

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.03.020

郭瑞, 李盼盼, 张晓莉, 等. SPME-GC-MS/MS 结合多元统计分析研究不同储藏年份玉米风味物质差异[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(3): 179-186.

GUO R, LI P P, ZHANG X L, et al. Diversity analysis of volatile flavor compounds of corn with various storage years based on SPME-GC-MS/MS and multivariate statistical analysis[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(3): 179-186.

SPME-GC-MS/MS 结合多元统计分析 研究不同储藏年份玉米风味物质差异

郭 瑞¹, 李盼盼^{1,2}, 张晓莉³, 范维燕¹, 李晓东³, 杨晓春³, 张 炜¹, 杨永坛¹✉

1. 国家粮食和物资储备局科学研究院 粮油质量安全研究所, 北京 100037;
2. 河南工业大学 粮油食品学院, 河南 郑州 450001;
3. 岛津企业管理(中国)有限公司创新中心, 北京 100020)

摘 要: 风味物质是玉米食用品质和营养价值的重要衡量指标, 玉米储藏过程中的品质劣变与其风味物质含量密切相关。采用固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱联用技术对 2019—2022 年共 4 个年份收获的玉米样品进行检测, 并采用主成分分析和偏最小二乘法判别分析法对风味物质相对含量进行多元统计分析。结果表明, 玉米中共检出挥发性风味物质 129 种, 包括醇类、醛类、酮类、酯类、苯系物、杂环化合物、酸类、醚类、炔类和酚类物质。固相微萃取的最优条件为样品用量 6 g、萃取温度 70 °C、萃取时间 60 min。多元统计分析结果显示, 玉米挥发性风味物质与储藏年限存在一定的相关性。根据变量投影重要性, 有 47 种化合物在不同年份玉米间具有显著性差异。其中 1-辛烯-3-醇、丁酸橙花酯和 2-正戊基呋喃相对含量随玉米储藏年份延长而增加, DL-泛酰内酯、辛酸甲酯和 2-乙酰基呋喃相对含量随玉米储藏年份延长而减少, 这 6 种化合物被鉴定为特征差异化合物。由此构建偏最小二乘判别分析分类模型, 该模型对玉米储藏年份具有良好的区分性 ($R^2=0.99$, $Q^2=0.97$, 预测精确度为 1), 可为玉米储藏品质的动态监测提供技术手段, 对保障国家粮食安全和节粮减损具有重要意义。

关键词: 玉米; 储藏年份; 风味物质; 多元统计分析; 固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱

中图分类号: TS201.6 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2024)03-0179-08

网络首发时间: 2024-05-09 15:07:21

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.3863.TS.20240509.1220.034>

Diversity Analysis of Volatile Flavor Compounds of Corn with Various Storage Years Based on SPME-GC-MS/MS and Multivariate Statistical Analysis

GUO Rui¹, LI Pan-pan^{1,2}, ZHANG Xiao-li³, FAN Wei-yan¹, LI Xiao-dong³,
YANG Xiao-chun³, ZHANG Wei¹, YANG Yong-tan¹✉

收稿日期: 2023-10-22

基金项目: 技术委托横向项目 (H23065)

Supported by: Technical Commission Horizontal Project (No. H23065)

作者简介: 郭瑞, 女, 1991 年出生, 博士, 助理研究员, 研究方向为粮油质量安全分析与控制。E-mail: gr@ags.ac.cn

通讯作者: 杨永坛, 男, 1971 年出生, 博士, 研究员, 研究方向为粮油质量安全。E-mail: yyt@ags.ac.cn

- (1. Institute of Grain and Oil Quality and Safety, Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China; 2. School of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou, Henan 450001, China; 3. Shimadzu CO., LTD. China Innovation Center, Beijing 100020, China)

Abstract: Flavor compounds are important indicators of edible quality and nutritional value of corn. The quality deterioration of corn during storage is closely related to its flavor compounds. Corn samples harvested in four years from 2019 to 2022 were detected by solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (SPME-GC-MS/MS), and multivariate statistical analysis of flavor compounds relative content was carried out by principal component analysis and partial least squares discriminant analysis. The results showed that 129 volatile flavor compounds were detected in corn, including alcohols, aldehydes, ketones, esters, benzenes, heterocycles, acids, ethers, hydrocarbons and phenols. The multivariate statistical analysis showed that volatile flavor compounds and storage years of corn were correlated. According to the importance of variable projection, 47 compounds had significant diversity between corn samples with various storage years. Among them, the relative contents of 1-octen-3-ol, neryl butyrate and 2-pentylfuran increased with the extension of corn storage years, while the relative content of pantolactone, methyl octanoate and 2-acetylfuran decreased with the extension of corn storage years. These 6 compounds were identified as characteristic differential compounds. The partial least squares discriminant analysis classification model was constructed, and had good discrimination for corn storage years ($R^2=0.99$, $Q^2=0.97$, prediction accuracy was 1). The model will provide technical means for dynamic monitoring of corn storage quality, which is of great significance for ensuring national food security and reducing grain loss.

Key words: corn; storage years; flavor compounds; multivariate statistical analysis; SPME-GC-MS/MS

中国是世界粮食大国，粮食安全对经济发展和社会和谐至关重要。立足于人口基数庞大的国情，我国实施特有的国家储备粮制度，以加强对粮食的宏观控制能力^[1]。粮食在贮藏期间会受到温度、湿度、微生物等环境因素影响，其食用品质和营养价值也会随着储藏时间延长而发生改变^[2]。玉米是我国主要粮食作物之一，也是我国储备粮的重要组成^[3]。由于玉米原始水分含量相对较高，同时内部富含脂肪，其相较于其他粮食品种储藏稳定性较差，易发生品质劣变，进而影响其种用、食用和加工品质^[4]。因此在玉米收购入仓和轮换出库前对其储藏品质进行分析十分必要，引起了研究人员的广泛关注。

挥发性风味物质是影响玉米食用和加工的主要因素之一，风味物质的类型、含量以及它们之间的相互作用共同决定着玉米的风味^[5]。玉米储藏过程中风味物质含量变化间接反映其品质改变，因此越来越多的研究人员通过测定玉米中典型挥发性风味物质对其进行品质鉴别^[6]。贾菲芸

等^[7]采用气相色谱-质谱联用技术从收获后自然贮藏的玉米籽粒种鉴定出了 101 种挥发性物质，可分为 12 类，其中的酯、烷、酮数量较多，其次是醇、醛、酰胺等。徐瑞等^[8]采用顶空固相微萃取-气质联用法对不同冻藏温度下贮藏玉米挥发性风味成分的种类和相对含量进行分析，共检出烃类、醇类、醛类、酮类、酸类、酯类和少量其他类 7 大类物质，共 259 种挥发性化合物。李云峰等^[9]采用顶空固相微萃取-气质联用对 3 种甜玉米品种在不同储藏条件下的挥发性风味成分的变化进行分析，结果显示储藏温度和时间均会影响甜玉米可溶性固形物含量及挥发性物质的种类和含量。马良等^[10]利用顶空固相微萃取-气质联用技术对玉米常温连续储藏 180 天期间挥发性成分的变化进行分析，为研究玉米储藏过程中挥发性成分的变化规律提供参考。王玮棋等^[11]利用气相色谱质谱联用技术，对玉米种子在萌发过程中代谢情况进行了分析，得出有机酸、氨基酸及糖类物质在代谢途径中影响较为显著。周显青等^[12]采用

顶空气相色谱-质谱联用法对不同储藏年份玉米挥发性成分进行测定, 鉴定出 10 种较为典型的挥发性物质。上述研究表明, 玉米挥发性风味物质的种类和含量受不同储藏条件的影响, 但尚未阐明不同储藏时间玉米的特征差异物质。

固相微萃取技术能对含量较低、挥发性较弱的物质进行富集, 在挥发性物质检测中具有方便、灵敏、高效的优点, 在食品风味物质检测领域应用广泛^[13-14]。本研究以吉林地区 2019—2022 年收获玉米为研究对象, 采用固相微萃取-气相色谱-三重四极杆质谱联用技术 (solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, SPME-GC-MS/MS) 对玉米储藏过程中的风味物质进行检测, 并结合主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和偏最小二乘法判别分析 (partial least squares discriminant analysis, PLS-DA) 进行数据分析, 阐明不同储藏年份玉米的特征差异物, 建立玉米储藏年份判别模型。以期为玉米储藏品质的动态监测提供技术手段, 更好地指导储备玉米科学储存与适时更新轮换。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米籽粒, 分别采集自 2019—2022 年, 于 4 °C 低温库中保存, 产地为吉林。其中 2019 年 17 份、2020 年 8 份、2021 年 10 份、2022 年 10 份, 共 45 份样品。

气相色谱-三重四极杆质谱联用仪 (GC-MS/MS, TQ8040)、AOC-6000 多功能进样平台、SPME Arrow 进样针: 日本岛津公司; SQP 电子天平 (精度 0.000 1 g): 德国 Sartorius 公司; 20 mL 顶空瓶: 上海安谱实验科技股份有限公司; 吉林地区玉米籽粒样品, 分别采集自 2019、2020、2021 和 2022 年, 于 4 °C 低温库中保存。

1.2 实验方法

1.2.1 风味物质检测

采用配置多功能进样平台的 GC-MS/MS 联用仪进行样品检测。首先称取玉米籽粒样品于 20 mL 顶空瓶中密封, 置于多功能进样平台上, 在 60 °C 下振荡孵育 20 min。将 SPME Arrow (DVB/Carbon

WR/PDMS, 外径 1.10 mm, 固定相厚度 120 μm) 在 260 °C 下老化 10 min, 插入顶空瓶中进行固相微萃取, 样品瓶振荡速度为 250 rpm, 对萃取温度和萃取时间进行优化, 样品解吸时间为 2 min。

1.2.2 GC-MS 条件

色谱柱: 聚乙二醇极性毛细管柱 (SH-PolarWax, 60.0 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度: 250 °C; 初始柱温 40 °C; 升温程序: 40 °C 保持 5 min, 3 °C/min 升温至 250 °C, 保持 15 min; 载气: 高纯氦气; 流速: 1.00 mL/min; 进样方式为: 不分流进样。

电离源: 电子轰击电离源; 离子源温度: 200 °C; 接口温度: 250 °C; 数据采集方式: 多反应监测 (MRM) 与全扫描 (Scan) 同时采集; 质量扫描范围: 33~550 m/z; 质谱库: 岛津香味物质数据库 (Smart Aroma Database)。

1.3 数据处理

采用岛津香味物质数据库搭配的方法测定正构烷烃混合标准品并进行峰识别, 用于调整目标组分的保留时间。利用正构烷烃数据及质谱数据库建立 MRM 方法, 对玉米样品中检出的风味物质进行筛查。定性分析: 采用 GCMSsolution 软件进行数据处理, 将 2019 至 2022 年玉米样品中普遍检出的风味物质谱图与岛津香味物质数据库中的标准谱图进行比较, 同时结合保留时间和特征离子对挥发性化合物进行鉴定。定量分析: 通过峰积分获得风味物质的峰面积, 按照峰面积归一化法对其相对百分含量进行计算。多元统计分析: 采用 MetaboAnalyst 5.0 (www.metaboanalyst.ca) 进行 PCA 和 PLS-DA 分析。采用 Excel Microsoft 365 软件进行数据处理, 采用 Origin 2021 软件进行图像绘制。

2 结果与讨论

2.1 玉米风味物质基本分析

图 1 为玉米样品的 GC-MS/MS 总离子流图, 该样品来自 2019 年, 编号为 2019-D-JL-152。结合保留时间和特征离子对, 并对照质谱库标准谱图, 共鉴定出挥发性风味物质共 129 种, 包括醛类、醇类、酯类、酮类、苯系物、杂环类、酸类、

醚类、烃类和酚类化合物共 10 类。检出化合物中醛类物质相对含量最丰富，共检出 26 种；其次是醇类物质，共检出 23 种；酯类物质为第三大类挥发性物质，共检出 17 种；酮类和苯系物均检出 16 种；杂环类和酸类物质分别检出 15 种和 10 种；醚类、烃类和酚类物质检出种类相对较少，分别检出 3 种、2 种和 1 种。对不同储藏年份玉米中各类风味物质的相对含量进行分析，结果列于表 1 中。可以看出其中酸类物质相对含量最高，是玉米中的主要挥发性风味物质，不同储藏年份玉米中酸类物质相对含量在 41.14%~57.57%之间。其次是醛类物质，不同储藏年份玉米中醛类物质相对含量在 13.69%~18.68%之间。醇类、酯类、杂环类和酮类物质也是玉米风味的重要来源，不同储藏年份玉米中相对含量分别在 8.36%~11.66%、

表 1 不同储藏年份玉米挥发性风味物质的相对含量
Table 1 Relative contents of volatile flavor compounds in corn with various storage year

化合物类别	相对含量/%			
	2019 年	2020 年	2021 年	2022 年
醛类	13.69	16.68	14.31	18.68
醇类	8.57	11.66	9.20	8.36
酯类	7.46	8.30	7.57	5.67
酮类	4.47	6.87	5.02	8.63
苯系物	1.86	3.98	1.98	1.43
杂环类	4.77	8.56	5.67	9.07
酸类	57.57	41.14	54.11	46.54
醚类	1.04	2.22	1.55	1.06
烃类	0.10	0.15	0.12	0.16
酚类	0.47	0.44	0.47	0.40

5.67%~8.30%、4.77~9.07%、4.47%~8.63%之间。苯系物、醚类、烃类和酚类物质在不同年份储藏玉米中相对含量均低于 5%。上述结果表明，不同储藏年份玉米中风味物质相对含量发生变化，需进一步探究二者之间的相关性。

2.2 不同储藏年份玉米风味物质多元统计分析

2.2.1 不同储藏年份玉米的 PCA 分析

PCA 是一种降维的多元数理统计方法，可以将样本中的多个指标在保持原有信息的前提下简化为较少的几个综合指标^[15-16]。为进一步明确风味物质含量与玉米储藏年份之间的关系，采用 MetaboAnalyst 5.0 对 SPME-GC-MS/MS 数据进行统计分析，经 Z-score 标准化处理后获得的挥发性风味物质 PCA 分析得分图。从图 2 (A) 可以看出，

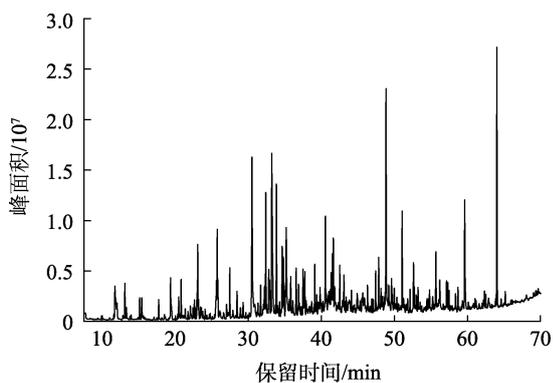
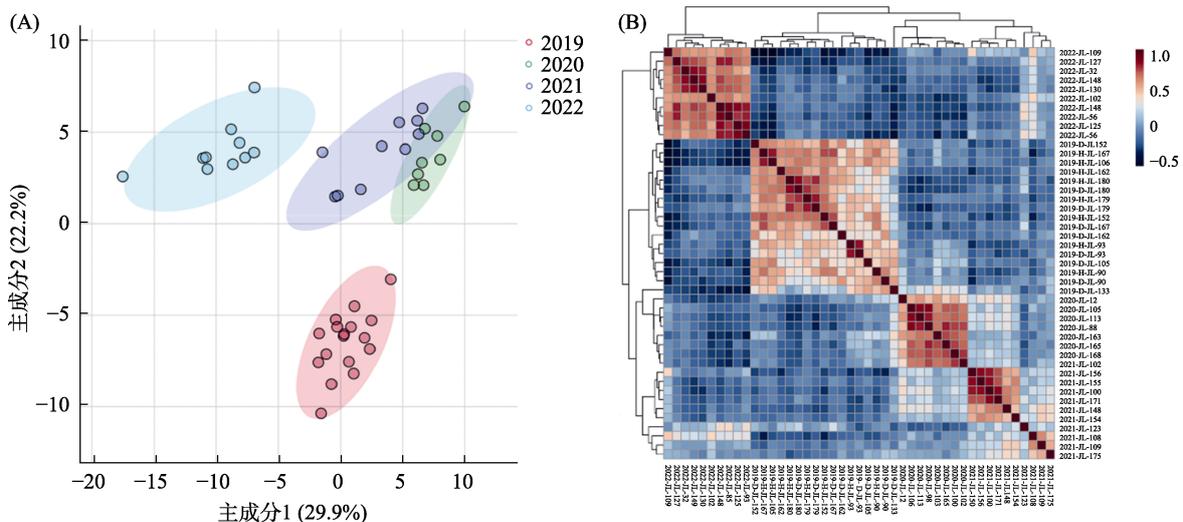


图 1 2019 年玉米样品总离子流色谱图
Fig.1 Total ion current chromatogram of corn samples in 2019



注：(A) 主成分分析得分图；(B) 皮尔逊相关分析。

Note: (A) Principal component analysis score map; (B) Pearson correlation analysis.

图 2 2019—2022 年玉米风味物质的主成分分析结果

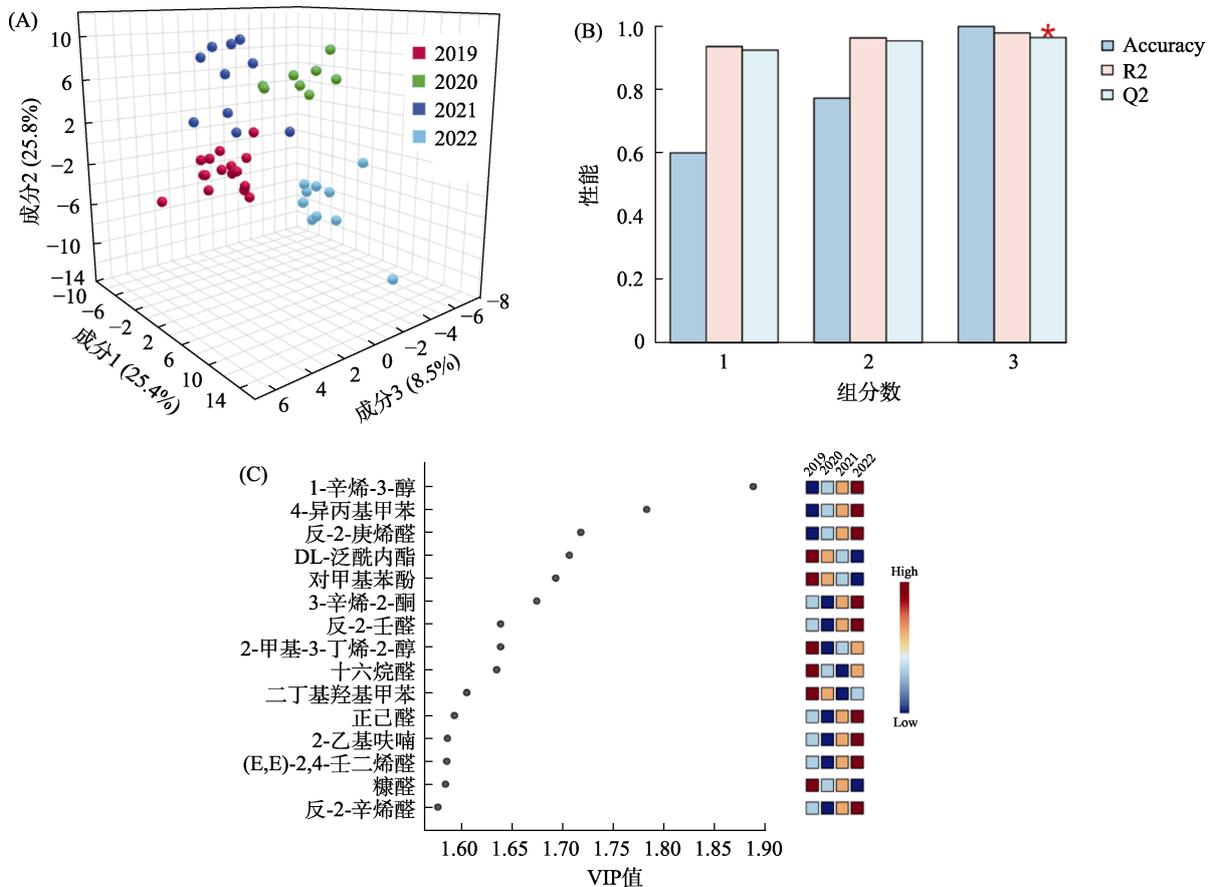
Fig.2 The results of principal component analysis flavor compounds in corn from 2019 to 2022

PCA 模型中第一主成分占总方差的 29.9%，第二主成分占总方差的 22.2%，不同储藏年份玉米呈一定的聚类趋势。其中 2019 年和 2022 年储藏玉米区分度较为显著，表明该模型对储藏年份相差较大的样品区分能力较强。对样品组进行皮尔逊相关分析，结果如图 2 (B) 所示，表明每个样品组与其相应的样品组之间有很强的正相关性。

2.2.2 不同储藏年份玉米的 PLS-DA 分析

PLS-DA 是一种有监督的判别分析统计方法，该方法能减少变量间多重共线性产生的影响，可用于建立挥发性风味物质与玉米储藏年份的关联模型^[17]。为进一步直观体现不同储藏年份玉米的风味物质特征，对检测数据进行了 PLS-DA 分析。如图 3 (A) 所示，PLS-DA 模型中成分 1 贡献率为 25.4%，成分 2 贡献率为 25.8%，成分 3 贡献率为 8.5%。4 个储藏年份的样品分别聚为一类，表明不

同年份间玉米的挥发性化合物差异显著。利用 5 倍交叉验证对 PLS-DA 模型的预测精确度和拟合度进行验证，结果如图 3 (B) 所示，使用 3 个组分时，模型的 $R^2=0.98$ ， $Q^2=0.96$ ，预测精确度为 1.0，表明模型具有较好的预测能力。变量投影重要性 (variable importance in projection, VIP) 可以用来辅助 PLS-DA 模型中标志变量因子的筛选，VIP 值数值越大，表明该风味物质在不同年份玉米中的含量差异越大，对储藏年份判别分类贡献度越高^[18-19]。按照 VIP 值大于 1 的标准，共筛选出 47 种关键差异化合物，化合物信息列于表 2 中。由图 3 (C) 可以看出 1-辛烯-3-醇、4-异丙基甲苯、反-2-庚烯醛、DL-泛酰内酯、对甲基苯酚、3-辛烯-2-酮、反-2-壬醛、2-甲基-3-丁烯-2-醇、十六烷醛、二丁基羟基甲苯、正己醛、2-乙基呋喃、(E,E)-2,4-壬二烯醛、糠醛和反-2-辛烯醛等对分类模型贡献较大。



注：(A) 三维 PLS-DA 得分图；(B) 不同组分数下 PLS-DA 分类性能；(C) VIP 得分图。

Note: (A) Three-dimensional PLS-DA loading plot; (B) PLS-DA classification using the different number of components; (C) VIP score.

图 3 2019—2022 年玉米风味物质的偏最小二乘判别分析结果

Fig.3 The results of PLS-DA of flavor compounds in corn from 2019 to 2022

表 2 偏最小二乘分析模型中 VIP ≥ 1 的风味物质
Table 2 Flavor compounds of VIP ≥ 1 in PLS-DA model

序号	风味物质名称	CAS 号	分子式	VIP 值	气味描述
1	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	C ₈ H ₁₆ O	1.888 6	蘑菇味
2	4-异丙基甲苯	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	1.783 2	汽油、柑橘味
3	反-2-庚烯醛	18829-55-5	C ₇ H ₁₂ O	1.717 9	脂肪、杏仁味
4	DL-泛酰内酯	79-50-5	C ₆ H ₁₀ O ₃	1.706 6	甘草味
5	对甲基苯酚	106-44-5	C ₇ H ₈ O	1.693 2	烟味
6	3-辛烯-2-酮	18402-82-9	C ₈ H ₁₄ O	1.674 4	坚果味
7	反-2-壬醛	18829-56-6	C ₉ H ₁₆ O	1.638 7	黄瓜、脂肪味
8	2-甲基-3-丁烯-2-醇	115-18-4	C ₅ H ₁₀ O	1.638 7	草药味
9	十六烷醛	629-80-1	C ₁₆ H ₃₂ O	1.634 7	厚纸板味
10	二丁基羟基甲苯	128-37-0	C ₁₅ H ₂₄ O	1.605 2	霉味
11	正己醛	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	1.592 9	牛油、脂肪味
12	2-乙基呋喃	3208-16-0	C ₆ H ₈ O	1.586 1	烟熏焦香味
13	(E,E)-2,4-壬二烯醛	5910-87-2	C ₉ H ₁₄ O	1.585 4	脂肪、草坪味
14	糠醛	98-01-1	C ₅ H ₄ O ₂	1.584 1	面包、杏仁味
15	反-2-辛烯醛	2548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	1.576 6	坚果、脂肪味
16	反-2-辛烯-1-醇	18409-17-1	C ₈ H ₁₆ O	1.574 1	肥皂、塑料味
17	间二甲苯	108-38-3	C ₈ H ₁₀	1.561 3	塑料味
18	丁酸橙花酯	999-40-6	C ₁₄ H ₂₄ O ₂	1.555 9	花香甜味
19	邻二甲苯	95-47-6	C ₈ H ₁₀	1.543 4	天竺葵味
20	对甲基苯异丙醇	1197-01-9	C ₁₀ H ₁₄ O	1.531 8	柑橘、果汁味
21	对二甲苯	106-42-3	C ₈ H ₁₀	1.502 7	甜味
22	辛酸甲酯	111-11-5	C ₉ H ₁₈ O ₂	1.471 0	柑橘味
23	2-正戊基呋喃	3777-69-3	C ₉ H ₁₄ O	1.469 4	绿豆、黄油味
24	乙酸苜酯	140-11-4	C ₉ H ₁₀ O ₂	1.453 1	水煮蔬菜味
25	苯甲腈	100-47-0	C ₇ H ₅ N	1.443 1	酸败味
26	反-2-己烯醛	6728-26-3	C ₆ H ₁₀ O	1.417 5	苹果、草坪味
27	5-甲基呋喃醛	620-02-0	C ₆ H ₆ O ₂	1.416 6	杏仁、焦糖味
28	对甲氧基苯甲醛	123-11-5	C ₈ H ₈ O ₂	1.413 2	薄荷、甜味
29	β-紫罗兰酮	14901-07-6	C ₁₃ H ₂₀ O	1.392 1	花香、树莓味
30	香草乙酮	498-02-2	C ₉ H ₁₀ O ₃	1.386 6	香草味
31	2-乙酰基呋喃	1192-62-7	C ₆ H ₆ O ₂	1.376 0	香脂味
32	糠醇	98-00-0	C ₅ H ₆ O ₂	1.374 9	烧焦味
33	十二醛	112-54-9	C ₁₂ H ₂₄ O	1.357 8	脂肪、柑橘味
34	醋酸	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	1.355 6	酸味
35	苯甲酸丁酯	136-60-7	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	1.337 8	香脂味
36	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	C ₈ H ₁₄ O	1.321 3	蘑菇、金属味
37	1,2,4,5-四甲苯	95-93-2	C ₁₀ H ₁₄	1.228 9	甜味
38	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	C ₉ H ₁₂	1.197 9	塑料味
39	萘品醇乙酸酯	8007-35-0	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.184 6	石蜡味
40	十二醇	112-53-8	C ₁₂ H ₂₆ O	1.179 2	脂肪、石蜡味
41	仲辛酮	111-13-7	C ₈ H ₁₆ O	1.169 1	肥皂、汽油味
42	γ-壬内酯	104-61-0	C ₉ H ₁₆ O ₂	1.168 5	椰子、桃子味
43	γ-己内酯	695-06-7	C ₆ H ₁₀ O ₂	1.166 2	香草味、甜味
44	2-乙酰基吡咯	1072-83-9	C ₆ H ₇ NO	1.094 0	坚果、核桃味
45	香兰素	121-33-5	C ₈ H ₈ O ₃	1.080 3	香草味
46	5-羟甲基糠醛	67-47-0	C ₆ H ₆ O ₃	1.044 6	厚纸板味
47	甲基壬基甲酮	112-12-9	C ₁₁ H ₂₂ O	1.005 0	柑橘味

2.2.3 不同储藏年份玉米的特征差异化合物筛选

进一步比较不同年份间玉米中挥发性风味物质的差异,从检出的所有化合物中以 $VIP \geq 1$ 作为阈值,筛选出 47 种对分类贡献较大的差异化合物。对差异化合物在不同年份玉米中的含量分布进行分析,可以看出有 6 种挥发性化合物出现规律性变化。其中,1-辛烯-3-醇、丁酸橙花酯和 2-正戊基呋喃 3 种化合物含量随储藏时间的延长而增加(如图 4(A)~(C));此外,DL-泛酰内酯、辛酸甲酯和 2-乙酰基呋喃化合物的含量随储藏时间的延长而减少(如图 4(D)~(F))。

玉米中挥发性风味物质产生的途径主要包括脂类的水解和氧化、蛋白质、氨基酸的自动降解以及糖类的代谢等,此外微生物和昆虫生命活动

的代谢物也将对仓储玉米风味产生影响^[8,20]。醛类物质是脂肪氧化的主要产物,作为玉米中检出种类最为丰富的挥发性化合物,因为阈值较低而对风味贡献较大^[12],主要形成了玉米中的杏仁味、脂肪味、甜味和黄油味。研究中检出的挥发性风味物质中醇类和酯类物质含量较为丰富,1-辛烯-3-醇、丁酸橙花酯、DL-泛酰内酯和辛酸甲酯构成不同储藏年份玉米的特征差异化合物,使玉米具有柑橘味、甜味和花香味。此外,杂环类特征差异化合物 2-正戊基呋喃、2-乙酰基呋喃则形成了玉米中的绿豆味、黄油味和香脂味。风味物质的阈值、含量和种类共同决定谷物的食用风味,对不同储藏年份玉米特征差异化合物的筛选有助于玉米收储和轮换时的储藏品质鉴别。

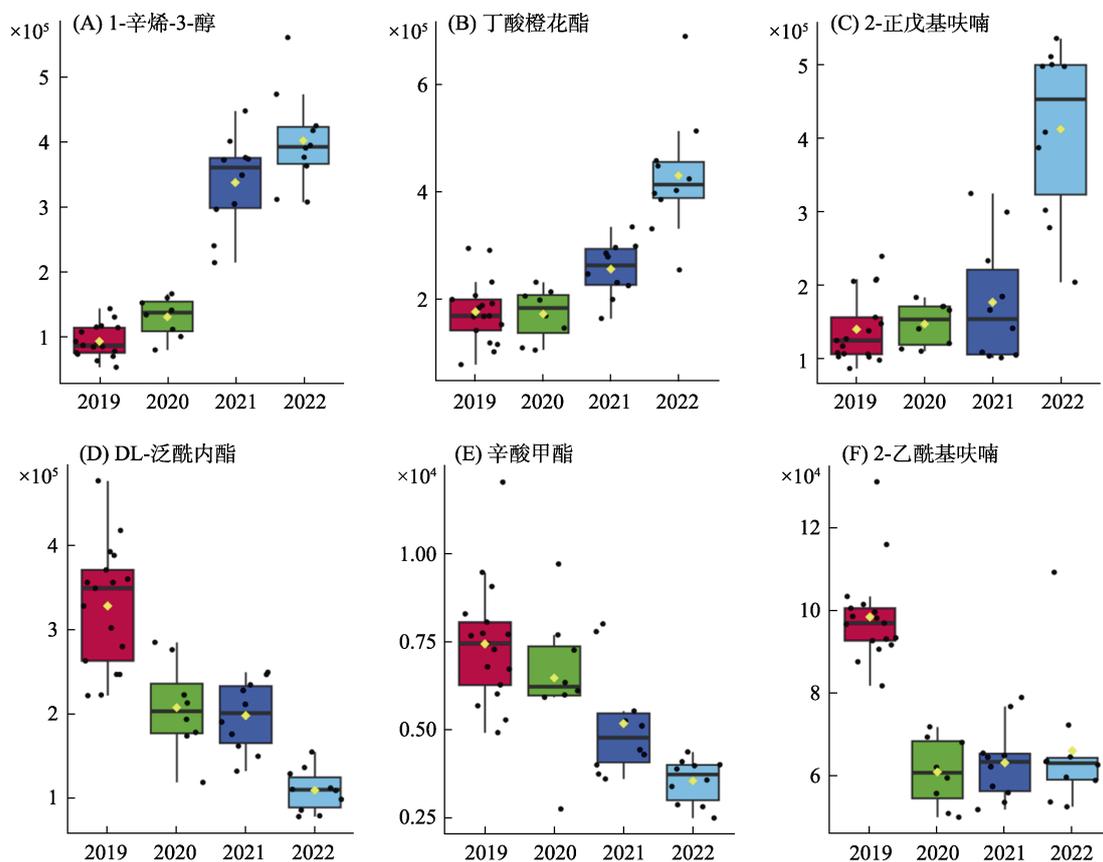


图 4 不同储藏年份玉米特征风味物质箱线图

Fig.4 Box plot for characteristic flavor compounds from corn with different storage years

3 结论

采用 SPME-GC-MS/MS 技术,对 2019 至 2022 年收获吉林地区玉米样品中挥发性风味物质进行检测,共检出包括醇类、醛类、酮类、酯类、苯

系物、杂环化合物、酸类、醚类、烃类和酚类物质在内的 10 类风味物质共 129 种。采用 PCA 和 PLS-DA 方法对不同储藏年份玉米的风味物质数据进行分析,筛选出 47 种在不同年份的玉米间具有显著性差异的化合物。根据检出的差异化合物

在不同储藏年份玉米中的含量分布构建 PLS-DA 分类模型, 结果显示 1-辛烯-3-醇、丁酸橙花酯、2-正戊基呋喃、DL-泛酰内酯、辛酸甲酯和 2-乙酰基呋喃 6 种风味物质含量随着储藏时间的延长而产生规律变化, 被确定为特征差异化合物。构建的 PLS-DA 分类模型将为不同年份玉米的储藏品质动态监测提供参考, 以更好指导储备玉米科学储存与适时更新轮换, 对保障国家粮食安全和节粮减损具有重要意义。

参考文献:

- [1] 李理, 张宇冲, 陈晋莹. 粮食新陈鉴别研究综述[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(1): 169-173.
LI L, ZHANG Y C, CHEN J Y. Research on the identification of freshness of grain[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(1): 169-173.
 - [2] 张美玲, 秦丽莹. 稻谷新陈度检测方法研究进展[J]. 粮食科技与经济, 2020, 45(2): 70-73.
ZHANG M L, QIN L Y. Study for the detection method of rice-freshness[J]. Food Science and Technology and Economy, 2020, 45(2): 70-73.
 - [3] BING Z, KUN L, HAO C, et al. Effect of thermal treatments on volatile profiles and fatty acid composition in sweet corn (*Zea mays L.*)[J]. Food Chemistry: X, 2023, 18.
 - [4] ŻYTEK A, RUSINEK R, ONISZCZUK A, et al. Effect of the consolidation level on organic volatile compound emissions from maize during storage[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2023, 16(8): 3066.
 - [5] FAN X, JIAO X, LIU J, et al. Characterizing the volatile compounds of different sorghum cultivars by both GC-MS and HS-GC-IMS[J]. Food Res Int, 2021, 140: 109975.
 - [6] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. Food Chemistry, 2020, 15(315): 126158.
 - [7] 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.
JIA F Y, YANG J, WANG J M, 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.
 - [8] 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): 210-218.
XUN 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): 210-218.
 - [9] 李云峰, 范兢升, 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.
 - [10] 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, 31(7): 316-325.
MA L, WANG R L. Changes in volatile components of maize during storage[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(7): 316-325.
 - [11] 王玮棋, 牟美睿, 杨仁杰, 等. 基于 GC-MS 的玉米萌发过程代谢组学研究[J]. 种子, 2021, 40(8): 8-14.
WANG W Q, MOU M R, YANG R J, et al. Study on metabolomics during maize germination process based on GC-MS[J]. Seed, 2021, 40(8): 8-14.
 - [12] 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(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 Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008(7): 242-246.
 - [13] WU X, YIN J, DING H, et al. The discrimination and characterization of volatile organic compounds in different areas of *Zanthoxylum bungeanum* pericarps and leaves by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Foods, 2022, 11(22): 3745.
 - [14] XIAO Y, HUANG Y, CHEN Y, et al. Discrimination and characterization of the volatile profiles of five fu brick teas from different manufacturing regions by using HS-SPME/GC-MS and HS-GC-IMS[J]. Curr Res Food Sci, 2022, 5: 1788-1807.
 - [15] YAN L, CHEN G, YU W, et al. Analysis of the aroma volatile compounds in different stabilized rice bran during storage[J]. Food chemistry, 2022, 405(Pt A): 134753.
 - [16] WENGANG J, ZIHAN Z, SHIBO Z, et al. Characterization of volatile organic compounds of different pigmented rice after puffing based on gas chromatography-ion migration spectrometry and chemometrics[J]. Food Research International, 2023, 169: 112879.
 - [17] 程超, 夏兰欣, 杜芬妮, 等. 基于 9 种风味物质的利川红 SPME 优化及 PLS-DA 风味识别[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 215-222.
CHENG C, XIA L X, DU F N, et al. Optimization of solid phase microextraction for GC-MS analysis of nine flavor compounds in Lichuan Hong Tea and flavor discrimination by partial least squares-discriminant analysis[J]. Food Science, 2021, 42(6): 215-222.
 - [18] ASIMI S, REN X, ZHANG M, et al. Fingerprinting of volatile organic compounds for the geographical discrimination of rice samples from northeast China[J]. Foods, 2022, 11(12): 1695.
 - [19] TING S, GANGCHENG W, QINGZHE J, et al. Detection of camellia oil adulteration using chemometrics based on fatty acids GC fingerprints and phytosterols GC-MS fingerprints[J]. Food Chemistry, 2021, 352.
 - [20] ONU E, VINCENZO F, ANITA L. Identification of the volatile profiles of 22 traditional and newly bred maize varieties and their porridges by PTR-QiTOF-MS and HS-SPME/GC-MS[J]. Journal of the science of food and agriculture, 2020, 101(4): 1618-1628. 
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。