

黄曲霉污染稻谷贮藏期间典型挥发性成分的变化

Study on typical volatiles of rice contaminated by *Aspergillus flavus* during storage

任佳丽^{1,2} 唐云鹏¹ 张紫莺¹ 周超¹
REN Jia-li^{1,2} TANG Yun-peng¹ ZHANG Zi-ying¹ ZHOU Chao¹

(1. 中南林业科技大学食品科学与工程学院, 湖南 长沙 410018;
2. 稻谷及副产物深加工国家工程实验室, 湖南 长沙 410018)

(1. College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410018, China; 2. National Engineering Laboratory of Rice and By-Products Processing, Changsha, Hunan 410018, China)

摘要: 采用 HS—SPME/GC—MS 检测了黄曲霉污染稻谷贮藏期间的挥发性成分并获取其总离子流图。结合 TurboMass 和 NIST Search 软件分析 GC—MS 总离子流图, 得出黄曲霉污染稻谷的挥发性成分有 26 种, 其中醛类 5 种, 醇类 6 种, 酮类 1 种, 烃类 9 种, 酯类 1 种, 杂环类 1 种, 有机酸 1 种, 胺类 1 种。依据黄曲霉在稻谷中的分解代谢和物质转化, 推测出 2-羟基-丙酰胺和庚醛是黄曲霉污染稻谷的典型挥发性成分, 可作为判别黄曲霉污染稻谷的典型标志物, 也可为基于挥发性代谢产物早期快速鉴别黄曲霉污染稻谷的器件开发提供试验依据。

关键词: 顶空—固相微萃取/气质联用; 黄曲霉; 稻谷; 挥发性成分

Abstract: A headspace-solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry (HS—SPME/GC—MS) was used to analyze the volatiles of rice contaminated with *Aspergillus flavus* and their ion chromatograms were obtained. Combined TurboMass and NIST Search software, 26 volatile metabolites were identified in rice contaminated with *Aspergillus flavus*, including five kinds of aldehydes, six kinds of alcohols, one kind of ketone, nine kinds of hydrocarbons, one kind of ester, one kind heterocyclic, one kind of organic acid, one kind of amine. Based on aflatoxin catabolism and substance transformation in the rice, 2-hydroxy inferred-propionamide and Heptaldehyde are typically volatile component group, which would be used as typical markers to identify rice contaminated by *Aspergillus flavus*, but also provide a theoretical basis

for development of early and rapid detection techniques for identification of contamination rice.

Keywords: HS—SPME/GC—MS; *Aspergillus flavus*; rice; volatiles

稻谷是全球约 50% 人口的主粮, 是世界最主要的粮食作物之一。稻谷在贮藏过程中容易受到霉菌污染的威胁并产生霉菌毒素, 其中黄曲霉毒素是迄今为止发现的污染稻谷毒性最强的一类生物毒素, 也是强致癌物^[1-2]。因此, 开发快速检测和鉴定稻谷中的黄曲霉污染的方法对于保证稻谷品质和食用安全具有重要的现实意义。

气相色谱质谱联用仪 (GC—MS) 可对未知化合物进行高效的分离和鉴别^[3], 结合集萃取、浓缩、解吸、进样为一体的顶空固相微萃取 (HS—SPME) 样品前处理技术^[4], 可实现对目标挥发性成分的富集、分离和鉴定分析^[5]。周显青等^[6]采用 GC—MS 对不同贮藏时间稻谷样品的顶空气体进行了测定和分析, 研究了挥发性成分的组成和含量与贮藏时间以及相关指标之间的关系; 宋伟等^[7]利用 HS—SPME/GC—MS 技术对不同贮藏条件下稻谷样品的挥发物质进行测定, 用主成分分析法 (PCA) 研究不同稻谷样品间挥发物质的差异, 进而找出了能够反映稻谷贮藏品质的特征性挥发物; 凌家煜等^[8]用柱色谱法分析了粮食中挥发性碳基化合物的组成与含量; 刘敬科等^[9]用 GC—MS 分析了不同蒸煮方法对以大米为原料的米饭香气的影响; Sirisoontarakul 等^[10]用 GC—MS 研究了辐照大米理化性质和香味的变化; Bryant 等^[11]用顶空固相微萃取—气质联用法分析了非芳香和芳香稻谷品种之间挥发性成分的差异。以上研究表明, 稻谷挥发性成分组与稻谷的品质优劣之间存在必然联系。

迄今仍未见采用 HS—SPME/GC—MS 技术研究黄曲霉污染稻谷不同贮藏期间挥发性成分变化的相关文献。本

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 31340059); 粮油深加工与品质控制湖南省 2011 协同创新项目 (编号: 湘教通 [2013] 448 号)

作者简介: 任佳丽 (1977—), 女, 中南林业科技大学副教授, 博士。
E-mail: rjl_cl@163.com

收稿日期:

研究拟采用 HS—SPME/GC—MS 技术分析黄曲霉污染稻谷贮藏期间的挥发性成分的变化趋势,并通过与空白对照稻谷挥发性成分的比较,获取能鉴别稻谷受黄曲霉污染的典型挥发性成分,为开发基于典型挥发性成分鉴别稻谷黄曲霉污染的器件提供试验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

供试稻谷:湘晚籼 13 号,金健米业股份有限公司;
黄曲霉菌种 CGMCC 3.4410;北京北纳创联生物技术研究院;

0.5 号麦氏比浊管:0.5 mL 的 0.048 mol/L BaCl₂ (BaCl₂·2H₂O 1.171 2 g,蒸馏水定容)溶液加到 99.5 mL 的 0.18 mol/L H₂SO₄ (98%浓硫酸 1 mL,蒸馏水定容)反应制得;

察氏培养基:蔗糖 30 g,NaNO₃ 3 g,MgSO₄·7H₂O 0.5 g,KCl 0.5 g,FeSO₄·7H₂O 0.01 g,K₂HPO₄ 1 g,琼脂 20 g,蒸馏水 1 L。各药品加热溶解,以 1 mol/L NaOH 调节 pH 至 7.0~7.2,121℃高压灭菌 20 min 备用。

1.1.2 主要仪器设备

萃取头:85 μm CAR/PDMS,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

气相色谱质谱联用仪:Clarus 600,珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司;

顶空瓶:20 mL,上海安谱科学仪器有限公司;

数显电热培养箱:HPX-9162MBE,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

双面净化工作台:SW-CJ-2F 型,苏州净化设备有限公司;

数显恒温水浴锅:HH-S4,金坛市晶玻实验仪器厂;

电子分析天平:EX124,奥豪斯(上海)公司。

试验所用玻璃仪器 121℃高压灭菌 20 min。

1.2 方法

1.2.1 黄曲霉菌种的活化 取 0.5 mL 的 0.85% 灭菌生理盐水加入冻干菌种管中,溶解菌株。用无菌吸管吸取几滴菌悬液,滴到察氏培养基试管斜面上,轻轻摇晃使菌液均匀分布于试管斜面,置于(37±1)℃培养箱培养 48 h,得到一代黄曲霉菌种。用接种环挑取一代黄曲霉菌种接种到另外的无菌斜面培养基上,置于(37±1)℃培养箱培养 48 h,得到二代黄曲霉菌种。以上操作均在无菌条件下进行。

1.2.2 检样的制备 以 0.5 号麦氏比浊管比浊,挑取二代黄曲霉配制 1.5×10⁸ CFU/mL 的黄曲霉菌液,并以 0.85% 灭菌生理盐水稀释至 1.5×10⁵ CFU/mL。称取 8 份稻谷样品,每份 5 g,放入 8 个灭菌顶空瓶。8 份稻谷分成 4 组,每组其中 1 份加入 0.2 mL 的 1.5×10⁵ CFU/mL 浓度的黄曲霉菌液,另外 1 份稻谷不加菌作为空白对照样品,迅速封盖。空白对照放入 4℃冰箱,加菌稻谷于(37±1)℃培养箱培养 24 h 后,转移至 4℃冰箱。以上操作在无菌条件下进行,4 组稻谷分别贮藏 5,

15,30,50 d,然后做 HS—SPME/GC—MS 检测。

1.2.3 HS—SPME 方法

(1) SPME 的老化:将 GC—MS 联用仪进样口温度设置为 300℃,将萃取头插入进样口,老化 1 h。

(2) HS—SPME:稻谷顶空瓶用支架固定,瓶子下部浸入恒温水浴锅加热,待固气两相平衡后,将萃取头插入顶空瓶,推出纤维头,每次推出 3 cm,不可与样品接触,萃取一定时间后,把萃取头缩回针筒内取出。HS—SPME 的条件为平衡温度:75℃;平衡时间:30 min;萃取温度:75℃;萃取时间:20 min。

1.2.4 GC—MS 条件 将萃取头插入 GC—MS 进样口,解吸 8 min。GC—MS 条件:色谱条件:色谱柱为 DM-5MS 毛细管色谱柱(50 μm×0.25 μm×30 m);进样口温度 250℃;载气为氦气,柱流速 0.6 mL/min;分流比 10:1;升温程序:保持初始温度 40℃ 2 min,以 2℃/min 升温至 120℃,保持 3 min,然后以 5℃/min 升温至 220℃,保持 5 min。质谱条件:离子源为 EI,温度 250℃;传输线温度 280℃;电子能量 70 eV;全扫描方式;扫描质量范围(*m/z*)为:33~500 amu。

1.2.5 数据处理 质谱软件为 TurboMass,质谱数据库为 NIST 标准质谱库。分析总离子流图上挥发性成分的保留时间所对应峰的质谱图,与 NIST 标准质谱库检索对照,质谱图的离子碎片大小、高度相似度 90 以上,即可确定分析物与谱库物质匹配,从而获得定性数据。同时,采用峰面积归一法对挥发性成分进行定量分析,求得稻谷各挥发性成分的含量。使用软件对峰面积积分计算百分含量的功能,可通过软件自动算得各个峰面积的百分含量。

2 结果与分析

2.1 空白对照稻谷不同贮藏时间的挥发性成分变化

采用 HS—SPME/GC—MS 测得不同贮藏时间(贮藏 5, 15,30,50 d)空白对照稻谷(未受黄曲霉污染稻谷)挥发性成分的 GC—MS 图谱,结果参见图 1。

由图 1 可知:不同贮藏时间下,检测到的稻谷 GC—MS 色谱图中均有 20 个以上的峰,且色谱峰对应的保留时间都相近,峰形也基本一致,只是在峰的高度有变化。由此可知:不同贮藏时间的稻谷含有相同的挥发性成分,只是含量有差别。随着贮藏时间的延长,峰高逐渐降低,并出现了一些新的低峰,这说明随着贮藏时间的延长,稻谷自身的生命活动消耗了其中原有的有机物,并产生了新类型的挥发性成分。

样品中各未知挥发性成分的 GC—MS 谱图(图 1),经 TurboMass 软件处理后去除杂质峰和小峰后,对典型峰的质谱图进行分析,并与 NIST 标准质谱库检索对照,如果质谱图的离子碎片大小、高度都基本相同(相似度 90 以上),然后综合考虑 85 μm CAR/PDMS 涂层的 SPME 萃取头选择性吸附的挥发性成分的分子量以及极性,即可确定该物质,结果见表 1。

由表 1 可知,基于 HS—SPME/GC—MS 检测出 21 种挥发性成分,不同贮藏时间的稻谷中挥发性成分大致相同,均有醇类、醛类、酮类、烃类以及杂环类化合物等,其中醛类

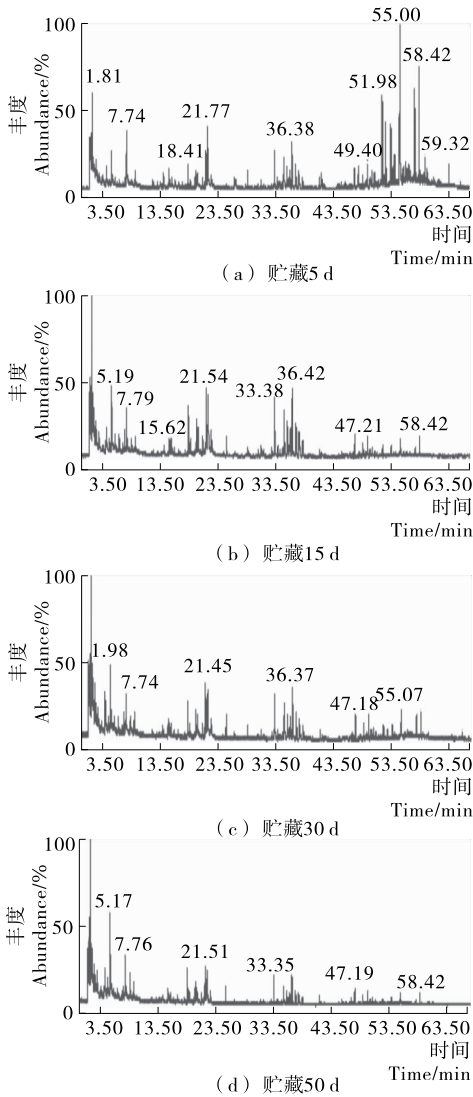


图 1 不同贮藏时间空白对照稻谷总离子流图

Figure 1 Typical chromatograms of blank rice samples under different storage time

4 种,醇类 6 种,酮类 1 种,烃类 9 种,杂环类 1 种,稻谷中挥发性成分种类数量最多的是烃类,其次是醇类、醛类,酮类和杂环类很少。只是在 30 d 后检测到了新的物质二十一烷,该烷烃类物质多由脂类的氧化或分解而来^[12]。

2.2 受黄曲霉污染稻谷不同贮藏时间的挥发性成分变化

采用 HS—SPME/GC—MS 测得不同贮藏时间(贮藏 5, 15, 30, 50 d)受黄曲霉污染稻谷挥发性成分的 GC—MS 图谱,结果参见图 2。

由图 2 可知,不同贮藏时间下,检测到的黄曲霉污染稻谷 GC—MS 色谱图峰的数量和峰高均有减少,同时,一些新的低峰出现。推知,不同贮藏时间的稻谷,其挥发性成分的种类数量和相对含量都有减少,并由于黄曲霉在稻谷基质上的新陈代谢出现了一些新的挥发性成分。

样品中各未知挥发性成分的 GC—MS 谱图(图 2)经 TurboMass 软件处理后去除杂质峰和小峰后,对典型峰的质谱图进行分析,并与 NIST 标准质谱库检索对照,如果质谱

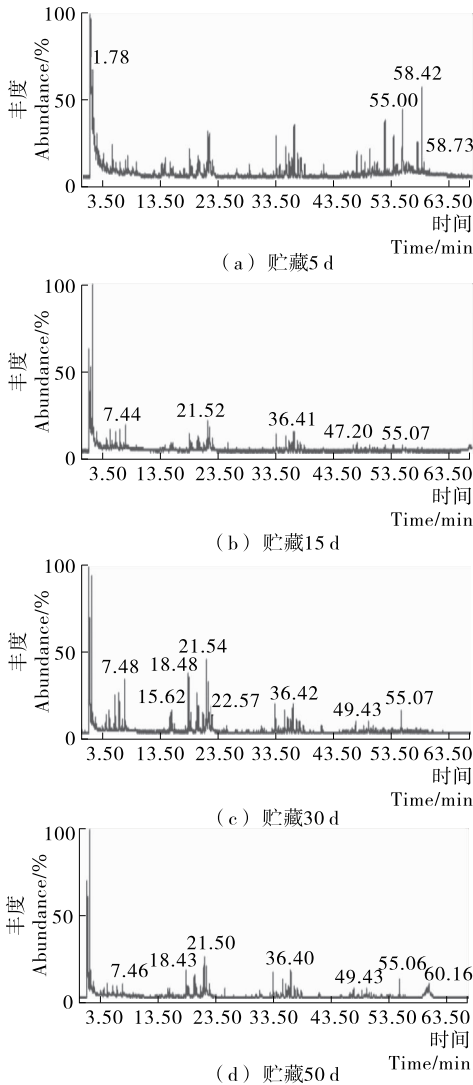


图 2 不同贮藏时间受黄曲霉污染稻谷的总离子流图

Figure 2 Typical chromatograms of rice samples contaminated with *Aspergillus flavus* under different storage time

图的离子碎片大小、高度都基本相同(相似度 90 以上),然后综合考虑 85 μm CAR/PDMS 涂层的 SPME 萃取头选择性吸附的挥发性成分的分子量以及极性,即可确定该物质,结果见表 2。

由表 2 可知,基于 HS—SPME/GC—MS 检测出黄曲霉污染稻谷样品中挥发性成分共 26 种,不同贮藏时间的黄曲霉污染稻谷中挥发性成分种类大致相同,均有醇类、醛类、酮类、烃类以及杂环类化合物等,其中醛类 5 种,醇类 6 种,酮类 1 种,烃类 10 种,其他挥发性成分 4 种,挥发性成分种类数量最多的是烃类,其次是醇类、醛类,酮类、杂环类等种类很少。30 d 后检测到新的物质 4,5-脱氢-异长叶烯,该物质应为黄曲霉菌分解脂肪酸产物^[12],而已醛、1-辛烯-3 醇、2-戊基呋喃、辛醛、癸醛、2-丁基-1-辛醇、二十一烷、6,10,14-三甲基-2-十五酮未被检出。

2.3 空白对照稻谷与受黄曲霉污染稻谷的挥发性成分对比

空白对照稻谷在贮藏期间挥发性成分种类变化不大,而

黄曲霉污染稻谷贮藏 5 d 与贮藏 15,30,50 d 所检测到的挥发性成分种类变化不大,因此,选取黄曲霉污染第 5 天和第 30 天稻谷的挥发性成分与空白对照(第 50 天,可抵消稻谷贮藏期间其他因素导致的挥发性成分变化)进行比较,结果见表 3。空白对照稻谷与黄曲霉污染稻谷挥发性成分的种类与含量差异更加明显具体参见表 3。

由表 3 可知,空白对照稻谷和黄曲霉污染稻谷(第 5 天和第 30 天)中的挥发性成分均有醇类、醛类、酮类、烃类以及杂环类化合物,共有的挥发性成分为 2,3,3-三甲基戊烷、2,4,6 三甲基癸烷、3,7,11-三甲基-1-十二醇、4,6-二甲基十一烷、壬醛、2-乙基-1-癸醇、癸醛、4,6-二甲基十二烷、异十三烷醇、2-己基-1-辛醇、2,6,10-三甲基十二烷、2,6,10-三甲基十五烷、2,6,10,14-四甲基十六烷、2,6,10,14-四甲基十七烷,共 14 种。黄曲霉污染前期(第 5~15 天)便可测得丙氨酸、2-羟基-丙酰胺、2-氯-4-甲基丙酸丁酯、庚醛、1-辛烯-3 醇的等挥发性成分的出现和庚醇的消失;而污染后期(第 30~50

天)继续测得丙氨酸、2-羟基-丙酰胺、2-氯-4-甲基丙酸丁酯和庚醛,另外新增了 4,5-脱氢-异长叶烯,但出现在空白对照和污染前期的挥发性成分,如己醛、2-戊基呋喃、辛醛、2-丁基-1-辛醇、二十一烷和 6,10,14-三甲基-2-十五酮未测出。由此可知,丙氨酸、2-羟基-丙酰胺、2-氯-4-甲基丙酸丁酯、庚醛可作为黄曲霉污染稻谷前期的典型挥发性成分,而 4,5-脱氢-异长叶烯的出现表明黄曲霉污染已进入后期。综合考虑黄曲霉在稻谷中的分解代谢和物质变化,2-羟基-丙酰胺和庚醛是黄曲霉污染稻谷中典型挥发性成分,可作为早期检测稻谷是否受黄曲霉污染的标志物。氨基酸可以发生脱氨作用和脱羧作用,氨基酸发生脱氨基作用会生成酮酸和氨,由糖酵解作用生成的丙酮酸上羧羟基若与氨发生酸碱中和反应,羧羟基被氨基取代则生成酰胺键的结构^{[13]303-332};推测该黄曲霉菌可能会产生羧基还原酶,将丙酮酸连有甲基的羧基还原成羟基。经过以上两种变化后丙酮酸就转化成了 2-羟基-丙酰胺,见图 2。

表 1 85 μm CAR/PDMS 萃取的稻谷的挥发性成分列表
Table 1 The volatile constituents list of rice extracted with 85 μm CAR/PDMS

5 d		15 d		30 d		50 d	
保留时间/min	化合物名称	保留时间/min	化合物名称	保留时间/min	化合物名称	保留时间/min	化合物名称
5.15	己醛	5.19	己醛	5.15	己醛	5.15	己醛
14.15	2-戊基呋喃	14.20	2-戊基呋喃	14.14	2-戊基呋喃	14.14	2-戊基呋喃
15.04	辛醛	15.08	辛醛	15.03	辛醛	15.03	辛醛
15.55	2,3,3-三甲基戊烷	15.62	2,3,3-三甲基戊烷	15.53	2,3,3-三甲基戊烷	15.53	2,3,3-三甲基戊烷
18.41	2,4,6 三甲基癸烷	18.48	2,4,6 三甲基癸烷	18.39	2,4,6 三甲基癸烷	18.39	2,4,6 三甲基癸烷
19.79	3,7,11-三甲基-1-十二醇	19.85	3,7,11-三甲基-1-十二醇	19.77	3,7,11-三甲基-1-十二醇	19.77	3,7,11-三甲基-1-十二醇
21.48	4,6-二甲基十一烷	21.54	4,6-二甲基十一烷	21.45	4,6-二甲基十一烷	21.45	4,6-二甲基十一烷
20.17	庚醇	20.14	庚醇	20.12	庚醇	20.06	庚醇
21.77	壬醛	21.89	壬醛	21.83	壬醛	21.83	壬醛
22.37	2-乙基-1-癸醇	22.44	2-乙基-1-癸醇	22.35	2-乙基-1-癸醇	22.35	2-乙基-1-癸醇
28.69	癸醛	28.69	癸醛	28.67	癸醛	28.67	癸醛
33.32	4,6-二甲基十二烷	33.38	4,6-二甲基十二烷	33.32	4,6-二甲基十二烷	33.32	4,6-二甲基十二烷
34.95	异十三烷醇	34.98	异十三烷醇	34.94	异十三烷醇	34.94	异十三烷醇
35.51	2-丁基-1-辛醇	35.54	2-丁基-1-辛醇	35.51	2-丁基-1-辛醇	35.51	2-丁基-1-辛醇
36.02	2-己基-1-辛醇	36.05	2-己基-1-辛醇	36.01	2-己基-1-辛醇	36.01	2-己基-1-辛醇
36.38	2,6,10-三甲基十二烷	36.42	2,6,10-三甲基十二烷	36.37	2,6,10-三甲基十二烷	36.37	2,6,10-三甲基十二烷
37.01	2,6,10-三甲基十五烷	37.04	2,6,10-三甲基十五烷	37.01	2,6,10-三甲基十五烷	37.01	2,6,10-三甲基十五烷
47.13	2,6,10,14-四甲基十六烷	47.21	2,6,10,14-四甲基十六烷	47.18	2,6,10,14-四甲基十六烷	47.18	2,6,10,14-四甲基十六烷
49.40	2,6,10,14-四甲基十七烷	49.43	2,6,10,14-四甲基十七烷	49.41	2,6,10,14-四甲基十七烷	49.41	2,6,10,14-四甲基十七烷
—	—	—	—	57.64	二十一烷	57.64	二十一烷
58.42	6,10,14-三甲基-2-十五酮	58.42	6,10,14-三甲基-2-十五酮	58.41	6,10,14-三甲基-2-十五酮	58.41	6,10,14-三甲基-2-十五酮

表 2 85 μm CAR/PDMS 萃取的黄曲霉污染稻谷的挥发性成分列表

Table 2 The volatile constituents list of rice contaminated by *Aspergillus sp.* extracted with 85 μm CAR/PDMS

5 d		15 d		30 d		50 d	
保留时 间/min	化合物名称	保留时 间/min	化合物名称	保留时 间/min	化合物名称	保留时 间/min	化合物名称
1.34	丙氨酸	1.34	丙氨酸	1.38	丙氨酸	1.37	丙氨酸
1.49	2-羟基-丙酰胺	1.49	2-羟基-丙酰胺	1.52	2-羟基-丙酰胺	1.52	2-羟基-丙酰胺
4.22	2-氯-4-甲基丙酸丁酯	4.21	2-氯-4-甲基丙酸丁酯	4.25	2-氯-4-甲基丙酸丁酯	4.25	2-氯-4-甲基丙酸丁酯
5.17	己醛	5.17	己醛	—	—	—	—
9.27	庚醛	9.27	庚醛	9.30	庚醛	9.27	庚醛
13.69	1-辛烯-3 醇	13.69	1-辛烯-3 醇	—	—	—	—
14.20	2-戊基呋喃	14.20	2-戊基呋喃	—	—	—	—
15.10	辛醛	15.10	辛醛	—	—	—	—
15.61	2,3,3-三甲基戊烷	15.60	2,3,3-三甲基戊烷	15.62	2,3,3-三甲基戊烷	15.58	2,3,3-三甲基戊烷
18.47	2,4,6 三甲基癸烷	18.45	2,4,6 三甲基癸烷	18.48	2,4,6 三甲基癸烷	18.43	2,4,6 三甲基癸烷
19.85	3, 7, 11-三 甲 基-1-十 二醇	19.84	3, 7, 11-三 甲 基-1-十 二醇	19.87	3, 7, 11-三 甲 基-1-十 二醇	19.83	3, 7, 11-三 甲 基-1-十 二醇
21.53	4,6-二甲基十一烷	21.52	4,6-二甲基十一烷	21.54	4,6-二甲基十一烷	21.50	4,6-二甲基十一烷
21.82	壬醛	21.89	壬醛	21.93	壬醛	21.89	壬醛
22.43	2-乙基-1-癸醇	22.43	2-乙基-1-癸醇	22.44	2-乙基-1-癸醇	22.39	2-乙基-1-癸醇
28.72	癸醛	28.73	癸醛	—	—	—	—
33.36	4,6-二甲基十二烷	33.35	4,6-二甲基十二烷	33.36	4,6 -二甲基十二烷	33.34	4,6 -二甲基十二烷
34.98	异十三烷醇	34.99	异十三烷醇	35.00	异十三烷醇	34.98	异十三烷醇
35.54	2-丁基-1-辛醇	35.54	2-丁基-1-辛醇	—	—	—	—
36.06	2-己基-1-辛醇	36.07	2-己基-1-辛醇	36.07	2-己基-1-辛醇	36.06	2-己基-1-辛醇
36.40	2,6,10-三甲基十二烷	36.41	2,6,10-三甲基十二烷	36.42	2,6,10-三甲基十二烷	36.40	2,6,10-三甲基十二烷
37.04	2,6,10-三甲基十五烷	37.03	2,6,10-三甲基十五烷	37.04	2,6,10-三甲基十五烷	37.03	2,6,10-三甲基十五烷
47.20	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 六烷	47.20	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 六烷	47.22	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 六烷	47.20	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 六烷
49.42	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 七烷	49.41	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 七烷	49.43	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 七烷	49.43	2, 6, 10, 14-四 甲 基 十 七烷
—	—	—	—	55.07	4,5-脱氢-异长叶烯	55.06	4,5-脱氢-异长叶烯
57.70	二十一烷	57.67	二十一烷	—	—	—	—
58.42	6,10,14-三 甲 基 -2-十 五酮	58.42	6,10,14-三 甲 基 -2-十 五酮	—	—	—	—

表 3 空白对照稻谷和黄曲霉污染稻谷主要挥发性成分比较

Table 3 The volatile components of blank rice and rice contaminated with *Aspergillus flavus*

保留时 间/min	黄曲霉污染 5 d 稻谷	保留时 间/min	黄曲霉污染 30 d 稻谷	保留时 间/min	空白对 照稻谷
1.34	丙氨酸	1.38	丙氨酸	—	—
1.49	2-羟基-丙酰胺	1.49	2-羟基-丙酰胺	—	—
4.22	2-氯-4-甲基丙酸丁酯	4.25	2-氯-4-甲基丙酸丁酯	—	—
5.17	己醛	—	—	5.15	己醛
9.27	庚醛	9.30	庚醛	—	—
13.69	1-辛烯-3 醇	—	—	—	—
14.20	2-戊基呋喃	—	—	14.14	2-戊基呋喃
15.10	辛醛	—	—	15.03	辛醛
15.61	2,3,3-三甲基戊烷	15.62	2,3,3-三甲基戊烷	15.53	2,3,3-三甲基戊烷

续表 3

保留时 间/min	黄曲霉污染 5 d 稻谷	保留时 间/min	黄曲霉污染 30 d 稻谷	保留时 间/min	空白对 照稻谷
18.47	2,4,6 三甲基癸烷	18.48	2,4,6 三甲基癸烷	18.39	2,4,6 三甲基癸烷
19.85	3,7,11-三甲基-1-十二醇	19.87	3,7,11-三甲基-1-十二醇	19.77	3,7,11-三甲基-1-十二醇
—	—	—	—	20.06	庚醇
21.53	4,6-二甲基十一烷	21.54	4,6-二甲基十一烷	21.45	4,6-二甲基十一烷
21.82	壬醛	21.93	壬醛	21.83	壬醛
22.43	2-乙基-1-癸醇	22.43	2-乙基-1-癸醇	22.35	2-乙基-1-癸醇
28.72	癸醛	—	—	28.67	癸醛
33.36	4,6-二甲基十二烷	33.36	4,6-二甲基十二烷	33.32	4,6-二甲基十二烷
34.98	异十三烷醇	35.00	异十三烷醇	34.94	异十三烷醇
35.54	2-丁基-1-辛醇	—	—	35.51	2-丁基-1-辛醇
36.06	2-己基-1-辛醇	36.06	2-己基-1-辛醇	36.01	2-己基-1-辛醇
36.40	2,6,10-三甲基十二烷	36.42	2,6,10-三甲基十二烷	36.37	2,6,10-三甲基十二烷
37.04	2,6,10-三甲基十五烷	37.04	2,6,10-三甲基十五烷	37.01	2,6,10-三甲基十五烷
47.20	2,6,10,14-四甲基十六烷	47.22	2,6,10,14-四甲基十六烷	47.18	2,6,10,14-四甲基十六烷
49.42	2,6,10,14-四甲基十七烷	49.42	2,6,10,14-四甲基十七烷	49.41	2,6,10,14-四甲基十七烷
—	—	55.07	4,5-脱氢-异长叶烯	—	—
57.70	二十一烷	—	—	57.64	二十一烷
58.42	6,10,14-三甲基-2-十五酮	—	—	58.41	6,10,14-三甲基-2-十五酮

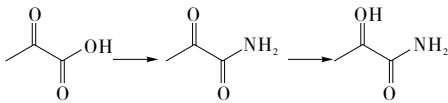


图 3 由丙酮酸到 2-羟基-丙酰胺

Figure 3 From pyruvic acid to 2-hydroxy-propanamide

由表 1 可知,空白稻谷中检测到庚醇,黄曲霉污染稻谷中检测到庚醛。推测可能是庚醇在黄曲霉产生的氧化酶的催化下被氧化变成醛基,得到庚醛^{[13]303—332},见图 4。



图 4 庚醇到庚醛

Figure 4 From heptaminol to enanthaldehyde

3 结论

采用 HS—SPME/GC—MS 对黄曲霉污染稻谷的挥发性成分进行了分析,得到黄曲霉污染稻谷的 26 种主要挥发性成分(包括胺、醛、酸、醇、酮、烃类)和未受黄曲霉污染稻谷的 21 种主要挥发性成分(包括醛、醇、酸、酮、酯、烃、杂环类),经 NIST 标准质谱和分解代谢途径推断:黄曲霉污染稻谷产生的典型挥发性组为 2-羟基-丙酰胺和庚醛。该典型挥发性组的获取可为开发快速、实时、在线鉴别黄曲霉污染稻谷的器件提供理论依据。

参考文献

[1] 付鹏程,李荣涛,谢刚,等. 稻谷真菌毒素污染调查与分析[J]. 粮食贮藏, 2004, 33(4): 49-51.
[2] 吴丹. 黄曲霉毒素在粮食和食品中的危害及防治[J]. 粮食加工,

2007, 32(3): 91-94.
[3] 王建辉,王秀,陈奇,等. 亚油酸氧化分解过程中组成成分及挥发性物质的变化[J]. 食品与机械, 2016, 32(5): 5-10.
[4] 潘丽红. 固相微萃取技术及其应用[J]. 金陵科技学院学报, 2013, 29(2): 41-45.
[5] 兰欣,汪东风,张莉,等. HS—SPME 法结合 GC—MS 分析崂山绿茶的香气成分[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 96-101.
[6] 周显青,张玉荣,赵秋红,等. 稻谷新陈度的研究(四): 稻谷贮藏过程中挥发性物质的变化及其与新陈度的关系[J]. 粮食与饲料工业, 2005(2): 1-3.
[7] 宋伟,张明,张婷筠. 基于 GC/MS 的贮藏粳稻谷挥发物质变化研究[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(11): 97-102.
[8] 凌家煜,夏奇志,蒋美英. 粮食中挥发性碳基化合物(VVC)的组成分析与含量测定[J]. 粮食贮藏, 1988, 17(1): 20-25.
[9] 刘敬科,郑理,赵思明,等. 蒸煮方法对米饭挥发性成分的影响[J]. 中国粮油学报, 2007, 22(5): 12-15.
[10] Sirisoontaralak P, Noomhorm A. Changes to physicochemical properties and aroma of irradiated rice[J]. Journal of Stored Products Research, 2006, 42(3): 264-276.
[11] 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.
[12] 刘源,周光宏,徐幸莲. 固相微萃取及其在食品分析中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2003, 29(7): 83-87.
[13] 王镜岩. 生物化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2002.