

玉米储藏过程中挥发性成分变化研究

马良, 王若兰

(河南工业大学粮油食品学院, 粮食储藏与安全教育部工程研究中心, 粮食储运国家工程实验室, 河南郑州 450001)

摘要: 为了研究玉米储藏期间气味变化情况, 采用优化的顶空固相微萃取-气质联用法 (HS-SPME-GC-MS) 分析玉米在常温 (25 °C) 密闭储藏过程中的主要挥发性成分组成。检出的物质主要包括烃类、醛类、酯类、醇类、酮类、酸类和少量杂类物质。结果表明, 在储藏过程中烃类物质总相对含量在储藏末期比储藏初期有所增加。酸类物质相对含量呈缓慢上升但含量较低。酮类物质相对含量较低且呈逐渐降低趋势。醇类挥发性成分在储藏 120 d 前呈现增加趋势, 在 120 d 后有所降低。醛类和酯类物质相对含量呈现先升高后降低, 二者相对含量较高, 储藏 180 d 后的相对含量接近于 0 d, 是玉米风味的主要贡献物质。而烃类和醇类风味阈值较高, 不是玉米储藏期间风味的主要贡献物质。25 °C 下密闭储藏 180 d 后的玉米其气味与储藏 0 d 的玉米相比, 并未发生人嗅觉可感知的明显异味变化。

关键词: 玉米; 挥发性成分; 储藏; 顶空固相微萃取-气质联用

文章编号: 1673-9078(2015)7-316-325

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.049

Changes in Volatile Components of Maize during Storage

MA Liang, WANG Ruo-lan

(College of Food Science and Technology, Engineering Research Center of Grain Storage and Security of Ministry of Education, National Engineering Laboratory of Grain Storage and Transportation, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Optimized headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS) was used to analyze changes in relative content of volatile components in maize during airtight storage at 25 °C. The major components identified could be categorized into seven groups: alkanes, aldehydes, esters, alcohols, ketones, acids, and small amounts of other compounds. The results showed that relative content of alkanes increased; while that of acids remained at a low level, in spite of a slow increase; whereas ketones decreased slowly and remained at a low level. The relative content of alcohol, aldehydes, and esters increased during the initial 120 d storage, and then decreased. As primary contributors to the volatile components of maize during storage, the total relative content of aldehydes and esters at 180 d approximated that at 0 d. Alkanes and alcohols were not considered to be major contributors due to their high odor thresholds. After airtight-storage at 25 °C for 180 d, no significant off-flavors were detected as compared to that at 0 d, probably due to the moderate storage conditions.

Key words: maize; volatile components; storage; headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry

玉米是世界上最广泛种植和消费的农产品, 是人类膳食中的主要能量来源, 也是我国主要粮食作物和主要储备粮种, 产品广泛应用于饲料、食品和其它工业消费^[1-2]。2003 年以来我国粮食总产量已实现“十连增”, 玉米的储备量也呈逐年增长趋势。玉米原始水

收稿日期: 2014-10-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2012AA101705-2)

作者简介: 马良 (1984-), 男, 助理工程师, 研究方向为农产品加工及贮藏工程

通讯作者: 王若兰 (1960-), 女, 教授, 硕士研究生导师, 研究方向为粮食储藏技术及品质控制

分较大, 脂肪含量高, 储藏期间品质易发生变化, 比其它谷物储藏稳定性差^[3]。在实际储藏微环境和微生物的影响下, 糖类代谢、脂类水解氧化和蛋白质降解等生化反应会导致令人不愉快的异味 (off-flavors) 产生, 一般消费者认为玉米的气味与其质量是相关联的, 这些异味的产生将直接影响玉米的感官和食用品质。因此有必要研究玉米储藏过程中挥发性成分的变化。

国外学者对玉米挥发性成分的研究起步较早^[4], 但国外玉米一般不做长期储藏, 因此对玉米在储藏期间挥发性成分变化的研究较少。周显青^[5]等曾采用静态顶空-气相色谱-质谱法分析分别储藏 1 年、2 年和 3

年玉米样品中的挥发性成分,但静态顶空法不具有富集效果,且气相程序升温范围仅为50~80℃,色谱柱终温过低会导致高沸点物质不出峰,此外样品储藏间隔过长无法判断储藏过程中各种挥发性成分产生和变化的趋势。顶空固相微萃取(HS-SPME)与气相色谱-质谱仪(GC-MS)联用技术是目前常用的挥发性物质分离与鉴定的方法^[6],该技术集吸附、解析、分离鉴定于一体,具有分析快速、灵敏度高、无需溶剂等优点,现已广泛应用于稻谷、大麦、小麦、荞麦、高粱、糙米、大米、小麦粉等原粮和成品粮^[7]。但目前运用该技术分析玉米在连续储藏过程中挥发性成分变化的研究尚未见报道。本研究对前人研究中存在的问题加以改进,利用顶空固相微萃取-气质联用技术对玉米常温(25℃)密闭储藏期间挥发性成分的变化进行分析,旨在为研究玉米储藏过程中挥发性成分的变化规律,从而为玉米储藏期间品质变化的实时动态监控、玉米不同挥发性成分间的相互作用以及玉米气味变化与消费者接受度的关系等研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料

2013年新收获玉米(郑单958,玉米粒),购于郑州市近郊。

1.2 主要仪器设备

PL203型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;HWS智能恒温恒湿箱,宁波东南仪器有限公司;GCMS-QP2010 Ultra气质联用仪,日本岛津公司;固相微萃取手柄,美国Supelco公司;萃取头(50/30μm DVB/CAR/PDMS),美国Supelco公司;顶空瓶,美国Supelco公司。

1.3 试验方法

1.3.1 原料处理

原始水分含量为11.7%,试样先过筛,除杂,以保持玉米籽粒的清洁,然后通过调质将玉米的水分调节至14.5%,将样品装入铝箔袋中密封,置于25℃恒温培养箱中储藏,每60d测定一次。

1.3.2 挥发性成分采集

挥发性成分的采集参照Laopongsit^[8]的方法,优化其顶空固相微萃取条件后进行试验,即:取10g完整玉米粒样品,加入到顶空进样瓶中,密封后将萃取头手动插入进样瓶中,在70℃恒温水浴中保温萃取60min后取出萃取头,迅速插入气相色谱进样口,在

250℃不分流模式下解析5min。

1.3.3 气相色谱-质谱条件

气相色谱-质谱条件参照Laopongsit^[8]的方法,部分修改。

1.3.3.1 气相色谱条件

色谱柱为RXI-5SIL MS毛细管柱(30m×0.25mm,0.25μm);程序升温:柱温60℃,保持4min;以5℃/min升温至200℃,保持5min,再以10℃/min升温至240℃,保持5min;进样口温度250℃。载气为高纯氮气,流速1.10mL/min;柱前压65.0kPa,进样方式:不分流模式。

1.3.3.2 质谱条件

离子源温度200℃,接口温度250℃;电离方式EI;电子能量70eV;质量扫描范围(m/z)40~550,采集方式为SCAN模式。

1.3.4 挥发性成分的定性与定量分析

经GC-MS分析后,样品中未知挥发性成分定性分析由工作站检索完成,并与NIST11和NIST11s数据库匹配,筛选记录匹配度大于80(最大值为100)的物质,去除柱流失物质(聚甲基硅氧烷化合物)。定量分析按峰面积归一化法进行,求得各挥发性成分的相对百分含量。

2 结果与讨论

2.1 玉米储藏过程中挥发性成分的种类及其

相对含量

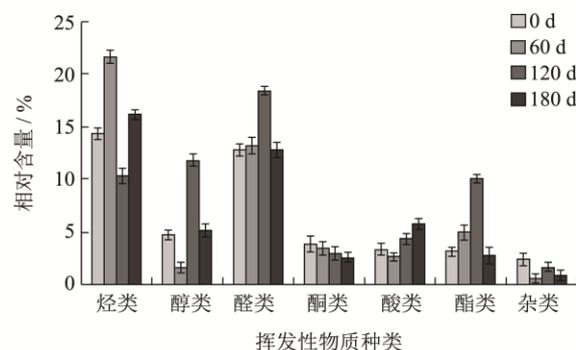


图1 不同储藏时期玉米各类挥发性成分的相对含量

Fig.1 Relative content of different groups of volatile components of maize during storage

采取优化的HS-SPME试验条件对不同储藏时期玉米挥发性成分进行测定,如图1所示,储藏期间玉米挥发性成分主要是烃类、醛类、醇类、酯类、酸类、酮类和杂类七大类,其中烃类、醛类、醇类、酸类和

酯类相对含量较多,不同类挥发性成分相对含量的变化趋势不同。0 d到60 d期间烃类物质总相对含量升高,60 d到120 d降低,120 d后再升高。0 d到60 d期间醇类物质总相对含量降低,60 d到120 d升高,120 d后再降低。醛类物质和酯类物质总相对含量在0 d到120 d内呈升高趋势,120 d后开始降低。酸类物质总相对含量0 d~60 d略有降低,60 d之后升高,而酮类物质总相对含量则呈现降低趋势,但降幅不大。杂类物质主要是萘、菲和吗啉等物质,其总相对含量0 d到60 d期间降低,60 d到120 d略有升高,120 d后再降低。

2.2 玉米储藏过程中主要挥发性成分的变化

不同储藏时期玉米挥发性成分的总离子流图如图2所示,与NIST11和NIST11s数据库匹配后,按面积归一化法得到不同储藏时期玉米挥发性成分的相对百分含量,见表1。

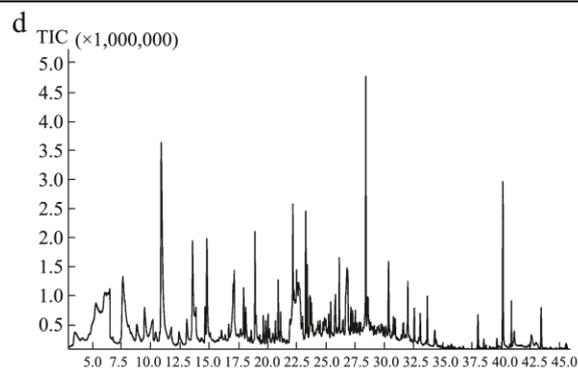
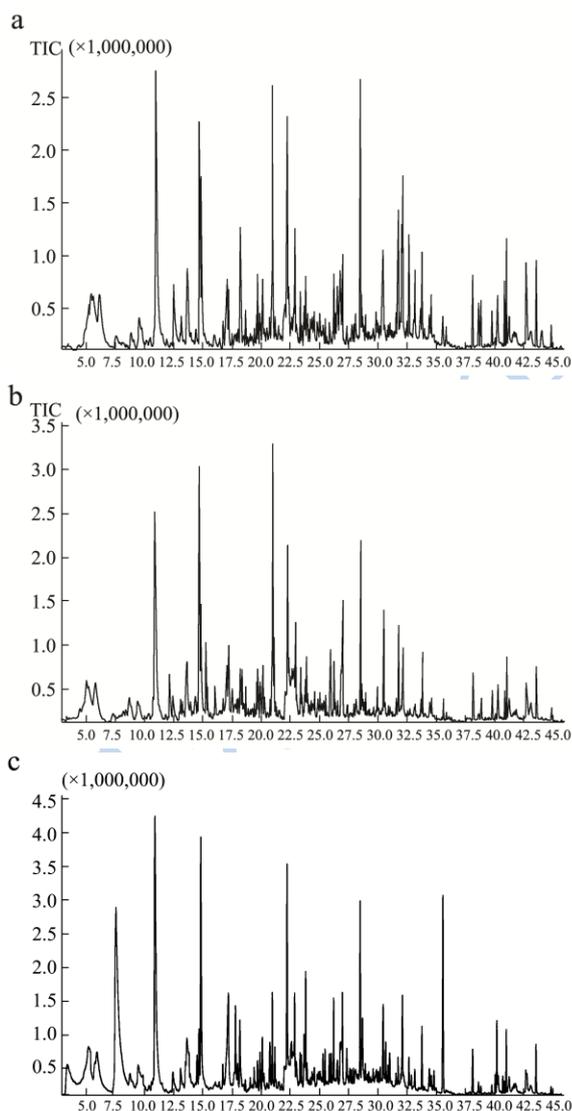


图2 不同储藏时期玉米挥发性成分的总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of volatile components of maize during storage

注: a、b、c、d: 分别对应储藏0 d、60 d、120 d和180 d的玉米。

2.2.1 烃类物质的变化

由表1可知,在180 d储藏期内共检出62种烃类物质。其中十二烷、4,6-二甲基十二烷、十四烷、5-甲基十四烷、十六烷、2,6,10,14-四甲基十五烷、二十烷、2,6,10,14-四甲基十六烷、二十一烷在储藏期间各阶段均检出,且它们的含量较高,变化较为规律。在储藏过程中,其它烃类物质与前述九种烃类物质相比,存在较大差异,且无明显变化规律。0 d到60 d储藏期间碳原子数 $C < 16$ 的烃有21种, $C \geq 16$ 的烃有12种,而在120 d到180 d期间碳原子数 $C < 16$ 的烃有7种, $C \geq 16$ 的烃有22种。一般地说,常温下碳原子数为16以上的正构烷烃为固态,直链烷烃与具有相等碳原子数的支链烷烃相比,具有更高的沸点,储藏过程中烃类物质呈现碳数 $C < 16$ 的烃种类减少而 $C \geq 16$ 的烃种类呈现增加的趋势,增加的多为支链烃,储藏期间玉米各种挥发性成分是否发生复杂的化学反应从而进一步生成较高碳数的直链或支链烃,目前尚无针对此方面的研究,具体变化原因有待于进一步研究。为虽然烃类物质总相对含量较高,但是通常其阈值较高,所以烃类物质对玉米的风味贡献不大^[9]。

2.2.2 醇类物质的变化

表1显示,在储藏期内共检出14种醇类物质,其中只有1-辛醇在各储藏阶段均检出。1-辛醇具有果味和花香^[10,11],其相对含量0 d时为0.92%,60 d时降为0.25%,之后呈上升趋势,120 d和180 d分别为1.17%和1.28%。苯甲醇具有香草味和水果味^[12],使玉米表现出令人愉快的香气。其在前60 d内均未检出,但在120 d时的相对含量突然上升至8.02%,180 d时又降低至2.61%,其产生和变化的原因有待进一步研究。2-丁基-1-辛醇和2,2-二甲基-1-辛醇在0 d的相对

含量分别为 2.83% 和 0.35%，60 d 时分别降为 0.35% 和 0.22%，120 d 和 180 d 时两种醇均未检出，可以认为其相对含量呈现下降趋势。

饱和醇风味阈值较高（500~20000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ），短链脂肪醇香味不明显，长链饱和醇可产生清香、木香和脂肪香等香味，但随着碳数增多，气味逐渐减弱以至无嗅感^[13]，从试验结果来看，除了苯甲醇，储藏过程中检出的醇大部分碳数都在 12 以上，所以饱和醇对玉米风味的贡献不大。不饱和醇阈值相对较低，但从试验所用玉米中只检出 3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇和 3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇 2 种不饱和醇，虽然二者相对含量均较低，但不饱和醇对玉米香气也有一定贡献。

2.2.3 醛类物质的变化

醛类物质是脂肪氧化的主要产物，多具有果香、脂肪香等令人愉悦的香味^[14]，对玉米整体风味具有重要的影响。由表 1 可知，在储藏期内共检出 18 种醛类物质，其中壬醛、癸醛、十四醛、十八醛和 5,9,13-三甲基-4,8,12-十四碳三烯醛在储藏各阶段均检出，变化较为规律。在主要的挥发性醛类物质中，壬醛相对含量最高，0 d 到 60 d 从 7.28% 增加至 7.69%，60 d 后开始下降至 120 d 的 7.47% 和 180 d 的 6.10%。癸醛相对含量也较高，0 d 到 60 d 相对含量由的 3.7% 下降至 2.11%，120 d 上升至 4.65%，而后 180 d 又降低至 1.82%。(E)-2-壬烯醛相对含量在 0 d 到 120 d 逐渐降低，在 180 d 未检出，可以认为在 180 d 的储藏期内总体呈现降低的趋势。己醛、辛醛、壬醛和 2-壬烯醛来源于油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸的氧化^[15]，辛醛具有微弱的柑橘味，壬醛具有花香和柑橘味，(E)-2-壬烯醛具有豆腥、黄瓜和木头的味道，癸醛具有柑橘味、糖果味和蜡味，2-十一烯醛具有甜味和脂肪味^[16]，它们之间相互作用，对玉米的风味起重要的作用。储藏期间壬醛相对含量降低可能是由于其被氧化成为壬酸，与表 1 中壬酸含量在储藏 0 d~120 d 逐渐增加相一致。另外 0 d~120 d 期间醛类物质总相对含量增加，也从一定程度上表明玉米中的脂肪在储藏期间与密封环境中的氧气发生了一定程度的氧化。十四醛和 5,9,13-三甲基-4,8,12-十四碳三烯醛的相对含量表现出与癸醛类似的变化规律。十八醛相对含量从 0 d 的 0.38% 逐步降低至 120 d 的 0.11%，然后开始升高至 180 d 的 0.21%。已有报道称十二醛、十四醛和十八醛分别具有柑橘香、脂肪香和椰子香^[13]，而检出的其他醛类物质大多也都具有与之相应的气味，且醛类物质阈值较低^[9]，因此醛类物质应是玉米风味的主要贡献。

2.2.4 酸类物质的变化

玉米是禾谷类粮食中脂肪含量较高的粮食，脂肪含量约 5%，且 80%~85% 的脂肪集中在胚中，不当的储藏条件使玉米易发生脂类的分解，脂肪酸是脂肪代谢的中间产物，脂肪酸含量过高会对玉米的气味和食用品质产生一定影响，因此脂肪酸含量常被视为包括玉米在内的许多谷物的品质劣变的重要指标之一^[17]。储藏期间 0 d 到 60 d 酸类物质总相对含量略微降低，60 d 到 180 d 酸类物质总相对含量缓慢增加。由表 1 可知，储藏期内共检出 10 种酸类物质，变化相对较大的是己酸、辛酸和壬酸。其中己酸相对含量 0 d 为 0.65%，180 d 升高至 2.54%，辛酸在 0 d 时未检出，60 d、120 d 和 180 d 时相对含量分别增加至 0.11%、0.26% 和 0.80%，壬酸相对含量从 0 d 时 1.25% 增加至 120 d 时 2.82%，之后开始降低，180 d 降至 1.22%。己酸和辛酸具有干酪味和甜味，庚酸具有发酵香、果香和菠萝蜜香，壬酸具有脂肪的味道^[16-18]，储藏期间它们具有的香味对玉米气味的保持具有一定的作用。储藏期间己酸、辛酸和壬酸的相对含量比 0 d 有所增加，可能是因为己醛、辛醛和壬醛等不饱和脂肪酸的氧化产物发生进一步氧化引起的。2-乙基庚酸和 2-乙基己酸在 0 d 时均未检出，但 180 d 时相对含量分别升高至 0.15% 和 0.59%。十六酸含量呈现降低趋势，从 0 d 的 0.73% 降至 180 d 的 0.11%。储藏 180 d 后酸类物质总相对含量比 0 d 时有所升高，表明脂类物质在一定程度上发生了分解。

2.2.5 酯类物质的变化

由表 1 可知，在整个 180 d 的储藏过程中，共检出 30 种酯类物质。酯类物质种类多，相对含量相差较大，且多呈类似于水果的芳香味，其中 α -丁基- γ -丁内酯， α -戊基- γ -丁内酯和十六酸甲酯在储藏各阶段均检出。 α -丁基- γ -丁内酯具有甜药草和椰子味^[19]，其相对含量从 0 d 的 0.16% 降至 120 d 的 0.10%，然后升高至 180 d 的 0.25%， α -戊基- γ -丁内酯具有椰子型香气^[19]，其相对含量从 0 d 的 0.70% 降至 180 d 的 0.37%，十六酸甲酯略有脂肪气味^[19]，其相对含量从 0 d 的 0.48% 降至 180 d 的 0.11%。

储藏 120 d 后十六酸乙酯、十八酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯等长链脂肪酸酯相对含量比 0 d 时升高，推测是由于甘油三酯在脂肪酶的作用下，水解产生游离脂肪酸，进而与玉米无氧呼吸释放出的乙醇作用形成的，而已酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯等中短链脂肪酸酯可能是由于水解产生的游离脂肪酸经历 β -氧化后再与乙醇反应的结果^[20]。另外癸酸乙酯有葡萄型香气，己酸乙酯具有菠萝—香蕉复合型香气，辛酸乙酯具有白兰地酒香味^[21]，三者在许多酒的挥发性成

分中都有检出,是酒的主要呈味物质,对玉米的香味有一定的贡献。总的来说储藏期间酯类物质总相对含量较多,酯类物质特有的芳香味是玉米在储藏期间挥发性成分的主要贡献物质,是维持玉米香气的重要原因之一。但在120 d后酯类成分相对含量降低的原因有待于进一步研究。

2.2.6 酮类物质和杂类物质的变化

酮类物质主要由不饱和脂肪酸氧化或蛋白质降解产生,具有类似于香蕉、坚果等令人愉快的味道,可赋予玉米一定的果香味^[22]。由表1可知,储藏期间共检出10种酮类物质,总相对含量略微降低,从3.79%降至2.52%。香叶基丙酮具有木兰香味^[21],其含量在0 d到120 d内从1.94%升高至2.17%,然后降低至180 d的1.55%,相对含量较其他酮类物质高,对玉米气味的保持有一定的贡献。6,10,14-三甲基-2-十五烷酮相对含量180 d一直呈现下降趋势,从1.28%下降至

0.25%。有文献记载香米中的香叶基丙酮储藏两个月后相对含量显著降低^[23],与本试验所用玉米变化趋势不同,原因有待于进一步研究。

储藏期间共检出9种杂类物质,该类物质含量较低且无明显变化规律。其中2-戊基呋喃具有坚果味和豆腥味,由亚油酸氧化生成,可进一步反应生成5-戊基-2(5H)-呋喃酮^[15]。Griglione^[24]等认为2-戊基呋喃是某些特定品种大米陈化的标志,但在本试验所用玉米中并未表现出明显变化规律,可能表明玉米没有发生较大品质变化,具体原因有待于进一步研究。而萘、菲属于多环芳烃(PAHs)类物质,这是一类广泛存在于空气中的半挥发性有机物,检出的多环芳烃可能来源于环境污染物的转移^[25]、玉米在种植期间对土壤中PAHs的吸收^[26]或是农户在柏油路上晾晒玉米等,应引起环境、农业和粮食等相关部门人员的重视。

表1 不同储藏时期的玉米的挥发性成分变化

Table 1 Changes in volatile components of maize during storage

分类	保留时间/min	中文名称	相对百分含量/%			
			0 d	60 d	120 d	180 d
烃类	8.671	4,7-二甲基十一烷	-	0.32±0.02	-	-
	8.738	4-甲基壬烷	-	0.61±0.05	-	-
	9.109	1-氯代十四烷	0.22±0.02	-	-	-
	10.798	3-甲基-3-乙基庚烷	-	0.39±0.02	-	-
	12.051	5-(2-甲基丙基)-壬烷	-	0.02±0.00	-	-
	12.733	4-乙基癸烷	-	0.10±0.01	-	-
	13.105	5-甲基十一烷	0.19±0.03	0.13±0.01	-	-
	13.776	1-十三烯	-	-	-	2.31±0.28
	14.767	十二烷	2.43±0.31	4.41±0.35	0.73±0.06	0.55±0.03
	15.669	4,6-二甲基十一烷	-	0.17±0.01	-	-
	17.263	4,6-二甲基十二烷	1.07±0.09	2.54±0.11	0.17±0.01	0.30±0.02
	18.066	十九烷	0.24±0.02	-	-	-
	18.288	4-甲基十二烷	-	0.62±0.02	-	-
	18.482	2-甲基二十四烷	-	0.21±0.01	-	-
	19.246	2,6,6-三甲基辛烷	0.15±0.03	-	-	-
	19.348	4-甲基十四烷	-	0.23±0.02	-	0.40±0.02
	19.567	2,6,10,14-四甲基十七烷	-	-	-	0.08±0.00
	20.157	2,6,11,15-四甲基十六烷	-	0.68±0.02	-	-
	20.307	2,6,11-三甲基十二烷	-	0.57±0.02	-	-
	21.023	十四烷	2.95±0.25	3.59±0.18	0.91±0.10	1.28±0.13
21.238	长叶烯	-	-	0.12±0.01	-	
22.677	2,6,10-三甲基十二烷	0.27±0.02	0.05±0.00	-	-	
23.053	环十二烷	0.47±0.02	0.63±0.02	-	-	
23.413	2-甲基二十六烷	0.50±0.03	0.66±0.03	-	-	

转下页

接上页

23.678	8-甲基十七烷	-	0.11±0.00	-	-
24.497	7-甲基十六烷	-	-	-	0.20±0.01
24.504	8-己基十五烷	-	-	0.14±0.01	0.56±0.02
24.477	17-十六基三十六烷	-	-	0.30±0.02	-
24.878	2,6,10-三甲基十四烷	-	-	-	0.51±0.02
24.998	3-甲基-3-乙基十七烷	-	-	-	0.36±0.02
25.103	5-甲基十四烷	0.54±0.03	0.84±0.03	0.24±0.02	0.07±0.00
25.205	壬基环己烷	-	-	0.23±0.02	0.32±0.02
25.315	4-甲基十五烷	-	-	0.18±0.01	0.21±0.02
25.564	二十烷	1.84±0.09	1.71±0.06	0.82±0.11	1.46±0.12
26.185	1-十九烯	-	-	-	0.25±0.02
26.271	十六烷	0.49±0.02	0.82±0.02	1.41±0.13	1.28±0.11
26.378	4-环己基十一烷	0.16±0.01	-	-	-
26.482	1-甲基丁基环己烷	-	0.29±0.02	-	-
27.098	四十烷	-	-	-	0.32±0.01
27.401	2,6,10,14-四甲基十五烷	0.27±0.02	0.56±0.05	1.31±0.12	1.22±0.08
27.510	2-甲基十七烷	-	-	0.20±0.01	0.28±0.01
27.649	十一基环戊烷	-	-	-	0.80±0.04
27.887	2-甲基十六烷	-	0.11±0.01	-	-
28.599	1-碘代十六烷	-	-	-	0.45±0.02
28.705	十七烷	-	0.45±0.02	0.42±0.04	-
29.179	2,5-二甲基-2-十一碳烯	0.19±0.01	-	-	-
29.292	二十八烷	-	-	0.42±0.03	-
29.431	3-甲基十七烷	-	-	0.70±0.06	0.66±0.03
29.535	3-二十烯	-	0.13±0.01	-	-
29.863	2,4-二甲基二十烷	-	-	-	0.37±0.01
30.111	2-环己基十二烷	-	-	-	0.37±0.01
30.217	4-环己基十三烷	-	-	0.26±0.02	-
30.745	十八烷	0.20±0.02	-	0.30±0.02	-
30.858	二十一烷	0.18±0.03	0.19±0.01	0.25±0.02	0.16±0.01
30.972	5,5-二乙基十五烷	-	-	-	0.28±0.01
31.162	2,6,10,14-四甲基十六烷	0.31±0.02	0.49±0.03	0.99±0.09	0.99±0.05
33.215	2-甲基十二烷	0.43±0.02	-	-	-
35.044	6-环己基十三烷	-	-	-	0.03±0.00
35.145	1,5,4-二溴代五十四烷	-	-	0.14±0.01	-
40.905	二十二烷	0.42±0.02	-	-	-
44.118	角鲨烯	0.50±0.02	-	-	-
44.904	二十四烷	0.29±0.01	-	-	0.03±0.00
6.192	2-丁基-1-辛醇	2.83±0.32	0.35±0.12	-	-
7.638	苯甲醇	-	-	8.02±0.47	2.61±0.30
9.587	1-辛醇	0.92±0.12	0.25±0.09	1.17±0.11	1.28±0.19
10.530	2,2-二甲基-1-辛醇	0.35±0.04	0.22±0.09	-	-
13.582	2-十三碳烯-1-醇	-	-	0.39±0.02	-

醇类

转下页

接上页

	13.914	1-壬醇	-	-	1.53±0.18	-
	14.446	1-十六醇	0.36±0.03	-	0.64±0.03	-
	16.586	1-苯氧基-2-醇	-	0.16±0.07	-	-
	19.034	5-甲基-2-异丙基-1-庚醇	-	-	-	1.12±0.17
	20.906	11-甲基十二醇	-	-	-	0.11±0.01
	21.313	2-己基-1-十二醇	-	0.09±0.01	-	-
	21.754	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二碳三烯-3-醇	0.21±0.02	-	-	-
	24.310	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯-1-醇	-	0.27±0.06	-	-
	29.315	3,7,11-三甲基-1-十二醇	-	0.19±0.08	-	-
	3.354	己醛	-	0.08±0.00	-	-
	3.456	苯甲醛	-	-	0.58±0.02	0.21±0.06
	6.004	辛醛	-	-	2.31±0.11	1.87±0.06
	11.023	壬醛	7.28±0.41	7.69±0.43	7.47±0.43	6.10±0.34
	13.203	(E)-2-壬烯醛	0.55±0.03	0.40±0.02	0.35±0.02	-
	14.916	癸醛	3.70±0.32	2.11±0.23	4.65±0.47	1.82±0.25
	15.184	(E,E)-2,4-壬二烯醛	-	-	-	0.38±0.14
	15.421	十二醛	-	0.86±0.08	0.40±0.02	-
醛类	16.157	4-羧基壬醛	-	-	0.09±0.00	0.37±0.02
	16.752	2-十一烯醛	-	0.48±0.05	1.10±0.11	-
	20.783	3-氯乙酰氧基-4-甲基苯甲醛	-	-	-	0.33±0.02
	21.139	十四醛	0.49±0.03	0.40±0.02	0.60±0.03	0.49±0.02
	23.893	十六醛	-	-	-	0.39±0.01
	23.996	十三醛	-	0.40±0.03	0.38±0.02	-
	28.882	十八醛	0.38±0.02	0.17±0.01	0.11±0.01	0.21±0.01
	28.983	十七醛	-	-	-	0.36±0.02
	29.088	十五醛	-	0.33±0.02	-	-
	31.603	5,9,13-三甲基-4,8,12-十四碳三烯醛	0.33±0.02	0.25±0.02	0.33±0.02	0.17±0.01
	11.833	5,9-二甲基-2-癸酮	-	0.09±0.00	-	-
	11.949	2,15-十六烷二酮	0.11±0.01	-	-	-
	16.877	环癸酮	-	-	-	0.40±0.08
	17.608	3-十一酮	-	-	-	0.17±0.05
酮类	17.780	2-十一酮	0.14±0.01	-	-	-
	21.621	α-紫罗兰酮	-	-	0.17±0.07	-
	22.284	香叶基丙酮	1.94±0.37	1.99±0.34	2.17±0.47	1.55±0.27
	31.791	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	1.28±0.33	0.99±0.29	0.39±0.11	0.25±0.06
	33.103	2-十七酮	-	-	-	0.15±0.05
	39.716	(Z)-氧化环十七碳-8-烯-2-酮	0.32±0.05	0.34±0.03	0.09±0.02	-
	5.293	己酸	0.65±0.07	-	0.94±0.07	2.54±0.25
	6.829	2-乙基庚酸	-	-	-	0.15±0.01
酸类	9.958	庚酸	-	-	0.25±0.03	0.23±0.02
	11.578	2-乙基己酸	-	-	0.03±0.00	0.59±0.04
	14.231	辛酸	-	0.11±0.02	0.26±0.03	0.80±0.05
	17.138	壬酸	1.25±0.39	1.30±0.21	2.82±0.38	1.22±0.16

转下页

接上页

	25.427	十二酸	-	0.38±0.06	-	-
	29.984	十四酸	0.69±0.09	0.40±0.05	-	-
	34.621	十六酸	0.73±0.09	0.42±0.05	-	0.11±0.01
	39.819	9,12-十八碳二烯酸	-	-	-	0.12±0.02
	5.820	己酸乙酯	-	-	0.50±0.02	-
	8.489	γ-己内酯	0.08±0.01	-	-	-
	8.886	2-甲基丙酸-2-乙基己酯	-	-	-	1.04±0.43
	10.471	2-乙基丁酸烯丙酯	-	-	0.24±0.01	-
	10.687	庚酸乙酯	-	-	0.21±0.01	-
	13.659	辛酸辛酯	-	1.83±0.30	-	-
	14.573	辛酸乙酯	-	-	0.52±0.02	-
	16.055	2-丙烯酸-6-甲基庚酯	-	0.61±0.06	-	-
	16.482	α-丁基-γ-丁内酯	0.16±0.04	0.16±0.02	0.10±0.00	0.25±0.08
	17.893	壬酸乙酯	-	-	1.02±0.06	-
	19.449	(1-羟基-2,4,4-三甲基戊-3-基) 2-甲基丙酸酯	0.21±0.06	-	0.32±0.01	-
	19.754	α-戊基-γ-丁内酯	0.70±0.10	0.67±0.06	0.37±0.01	0.37±0.09
	20.169	2-甲基-3-羟基-2,4,4-三甲基丙基丙酸酯	-	-	0.59±0.02	-
	20.823	癸酸乙酯	-	-	0.73±0.02	-
酯类	21.416	丁酸-2-辛基十二酯	-	-	0.07±0.00	-
	21.860	9-羧基壬酸甲酯	-	-	0.13±0.01	-
	25.938	2,2,4-三甲基-3-羧基异丙基戊酸异丁酯	-	-	-	0.97±0.16
	26.070	十八酸乙酯	0.09±0.01	0.12±0.02	0.15±0.01	-
	26.081	十二酸乙酯	-	-	0.35±0.02	-
	28.754	苯甲酸-2-乙基己酯	-	0.28±0.05	-	-
	30.098	苯甲酸苄酯	0.61±0.06	0.38±0.07	-	-
	30.621	十四酸乙酯	0.11±0.03	-	0.58±0.02	-
	32.944	十五酸乙酯	-	-	0.48±0.02	-
	33.569	亚硫酸十八烷基-2-丙酯	-	-	0.14±0.01	-
	33.712	十六酸甲酯	0.48±0.08	0.32±0.07	0.11±0.01	0.10±0.01
	34.874	9-十六碳烯酸乙酯	-	-	0.29±0.02	-
	35.628	十六酸乙酯	0.39±0.06	0.33±0.03	2.18±0.26	-
	40.128	亚油酸乙酯	0.12±0.02	0.10±0.02	0.16±0.01	-
	40.260	油酸乙酯	0.12±0.02	0.13±0.02	0.76±0.03	-
	8.388	2-戊基咪喃	-	0.34±0.31	-	-
	8.913	癸醚	0.52±0.14	-	-	-
	14.017	茶	0.36±0.13	-	0.37±0.09	-
	15.533	1,2-苯并异噻唑	-	-	0.02±0.00	-
杂类	21.518	1,2-二甲基茶	-	0.14±0.13	0.13±0.08	-
	27.756	二-十四基乙醚	-	-	0.42±0.10	-
	29.746	己烷雌酚	-	-	-	0.19±0.16
	30.388	菲	-	-	0.23±0.09	-
	32.717	4-十八基吗啉	1.43±0.45	-	0.44±0.15	0.56±0.37

注: 数据表示平均值±标准差; “-”表示未检出。

3 结论

采用顶空固相微萃取-气质联用技术分析玉米在储藏期间挥发性成分的变化,共检出七大类物质,主要是烃类、醛类、酯类、醇类、酮类和酸类,另有少量杂类物质。在储藏过程中烃类物质相对含量呈现先升高后降低再升高的趋势,烃类物质阈值较高,对玉米风味贡献不大。醛类物质在储藏期间相对含量呈现先升高后降低,相对含量较高,使玉米表现为令人愉悦的花香、果香和甜味,是玉米风味的主要贡献。酯类物质一般具有芳香气味,种类较多且相对含量较高,是玉米储藏期间挥发性成分的主要贡献物质,十六酸乙酯、十八酸乙酯、亚油酸乙酯、油酸乙酯等高级脂肪酸酯含量的升高,推测是由于甘油三酯在脂肪酶的作用下,水解产生游离脂肪酸,进而与玉米无氧呼吸释放出的乙醇作用形成的。酸类物质来源于油酸和亚油酸的进一步氧化,但 25 °C 较为适宜玉米的储藏,因此储藏期间相对含量上升缓慢,脂肪酸败程度低,并未对风味产生较大的影响。酮类物质主要由不饱和脂肪酸氧化产生,可赋予玉米类似于香蕉、坚果的果香味,但总体含量不高且逐渐降低。醇类物质阈值较高,对玉米风味不构成主要贡献。储藏环境与多种挥发性成分之间相互协调从而产生并保持了玉米风味,并非仅由一种或几种成分决定。25 °C 下密闭储藏 180 d 后的玉米其气味与储藏 0 d 的玉米相比,并未发生人嗅觉可感知的明显异味变化,符合国标 GB/T 20570-2006 中对宜存玉米气味应为“正常”的要求,推测是较为适宜的储藏温度(25 °C)和氧气的隔绝延缓了玉米品质的变化。后续应对不同储藏温度和不同水分含量的玉米挥发性成分变化、一年以上长期储藏的玉米挥发性成分变化和储藏货架期等进行深入的研究,从而对玉米的储藏保鲜工作提供进一步的参考。

参考文献

- [1] White S D, Murphy P T, Leandro L F, et al. Mycoflora of high-moisture maize treated with ozone [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2013, 55: 84-89
- [2] Abass A B, Ndunguru G, Mamiro P, et al. Post-harvest food losses in a maize-based farming system of semi-arid savannah area of Tanzania [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2014, 57: 49-57
- [3] 王若兰.粮油储藏学[M].北京:中国轻工业出版社,2009
WANG Ruolan. Grain and Oil Storage[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009
- [4] Maga J A. Cereal volatiles, a review [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1978, 26(1): 175-178
- [5] 周显青,张玉荣,张勇.储藏玉米陈化机理及挥发物与品质变化的关系[J].农业工程学报,2008,24(7):242-246
ZHOU Xian-qing, ZHANG Yu-rong, ZHANG Yong. Ageing mechanism of stored maize and the relationship between its volatile components and quality [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2008, 24(7):242-246
- [6] Stashenko E E, Martínez J R. Sampling volatile compounds from natural products with headspace/solid-phase micro-extraction [J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2007, 70(2): 235-242
- [7] 马良,王若兰.顶空固相微萃取-气质联用技术在粮油食品中的应用进展[J].粮食与油脂,2015,28(1):6-10
MA Liang, WANG Ruo-lan. Research advances on the application of HS-SPME/GC-MS technology in cereals, oils and foods [J]. *Cereals & Oils*, 2015, 28(1):6-10
- [8] Laopongsit W, Srzednicki G, Craske J. Preliminary study of solid phase micro-extraction (SPME) as a method for detecting insect infestation in wheat grain [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2014, 59: 88-95
- [9] Wang J, Jin G, Zhang W, et al. Effect of curing salt content on lipid oxidation and volatile flavour compounds of dry-cured turkey ham [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2012, 48(1):102-106
- [10] Zhang C, Ao Z, Chui W Q, et al. Characterization of the aroma-active compounds in Daqu: a tradition Chinese liquor starter[J]. *European Food Research and Technology*, 2012, 234(1):69-76
- [11] 曾贞,吴娟,黄亚辉.富含γ-氨基丁酸绿茶的香气成分研究[J].现代食品科技,2011,27(11):1398-1407
ZENG Zhen, WU Juan, HUANG Ya-hui. Study on Aroma Constituents of GABA Tea [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2011, 27(11): 1398-1407
- [12] Bosse A K, Fraatz M A, Zom H. Formation of complex natural flavours by biotransformation of apple pomace with basidiomycetes [J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(3): 2952-2959
- [13] 王建辉,杨晶,刘永乐,等.不同贮藏条件下草鱼肌肉挥发性成分变化分析[J].现代食品科技,2014,30(9):297-303
WANG Jian-hui, YANG Jing, LIU Yong-le, et al. The variations of volatile components in Grass carp muscle under different storage conditions [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(9):297-303
- [14] 王彦蓉,丛懿洁,崔春,等.固相微萃取与气质联用法分析沙

- 琪玛储存过程中挥发性风味成分变化[J].现代食品科技, 2012,28(2):218-222
- WANG Yan-rong, CONG Yi-jie, CUI Chun, et al. Profiling flavor compounds of Sachima during storage using solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(2):218-222
- [15] Damerau A, Kamlang-ek P, Moisis T, et al. Effect of SPME extraction conditions and humidity on the release of volatile lipid oxidation products from spray-dried emulsions [J]. Food Chemistry, 2014, 157: 1-9
- [16] Zeng Z, Zhang H, Zhang T, et al. Analysis of flavor volatiles of glutinous rice during cooking by combined gas chromatography-mass spectrometry with modified headspace solid-phase microextraction method [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2009, 22(4): 347-353
- [17] Rani P R, Chelladurai V, Jayas D S, et al. Storage studies on pinto beans under different moisture contents and temperature regimes [J]. Journal of Stored Products Research, 2013, 52: 78-85
- [18] Maraval I, Mestres C, Pernin K, et al. Odor-active compounds in cooked rice cultivars from Camargue (France) analyzed by GC-O and GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(13): 5291-5298
- [19] 王文艳,刘凌,吴娜,等.板栗及其膨化制品的挥发性香气成分分析[J].食品与发酵工业,2012,38(5):197-205
- WANG Wen-yan, LIU Ling, WU Na, et al. Volatile flavor compounds of chestnuts and puffed chestnut products [J]. Food and Fermentation Industries, 2012, 38(5):197-205
- [20] Collins Y F, McSweeney P L H, Wilkinson M G. Lipolysis and free fatty acid catabolism in cheese: a review of current knowledge [J]. International Dairy Journal, 2003, 13(11): 841-866
- [21] Fan W, Qian M C. Characterization of aroma compounds in Chinese "Wuliangye" and "Jiannanchun" liquors by aroma extract dilution analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(7):2695-2704
- [22] Bryant R J, McClung A M. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME-GC-MS [J]. Food Chemistry, 2011, 124(2): 501-513
- [23] Tananuwong K, Letsiri S. Changes in volatile aroma compounds of organic fragrant rice during storage under different conditions [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(10): 1590-1596.
- [24] Griglione A, Liberto E, Cordero C, et al. High-quality Italian rice cultivars: Chemical indices of ageing and aroma quality [J]. Food Chemistry, 2015, 172: 305-313
- [25] Delgado-Saborit J M, Stark C, Harrison R M. Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards [J]. Environment International, 2011, 37(2): 383-392
- [26] Wu F Y, Yu X Z, Wu S C, et al. Phenanthrene and pyrene uptake by arbuscular mycorrhizal maize and their dissipation in soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187(1): 341-347