贾菲芸，杨靖，王稼苜，等. 优质食用籽粒玉米挥发性香味物质组分分析 [J]. 食品工业科技，2022, 43(2)：304−310. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021050109

JIA Feiyun, YANG Jing, WANG Jiamu, et al. Analysis of Volatile Aroma Components in Grains of High Quality Edible Corn[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(2): 304−310. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021050109

优质食用籽粒玉米挥发性香味物质组分分析

贾菲芸[1]，杨　靖[1]，王稼苜[2]，曹银萍[1]，李友勇[1,*]

（1.河南科技学院生命科技学院，现代生物育种河南省协同创新中心，河南新乡 453003；
2.河南省新乡市农业科学院，玉米研究所，河南新乡 453000）

摘　要：籽粒玉米是我国居民，尤其是北方居民的重要口粮，但其食用香味品质国内外鲜有报道。取样 5 个优质黄粒玉米品种的籽粒，磨碎成全粉，采用气相色谱-质谱联用（GC-MS）方法测定不同处理样品中挥发性物质组分和含量，结果显示，共鉴定出挥发性物质 101 种，单个品种 60~70 种，可分为 12 类。其中的酯、烷、酮数量较多，其次是醇、醛、酰胺等。对挥发性物质组分进行分析，发现峰面积在 10^6 水平的高含量成分 20 余种，其中所有品种均含有的共有成分 13 种，品种特有成分 4~16 种，这些成分构成总含量的 80% 以上。峰面积 10^7 水平的高含量成分 2 种，分别为正十二烷和叔丁醇，是籽粒玉米中重要挥发性物质。检测结果还显示，样品中挥发性物质相对总含量为 36.660~68.001 mg/kg，品种间差异显著，同一品种，不同产地、不同贮藏条件含量差异也显著。新收获籽粒香气物质含量最高，籽粒自然保存 1 年，含量耗损约 1/5，全粉自然保存 1 年，耗损近 1/3，真空包装，损耗轻微。这些结果表明，玉米香气物质含量具品种特性，选择优良品种并在特殊地区生产，能有效提高含量；贮存时间和贮存条件显著影响玉米品质，低温真空条件贮存可有效保持香气品质。这些结果为优质食用玉米品质评价提供重要参考数据。

关键词：玉米，品种，贮藏条件，挥发性有机物（VOCs），香气，气相色谱-质谱联用

中图分类号：TS207.3　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002−0306(2022)02−0304−07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021050109

本文网刊：

Analysis of Volatile Aroma Components in Grains of High Quality Edible Corn

JIA Feiyun[1]，YANG Jing[1]，WANG Jiamu[2]，CAO Yinping[1]，LI Youyong[1,*]

（1.Collaborative Innovation Center of Modern Biological Breeding, School of Life Science and Technology, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China；
2.Maize Job, Xinxiang Academy of Agricultural Science, Xinxiang 453000, China）

Abstract: Mature corn grains is an important food ration for residents in our country, but its edible flavor quality was rarely reported. The volatile organic components (VOCs) in whole grain powder with different treatment of 5 high-quality yellow grain maize varieties were detected with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the results showed that a total of 101 species of VOCs were identified, but only 60~70 species were found in a single variety. These VOCs could be divided into 12 categories, of which, the number of esters, alkanes and ketones were more, followed by alcohols, aldehydes and amides. When the composition of VOCs were analyzed, it was also found that there were about 20 species of components with high content at the level of over 10^6 peak area, which constituted 80% of the total volatile substances content, in these high content components, 13 were co-owned which were present in all samples, and 4~16 were specific which varied among varieties. There were two species of high content components at the level of 10^7 peak area, n-dodecane and tert-butanol were identified, which were considered to be important volatile substances in corn. The detection results also showed that the relative total content of VOCs in the samples distributed from 36.660 to 68.001 mg/kg. When they were compared each other, it was also found that the total content of VOCs was significantly different among varieties and

收稿日期：2021−05−13

基金项目：河南省科技攻关项目资助（192102110143）。

作者简介：贾菲芸（1996−），女，硕士研究生，研究方向：作物生物技术，Email: 635322281@qq.com。

*** 通信作者：**李友勇（1955−），男，硕士，教授，研究方向：作物遗传学与玉米改良，Email: liyouyong@163.com。

samples, including different storage time and packages. The content of aroma substances in newly harvested grains was the highest. The ears or grains was stored naturally 1 year, its VOCs lost about 1/5. While the whole powder was stored naturally 1 year, its VOCs lost nearly a third. But the powder being stored in vacuum bags and under the low temperature 3 years, the loss of VOCs was slightly. These results suggested that the aroma substances content in corn was a variety characteristic. Excellent varieties and special production areas could effectively increase the kinds and the content of aroma substances in grains. Storage time and storage conditions could significantly affect the quality of aroma. Storage under the conditions of low temperature and vacuum could effectively maintain the quality of aroma. These results provided important reference data for quality evaluation of high quality edible corn.

Key words: corn; variety; storage condition; volatile organic compounds (VOCs); aroma; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

在我国上世纪 70 年代前，玉米属于口粮。进入本世纪后，由于水稻和小麦的持续增产，基本能满足居民主食口粮需要，因此，玉米逐渐变为调节食品作物。我国居民食用玉米，南方多鲜食，直接食用未成熟籽粒；北方多食用玉米粥、玉米饼、小麦玉米混合粉等制品，利用的是成熟玉米籽粒。由于人们将玉米作为调节食品，因而对食用玉米的品质要求也由过去的能量摄取变为目前的追求风味。粮食的风味，其中重要组成是香味，根据对水稻和小麦等作物的研究，这种香味是挥发性香气物质产生的，部分作物中已鉴定出其关键成分[1−3]。玉米的风味及挥发性香气物质国外研究较早，但主要集中在鲜食的甜、糯玉米上[4−6]，国内研究起步较晚，已有的研究也多是鲜食玉米[7−9]，成熟的籽粒玉米仅在酒类发酵和仓储方面有少量报道[10−13]。虽然玉米成为调节食品，但在我国居民的膳食结构中仍有重要位置，一方面在部分人群中不可或缺，另一方面需求总量仍很大。据统计，我国玉米年产 2.5 亿吨左右，其中食用占 5%~10%[14]，达 1250 万到 2500 万吨，在品种改良和生产环节提高这部分玉米的食用品质有重要意义。

玉米品种，根据食用认知和研究，发现有的品种籽粒风味好，有的则差[15]，同一品种，新收获的籽粒加工的食品风味好，贮藏陈化的籽粒风味差[16]；特殊地区，如同一品种在不同地区种植，收获的籽粒食用品质不同[15] 等。然而到目前，我国对于这些现象的系统研究则很少，玉米风味的食用品质评价体系和指标也未建立，重要香气物质的种类和含量鲜有报道，品种选育和审定中香味品质也没有参考指标，优质食用籽粒玉米的种植还处于自发状态。

为了逐步建立香味品质评价体系，掌握玉米不同品种间香味物质的成分和含量状况，以及贮存后的成分变化，本文遴选过去 20 年中种植面积大、食用品质好的著名玉米品种郑单 958[15−16]，和新培育的籽粒鲜黄、白轴、半硬质，产量超郑单 958 5% 以上的高产品系黄 1 号~黄 4 号 4 个品系为材料，取样当年收获籽粒和自然存放 1~3 年的果穗籽粒或原粉为样品，采用气相色谱-质谱联用（gas chromatography-mass spectrometry GC-MS）方法[17−18]，测定样品中的挥发性有机物质（volatile organic compounds, VOCs）的含量，分析这一重要食用品质的组分构成和品种间差异，为品种改良、优质品种评价和贮存方法改进等提供关键成分信息和香气物质含量参考指标。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

取样的 5 个品种、品系材料在不同年份收获后，果穗风干，放置普通纸箱内贮藏在低温库中，库温 5±1 ℃。2019 年保存一份黄 2 号籽粒全粉（籽粒去果皮磨粉）的样品，普通 PE 食品袋包装，非真空。2017 年保存一份郑单 958 玉米糁（碾碎的细颗粒）样品，聚酯袋真空包装。全部共 10 个样品，其编号、产地、贮存处理等信息见表 1；2-甲基-3-庚酮　纯度

表 1　玉米品种样品及储存处理

Table 1　Samples of maize varieties and storage treatment

编号	品种	样品收获年份	样品产地	贮存处理	贮存时间（月）
1#	黄1号	2020秋	河南辉县	当年果穗	0
2#	黄1号	2020春	海南三亚	果穗/低温	6
3#	黄1号	2019春	海南三亚	果穗/低温	18
4#	郑单958	2020秋	河南辉县	当年果穗	0
5#	黄2号	2019春	海南三亚	果穗/低温	18
6#	黄2号	2020秋	河南辉县	当年果穗	0
7#	黄3号	2019秋	河南辉县	果穗/低温	12
8#	黄4号	2019秋	河南辉县	果穗/低温	12
9#	郑单958	2017秋	河南栾川	糁/真空袋/低温	36
10#	黄2号	2019秋	河南辉县	全粉/室温	12

注：低温温度：5±1 ℃。

99%, 配制成正己烷溶液, 浓度 50 mg/mL, Sigma-Aldrich。

Thermo Trace 1300-ISQ7000 气相色谱-质谱联用仪　赛默飞世尔科技(中国)有限公司; 色谱柱 DB-wax 石英毛细柱(30 m× 0.25 mm×0.25 μm)　Agilent; 配备的 MPS2 型 CTC 三位一体自动进样器　岛津企业管理(中国)有限公司; 20 mL 顶空瓶、50/30 μm DVB/CAR on PDMS 型萃取头　上海安谱公司。

1.2　实验方法

1.2.1　样品准备　样品取样先取果穗 3 个, 剥下籽粒, 对半取样法取样 100 g, 去果皮后中药粉碎机粉碎为粗粉。保存为全粉和糁的材料直接对半取样法取样 100 g, 即原始样品, −72 ℃ 低温保存。各项重复分析均从该原始样品中取样。气相色谱测定的样品取粗粉 10 g, 小型磨碎机磨粉, 全部过 60 目网筛。

1.2.2　GC-MS 检测　参考 Wang 等[19] 的方法, 采用顶空固相微萃取(Solid phase micro-extraction, SPME), 气相色谱-质谱联用仪检测。

SPME 条件: 粉状样品 2±0.01 g, 加入顶空瓶, 后加入内标 2-甲基-3-庚酮正己烷溶液 10 μL(加入量 0.5±0.01 mg), 涡旋混匀后微萃取。微萃取温度 60 °C, 震荡时间 40 min, 萃取时间 50 min, 震荡速度 250 r/min, 解析时间 5 min。

GC 条件: 色谱柱 DB-wax 石英毛细柱(30 m× 0.25 mm×0.25 μm), 进样温度 260 °C, 分流比 5, 载气是氦气(纯度 99.999%), 流量 1.0 mL/min, 柱温 70 °C 保持 2 min, 以 3 °C/min速率升至 220 °C, 保持 3 min, 循环时间 50 min。

MS 条件: 接口温度 240 °C, 离子源温度 230 °C, 电离方式 EI^+, 70 ev; 扫描方式为全扫描, 质量范围 33~550, 质谱库是国家标准与技术研究所(The National Institute of Standards and Technology, NIST) 2017 光谱数据库“NIST 2017”。

1.2.3　定性、定量分析和差异显著性检验方法　挥发性物质定性分析由 MS 结果给出。为了比较不同品种和不同贮藏时间之间挥发性物质含量的差异, 计算各样品挥发性物质的相对总含量, 方法参考 Wang 等[19] 和朱力杰等[20] 的计算方法, 相对总含量(mg/kg)=[(内标峰面积/内标进样量(mg)×样品总峰面积)]/样品进样量(mg)×10^6, 用所有样品含量数据估计总体均数、总体方差和总体标准误, 用已知总体方差和总体标准误的两个样品间平均数显著性检验方法做两两样品间含量差异显著性检验[21]。

2　结果与分析

10 个样品, 经气相色谱仪检测, 离子流图谱显示内标峰和高含量峰的保留时间在样品间保持一致, 稳定性好, 样品间峰的数目和高度, 即峰面积存在差异, 这是品种间差异。其中对照郑单 958(4#)和黄 1 号(1#)和黄 2 号(6#), 峰数目多、面积大, 挥发性物质总含量高, 以该 3 个典型样品为例, 显示总离子流图见图 1。郑单 958 的离子流图中标注了部分高含量峰的物质名称, 未标注的高含量峰经鉴定是硅氧烷, 可能是游离的柱填充物或容器壁溶解物。多数样品 45 min 前出峰完成, 因此设置检测总时间为 50 min。

2.1　峰数目、物质数目和类别

各样品峰谱物质在质谱库中检索, 共确定具对应物质峰 195 个。分析峰谱发现, 同一物质同质荷比多峰现象比较普遍, 最多达 7 个, 如 12,15-十八碳二炔酸甲酯、6-甲基十八烷等。将相同物质合并, 鉴别出物质组分总数共 101 种。将 101 种被鉴定的化合物按有机物类别, 烷、烯、醇、醛、酮、酸、酯、醚、酚、杂环等衍生化合物划分, 可分为 12 类(表 2)。统计每类物质出现的频次, 数量最多的是酯, 18 种, 其次是醇和酮, 再次是烷、酰胺类, 烯、醛、酸类较少, 这些物质中, 绝大多数具香气, 如 5-羟基-4-辛酮(奶油香, 食品用香料)、2-壬酮(果香和奶油香)、呋喃酮(果香和香味增效剂)、叔丁醇(香精原料)、月桂醇(紫罗兰香)等[11,13,18], 因此, 玉米的香气风味也是多种香气物质组成的天然混合香。

2.2　挥发性物质的相对总含量

将峰面积用内标参数换算为相对含量, 10 个样品各自的总含量见表 3, 可看出, 含量分布在 36.66~68.00 mg/kg 之间。9#样品的郑单 958 玉米糁最高, 为 68.001 mg/kg; 其次是 6#黄 2 号当年籽粒样品, 为 65.145 mg/kg; 新收获的黄 1 号当年样品, 含量为 63.788 mg/kg; 最低的是 2018 年冬在海南种植, 2019 春季收获, 穗子在室内自然存放 1.5 年的黄 1 号, 为 36.660 mg/kg, 含量仅为当年收获的同品种样品的 58.19%。

2.3　共有香气物质和特有香气物质

分析峰谱和质谱结果, 其中所有样品共有, 且平均峰面积≥10^5 的物质共 51 种, 平均峰面积≥10^6 的物质共 13 种(表 4), 峰面积≥10^7 水平的高含量物质 2 种, 叔丁醇和正十二烷。统计这些物质的共有成分, 它们在总含量较高(≥50 mg/kg)样品中贡献总挥发性物质的 40%~50%, 在含量较低(<50 mg/kg)样品中贡献 50.70%。除此之外, 不同品种, 不同贮藏时间样品, 还检测到有各自的特有成分, 这些特有成分的数量在样品间分布 4~16 种不等, 见表 5, 高含量样品数目多, 如 1#和 9#, 分别有 14 种和 16 种, 部分

表 2　鉴定的玉米挥发性物质的类别及数量

Table 2　Categories and its quantities of identified volatile substances in maize

类别	烷	烯	醇	醛	酮	酸	酯	醚	酰胺	酚	氨基酸	其他
数量	11	5	12	6	12	5	18	2	9	9	3	9

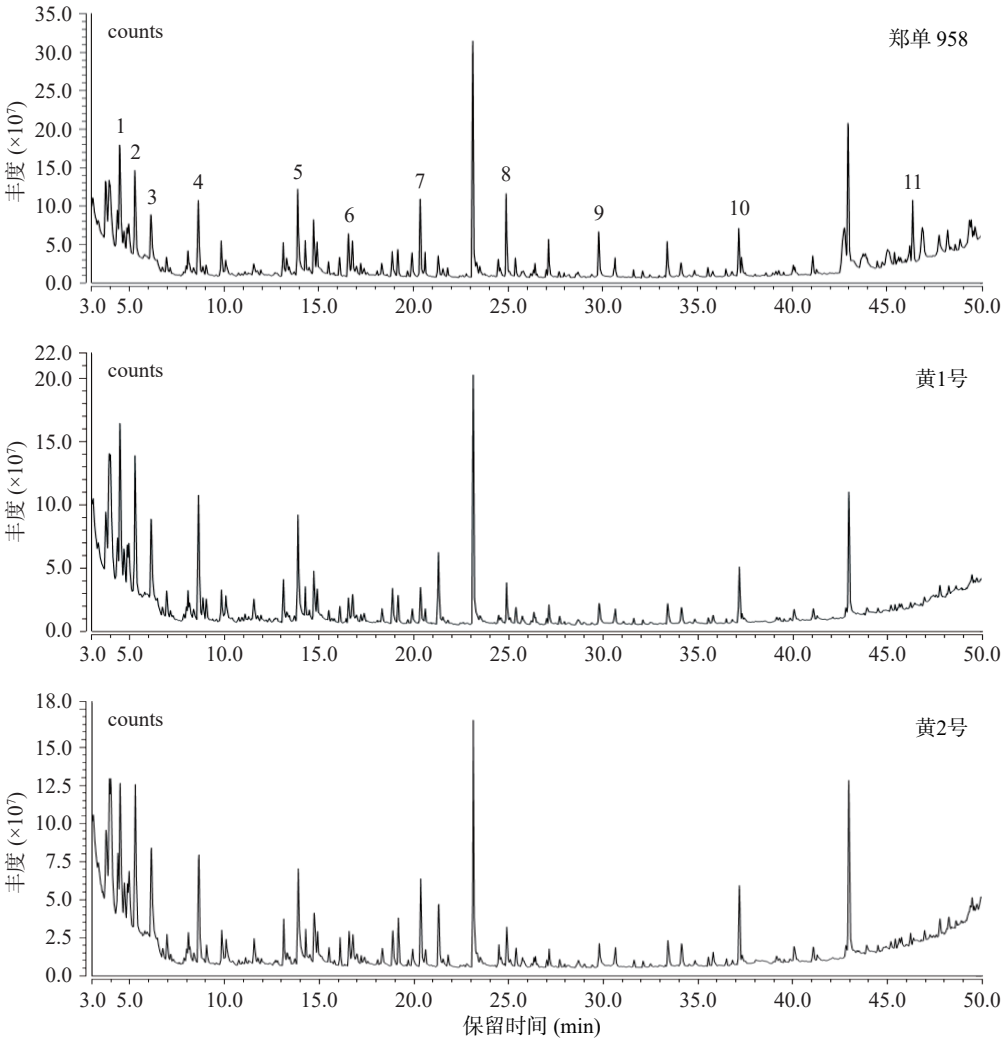

图 1　3 个玉米品种挥发性物质 GC-MS 离子流图

Fig.1　GC/MS total ion chromatogram of volatile components of three maize varieties

注: 1: 3-Heptanone, 2-methyl-(2-甲基-3-庚酮:(内标)); 2: Dodecane(正十二烷); 3: styrene(苯乙烯); 4: Methyl 6-oxoheptanoate(6-氧代庚酸甲酯); 5: 2-Propanol, 2-methyl-(叔丁醇); 6: [1,1'-Bicyclopropyl]-2-octanoic acid, 2'-hexyl-, methyl ester(2-己基-1,1-双环丙烷-2-辛酸甲酯); 7: Benzaldehyde, 4-ethyl-(4-乙基苯甲醛); 8: 12,15-Octadecadiynoic acid, methyl ester(12,15-十八碳二炔酸甲酯); 9: Paromomycin(巴龙霉素); 10: 1-(3,4-dimethylphenyl)-(3,4-二甲基苯乙酮); 11: Phthalic acid, hex-3-yl isobutyl ester(邻苯二甲酸, 六-三酰异丁酯)。

表 3　样品的峰数目、挥发性物质种类、相对总含量和单组分平均含量

Table 3　Peak numbers, volatile substance categories, relative total content and average content per component in samples

样品编号	品种名称	峰数目	挥发性物质数目	挥发性物质相对总含量(mg/kg)	单组分平均含量(mg/kg)
1#	黄1号	105	64	63.788	0.536±1.227
2#	黄1号	80	57	51.062	0.429±1.097
3#	黄1号	82	64	36.660	0.447±0.895
4#	郑单958	85	62	50.451	0.424±1.421
5#	黄2号	82	54	37.747	0.317±0.933
6#	黄2号	83	61	65.145	0.547±1.989
7#	黄3号	77	57	40.368	0.339±1.047
8#	黄4号	88	64	39.848	0.335±0.989
9#	郑单958	112	77	68.001	0.571±1.254
10#	黄2号	81	63	44.308	0.372±0.936

低含量样品少, 如 4#、5#, 仅 4 种。在黄 1 号中峰面积≥10^7 的特有成分还有苯二甲酸酯, 在黄 2 号中还有甲基 3,6-十八碳二炔酸酯(3,6-Octadecadiynoic acid, methyl ester), 该物质峰面积高达 4.22×10^7, 是该样品总面积的 22.44%, 但它的叔丁醇含量则较低。峰面积≥10^6 的特有成分还有十四烷、十六碳烯酸、4-乙基苯甲醛、2-乙基苯甲酸甲酯、3,4-二甲基苯乙酮、邻苯二甲酸二丁酯等。9 号样品品种是郑单

表 4 玉米籽粒全粉中相对含量峰面积大于 10^6 的共有挥发性化合物

Table 4 Co-owned VOCs with peak area greater than 10^6 in the whole corn grain powder

序号	保留时间(min)	相似度指数	英文名称	中文名称	平均峰面积	平均含量(mg/kg)
1	3.786	639	9-Octadecenoic acid (Z)-, phenylmethyl ester	9-十八烯酸(Z)-苯甲酯	2.74×10^6	0.978±0.419
2	4.732	673	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl	双环[2.1.1]己烷-2-醇, 2-四苯	8.72×10^6	2.935±0.772
3	4.902	896	Dodecane	正十二烷	1.27×10^7	4.345±1.297
4	6.157	688	1,3,7-Octatrien-5-yne	1,3,7-辛三烯-5-炔	3.76×10^6	1.157±0.476
5	6.425	690	9-Octadecen-12-ynoic acid, methyl ester	9-十八烯-12-炔酸甲酯	1.53×10^6	0.522±0.333
6	8.194	850	3-Heptanol, 2-methyl-	2-甲基-3-庚醇	5.98×10^6	2.012±0.754
7	12.459	754	5-Hydroxy-4-octanone	5-羟基-4-辛酮	1.97×10^6	0.682±0.268
8	12.711	870	2-Propanol, 2-methyl-	叔丁醇	1.89×10^6	6.472±0.978
9	13.741	647	Octadecane, 6-methyl-	6-甲基十八烷	1.76×10^6	0.595±0.479
10	19.173	726	3-Trifluoroacetoxypentadecane	三氟乙氧基十八烷	1.32×10^6	0.447±0.218
11	26.741	831	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-5-(2-methylpropyl)-	二氢-5-甲基-5-(2-甲基丙基)-2(3H)-呋喃酮	4.56×10^6	1.553±0.520
12	46.250	786	Phthalic acid, hex-3-yl isobutyl ester	邻苯二甲酸, 六-三酰异丁酯	7.88×10^6	2.705±1.693
13	47.739	800	Octaethylene glycol monododecyl ester	月桂醇聚醚-8/辛乙烯二醇单正十二烷基酯	1.23×10^6	0.423±0.217

表 5 不同样品中峰面积大于 10^6 的特有挥发性化合物数量

Table 5 Number of specific VOCs with peak area larger than 10^6 in different samples

样品编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#
挥发性化合物数量(种)	14	11	5	4	4	6	7	6	16	11

958, 产地是凉爽的山区地区, 其中检测出三萜酯-缬氨酸、四乙酰-D-二甲基腈、十四烷、人参炔 E 等特殊成分。

2.4 挥发性物质含量样品间差异显著性检验

表 3 的样品挥发性物质相对总含量数据, 用已知总体方差的两个样品平均数差异显著性检验方法[21]检测两两样品间含量差异, 见表 6, 可看出: a.品种间总含量具显著或极显著性差异(P<0.05, P<0.01), 黄 1 号和黄 2 号是高含量品种, 郑单 958、黄 3 号和黄 4 号是中等含量品种; b.不同贮藏时间之间比较, 总含量差异显著(P<0.05), 如 1#到 3#之间, 5#与 6#之间, 相同品种, 不同贮藏时间, 含量差异显著(P<0.05)。黄 1 号的 3 个样品, 贮藏时间越长, 挥发性物质总含量下降越多, 每年损失约 15%; 黄 2 号的磨粉样品(10#), 自然存放仅 1 年, 挥发性物质总含量下降 31.98%; c.9#样品, 是中等含量品种郑单 958, 贮藏 3 年, 总含量仍在高含量水平, 与黄 1 号和黄 2 号当年样品差异不显著, 推测样品本身挥发性物质含量高或其在贮藏期间损耗小; 该样品产地河南栾川, 聚酯袋密封抽真空包装, 2017 年收存, 5 ℃ 低温下贮存, 高含量挥发物可能与样品产地有关, 贮藏期间损耗小与包装有关, 隔绝空气的密封包装能有效防止香气物质溢散。

3 结论与讨论

玉米可食用, 籽粒具高能量, 也具高含量保健成分, 虽然目前在我国退出居民主食地位, 但由于其特

表 6 10 个样品间挥发性物质相对总含量差异显著性检验(t 检验)

Table 6 Difference significant test (t-test) on relative total content of VOCs among ten samples

样品编号	样品及处理	总含量(mg/kg)	显著性分析								
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
1#	当年黄1号籽粒	63.788									
2#	贮藏6个月黄1号籽粒	51.062	3.928**								
3#	贮藏18个月黄1号籽粒	36.660	8.373**	4.445**							
4#	当年郑单958籽粒	50.451	4.116**	0.189	−4.256**						
5#	贮藏24个月黄2号籽粒	37.747	8.037**	4.110**	−0.335	3.921**					
6#	当年黄2号籽粒	65.145	−0.419	−4.346**	-8.792**	-4.535**	-8.456**				
7#	贮藏18个月黄3号籽粒	40.368	7.228**	3.300**	−1.145	3.112*	-0.809	7.647**			
8#	贮藏12个月黄4号籽粒	39.848	7.389**	3.461**	−0.984	3.272**	−0.649	7.808**	0.160		
9#	贮藏36个月玉米糁	68.001	−1.300	−5.228**	−9.673**	−5.417**	−9.338**	−0.881	−8.529**	−8.689**	
10#	贮藏12个月黄2号全粉	44.308	6.012**	2.084	−2.361*	1.896	−2.025	6.431**	−1.216	−1.377	7.313**

注: 样品总体均值=49.360; 总体方差=96.630; 总体标准差=10.757; 总体标准误=3.243; $t_{10,0.05}$=2.228; $t_{10,0.01}$=3.16; *表示差异显著, P<0.05; **表示差异极显著, P<0.01。

殊营养和人们的膳食习惯，作为调节食物原料目前仍保持相当利用数量。玉米的食用品质，香味物质是重要组成成分，本文用不同品种、同一品种新收获籽粒和陈化籽粒、同一品种不同产地等处理的籽粒全粉，检测其挥发性物质种类和含量，发现物质种类达 100 余种，单品种 60~70 种，不少于小麦[3]。高含量组分 20 余种，累加含量达品种总含量 80%。高含量组分中可分为共有成分和特有成分，共有成分中发现正十二烷和叔丁醇含量最高，达 4.345 和 6.472 mg/kg，可认为是重要成分；特有成分品种间变化较大，在一些品种中含量极高，如甲基 3,6-十八碳二炔酸酯，在黄 2 号中超总挥发性香气物质含量的 20%。检测结果还显示，5 个品种中挥发性香气物质相对总含量为 36.660~68.001 mg/kg，品种间差异显著，陈化后含量下降，磨碎的全粉贮存后含量下降幅度更大，但真空包装含量损耗轻微；山区地区生产的籽粒比平原地区生产的籽粒含量显著提高，等等，这些结果为玉米籽粒香味物质评价、品种改良指标参考、贮藏方法改进等提供了重要实验数据。

3.1　玉米香气物质组分和含量

检测结果显示，玉米籽粒中挥发性物质种类可检测到 100 种以上，但 80% 的物质由 20 余种物质组成，这与过去报道的籽粒玉米中组分数量和特征基本一致[7−13]，但本文结果与过去鉴定的组分比较，相似成分多，相同成分少，相同成分不超过 10%，相似成分是同类物，差异主要是碳(C)的数目不同、侧链甲基位置不同或功能基氧化程度不同，如十二烷、十四烷、十六烷、十八烷、6-甲基十八烷，壬酮和壬醛，月桂醇和月桂酸等。这些差异可能来自于玉米籽粒在贮藏期间的持续转化和检测时样品前处理不同。玉米香气物质的绝对含量过去报道也较少，主要原因是鉴定的挥发性物质不稳定，单物质标准样品纯化较难、鉴定程序复杂等，因此过去考察含量的研究多使用归一法相对含量参数[7−9,12−13]，但归一法参数更多反映的是组分的构成，不反映含量。本文用内标法计算总近似含量，这是一个相对内标物 2-甲基-3-庚酮的含量结果。检测结果显示当年收获籽粒样品高含量组的样品总含量在 60~70 mg/kg 范围级别，中等含量在 50~60 mg/kg 级别，低含量组在 36~50 mg/kg 级别。已知玉米的香气物质含量在粮食作物中相对较低，低于小麦[11]，小麦中也鲜有绝对含量报道，因此成熟玉米籽粒中的挥发物含量还需更多的测定和特定内标物的利用。

3.2　玉米香气物质的关键成分

本研究期望鉴定出成熟玉米籽粒中的关键性香味物质及含量，建立玉米食用品质的核心指标，但关键性成分的鉴定，需较多的研究结果支持。所谓关键性成分，一般认为，一是有典型的玉米香味，二是含量较高[1−3]。上世纪 70 年代国外在甜玉米中鉴定出二甲基硫醚是特征香味物质[4]，但该物质是在加热中产生的，在生玉米中不存在。非甜玉米中很少检测到二甲基硫醚[22]，籽粒玉米均是非甜玉米，因此不易检测到该物质。还有研究认为乙酸乙酯是玉米高含量香气物质[23]，但马良等[13] 检测玉米陈化 0、60、120 和 180 d 后的香气物质变化，只有 120 d 样品检测到乙酸乙酯，这表明玉米的香味物质在籽粒中不稳定，不同品种可能不同。马良等[13] 认为玉米香味的关键性物质不是一种或少数几种，而是一组，本研究发现高含量物质正十二烷和叔丁醇，还有特有的高含量成分，如甲基 3,6-十八碳二炔酸酯，可认为是重要挥发性物质，是否关键组分，还需进一步鉴定和更多检测。

3.3　影响香气物质种类和含量改变的因素

实验结果中检测到 3 个影响香气物质种类和含量改变的因素。第一是品种。过去几乎所有的报道，主要是糯质、甜质品种的报道，均表明香气物质种类和含量在品种间存在差异[7−13,24−25]，本研究结果也显示籽粒品种之间存在显著差异，这表明该差异是品种特性，因而意味着食用玉米品种可改良，可创新优质品种；第二是产地。9#样品品种是郑单 958，香气物质属中等含量类型，但种植在河南栾川地区，品质明显提高，该地区海拔较高，夏季温度较低，该地区生产的玉米比较平原地区夏种秋收的玉米籽粒，外观胚乳角质化程度高，粥制食品颜色鲜黄，香气浓郁，食用品质好，2017 年收存的样品，3 年后检测挥发性物质仍在高含量水平，这表明，对玉米来说，在高海拔温凉地区种植品质更佳。已有报道，同一品种不同产地，其淀粉、蛋白质含量等食用品质也存在显著差异[15]；第三是贮存。安全贮存能保持农产品优鲜品质，延长保质期，加工业和居民均十分关注。从检测结果可看出，开放保存的玉米穗、玉米粉，香气物质损失严重，整穗保存每年损失 15% 以上，磨粉非密封保存每年损失 30% 以上，但密封保存的 9#样品，挥发性物质损失很少。马良等[13] 也有相同结果，其在 25 ℃ 密闭空间贮存玉米籽粒 180 d，除酮类物质有所下降外，其他挥发性物质没有大的改变，宋江峰等[24] 详尽分析了甜糯玉米在软包装下成分的变化，论述了密封包装的保鲜作用，这种目前成熟的包装技术，对提高玉米初加工后的粉、糁产品保质期有显著增加作用。

参考文献

[1] 苗菁，苏慧敏，张敏. 米饭中关键风味化合物的分析[J]. 食品科学，2016，37(2)：82−86. [MIAO J, SU H M, ZHANG M. Analysis of the key flavor compounds in cooked rice[J]. Food Science, 2016, 37(2): 82−86.]

[2] 刘洪，饶得花，任永浩，等. 香稻香气特征化合物 2-乙酰基-1-吡咯啉测定方法的建立[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版)，2015，41(3)：234−238. [LIU H, RAO D H, REN Y H, et al. A method on determination the 2-acetyl-l-pyrroline of aromatic rice[J]. Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences), 2015, 41(3): 234−238.]

[3] 燕雯，张正茂，刘拉平，等. 黄淮地区不同筋力冬小麦品种香气成分的 GC-MS 分析 [J]. 麦类作物学报，2011，31(2)：246−

251. [YAN W, ZHANG Z M, LIU L P, et al. Aroma compounds analysis of three different gluten winter wheat varieties by solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Triticeae Crops, 2011, 31(2): 246−251.]
[4] FLORA L F, WILEY R C. Influence of cultivar, process, maturity, and planting date on the dimethyl sulfide and hydrogen sulfide levels in sweet corn[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1974, 22(5): 816−819.
[5] BUTTERY R G, STERN D J, LING L C. Studies on flavor volatiles of some sweet corn products[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1994, 42(3): 791−795.
[6] BUTTERY R G, LING L C. Volatile flavor components of corn tortillas and related products[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1995, 43: 1078−1002.
[7] 刘玉花, 宋江峰, 李大婧, 等. 速冻甜玉米风味物质 HS-SPME/GC-MS 分析[J]. 食品工业科技, 2010, 7: 95−98. [LIU Y H, SONG J F, LI D J, et al. Analysis of volatile flavor compounds of the quickly-frozen sweet corn by HS-SPME/GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 7: 95−98.]
[8] 程媛, 吴继军, 刘忠义, 等. 不同杀菌方式的甜玉米饮料挥发性风味成分分析[J]. 现代食品科技, 2019, 35(5): 281−288. [CHENG Y, WU J J, LIU Z Y, et al. Analysis of volatile compounds in sweet corn beverage with different sterilizations[J]. Modern Food Science and Technology, 2019, 35(5): 281−288.]
[9] 沈凌雁, 牛丽影, 刘春菊, 等. 不同品种鲜食糯玉米清汁与籽粒中挥发性成分比较[J]. 核农学报, 2021, 35(4): 902−910. [SHEN L Y, NIU L Y, LIU C J, et al. Comparison of volatile components in clear juice and kernel of different fresh-edible waxy corn cultivars[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, 35(4): 902−910.]
[10] 李云峰, 范競升, 陈冰琳, 等. 3 个甜玉米品种在不同储藏条件下可溶性固形物含量及挥发性风味成分变化[J]. 华南农业大学学报, 2021, 42(3): 33−44. [LI Y F, FAN J S, CHEN B L, et al. Changes of soluble solid contents and volatile flavor components of three sweet corn cultivars under different storage conditions[J]. Journal of South China Agricultural University, 2021, 42(3): 33−44.]
[11] 吴幼茹, 刘诗宇, 樊晓璐, 等. GC-O-MS 分析 5 种酿酒原料中蒸煮香气成分[J]. 食品科学, 2016, 37(24): 94−98. [WU Y R, LIU S Y, FAN X L, et al. Analysis of aroma components of five different cooked grains used for Chinese liquor production by GC-O-MS[J]. Food Science, 2016, 37(24): 94−98.]
[12] 徐瑞, 李洪军, 贺稚非. 玉米冻藏过程中挥发性成分变化及主成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(1): 210−217. [XU R, LI H J, HE Z F. Changes and principal component analysis of volatile compounds in corn ears during frozen storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(1): 210−217.]
[13] 马良, 王若兰. 玉米储藏过程中挥发性成分变化研究[J]. 现代食品科技, 2015, 37(7): 316−325. [MA L, WANG R L. Changes in volatile components of maize during storage[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 37(7): 316−325.]
[14] 国家统计局. 关于 2017 年粮食产量的公告 [EB/OL]. 2017-12-08.http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/201712/t20171208_1561546.html. [National Bureau of Statistics. Announcement on grain output in 2017[EB/OL]. 2017-12-08. http://www.stats.gov.cn/tjsj/zxfb/201712/t20171208_1561546.html.]
[15] 滕超, 张小涵, 周明春, 等. 不同产地不同玉米品种营养品质差异性分析[J]. 农产品加工, 2011(3): 50−52. [TENG C, ZHANG X H, ZHOU M C, et al. Analysis on the difference of nutritional quality of different com varieties in different producing areas[J]. Farm Products Processing, 2011(3): 50−52.]
[16] 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 X Q, ZHANG Y R, ZHANG Y. Aging mechanism of stored maize and the relationship between its volatile components and quality[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(7): 242−246.]
[17] 张茜, 刘炜伦, 路亚楠, 等. 顶空气相色谱-质谱联用技术的应用进展[J]. 色谱, 2018, 36(10): 962−971. [ZHANG X, LIU W L, LU Y N, et al. Recent advances in the application of headspace gas chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(10): 962−971.]
[18] 孙嘉卿, 冯涛, 张灿, 等. 结合 GC-MS 和 GC-IMS 分析不同处理方式下玉米的挥发性风味物质[J]. 粮油食品科技, 2021, 29(1): 1−9. [SUN J Q, FENG T, ZHANG C, et al. Analysis of volatile flavor compounds in corn under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2021, 29(1): 1−9.]
[19] WANG X Y, XIE J. Study on the volatile organic compounds and its correlation with water dynamics of big eye Tuna(*Thunnus obesus*) during cold storage[J]. Molecules, 2019, 24(17): 3119.
[20] 朱力杰, 石月, 刘秀英, 等. 固相微萃取-气质联用分析玉米煎饼的挥发性风味物质[J]. 食品工业科技, 2016, 37(10): 102−105,122. [ZHU L J, SHI Y, LIU X Y, et al. Solid phase micro-extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry analysis of volatile flavor compounds of corn pancake[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(10): 102−105,122.]
[21] 南京农业大学. 田间实验和统计方法 [M]. 第 2 版. 北京: 农业出版社, 1995: 72−76. [Nanjing Agricultural University. Field experiment and statistical methods[M]. 2nd Edition. Beijing: China Agricultural Press, 1995: 72−76.]
[22] BILLS D D, KEENAN T W. Dimethyl sulfide and its precursor in sweet corn[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2002, 16(4): 643−645.
[23] 宋江峰, 李大婧, 刘春泉. 贮藏过程中京甜紫花糯 2 号玉米软罐头的主要挥发性风味成分的变化[J]. 核农学报, 2011, 25(5): 980−987. [SONG J F, LI D J, LIU C Q. Changes of flavor compounds in “Jingtian No.2” waxy corn soft can during storage[J]. Journal of Nuclear Agricultural Science, 2011, 25(5): 980−987.]
[24] 宋江峰, 李大婧, 刘春泉, 等. 甜糯玉米软罐头主要挥发性物质主成分分析和聚类分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(10): 2122−2131. [SONG J F, LI D J, LIU C Q, et al. Principal components analysis and cluster analysis of flavor compositions in waxy corn soft can[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(10): 2122−2131.]
[25] REVILLA P, ANIBAS C M, TRACY W F. Sweet corn research around the world 2015–2020[J]. Agronomy, 2021, 11: 534.