.50	1.56	802	802 <sup>[17]</sup>	91
25	7.853	氯苯 chlorobenzene	—	0.28	0.38	—	841		97
26	10.142	2-丙烯酸丁酯 butyl 2-propenoate	—	0.06	0.09	—	899	902 <sup>[19]</sup>	83
27	14.935	癸烷 decane	—	—	0.06	—	1000		90
28	18.074	<i>N</i> -甲基苯胺 <i>N</i> -methylaniline	—	0.11	0.07	—	1063		91
29	19.198	<i>N,N</i> -二甲基苯胺 <i>N,N</i> -dimethylaniline	1.33	6.90	9.57	0.21	1086		97
30	20.086	壬醛 nonanal	—	0.09	0.06	—	1104	1104 <sup>[20]</sup>	80
31	23.594	萘 naphthalene	—	—	—	0.20	1177	1181 <sup>[20]</sup>	91
32	25.573	苯并噻唑 benzothiazole	0.37	1.77	0.11	0.47	1220	1228 <sup>[21]</sup>	91
33	28.809	吲哚 indole	—	0.12	—	—	1290	1290 <sup>[22]</sup>	91
34	29.221	十四烷 tetradecane	—	—	—	0.14	1299		86
35	36.672	十五烷 pentadecane	—	0.07	—	—	1475		93
36	41.031	十二酸 dodecanoic acid	—	—	—	1.52	1565	1565 <sup>[23]</sup>	97
37	42.347	2-甲基苯并噻唑 2-methylthiobenzothiazole	—	—	—	1.06	1591		98
38	42.796	十六烷 hexadecane	—	0.12	—	—	1599		94
39	46.326	十七烷 heptadecane	—	0.15	—	—	1700		95
40	46.492	4-甲基十五烷 4-methylpentadecane	—	0.14	—	—	1707		80
41	47.845	十四酸 tetradecanoic acid	0.15	0.11	0.27	1.15	1767	1767 <sup>[24]</sup>	99
42	47.963	菲 phenanthrene	—	—	—	0.37	1772	1775 <sup>[25]</sup>	93
43	48.588	十八烷 octadecane	—	0.07	—	—	1799		94
44	48.781	2,6,10,14-四甲基十六烷 2,6,10,14-tetramethylhexadecane	—	0.08	—	—	1810		91
45	49.867	邻苯二甲酸二异丁酯 di-iso-butyl 1,2-benzenedicarboxylate	—	0.06	—	0.10	1872		78
46	50.781	十六酸甲酯 methyl hexadecanoate	—	—	—	0.16	1928	1928 <sup>[24]</sup>	97
47	51.370	十六酸 <i>n</i> -hexadecanoic acid	21.19	5.68	5.07	27.00	1967	1963 <sup>[26]</sup>	99
48	53.140	亚油酸甲酯 methyl linoleate	—	—	—	0.24	2097	2099 <sup>[24]</sup>	99
49	53.215	油酸甲酯 methyl oleate	—	—	—	0.16	2102	2103 <sup>[26]</sup>	83
50	53.675	亚油酸 linoleic acid	15.57	9.45	7.59	19.41	2136	2136 <sup>[26]</sup>	99
51	53.750	油酸 oleic acid	22.11	6.77	5.17	17.88	2142	2142 <sup>[26]</sup>	97

注：“—”表示未检出。

降低<sup>[4-5,12]</sup>,也有在成品米中没有被鉴定出来的文献报道<sup>[4,10]</sup>; 5)与香米的包装方式有关,减压气调储藏对香米中挥发性成分(尤其是2-乙酰基吡咯啉)的生成可以起到良好的控制作用<sup>[3]</sup>。本实验所采用的4种香米中,除样品2是采用常压纸箱包装外,另外3种香米都是采用真空塑料包装;而样品2中鉴定出的挥发性成分最多,实验结果证实了包装方式对挥发性成分的生成有一定影响。

挥发性成分多少,在某种程度上与香米的质量有着一定关系。在3种真空包装的香米中,售价从高到低的顺序为样品1、样品4、样品3;而由它们的提取物中检测到的组分数依次为23种(鉴定出21种)、32种(鉴定出28种)、39种(鉴定出35种)。

### 3 结论

3.1 本实验采用水蒸气蒸馏的方法,对北京市场上销售的4种香米中的挥发性成分进行提取,从中共鉴定出51种成分,其中烃类有31种(其中烷烃13种、烯烃12种、芳香烃4种、卤代烃2种);酯类有6种,含氮化合物有5种,有机酸类有5种,醛类有2种,缩醛类和醚类各1种。51种成分中未发现我国允许使用的人造食用香料。

3.2 4种香米中都鉴定出的挥发性成分有19种,分别是2,3-二甲基-2-丁烯、乙酸乙酯、3-甲基-2-戊烯、甲基环戊烷、乙基异丁基醚、2,3-二甲基-1-戊烯、苯、2-甲基己烷、2,3-二甲基戊烷、3-甲基己烷、环己烯、三氯乙烯、己醛、*N,N*-二甲基苯胺、苯并噻唑、十四酸、十六酸、亚油酸、油酸。

### 参考文献:

- [1] 毛锦生,姚惠源. 香米主要香气贡献物收集及分析方法初探[J]. 粮食与饲料工业, 1998(12): 15-17.
- [2] 刘叔义. 香米及其米饭香气的特征成分[J]. 现代商检科技, 1997, 7(5): 3-6.
- [3] 唐为民. 稻谷、糙米、精白米在储藏期间挥发性组分的变化[J]. 粮食储藏, 1997(6): 52.
- [4] 黄怀生,朱旗,李拥军,等. 香米在加工过程中香气成分的变化[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版, 2007, 33(1): 87-89.
- [5] 顾建明,许晓惠. 香米样香成分的研究现状和展望[J]. 上海大学学报:自然科学版, 2002, 8(3): 227-231.
- [6] GOUFO P, WONGPORNCHAI S, TANG X. Decrease in rice aroma after application of growth regulators[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2011, 31(2): 349-359.
- [7] BUTTERY R G, LING L C, JULIANO B O, et al. Cooked rice aroma and 2-acetyl-1-pyrroline[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1983, 31(4): 823-826.
- [8] 朱旗,黄怀生,李拥军,等. 用米量和收集次数对香米香气成分及其含量的影响[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版, 2006, 32(3): 305-308.
- [9] 朱旗,黄怀生,李拥军,等. 不同分析方法对香米香气测定结果的影响[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版, 2005, 31(6): 681-684.
- [10] 杨洁,熊光权,程薇,等. 顶空固相微萃取与气质联用法分析香米中的挥发性成分[J]. 湖北农业科学, 2010, 49(11): 2898-2902.
- [11] 应兴华,徐霞,欧阳由男,等. 固相微萃取-气相色谱/质谱联用快速鉴定香稻香味特征化合物2-乙酰基吡咯啉[J]. 分析科学学报, 2011, 27(1): 69-71.
- [12] LIU T T, YANG T S. Effects of an industrial milling process on change of headspace volatiles in Yihchuan aromatic rice[J]. *Cereal Chemistry*, 2011, 88(2): 137-141.
- [13] GRIMM C C, CHAMPAGNE E T, LLOYD S W, et al. Analysis of 2-acetyl-1-pyrroline in rice by HSSE/GC/MS[J]. *Cereal Chemistry*, 2011, 88(3): 271-277.
- [14] 顾建明. 香粳8618米饭重要香成份的鉴定[J]. 上海大学学报:自然科学版, 1999, 5(23): 154-156.
- [15] 应兴华,徐霞,陈铭学,等. 气相色谱-质谱技术分析香稻特征化合物2-乙酰基吡咯啉[J]. 色谱, 2010, 28(8): 782-785.
- [16] PINO J A, MESA J, MUNOZ Y, et al. Volatile components from mango (*Mangifera indica* L.) cultivars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(6): 2213-2223.
- [17] FORERO M D, QUIJANO C E, PINO J A. Volatile compounds of Chile pepper at two ripening stages[J]. *Flavour Fragrance Journal*, 2008, 24(1): 25-30.
- [18] BONAITI C, IRLINGER F, SPINLER H E, et al. An iterative sensory procedure to select odor-active associations in complex consortia of microorganisms: application to the construction of a cheese model[J]. *Journal of Dairy Science*, 2005, 88(5): 1671-1684.
- [19] WANAKHACHORNKRAI P, LERTSIRI S. Comparison of determination method for volatile compounds in Thai soy sauce[J]. *Food Chemistry*, 2003, 83(4): 619-629.
- [20] OGUNWANDE I A, FLAMINI G, CIONI P L, et al. Aromatic plants growing in Nigeria: essential oil constituents of *Cassia alata* (Linn.) Roxb. and *Helianthus annuus* L.[J]. *Records of Natural Products*, 2010, 4(4): 211-217.
- [21] XIE Jianchun, SUN Baoguo, ZHENG Fuping, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of mini-pig[J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(3): 506-514.
- [22] SENATORE F, APOSTOLIDES A N, PIOZZI F, et al. Chemical composition of the essential oil of *Salvia microstegia* Boiss. et Balansa growing wild in Lebanon[J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1108(2): 276-278.
- [23] ZHAO Chenxi, ZENG Yingxu, WAN Mingzhu, et al. Comparative analysis of essential oils from eight herbal medicines with pungent flavor and cool nature by GC-MS and chemometric resolution methods[J]. *Journal of Separation Science*, 2009, 32(4): 660-670.
- [24] ZENG Yingxu, ZHAO Chenxi, LIANG Yizeng, et al. Comparative analysis of volatile components from *Clematis* species growing in China [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 595(1/2): 328-339.
- [25] ZHAO Chenxi, LI Xiaoning, LIANG Yizeng, et al. Comparative analysis of chemical components of essential oils from different samples of *Rhododendron* with the help of chemometrics methods[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2006, 82(1/2): 218-228.
- [26] RADULOVIC N S, BLAGOJEVIC P D, PALIC R M, et al. Volatiles from vegetative organs of the paleoendemic resurrection plants *Ramonda serbica* Panc. and *Ramonda nathaliae* Panc. at Petrov[J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2009, 74(1): 35-44.