

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241024001

引用格式: 陈怡岑, 曹毅, 赵旭, 等. 不同储藏条件对玉米水分迁移规律与挥发性成分变化的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(4): 26–35.

CHEN YC, CAO Y, ZHAO X, *et al.* Effects of different storage conditions on the migration pattern of water and volatile components in *Zea mays* [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(4): 26–35. (in Chinese with English abstract).

不同储藏条件对玉米水分迁移规律与挥发性成分变化的影响

陈怡岑¹, 曹毅¹, 赵旭^{1*}, 路峰², 李佳¹, 刘长生¹, 李玉¹, 董梅¹

(1. 辽宁省粮食科学研究所, 沈阳 110000; 2. 辽宁省粮食和物资储备事务服务中心, 沈阳 110000)

摘要: **目的** 探究不同储藏条件对玉米水分迁移规律及挥发性成分变化的影响, 进而筛选出特征性挥发性成分。**方法** 采用低场核磁共振技术(low field-nuclear magnetic resonance, LF-NMR)和气相离子迁移谱技术(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)研究在解除控温控湿条件下玉米的微观水分、挥发性成分组成及其相对含量的变化情况。**结果** 随着储藏时间的延长, 水分、脂肪酸值、淀粉、醇溶蛋白指标均发生一定变化。储藏 30 d 时水分含量达到平衡; 脂肪酸值在 30 °C 65% RH 储藏 90 d 时数值最大为 46.11 mgKOH/100 g, 在储藏 120 d 脂肪酸值仍为宜存; 20 °C 储藏条件有利于淀粉含量积累; 醇溶蛋白受温度影响较明显; 在 65% RH 条件下, 随着储藏温度的升高, 结合水分含量逐渐降低, 出现了 T20 强结合水向 T21 弱结合水转化, T22 强结合水向 T23 弱结合水转化; 在 55% RH 条件下, 随着储藏温度的升高, 结合水分含量逐渐降低, 不易流动水和自由水峰与结合水峰变化趋势一致; 样本中的挥发性成分归类为酸类(2 种)、醛类(20 种)、酮类(15 种)、醇类(15 种)、酯类(12 种)、呋喃类(2 种)、烯炔类(3 种)、胺类(1 种)。**结论** 随着储藏温度升高, 玉米保持水分的能力逐渐减弱, 而随湿度增加, 其保持水分能力则增强, 高温高湿环境促进醛类和醇类挥发性成分的释放, 而酮类与酯类物质则减少。3-戊酮、1-辛烯-3-酮-M、异戊醇-D、正己醇-D、异戊酸甲酯可作为区分偏高水分玉米霉变的特征性挥发性成分, 为偏高水分玉米霉变鉴定提供参考。

关键词: 玉米; 储藏品质; 低场核磁共振技术; 挥发性成分; 气相离子迁移谱技术

Effects of different storage conditions on the migration pattern of water and volatile components in *Zea mays*

CHEN Yi-Cen¹, CAO Yi¹, ZHAO Xu^{1*}, LU Feng², LI Jia¹, LIU Chang-Sheng¹,
LI Yu¹, DONG Mei¹

(1. Liaoning Grain Science Research Institute, Shenyang 110000, China;

2. Liaoning Province Food and Materials Reserve Affairs Service Center, Shenyang 110000, China)

收稿日期: 2024-10-24

基金项目: 辽宁省农业科学院院长基金项目(2022QN2301)

第一作者: 陈怡岑(1987—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为粮食储藏与加工。E-mail: 654155424@qq.com

*通信作者: 赵旭(1980—), 男, 硕士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为粮食储藏与加工。E-mail: 120462012@qq.com

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of different storage conditions on the water migration and volatile component changes of *Zea mays*, and to screen out characteristic volatile components. **Methods** Low field-nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) technology were used to study the changes in micro moisture, volatile component composition, and relative content of *Zea mays* under controlled temperature and humidity conditions. **Results** With the extension of storage time, moisture, fatty acid value, starch, and alcohol soluble protein indicators all undergo certain changes. When stored for 30 days, the moisture content reached equilibrium; the maximum value of fatty acid value was 46.11 mgKOH/100 g when stored at 65% RH for 90 days at 30 °C, and the fatty acid value was still suitable for storage after 120 days; storing at 20 °C was beneficial for the accumulation of starch content; alcohol soluble proteins were significantly affected by temperature; under 65% RH conditions, as the storage temperature increased, the bound moisture content gradually decreased, resulting in the transformation of T20 strongly bound water to T21 weakly bound water and T22 strongly bound water to T23 weakly bound water; under 55% RH conditions, as the storage temperature increased, the bound water content gradually decreased, and the changes in the peaks of non flowing water and free water were consistent with those of bound water; the volatile components in the sample were classified as acids (2 types), aldehydes (20 types), ketones (15 types), alcohols (15 types), esters (12 types), furans (2 types), olefins (3 types), and amines (1 type). **Conclusion** As the storage temperature increases, the ability of *Zea mays* to retain moisture gradually weakens, while as the humidity increases, its ability to retain moisture increases. The high temperature and high humidity environment promotes the release of volatile components such as aldehydes and alcohols, while ketones and esters decrease. The 3-pentanone, 1-octen-3-one-M, 1-butanol, 3-methyl-D, 1-hexanol-D, isovaleric acid, methyl ester can be used as characteristic volatile components to distinguish mold growth in high moisture *Zea mays*, providing reference for the identification of mold growth in high moisture *Zea mays*.

KEY WORDS: *Zea mays*; storage quality; low field-nuclear magnetic resonance; volatile components; gas chromatography-ion mobility spectrometry technology

0 引言

水分是影响玉米储藏品质的主要因素之一^[1]。玉米内部水分含量和分布状态决定了玉米储藏过程中的生理、生化反应和品质变化情况。在玉米储藏过程中其内部不同强度的水分之间会发生迁移和含量的变化,水分会参与糖类、脂类和蛋白质等生物大分子物质在粮食内部的代谢过程,导致水分的移动性降低。如 BAKHTAVAR 等^[2]研究发现玉米的原始水分含量越高,随着储藏时间的延长,脂肪和淀粉含量下降得越快;边英霞^[3]确定了在相同条件下,低水分玉米的脂肪酸值增加速度明显低于高水分含量玉米的脂肪酸值增加速度。关于玉米籽粒水分迁移和含量变化的研究主要针对玉米干燥及种子发芽过程中的水分变化^[4-5]。粮食中的挥发性成分也是目前学者关注的重点,陈怡岑等^[6]以温度为响应条件对偏高水分玉米的挥发性化合物进行表征,确定了样品中的挥发性化合物,主要包括醛类、酯类、酮类、烯醛类和醇类等;钱佳成等^[7]发现随着玉米储藏周期的变化,不同水分、温度条件下玉米的挥发性物质差异较大,气味变化明显;徐瑞等^[8]通过顶空-固相萃取(headspace solid phase microextraction, HS-SPMC)

结合气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GS-MS),对不同冻藏温度下储藏期间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,基本反映了玉米挥发性成分的整体信息。

粮食中水分检验主要参考 GB 5009.3—2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》直接干燥法和 GB 5497—1985《粮食、油料检验 水分测定法》定温定时烘干法等,这些化学方法主要指示宏观水分的变化,对于微观水分的研究需要依靠低场核磁共振技术(low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)。LF-NMR 可以提供试样内部水分在空间和时间上的信息、底物结合的程度以及有机物组分的变化情况,显示水分的变化情况与迁移状态^[9],广泛用于试样中微观水分变化的测定^[10-11]。常见的粮食挥发性成分检测方法有 GC-MS^[12-16]、电子鼻^[17-20]和气相离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)^[21-23],GC-IMS 作为新兴测试手段,对粮食一些挥发性成分的小分子物质检测效果非常好。目前,关于玉米储藏过程中解除控温控湿变化的水分迁移情况以及不同储藏条件对玉米挥发性差异性的分析鲜见报道。

本研究通过确定控温控湿储藏条件下玉米品质变化,进一步采用 LF-NMR 和 GC-IMS 探讨解除控温控湿条件下玉米的微观水分、挥发性成分组成及相对含量的变化规律,确保粮食仓储企业实现偏高水分玉米的安全储藏,进而为节约干燥费用、降低水分减量损耗等方面提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材 料

选用 2021 年 10 月收获的 M81 玉米,产地辽宁省开原市,初始水分含量约 27%,室温干燥至水分含量 15.0%±0.5%(偏高水分玉米),实验开始于 2021 年 11 月,完成于 2023 年 12 月。

1.2 试 剂

无水乙醇、95%乙醇、0.1 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液、酚酞指示剂、硫酸铜、硫酸钾、浓硫酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.3 仪器设备

MGC-HP 人工气候箱、PH-240(A)干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司); K9860 全自动凯氏定氮仪、FlavourSpec 风味分析仪(济南海能仪器股份有限公司); XFM110 锤式旋风磨(上海嘉定粮油仪器有限公司); TCZ-H 低场核磁共振成像分析仪(上海纽迈电子科技有限公司); LD510-2 电子天平(精度 0.01 g,沈阳龙腾电子有限公司); MXT-WAX 色谱柱(30 m×0.53 mm, 1.0 μm, 美国 RESTEK 公司)。

1.4 方 法

1.4.1 实验设计

设定温度为 20、25、30 °C,湿度为 65% RH,在人工气候箱中储藏 0、30、60、90、120 d,测定营养指标(可溶性糖、淀粉、醇溶蛋白)和储存指标(脂肪酸值、水分),确定偏高水分玉米营养品质与储存品质间的差异。

解除控温控湿,分别对 20 °C 55% RH、25 °C 55% RH、30 °C 55% RH 和 20 °C 65% RH、25 °C 65% RH、30 °C 65% RH 储藏 120 d 条件下的玉米为样本,以原粮(YL)作为对照,检测分析玉米样品中的水分变化。

解除控温控湿,将样本放入搪瓷盘,后用保鲜膜包裹,模拟覆膜状态,以 20 °C 55% RH、30 °C 55% RH 和 20 °C 65% RH、30 °C 65% RH 储存 120 d 条件下的玉米为样本,以自然条件发霉玉米为对照,在室温储藏放置 30 d 进行玉米挥发性有机物的检测分析。

1.4.2 样品指标测定

(1)营养指标测定

醇溶蛋白: 样品粉碎后过 60 目筛,取 1 g 样品加少量 75%乙醇溶液,置于研钵中研磨至匀浆。将研磨好的样品转移到离心管中。加 10 mL 75%乙醇溶液,将装有混合液

的试管置于 65 °C 水浴锅中 5 min,在此期间用玻璃棒不断搅拌。取出离心管,以 4000 r/min 离心 5 min,将上清液倒入烧杯中。向离心管中再加入 10 mL 75%乙醇溶液,以上操作重复 4 次。将提取液以 75%乙醇溶液定容至 50 mL 容量瓶中。取 10 mL 放入消化瓶中,用凯氏定氮法进行测定。

淀粉: 按照 GB 5009.9—2016《食品安全国家标准 食品中淀粉的测定》酸水解法进行测定。

(2)储藏指标测定

脂肪酸值: 按照 GB/T 20570—2015《玉米储存品质判定规则》附录 A 中规定的方法进行测定。

水分: 按照 GB 5009.3—2016 进行测定。

(3)水分迁移分析

系统条件设置: 线圈直径: 40 mm, 主频 SF=20 MHz, 偏移频率 O1=994 kHz, 90 度脉冲时间 P1=7.52 μs, 180 度脉冲时间 P2=17.52 μs, 累加采样次数 NS=4, 回波时间 TE=0.350 ms, 回波个数 NECH=18000, 信号接收带宽 SW=100 kHz, 磁体强度 0.55 T, 磁体温度 32 °C。

(4)挥发性成分分析

自动顶空进样条件: 顶空孵化温度 80 °C; 孵化时间 15 min; 顶空进样针温度 85 °C; 进样量 200 μL; 孵化转速 500 r/min。

GC-IMS 条件: MXT-WAX 色谱柱(30 m×0.53 mm, 1.0 μm); 柱温 60 °C; 漂移气为高纯 N₂, 纯度 ≥99.999%; IMS 探测器温度 45 °C。样品前处理: 称取 1 g 样品,置于 20 mL 顶空瓶中,80 °C 孵育 15 min 后进样。

1.5 数据处理

GC-IMS 数据使用 G.A.S.公司开发的 LAV 2.2.1 软件的 Gallery Plot 插件、Dynamic PCA 插件,采用 Excel 2007 进行数据处理和制图;采用 SPSS 20.0 软件进行统计学分析。

2 结果与分析

2.1 玉米储藏品质与营养品质的分析

储藏条件及水分含量对玉米品质的影响较关键,偏高水分玉米在一定条件下控温控湿,可使其水分含量达到平衡^[24],如图 1 所示,随着储藏时间的延长,玉米水分含量整体呈现下降趋势,并在储藏 30~120 d 保持水分近似恒定状态,在储藏第 120 d 时水分含量分别为 12.9%、12.9% 和 12.0%,主要原因是由于环境温度升高,相对湿度变小,从而使玉米籽粒的平衡水分减少;当湿度一致时,籽粒的平衡水分随温度的升高而减少^[25]。脂肪酸值通常表示谷物中脂质的水解程度,是判断粮食品质的重要标准指标^[26],如图 2 所示,脂肪酸值整体呈现上升趋势,且变化趋势一致,在储藏第 120 d 时脂肪酸值含量分别为 40.11、43.73 和 43.31 mgKOH/100 g,均为适宜储藏,且在储藏第 60~90 d 发现随着储藏温度越高,脂肪酸值上升速度越快,

这与万凡杰等^[27]的实验结果一致。淀粉含量是玉米储藏过程中的主要品质指标^[28], 如图3所示, 不同温度条件下, 偏高水分玉米的淀粉含量变化趋势较为一致, 整体上呈现先上升后下降再上升趋势, 在储藏第120 d时25 °C 65% RH条件下淀粉含量要高于其他条件, 说明25 °C的储藏条件有利于淀粉含量的积累。玉米中的储藏蛋白以醇溶蛋白为主, 占储藏蛋白总量的60%以上^[29], 如图4所示, 25 °C 65% RH、30 °C 65% RH条件下醇溶蛋白含量的变化趋势均为先下降后上升再下降, 20 °C 65% RH条件下是先下降后上升, 3个条件下醇溶蛋白含量均比储藏初期含量有所下降, 说明不同温度条件使得偏高水分玉米的醇溶蛋白含量发生变化, 这对玉米的功能特性有重要影响^[30]。

2.2 不同储藏条件下玉米中水分迁移情况分析

以每个组分峰值对应的时间作为弛豫时间常数, 弛豫时间常数的大小可以反映水分的自由度, 用T2表示, 弛豫时间常数分为强结合水T20(0.1~1 ms)、弱结合水T21(1~10 ms)、不易流动水T22(10~100 ms)、自由水T23(>100 ms)^[31]。如图5所示, 体系包括4个T2弛豫组分, 出现两个峰, 第一个为结合水峰(T20、T21), 包括强结合水和弱结合水, 为

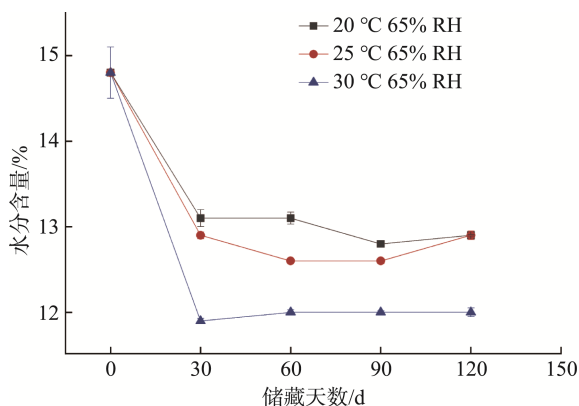


图1 不同储藏时间偏高水分玉米水分变化情况

Fig.1 Changes in moisture content of *Zea mays* with high moisture content at different storage times

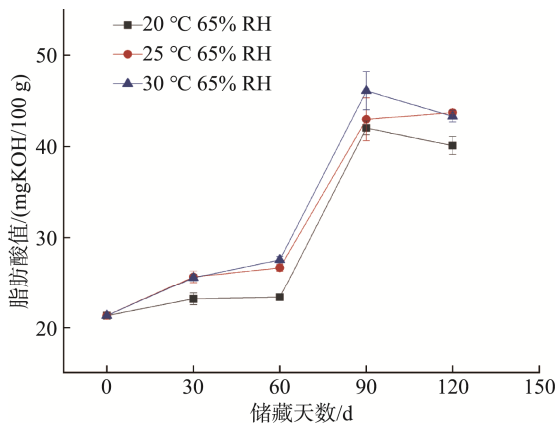


图2 不同储藏时间偏高水分玉米脂肪酸值变化情况

Fig.2 Changes in fatty acid value of *Zea mays* with high moisture content at different storage times

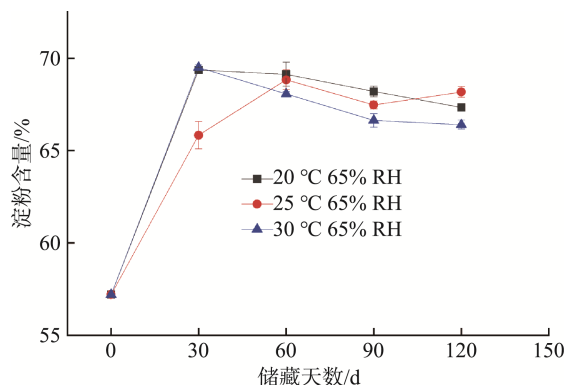


图3 不同储藏时间偏高水分玉米淀粉含量变化情况

Fig.3 Changes in starch content of *Zea mays* with high moisture content at different storage times

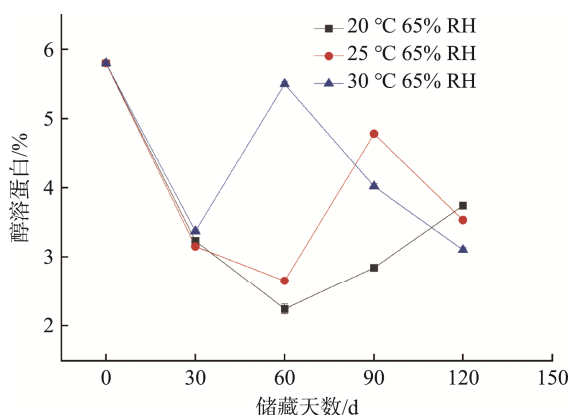


图4 不同储藏时间偏高水分玉米醇溶蛋白含量变化情况

Fig.4 Changes in zein content of *Zea mays* with high moisture content at different storage times

体系水分的主要状态; 第二个为不易流动水和自由水峰, 由图5a可以看出, 65% RH条件下, 20 °C结合水峰>25 °C结合水峰>30 °C结合水峰, 说明结合水峰随着储藏温度的升高, 结合水分含量在逐渐降低, 出现了T20强结合水向T21弱结合水转化, T22强结合水向T23弱结合水转化, 说明玉米体系中结合水紧密附着于大分子的极性基团上, 另外低温条件下水分子运动也受到周围环境的限制。由图5b可以看出, 55% RH条件下结合水峰随着储藏温度的升高, 水分含量逐渐降低, 不易流动水和自由水峰与结合水峰变化趋势一致, 两种水分含量均低于原粮(YL), 说明偏高水分玉米的结合水峰会向不易流动水和自由水峰迁移, 并且温度越高, 偏高水分玉米水分流失越快。

图6为相同温度不同湿度条件下水分变化图。由图6c可以看出结合水峰(第一个峰)湿度越高, 水分含量越高, 但均低于原粮(YL), 不易流动水和自由水峰(第二个峰)变化不明显; 由图6b可以看出其变化趋势与图6a一致; 图6a可以看出结合水峰(第一个峰)湿度越高, 水分含量越高, 且20 °C 65% RH条件下该部分水分高于原粮(YL)。

2.3 不同储藏条件下玉米中挥发性成分变化情况

图7为二维俯视谱图, 不同样品中的挥发性物质存在

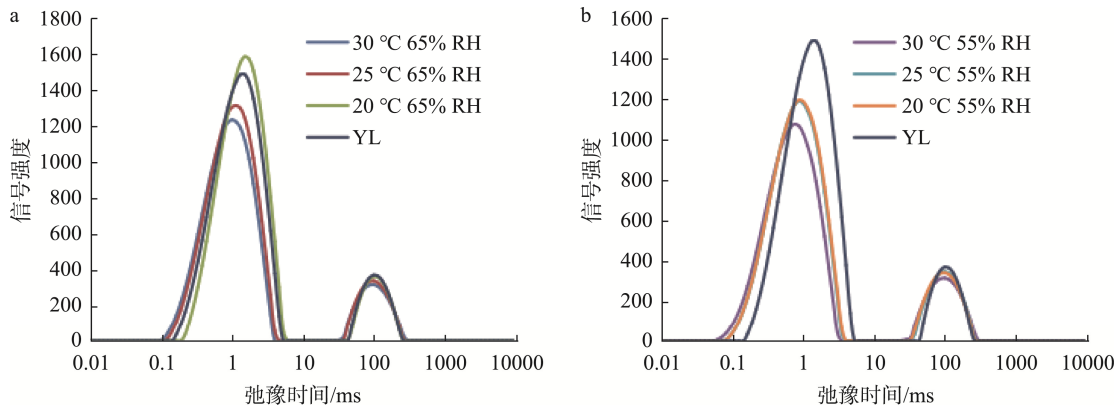


图 5 不同储藏条件(相同湿度不同温度)玉米的水分变化情况

Fig.5 Changes in moisture content of *Zea mays* under different storage conditions (same humidity but different temperature)

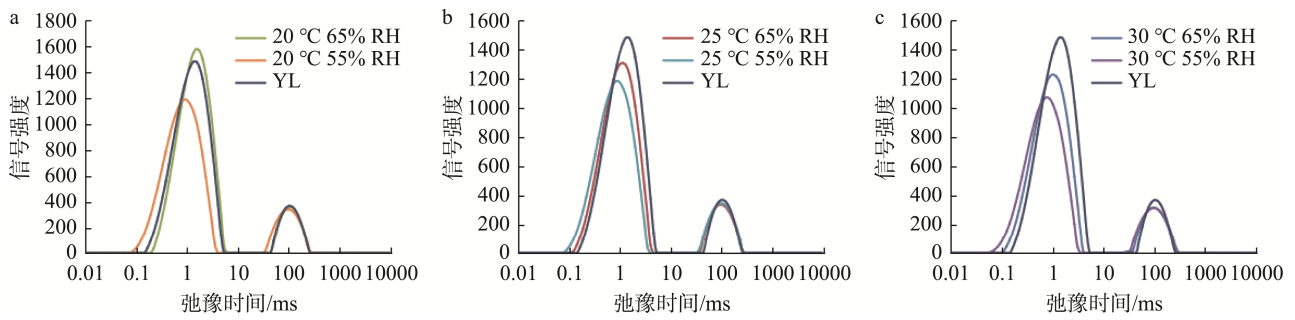


图 6 不同储藏条件(相同温度不同湿度)玉米的水分变化情况

Fig.6 Changes in moisture content of *Zea mays* under different storage conditions (same temperature but different humidity)

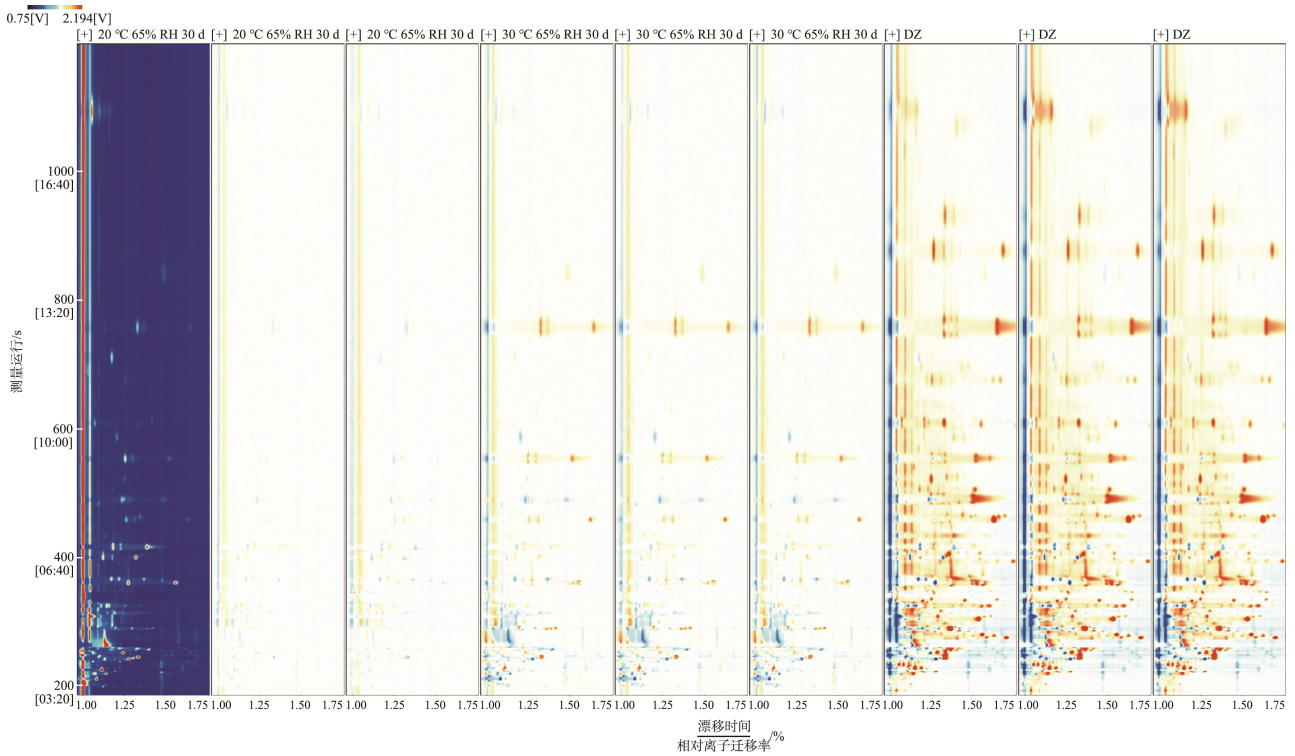


图 7 不同样品中挥发性有机物的 GC-IMS 谱图(直接对比)

Fig.7 GC-IMS chromatograms of volatile organic compounds in different samples (direct comparison)

差异, 为了更加明显地对比这种差异, 采用差异对比模式, 选取 20 °C 65% RH 30 d 的样品谱图作为参比, 其他样品的谱图扣减参比。如果二者挥发性有机物一致, 则扣减后的背景为白色, 而红色代表该物质的浓度高于参比, 蓝色代表该物质的浓度低于参比。从图 7 可以看出 DZ(对照)发霉玉米样本的整体挥发性成分的挥发量要大于实验条件下的样本挥发量, 大部分挥发性物质的挥发量要高于参比; 30 °C条件下样本的挥发量要高于 20 °C条件下的样本, 说明高温条件在一定程度上会促进挥发性成分的释放。

醛类物质是脂肪氧化的主要产物, 对玉米整体风味具有重要的影响^[32], 醇类是另一类重要的谷物气味物质, 常被认为是不饱和脂肪酸的次生代谢产物, 由醛类物质进一步分解形成^[33], 图 8 为 30 °C下不同湿度样本挥发性物质的对比, 其中红色框区域中成分在 30 °C 55% RH 30 d 样品组中峰点亮度较大, 说明这些成分在该样品组中挥发量较高, 包含壬醛(柑橘、肥皂味)、正丁醇-M(酒气味)等化合物以及未鉴别出的成分 ID-4; 黄色框区域中成分在 30 °C 65% RH 30 d 样品组中峰点亮度较大, 说明这些成分在该样品组中挥发量较高, 主要包含 β-蒎烯(松香树脂香)等化合物以及未鉴别出的成分 ID-2、ID-5; 绿色框区域中成分在 DZ 样品组中峰点亮度较大, 说明这些成分在该样品组中挥发量较高, 主要包含 2-丁醇(酒气味)、正丙醇-M(酒气

味)等化合物以及未鉴别出的成分 ID-6、ID-7 等成分。图 9 是 65% RH 条件下不同温度的样本挥发性物质对比, 其中红色框区域中成分在 20 °C 65% RH-30 d 样品组中峰点亮度较大, 说明这些成分在该样品组中挥发量较高, 包含丁酸乙酯(果香味)、正丙醇-M(酒气味)等化合物以及未鉴别出的成分 ID-4; 黄色框区域中成分在 30 °C 65% RH 30 d 样品组中峰点亮度较大, 说明这些成分在该样品组中挥发量较高, 主要包含正己醛(生油脂、青草味)、2-丁酮-D(香味)等化合物以及未鉴别出的成分 ID-2、ID-5; 绿色框区域中成分在 DZ 样品组中峰点亮度较大, 说明这些成分在该样品组中挥发量较高, 主要包含乙酸乙酯-D(果香味)等化合物以及未鉴别出的成分 ID-6、ID-7 等成分。

采用相对定量的方法, 利用不同化合物在不同样本中的峰体积, 对比不同化合物在不同样本中的挥发量, 具体数值见表 1。样本中的挥发性成分归类为酸类(2 种)、醛类(20 种)、酮类(15 种)、醇类(15 种)、酯类(12 种)、呋喃类(2 种)、烯炔类(3 种)、胺类(1 种); DZ(对照)发霉玉米样本是自然条件下发霉的玉米, 通过数据可知各样本乙酸挥发量高, 发现 20 °C 55% RH 30 d 偏高水分玉米的乙酸挥发量高于其他条件但小于对照样本乙酸挥发量, 说明温度和湿度环境条件不能影响乙酸的挥发量, 醛类、醇类物质的挥发量受温度和湿度环境条件影响大, 此外样本中酯类挥发量较多, 主要包括乙酸乙酯-D(果香味)等。

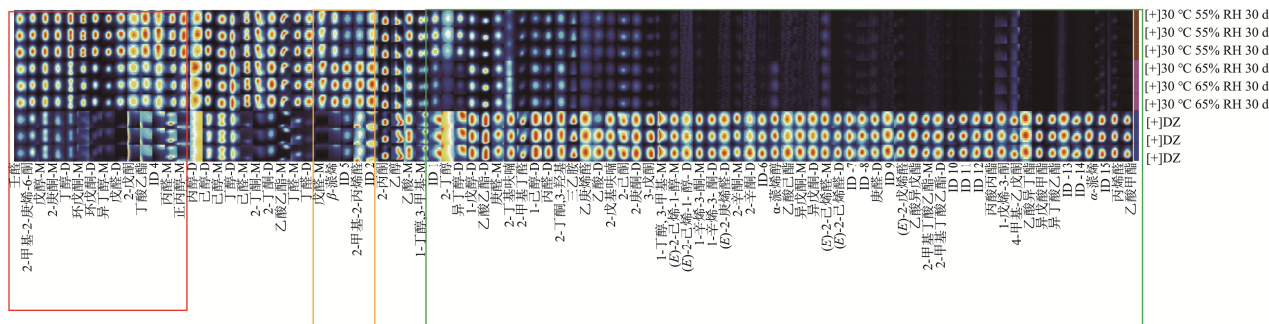


图 8 30 °C不同湿度挥发性成分变化情况

Fig.8 Changes in volatile components at different humidity levels at 30 °C

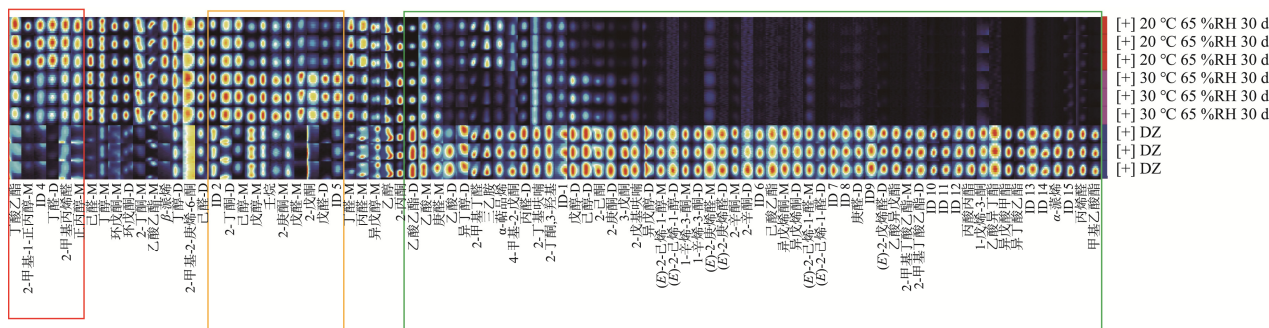


图 9 65% RH 不同温度挥发性成分变化情况

Fig.9 Changes in volatile components at different temperatures at 65% RH

表 1 不同储藏条件下偏高水分玉米挥发性成分定量分析

Table 1 Quantitative analysis of volatile components in high moisture *Zea mays* under different storage conditions

分类	编号	化合物名称	英文名称	20 °C 55% RH/a.u.	30 °C 55% RH/a.u.	20 °C 65% RH/a.u.	30 °C 65% RH/a.u.	DZ/a.u.	
酸	1	乙酸-M	acetic acid-M	6169.78	5274.21	4708.15	4239.63	7179.03	
	2	乙酸-D	acetic acid-D	738.59	498.30	329.21	277.15	1883.79	
醛	3	壬醛	1-nonanal	1038.76	923.43	567.70	968.55	514.75	
	4	正己醛	1-hexanol-M	623.28	2222.23	960.01	2314.08	2587.40	
	6	乙庚烯醛	(E)-2-heptenal-M	86.28	138.62	106.89	133.90	418.56	
	13	庚醛	heptaldehyde-M	297.95	304.47	295.65	329.25	499.42	
	22	正己醛-M	1-hexanal-M	1006.68	1066.49	1141.64	1231.48	248.17	
	23	正己醛-D	1-hexanal-D	978.01	1639.82	1009.07	1464.57	1708.25	
	30	戊醛-M	valeraldehyde-M	283.51	430.96	277.75	461.62	87.01	
	33	戊醛-D	valeraldehyde-D	140.42	413.67	123.46	288.85	39.97	
	35	2-甲基丁醛	2-methyl butanal	662.27	203.11	387.35	163.60	859.68	
	40	丁醛-M	butanal-M	345.43	369.28	420.88	359.68	162.76	
	41	丁醛-D	butanal-D	208.11	363.16	687.52	337.20	77.94	
	42	2-甲基丙烯醛	2-methyl-2-propenal	67.19	81.51	166.71	130.77	82.65	
	44	丙醛-M	propanal-M	582.57	556.43	649.85	443.74	529.08	
	45	丙醛-D	propanal-D	456.42	528.10	556.51	330.80	1583.09	
	57	2-庚烯醛	(E)-2-heptenal-D	35.49	36.16	26.33	37.97	286.04	
	65	反式 2-己烯醛-M	(E)-2-hexen-1-al-M	105.84	124.84	118.78	105.55	396.66	
	66	反式 2-己烯醛-D	(E)-2-hexen-1-al-D	42.67	37.27	32.34	35.65	636.10	
	69	庚醛	heptaldehyde-D	37.01	37.23	30.87	38.41	311.30	
	71	反式 2-戊烯醛	(E)-2-pentenal	89.22	112.62	80.94	81.89	1276.45	
	89	丙烯醛	acrolein	143.55	130.47	203.16	188.98	897.28	
	酮	19	环戊酮	cyclopentanone-D	1771.24	2362.77	1090.64	1279.09	634.01
		32	2-戊酮	2-pentanone	69.78	170.47	74.93	174.96	109.78
		36	2-丁酮-M	2-butanone-M	333.19	403.15	368.27	379.10	109.05
37		2-丁酮-D	2-butanone-D	332.72	1016.12	961.29	1137.69	374.86	
43		丙酮	2-propanone	2858.68	4038.73	3049.64	3978.22	3768.43	
49		3-戊酮	3-pentanone	135.03	357.22	164.88	359.79	3757.99	
51		2-己酮	2-hexanone	189.95	395.52	184.37	348.37	1378.75	
55		1-辛烯-3-酮-M	1-octen-3-one-M	220.64	265.74	267.10	208.03	2349.34	
56		1-辛烯-3-酮-D	1-octen-3-one-D	129.01	114.30	112.80	124.05	1399.93	
58		仲辛酮-M	2-octanone-M	120.36	156.65	143.27	148.42	1321.00	
59		仲辛酮-D	2-octanone-D	26.09	25.37	29.57	19.85	100.29	
63		二异丁基酮-M	isovalerone-M	40.02	52.63	42.37	42.70	326.37	
64	二异丁基酮-D	isovalerone-D	25.04	20.78	27.55	23.75	177.37		
80	1-戊烯-3-酮	1-penten-3-one	20.89	41.31	42.90	39.45	179.49		
81	4-甲基-2-戊酮	4-methyl-2-pentanone	330.98	292.83	449.39	336.64	757.03		

表 1(续)

分类	编号	化合物名称	英文名称	20 °C 55% RH/a.u.	30 °C 55% RH/a.u.	20 °C 65% RH/a.u.	30 °C 65% RH/a.u.	DZ/a.u.
醇	8	戊醇-M	1-pentanol-M	865.68	1601.56	988.21	1479.27	1103.04
	9	戊醇-D	1-pentanol-D	226.28	765.06	329.83	860.91	1830.22
	11	异戊醇-M	1-butanol, 3-methyl-M	956.77	803.88	799.11	537.23	874.40
	12	异戊醇-D	1-butanol, 3-methyl-D	612.88	463.49	491.25	338.85	5876.25
	16	正丁醇-M	1-butanol-M	718.02	1120.85	1007.66	940.72	459.41
	17	正丁醇-D	1-butanol-D	280.49	994.29	1414.79	1381.03	998.05
	20	异丁醇-M	1-propanol, 2-methyl-M	893.33	726.25	593.19	399.73	209.80
	21	异丁醇-D	1-propanol, 2-methyl-D	989.98	475.4	327.17	179.36	804.14
	25	正丙醇-M	1-propanol-M	301.09	412.34	294.37	280.06	143.62
	27	正丙醇-D	1-propanol-D	57.24	71.29	80.57	89.11	33.45
	34	乙醇	ethanol	5207.16	3997.40	5125.67	3995.48	6644.24
	47	正己醇-D	1-hexanol-D	141.42	782.65	221.34	1124.30	3170.08
	48	2-丁醇	2-butanol	17.51	49.49	31.90	21.14	35.68
	53	反式 2-己烯-1-醇-M	(E)-2-hexen-1-ol-M	143.19	206.19	154.62	153.02	1343.04
	54	反式 2-己烯-1-醇-D	(E)-2-hexen-1-ol-D	57.07	54.20	63.94	61.13	292.63
	酯	28	丁酸乙酯	butanoic acid ethyl ester	177.46	231.38	231.99	173.46
38		乙酸乙酯-M	acetic acid ethyl ester-M	570.52	519.75	450.06	512.28	276.54
39		乙酸乙酯-D	acetic acid ethyl ester-D	1501.73	1684.46	1150.15	2054.53	6190.22
62		乙酸己酯	acetic acid hexyl ester 9	27.55	28.06	26.10	23.95	154.61
73		乙酸异戊酯	1-butanol, 3-methyl-, acetate	27.67	36.83	23.37	22.66	487.21
74		2-甲基丁酸乙酯-M	2-methyl butanoic acid ethyl ester-M	33.65	46.16	29.85	30.75	389.10
75		2-甲基丁酸乙酯-D	2-methyl butanoic acid ethyl ester-D	15.20	12.80	17.35	14.52	198.35
79		丙酸正丙酯	propanoic acid propyl ester	44.59	37.05	41.76	33.59	650.64
82		乙酸异丁酯	2-methyl-1-propyl acetate	4.31	4.12	4.72	4.04	66.57
83		异戊酸甲酯	isovaleric acid, methyl ester	65.04	56.71	59.48	54.57	2482.81
84		异丁酸乙酯	ethyl 2-methyl propionate	40.75	46.05	43.01	46.28	1189.78
90	乙酸甲酯	methyl acetate	57.93	46.54	56.90	48.32	804.32	
呋喃	10	2-正戊基呋喃	2-pentyl furan	158.03	241.68	155.15	194.38	1194.14
	72	2-正丁基呋喃	2-butylfuran	194.49	124.82	269.55	310.92	374.79
烯	50	β -蒎烯	β -pinene	428.90	319.01	450.33	383.49	133.17
	61	蒎品油烯	alpha-terpinolene	52.83	57.27	361.84	128.11	506.72
	87	α -蒎烯	α -pinene	88.56	43.55	37.82	31.51	1073.64
胺	46	三乙胺	triethylamine	776.12	472.93	755.32	265.34	996.69

3 结 论

偏高水分玉米在实验条件(20 °C 65% RH、25 °C 65% RH、30 °C 65% RH)下水分含量和醇溶蛋白含量均比储藏

初期有所下降, 偏高水分玉米在 20 °C 65% RH 条件下储藏 120 d, 反演峰图谱面积最大, 结合水保持的最好, 25 °C 65% RH 条件次之; 此外, 发现储藏温度越高, 籽粒保持水分的能力越弱, 储藏湿度越高, 籽粒保持水分的能力越强;

不同储藏条件下的玉米籽粒在挥发性成分上具有差异, 主要挥发性有机物包括醛类、酯类、烯萜类、酮类和醇类等, 在 30 °C 65% RH 30 d 实验条件下, 醛类和醇类物质的挥发量增大, 酮类、酯类物质减少, 通过定量分析发现 DZ(对照) 发霉玉米样本含有的 3-戊酮、1-辛烯-3-酮-M、异戊醇-D、正己醇-D、异戊酸甲酯等物质的挥发量较实验样本的挥发量明显增加且具有刺激性气味^[34], 因此, 可作为区分偏高水分玉米霉变的标志性化合物, 为偏高水分玉米霉变鉴定提供参考。

参考文献

- [1] 杨慧萍, 李冬坤, 乔琳, 等. 基于低场核磁研究稻谷吸附/解吸过程水分分布变化[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(12): 6-12.
YANG HP, LI DK, QIAO L, *et al.* Study on the water distribution changes in the adsorption/desorption process of rice grains based on low-field nuclear magnetic resonance [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(12): 6-12.
- [2] BAKHTAVAR MA, AFZAL I, BASRA SMA. Moisture adsorption isotherms and quality of seeds stored in conventional packaging materials and hermetic super bag [J]. PLoS One, 2019, 14(2): e0207569.
- [3] 边英霞. 不同品质玉米储存品质变化分析及控制[J]. 粮油与饲料科技, 2021(6): 24-26.
BIAN YX. Analysis of changes in storage quality of different quality corn and control measures [J]. Grain and Oil & Feed Science and Technology, 2021(6): 24-26.
- [4] 任广跃, 曾凡莲, 段续, 等. 利用低场核磁分析玉米干燥过程中内部水分变化[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(8): 95-99.
REN GY, ZENG FL, DUAN X, *et al.* Analysis of internal moisture changes in corn during drying using low-field nuclear magnetic resonance [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(8): 95-99.
- [5] 段思非, 陈怡, 许莞儿, 等. 基于低场核磁共振技术的玉米籽粒发育过程中水分变化规律[J]. 玉米科学, 2024, 32(2): 69-76.
DUAN SF, CHEN Y, XU WER, *et al.* Variation of water content during grain development of maize based on low field nuclear magnetic resonance [J]. Maize Science, 2019, 32(2): 69-76.
- [6] 陈怡岑, 曹毅, 赵旭, 等. 不同温度条件对偏高水分玉米品质影响及其挥发性化合物表征[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(12): 50-57.
CHEN YC, CAO Y, ZHAO X, *et al.* Effects of different temperature conditions on quality and characterization of volatile compounds of maize with high water content [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, 39(12): 50-57.
- [7] 钱佳成, 宋伟. 不同储藏条件下玉米挥发性成分研究[J]. 食品工业科技, 2020(16): 252-265.
QIAN JC, SONG W. Study on volatile components of maize under different storage conditions [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020(16): 252-265.
- [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.
XU R, LI HJ, HE ZF. Changes of volatile components and principal component analysis of maize during frozen storage [J]. Food and Fermentation Industry, 2019, 45(1): 210-218.
- [9] HANSEN CL, THYBO AK, BERTRAM HC, *et al.* Determination of dry matter content in potato tubers by low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 58(19): 10300-10304.
- [10] 张焱, 陈琛, 陈明, 等. 基于低场核磁共振技术的玉米单子粒含水率测定方法研究[J]. 玉米科学, 2018, 26(3): 89-94.
ZHANG Y, CHEN C, CHEN M, *et al.* Research on determination of water content of corn monad grain based on low field nuclear magnetic resonance technology [J]. Maize Science, 2018, 26(3): 89-94.
- [11] 邵小龙, 李云飞. 用低场核磁研究烫漂对甜玉米水分分布和状态影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(10): 302-306.
SHAO XL, LI YF. Study on the effect of blanching on water distribution and state of sweet corn using low field nuclear magnetic field [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(10): 302-306.
- [12] 崔丽静, 林家永, 周显青, 等. 顶空固相微萃取与气-质联用法分析玉米挥发性成分[J]. 粮食储藏, 2011, 40(1): 36-40.
CUI LJ, LIN JY, ZHOU XQ, *et al.* Analysis of volatile components of maize by headspace solid phase microextraction and gas-mass coupling [J]. Grain Storage, 2011, 40(1): 36-40.
- [13] 杨慧萍, 乔琳, 李冬坤, 等. 基于 GC-MS 的粳稻谷糙米大米挥发性成分差异性研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(3): 317-322.
YANG HP, QIAO L, LI DS, *et al.* Study on the difference of volatile components of japonica rice and brown rice based on GC-MS [J]. Food Industry Science and Technology, 2016, 37(3): 317-322.
- [14] 万忠民, 张崇彬, 邓铭杰, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 对优质稻挥发成分差异性分析[J]. 中国粮油报, 2022, 37(8): 261-271.
WAN ZM, ZHANG CB, DENG MJ, *et al.* Analysis of volatile components difference of high quality rice based on electronic nose and GC-MS [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2023, 37(8): 261-271.
- [15] 万娟, 关则恩, 应玲红. 顶空固相微萃取-气质联用分析优质稻储藏前后挥发性成分[J]. 粮食加工, 2021, 46(2): 37-40.
WAN J, GUAN ZK, YING LH. Analysis of volatile components of high quality rice before and after storage by headspace solid phase microextraction and GM-MS [J]. Grain Processing, 2021, 46(2): 37-40.
- [16] 毕文雅, 石天玉, 张来林, 甬优 15 在储藏期间挥发性成分的变化[J]. 中国粮油学报, 2020, 35(5): 137-143.
BI WY, SHI TY, ZHANG LL. Changes of volatile components of Yongyou 15 during storage [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(5): 137-143.
- [17] 宋宇迎, 张美景, 胡德榆, 等. 基于电子眼、电子舌、电子鼻的 45 个稻米样品的品质分析[J]. 黑龙江粮食, 2024(6): 29-34.
SONG YY, ZHANG MJ, HU DY, *et al.* Quality analysis of 45 rice samples based on electronic eye, electronic tongue and electronic nose [J]. Heilongjiang Grain, 2024(6): 29-34.
- [18] 马洪江, 郝曦煜, 高铭, 等. 基于电子鼻和 BP 神经网络对“黑珍珠”鲜食玉米产地的区分和识别[J]. 食品工业科技, 2024, 45(13): 239-245.
MA HJ, HAO XY, GAO M, *et al.* Distinction and recognition of the ‘black pearl’ fresh corn origin based on electronic nose and BP neural network [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(13): 239-245.
- [19] 蒋森涛, 段晓亮, 张东, 等. 基于 GC-MS 和快速气相电子鼻对我国东北地区

- 代表性粳米香气组分分析[J]. 中国粮油学报, 2024, 39(4): 171-179.
- JIANG ST, DUAN XL, ZHANG D, *et al.* Analysis of aroma components of representative japonica rice in northeast china based on GC-MS and rapid gas phase electronic nose [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, 39(4): 171-179.
- [20] 王晓晓. 基于电子鼻的花生仁储藏品质分析及预测研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2023.
- WANG YY. Study on storage quality analysis and prediction of peanut kernel based on electronic nose [D]. Hangzhou: Zhejiang Gong Shang University, 2023.
- [21] 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 JQ, 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.
- [22] ZHANG KY. Analysis of volatile flavor compounds of corn under different treatments by GC-MS and GC-IMS [J]. Frontiers in Chemistry, 2022(10): 725208.
- [23] HAO H. Postharvest variations of rice physicochemical traits and volatile compounds under granary conditions during long-time storage [J]. Rice Science, 2023, 30(2): 92-95.
- [24] 张来林, 李霖瀛, 赵妍, 等. 偏高水分玉米“控温保水”储粮新工艺研究 II 不同储藏温度对玉米品质的影响[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2019, 40(2): 100-105.
- ZHANG LL, LI JY, ZHAO Y, *et al.* Study on new grain storage technology of high moisture corn with “temperature control and water retention” II Influence of different storage temperature on corn quality [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2019, 40(2): 100-105.
- [25] 张敏, 周凤英. 粮食储藏学[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- ZHANG M, ZHOU FY. Grain storage science [M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [26] 李兴岩, 赵薇, 薛敏, 等. 偏高水分玉米贮藏技术及品质控制研究进展[J]. 农产品加工, 2022(18): 101-103, 107.
- LI XY, ZHAO W, XUE M, *et al.* Advances in storage technology and quality control of maize with high moisture content [J]. Farm Products Processing, 2022(18): 101-103, 107.
- [27] 万凡杰, 张增禄. 测定玉米脂肪酸值的影响因素[J]. 粮食科技与经济, 2022, 47(2): 87-92.
- WAN FJ, ZHANG ZL. Factors affecting the determination of corn fatty acid value [J]. Grain Science and Technology and Economy, 2022, 47(2): 87-92.
- [28] 李琦, 葛思彤, 张士禹, 等. 玉米后熟期间醇溶蛋白结构和理化特性[J]. 食品科学, 2022, 43(18): 16-23.
- LI Q, GE ST, ZHANG SY, *et al.* Structure and physicochemical properties of ethanol soluble protein during post-ripening of maize [J]. Food Science, 2022, 43(18): 16-23.
- [29] 曹勇, 许秀颖, 蔡丹, 等. 玉米籽粒后熟品质性状主成分分析与综合评价[J]. 食品科学, 2024, 45(11): 1-7.
- CAO Y, XU XY, CAI D, *et al.* Principal component analysis and comprehensive evaluation of post-ripening quality traits of maize [J]. Food Science, 2024, 45(11): 1-7.
- [30] 时文六, 胡乔乔, 冯裕杰, 等. 基于核磁共振及成像技术研究速冻汤圆在冻融过程中的水分迁移变化[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(21): 20-27.
- SHI LW, HU QQ, FENG YJ, *et al.* Application of low field nuclear magnetic resonance technology in rapid detection of food safety [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(21): 20-27.
- [31] 王小芸. 基于磁共振技术的牛肉冷冻贮藏品质无损检测方法研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2019.
- WANG XH. Nondestructive method for beef quality measurement during frozen and chilling storage based on magnetic resonance technology [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2019.
- [32] 李慧, 洪习文, 王争艳, 等. 粮食气味物质的提取、关键组分判别及其在储藏中的应用研究进展[J/OL]. 食品科学, 1-14. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20240329.1432.026.html>
- LI H, HONG XW, WANG ZY, *et al.* Research progress on extraction, identification of key components and application in storage of grain odors [J/OL]. Food science, 1-14. [2024-12-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20240329.1432.026.html>
- [33] HU X, LU L, GUO Z, *et al.* Volatile compounds, affecting factors and evaluation methods for rice aroma: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 97: 136-146.
- [34] 万立昊, 渠琛玲, 李慧, 等. 玉米霉变过程中挥发性物质的研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2019, 40(2): 41-47.
- WAN LH, QU CL, LI H, *et al.* Study on volatile substances in corn spoilage process [J]. Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition), 2019, 40(2): 41-47.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)