



田雪梅, 郝佳容, 周国鑫, 刘兴泉, 张涛. 10℃下米象对糙米挥发性成分及前体物质的影响研究 [J]. 环境昆虫学报, 2023, 45 (4): 922–934.

10℃下米象对糙米挥发性成分及前体物质的影响研究

田雪梅^{1,2}, 郝佳容¹, 周国鑫¹, 刘兴泉^{1*}, 张涛^{1,2*}

(1. 浙江农林大学食品与健康学院, 杭州 311300; 2. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

摘要: 米象 *Sitophilus oryzae* 是我国主要的储粮害虫之一, 对多种谷物及其加工品均可造成严重危害。本研究为探明 10℃下米象对糙米挥发性成分及前体物质 (脂肪酸、氨基酸) 的影响, 使用顶空式固相微萃取气质联用技术 (Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 对糙米挥发性成分进行提取、鉴定, 气相色谱-质谱联用仪 (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 对糙米脂肪酸进行分析、高效液相色谱仪 (High performance liquid chromatography, HPLC) 对糙米氨基酸进行分析。结果显示: 随着米象侵染时间的延长, 糙米中脂质氧化和蛋白质水解不断在发生, 8 种氨基酸、11 种脂肪酸存在显著差异。不同侵染时间内米象侵染对糙米挥发性成分有显著影响, 通过偏最小二乘法-判别分析 (Partial least squares discrimination analysis, PLS-DA) 筛选出 18 种特征挥发性成分, 其中 1-十一醇、1-戊醇、二氢-5-十四烷基-2 (3H)-咪喃酮、庚醛含量与侵染时间呈正相关, 庚醇含量与之呈负相关。基于脂肪酸、氨基酸和特征挥发性成分含量的相关性分析得出, 庚醇、邻苯二甲酸二异丁酯与油酸、亚油酸、丙氨酸、亮氨酸含量变化呈一定的相关性。以上结果表明在 10℃条件下, 米象仍存在缓慢的生命活动, 促进了糙米氨基酸和脂肪酸的氧化降解, 进而对挥发性成分的形成产生显著影响。

关键词: 米象; 糙米; 挥发性成分; 前体物质

中图分类号: Q968.1; S433

文献标识码: A

文章编号: 1674-0858 (2023) 04-0922-13

Influence between characteristic volatile components and precursors of brown rice after *Sitophilus oryzae* infection under 10℃

TIAN Xue-Mei^{1,2}, HAO Jia-Rong¹, ZHOU Guo-Xin¹, LIU Xing-Quan^{1*}, ZHANG Tao^{1,2*} (1. College of Food and Health, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Hangzhou 311300, China; 2. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

Abstract: *Sitophilus oryzae* is one of the main stored grain pests in China, which can cause serious harm to a variety of cereals and their processed products. In order to investigate the effects of precursor fatty acids and amino acids on characteristic volatile components of brown rice after *S. oryzae* infection at 10℃, the fatty acids of brown rice were analyzed by Gas chromatography-mass spectrometry (GS-MS), amino acids of brown rice were analyzed by High performance liquid chromatography (HPLC), volatile compounds of brown rice were extracted and identified by Headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results showed that lipid oxidation and protein hydrolysis

基金项目: 浙江省“三农九方”科技协作计划 (2022SNJF011); 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划 (2022C02020)

作者简介: 田雪梅, 女, 1998 年生, 山西忻州人, 硕士研究生, 研究方向为食品加工与安全, E-mail: txm1998@stu.zafu.edu.cn

* 通讯作者 Author for correspondence: 刘兴泉, 男, 博士, 教授, 研究方向为食品加工与安全, E-mail: liuxq@zafu.edu.cn; 张涛, 男, 博士, 副研究员, 研究方向为粮食行业害虫综合防控与安全生产技术, E-mail: zt@ags.ac.cn

收稿日期 Received: 2022-04-20; 接受日期 Accepted: 2022-07-27

continued with infection time , and 8 amino acids and 11 fatty acids were significantly different in brown rice. The volatile components of brown rice were significantly influenced by *S. oryzae* at different infection times. Eighteen characteristic volatile components were selected by Partial least squares discrimination analysis (PLS-DA) . Dihydro-5-tetradecyl-2 (3H) -furanone and heptanal content were positively correlated with storage time , and heptanol content was negatively correlated. The correlation analysis based on the content of fatty acids , amino acids and characteristic volatile components showed that heptanol and diisobutyl phthalate were correlated with changes in oleic acid , linoleic acid , alanine and leucine content. The results indicated that *S. oryzae* still had slow life activities at 10℃ , which promoted the oxidative degradation of amino acids and fatty acids in brown rice , and then had a significant impact on the formation of volatile components.

Key words: *Sitophilus oryzae*; brown rice; volatile components; precursors

糙米是稻谷经砻谷机脱壳后而得到的全谷物颗粒米,由米糠层、胚、胚乳三部分组成,营养成分保存完好(张文昊等,2013)。储运过程中糙米极易受到温度的影响,并伴随有虫害的发生。米象 *Sitophilus oryzae* 属鞘翅目象甲科昆虫,为世界性重要储粮害虫,其寄主范围广、繁殖力强、世代重叠和抗逆性强,对多种谷物及其加工品均可造成严重危害(杨悦玲等,2021)。糙米因储粮害虫侵染或自身内源酶等作用会发生品质变化,包括脂质氧化和蛋白质降解反应,尤其是香气会受到影响(崔素萍等,2008;张玉荣等,2019)。粮食挥发性成分大多来自脂肪酸和氨基酸的氧化降解。有研究表明,食品中不饱和脂肪酸的氧化通常与异味有关。糙米脂肪酸会发生自动氧化、酶促氧化、光敏氧化等反应,赋予特殊的香气,使其感官品质降低、风味劣化等(曹文明等,2013)。氨基酸通过脱氢、脱羧反应生成酯类、醇类、酸类、醛类等化合物(穆德伦等,2020)。有文献报道,谷物中酮类化合物大多源于不饱和脂肪酸的氧化或热降解、氨基酸降解或微生物氧化,通常具有清香气味(张敏等,2017)。脂肪酸、氨基酸的变化会直接影响到挥发性成分的变化。小米煮熟后游离脂肪酸含量增加,其中棕榈酸对挥发物的形成没有贡献,而硬脂酸则通过脱羧产生十七烷,不饱和脂肪酸产生的挥发性成分最多(Li *et al.* ,2021)。小麦在储藏过程中,己醇、辛醇的相对含量与脂肪酸的变化有显著相关性,十五烷、十六烷的含量与脂肪酸的变化相关性较显著(赵丹,2012)。水果中异亮氨酸含量的升高可以促进2-甲基丁基类挥发性化合物的合成(Matich and Rowan,2007)。Porretta等(1995)发现超高压处理后游离脂肪酸被氧化形成了正己醛和己烯醛。

前人研究发现,10℃条件下害虫的代谢率、体内水分以及酶活性会降低,储藏前期仍可以活动,后期慢慢出现冷昏迷、活动受阻、不能取食,直至最终死亡(Jian *et al.* ,2003)。10℃储藏条件下糙米的脂肪酸值低于准低温,生理变化过程受到抑制(陈永春等,2019)。10℃被证实是在自然冷资源稻谷储藏仓中稻谷的最佳储藏温度,可以有效保证稻谷的储藏品质(施灿璨等,2018)。曹俊等(2017)等对不同储藏温度下稻谷的挥发性成分进行检测,结果表明在低温(10℃)储藏时,检测到的稻谷挥发性成分最多。在相对湿度为85%、储藏温度为10~35℃条件下,稻谷的脂肪酸值、霉菌总数随着储藏温度的增加而逐渐增高(周建新,2011);储藏温度为10℃、20℃、30℃条件下,10℃条件下稻谷的脂肪酸值、霉菌总数最低,有利于保证稻谷的品质(陈银基,2016)。

与大米相比,糙米含有更多的蛋白质和脂质,所以氨基酸、脂肪酸氧化降解与挥发性成分的关系值得深究。有关米象侵染糙米的研究报道大多集中挥发性成分的变化规律,而脂肪酸、氨基酸、挥发性成分之间的联系研究少有报道。因此,本试验研究了10℃条件下米象侵染糙米后脂肪酸、氨基酸和挥发性成分的变化,筛选特征挥发性成分,分析了前体物质脂肪酸、氨基酸与挥发性成分变化之间存在的联系,为进一步探讨此过程中挥发性成分的变化机理提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

糙米来自黑龙江省绥化市农户2020年晚粳稻,品种为绥粳18号。利用砻谷机将稻谷脱壳得到的

糙米样品, 过筛清除杂质, 水分含量为 13.4%。将该样品密封于自封袋中, 进行 -4°C 低温处理一周, 以消除样品中有害生物的影响 (牛永浩, 2015)。

米象以全麦为饲料, 培养于实验室恒温恒湿培养箱 $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{RH}80\% \pm 1\%$ 、24 h 无光照条件下, 连续饲养 10 代以上。挑选发育处于同一阶段的 2 周龄成虫作为试验用虫。

氢氧化钾、氯化钠、氢氧化钠、石油醚 ($60 \sim 90^{\circ}\text{C}$)、浓硫酸、甲醇 (均为分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 正己烷、2-辛醇 (均为色谱纯), 阿拉丁公司; 异硫氰酸苯酯 (纯度 $> 97\%$)、17 种氨基酸标准品 (纯度 $> 98\%$)、2-辛醇 (纯度 $> 99.8\%$), Sigma 公司; 甲醇、乙腈, 均为色谱纯, TEDIA 公司; 正构烷烃混合标准物质 (C7 ~ C40), 上海安谱科技有限公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪: LC-20AT, 配 SPD 检测器和自动进样器, 日本岛津公司; 气相色谱-质谱联用仪: GCMS-QP2010PLUS, 配 AOC-20I 自动进样器, 日本岛津公司; 聚二甲基硅氧烷/碳分子筛/二乙烯苯 (DVB/CAR/PDMS) 50/30 μm 萃取头及 SPME 手动柄, 美国 Supelco 公司; 人工气候箱: MGC-300H, 上海一恒科技有限公司; 旋涡振荡器: QZ-866, 海门市其林贝尔仪器制造有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 侵染实验

根据虫粮等级划分及等级指标 (GB/T 29890-2013), 将 200 g 糙米装入玻璃容器中混匀, 接入 20 头米象 (雌雄比 14:1), 纱网封口后放入 $10 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{RH}80\% \pm 1\%$ 的培养箱中进行 5 周的侵染实验。

1.3.2 氨基酸组分的测定

称取 0.1000 g 样品置于水解管中, 加入 10 mL 6 mol/L 盐酸, 振荡使样品均匀分布在溶液中, 于 $110 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 烘箱中水解 24 h, 水解结束后取出冷却, 取 2 mL 上清液于蒸发皿中在 $80 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下挥干溶剂, 加入 2 mL 水溶解, 过滤待衍生化。取 1 mL 样液分别加入 14% 三乙胺乙腈溶液和 1.2% 异硫氰酸苯酯乙腈溶液各 0.5 mL, 混匀, 室温下静置 1 h 后, 加入 0.1 mL 20% 乙酸, 混匀, 再加入 2 mL 正己烷提取, 漩涡混合器震荡 60 s 后静置 10 min, 萃取反应过剩的异硫氰酸苯酯, 取下层清液经 0.45 μm 有机滤膜过滤后待 HPLC 分析。

流动相 A: 乙酸钠缓冲液; 流动相 B: 乙腈-水 (4:1); 流速: 1.0 mL/min; 检测波长: 254 nm; 柱温: 40°C ; 进样量: 10 μL ; 洗脱程序如下所示 (表 1)。

表 1 氨基酸洗脱程序

Table 1 Amino acids elution procedure

时间 (min)	Time	A (%)	B (%)
0		92	8
2		92	8
10		90	10
12		81	19
19		74	26
21		65	35
31		54	46
33		0	100
36		0	100
38		92	8
45		92	8

1.3.3 脂肪酸组分的测定

参照许光利 (2017) 方法并适当修改, 称取 2.50 g 米粉于 50 mL 离心管中, 加入 25 mL 沸程为 $60 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 的石油醚, 于 42°C 、300 W 下超声 37 min, 4 000 r/min 离心 10 min, 将上清液于 50°C 旋蒸, 分两次每次加入 1 mL 正己烷溶解脂肪以及 20 μL 的 1 mg/mL 十一酸 (内标), 合并至具塞试管中, 加入 0.5 mol/L KOH- CH_3OH 溶液 2 mL, 漩涡 30 s, 70°C 水浴 20 min, 再加入 0.5 mol/L H_2SO_4 - CH_3OH 溶液 4 mL, 漩涡 30 s, 70°C 水浴 10 min, 最后加入 0.2 g NaCl 促进分层, 加入 2 mL 蒸馏水、正己烷, 漩涡均匀进行萃取, 静置分层, 取上清液进行分析。

色谱柱为 RXI-5MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm); 以高纯氦气为载气; 流速为 1.0 mL/min, 分流比: 50:1; 进样量 1 μL ; 色谱柱升温程序: 柱温 100°C 、以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 170°C , 保持 1 min; 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 230°C , 保持 12 min。离子源温度 200°C , 接口温度 250°C , 电离电压 70 eV, 溶剂切除时间 3 min, 全扫描模式, 扫描速度 1 666 amu/s, 扫描离子范围 45 ~ 500 amu。

1.3.4 挥发性成分的测定

参照牛永浩 (2015) 方法并加以优化, 称取

8 g 糙米样品于 20 mL 顶空瓶中并加入 10 μ L 内标 (2-辛醇, 0.1 mg/mL) 密封, 于 70℃ 水浴平衡 30 min, 萃取头萃取吸附 70 min, 进样口 250℃ 条件下解析 3 min。

色谱柱为 RXI-5MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m); 以高纯氦气为载气, 流速为 1.0 mL/min, 不分流; 色谱柱升温程序: 柱初温为 45℃, 保持 5 min, 以 5℃/min 升温至 250℃, 在 250℃ 保持 5 min。离子源温度 200℃, 接口温度 250℃, 电离电压 70 eV, 溶剂切除时间 2 min, 全扫描模式, 扫描速度 1 666 amu/s, 扫描离子范围 50 ~ 550 amu。

1.4 数据分析

所有指标均测定 3 次, 结果用平均值 \pm 标准偏差表示。根据化合物保留时间计算保留指数, 通过 NIST08 和 NIST08s 标准谱库以及正构烷烃标准品对化合物进行定性分析, 检测出挥发性物质的峰面积与内标 2-辛醇峰面积之比求得挥发性物

质的绝对含量。按照检测出脂肪酸的峰面积与内标物十一烷酸的峰面积之比求得各脂肪酸绝对含量。根据氨基酸标准曲线求得氨基酸的绝对含量。使用 SIMCA 14.1 软件进行偏最小二乘法-判别分析 (PLS-DA), 以变量投影重要性值 (Variable importance for the projection, VIP) 大于 1 为指标筛选特征挥发性成分。使用 SPSS 22.0 软件进行 Pearson 相关性分析, 并用 TB tools 软件对相关性数据进行热图可视化。

2 结果与分析

2.1 不同侵染时间内米象侵染后糙米氨基酸、脂肪酸组分的变化

不同侵染时间内的糙米样品中共检测出 17 种氨基酸 (表 2), 其中差异显著的氨基酸有 8 种。氨基酸不仅影响了米饭的口感、味道, 还可以通

表 2 不同侵染时间内米象侵染后糙米氨基酸组分的变化 (mg/g)

Table 2 Change of amino acids of brown rice after *Sitophilus oryzae* infestation during different infestation times

氨基酸 Amino acids	侵染时间 (Week) Infection time				
	1	2	3	4	5
天冬氨酸 Aspartate	6.54 \pm 0.52 a	5.93 \pm 0.51 ab	5.52 \pm 0.55 ab	5.35 \pm 0.78 b	5.62 \pm 0.23 ab
谷氨酸 Glutamate	12.60 \pm 1.09 a	10.93 \pm 0.99 ab	10.58 \pm 1.13 ab	10.14 \pm 1.40 b	10.36 \pm 0.57 b
丝氨酸 Serine	3.57 \pm 0.40 a	3.37 \pm 0.39 a	3.16 \pm 0.29 a	3.04 \pm 0.45 a	3.21 \pm 0.09 a
甘氨酸 Glycine	3.36 \pm 0.29 a	3.39 \pm 0.45 a	3.15 \pm 0.33 a	3.20 \pm 0.37 a	3.33 \pm 0.13 a
组氨酸 Histidine	1.79 \pm 0.14 a	1.80 \pm 0.22 a	1.66 \pm 0.17 a	1.55 \pm 0.33 a	1.77 \pm 0.03 a
精氨酸 Arginine	4.39 \pm 0.39 a	3.72 \pm 0.39 ab	3.54 \pm 0.33 b	3.28 \pm 0.52 b	3.64 \pm 0.16 b
苏氨酸 Threonine	3.07 \pm 0.19 a	2.85 \pm 0.26 ab	2.90 \pm 0.21 a	2.39 \pm 0.35 b	2.79 \pm 0.12 ab
丙氨酸 Alanine	2.97 \pm 0.40 b	5.96 \pm 0.69 a	3.26 \pm 0.19 b	5.99 \pm 0.72 a	5.68 \pm 0.33 a
脯氨酸 Proline	6.67 \pm 0.38 a	4.07 \pm 0.38 b	6.21 \pm 0.67 a	3.27 \pm 0.45 b	4.00 \pm 0.40 b
酪氨酸 Tyrosine	2.80 \pm 0.29 a	2.70 \pm 0.54 a	2.4 \pm 0.22 a	2.85 \pm 0.48 a	2.71 \pm 0.07 a
缬氨酸 Valine	4.02 \pm 0.27 a	4.23 \pm 0.42 a	3.86 \pm 0.36 a	3.92 \pm 0.47 a	3.77 \pm 0.17 a
甲硫氨酸 Methionine	2.06 \pm 0.14 a	2.08 \pm 0.20 a	1.94 \pm 0.15 a	1.97 \pm 0.19 a	1.97 \pm 0.07 a
半胱氨酸 Cysteine	1.34 \pm 0.05 b	1.64 \pm 0.10 a	1.48 \pm 0.05 b	1.44 \pm 0.08 b	1.45 \pm 0.01 b
异亮氨酸 Isoleucine	3.03 \pm 0.22 a	3.16 \pm 0.33 a	2.90 \pm 0.28 a	3.00 \pm 0.31 a	2.85 \pm 0.12 a
亮氨酸 Leucine	4.61 \pm 0.37 b	5.67 \pm 0.58 a	5.21 \pm 0.61 ab	5.28 \pm 0.70 ab	5.18 \pm 0.23 ab
苯丙氨酸 Phenylalanine	3.67 \pm 0.28 a	3.52 \pm 0.33 a	3.22 \pm 0.18 a	3.33 \pm 0.41 a	3.34 \pm 0.14 a
赖氨酸 Lysine	2.96 \pm 0.27 a	3.29 \pm 0.42 a	2.88 \pm 0.28 a	2.99 \pm 0.30 a	2.83 \pm 0.07 a

注: 同行字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$); ND 表示未检测到; 下同。Note: Different letters in the same line showed significant difference ($P < 0.05$); ND meant not detected; The same as below.

过脱氨反应、脱羧反应等酶促反应产生醇类、醛类等香气物质 (Zhao *et al.*, 2020)。糙米样品含量较高的氨基酸是天冬氨酸、谷氨酸, 半胱氨酸含量较低, 这与曹志洋等人的研究结果一致 (曹志洋等, 2009)。随着侵染时间的延长, 氨基酸含量呈现波动下降趋势, 说明米象蛀蚀糙米造成了质量的损失 (Bello *et al.*, 2000)。但是丙氨酸和脯氨酸等个别氨基酸在某个时间点, 含量较侵染初期显著上升, 一方面是因为低温胁迫诱导蛋白质发生水解, 氨基酸合成增强, 从而促进了部分氨基酸含量的增加, 另一方面是因为害虫产生的排泄物含有氨基酸 (Thomson *et al.*, 2002), 黏附在糙米表面, 随着磨粉进入, 促进了氨基酸含量的增加。

不同侵染时间内的糙米样品中共检测出 11 种脂肪酸 (表 3), 其中包括 6 种饱和脂肪酸、5 种

不饱和脂肪酸。糙米中含有丰富的油酸和亚油酸, 这两种不饱和脂肪酸的含量约占总含量 75%, 这与孙辉等人研究发现糙米含有丰富的不饱和脂肪酸结果一致 (孙辉等, 2014)。随着侵染时间的延长, 脂肪酸含量呈现先上升后下降的趋势, 促进了糙米脂质氧化, 同时脂肪酸发生氧化分解产生醇类、醛类、烃类等小分子物质 (陶淑华等, 2020), 导致风味品质及营养价值的降低。从第 1 周到第 2 周, 糙米的脂肪酸含量均有所上升, 其中亚油酸、油酸含量变化尤为明显, 较初始增加了约 44%, 说明前两周米象尚未死亡, 这与霍鸣飞等人 (2017) 的研究结果相似。随着侵染时间的延长, 第 3 周时米象蛀蚀程度达到顶峰, 造成糙米数量损失, 脂肪酸含量有所下降。侵染后期米象活动受阻、不能取食, 逐渐死亡, 糙米脂肪酸含量趋于平稳。

表 3 不同侵染时间内米象侵染后糙米脂肪酸组分的变化 (mg/100g)

Table 3 Change of fatty acids of brown rice after *Sitophilus oryzae* infestation during different infestation times

脂肪酸 Fatty acids	侵染时间 (Week) Infection time				
	1	2	3	4	5
肉豆蔻酸 Myristic acid	6.85 ± 0.71 b	10.16 ± 1.46 a	7.87 ± 0.12 b	6.73 ± 0.64 b	7.24 ± 0.94 b
棕榈油酸 Palmitoleic acid	2.49 ± 0.24 c	5.00 ± 0.55 a	3.43 ± 0.06 b	2.50 ± 0.21 c	2.90 ± 0.54 bc
棕榈酸 Palmitic acid	581.56 ± 45.13 b	806.81 ± 93.20 a	576.10 ± 14.28 b	521.30 ± 42.73 b	546.04 ± 72.64 b
十七烷酸 Heptadecanoic acid	ND	2.21 ± 0.61 a	1.50 ± 0.02 ab	1.97 ± 0.69 ab	1.24 ± 0.19 b
亚油酸 Linoleic acid	1 328.14 ± 116.94 b	1 917.59 ± 203.83 a	1 353.73 ± 29.85 b	1 177.37 ± 100.54 b	1 255.35 ± 185.56 b
油酸 Oleic acid	1 179.72 ± 95.44 b	1 708.4 ± 201.45 a	1 203.07 ± 28.72 b	1 106.29 ± 115.72 b	1 146.90 ± 163.79 b
硬脂酸 Stearic acid	47.67 ± 4.69 b	75.59 ± 7.51 a	52.16 ± 1.01 b	52.45 ± 6.73 b	52.21 ± 4.79 b
木蜡酸 Lignoceric acid	ND	27.52 ± 4.26 a	6.39 ± 1.83 c	ND	14.59 ± 2.86 b
花生烯酸 Arachidonic acid	16.92 ± 2.01 b	32.04 ± 2.97 a	21.12 ± 0.82 b	17.33 ± 2.74 b	18.24 ± 3.26 b
花生酸 Arachidic acid	17.00 ± 1.89 b	27.12 ± 3.30 a	20.16 ± 0.35 b	17.58 ± 2.52 b	18.11 ± 2.80 b
山俞酸 Sorbic acid	8.65 ± 1.43 b	17.49 ± 2.23 a	11.57 ± 0.95 b	9.44 ± 0.84 b	9.92 ± 1.73 b

2.2 不同侵染时间内米象侵染后糙米挥发性成分的变化

采用顶空固相微萃取结合气相色谱质谱联用技术对不同侵染时间内米象侵染后的糙米挥发性成分进行对比分析, 检测到 56 种挥发性成分 (表 4), 其中差异显著的挥发性成分有 29 种。

检测出的醛类化合物中, 己醛和壬醛这两种直链醛的含量最高, 分别衍生自亚油酸和油酸 (Son *et al.*, 2020), 在 10°C 条件下, 脂肪酸组分

变化不明显, 这两种醛类化合物差异不显著。庚醛、(E, E)-2,4-壬二烯醛、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛、十二醛存在显著差异。庚醛是亚油酸氢过氧化物 (LOOH) 的分解产物以及脂氧合酶变化所引发的反应产物 (Mathure *et al.*, 2014), 仅在侵染第 5 周时被检测到, 1-戊醇和二氢-5-十四烷基-2 (3H)-呋喃酮衍生自亚油酸氧化, 也仅在第 5 周时被检测到 (Choi *et al.*, 2019), 说明侵染 5 周后糙米中的亚油酸发生氧化分解, 产生特定的

挥发性成分。(E, E)-2,4-壬二烯、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛都是油酸的降解产物,通过脂肪酸的RO键的溶血裂变引起(Subramanian and Nakajima, 1997)。随着侵染时间的延长,油酸降解程度的加深,其含量先增加后减少,在侵染第4周均达到最大。

醇类化合物是糙米中的第二大挥发性成分,仅次于醛类,被认为是不饱和脂肪酸氧化的副产物,是由醛进一步分解形成的(Concepcion *et al.*, 2018)。在整个侵染周期内,1-己醇、庚醇、1-辛烯-3-醇、1-辛醇、壬醇一直被检出,其中1-己醇含量最高,1-己醇是亚油酸的二次氧化产物,在侵染期间具有波动性,含量先下降后上升,庚醇、1-辛烯-3-醇、1-辛醇、壬醇的含量无显著性差异。庚醇、1-辛醇、壬醇分别呈现绿色香气、蜡状醛香、花香,10℃条件下的糙米保留了原有的香气,变化不显著。1-辛烯-3-醇是通过亚油酸首先通过酶催化转化为10-氢过氧化物,然后通过内在裂解酶将10-羟基过氧化物分解得到(Lam and Proctor, 2003; Zhou *et al.*, 2003),10℃条件下代谢途径的酶活性变化不大,因此侵染期间内差异不显著。

酮类化合物具有水果、草本香气,是糙米香气的重要贡献者。3,5-辛二烯-2-酮是不饱和脂肪酸的主要脂质氧化产物之一,曾被认为是脂质氧化的指示剂(Son *et al.*, 2020),随着侵染时间的延长,含量显著上升再下降,其它酮类化合物无

显著差异。香叶基丙酮具有花香,是合成维生素E和异植物醇的重要中间体(刘先章, 1997)。6-甲基-5-庚烯-2-酮是糙米中有效的芳香活性化合物,曾被鉴定为发黄大米中的特征挥发物,与糖酵解途径的丙酮酸有关(Liu *et al.*, 2021),这两种化合物在整个侵染周期内差异不显著,说明了在10℃条件下糙米自身代谢活动受到抑制,导致挥发性成分变化不显著。

糙米的大部分酯类化合物在不同侵染时间内差异显著,其中棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯是高级脂肪酸的乙酯衍生物,其含量的变化可能与脂氧合酶途径有关。根据文献报道,酯类化合物是通过醇和酰基辅酶A之间的酯化反应产生,来自脂肪酸脂氧合酶途径和氨基酸代谢,或者通过醛的酯化反应生成(Zhou *et al.*, 2003),因此脂肪酸和氨基酸的变化导致酯类化合物差异显著,但究其每个化合物产生的途径还未明确。

米象侵染后糙米的部分烃类化合物存在显著差异,正十三烷、正十六烷、正十七烷这类烷烃化合物属于脂质降解产物(Verma and Srivastav, 2020),侵染周期内十七烷差异显著,说明10℃条件下米象侵染对脂质影响不大。此外害虫侵染过程中脱落的表皮脂质,被人证实含有正构烷烃,直链烯烃(Howard, 2001; Prasantha *et al.*, 2015),也是造成烃类化合物含量差异显著的潜在原因。

表4 不同侵染时间内米象侵染后糙米挥发性成分的变化(μg/g)

Table 4 The change of volatile compounds of brown rice after *Sitophilus oryzae* infestation during different infestation times

序号 No.	化合物名称 Compounds name	侵染时间 (Week) Infection time			
		1	2	3	4
醛类 Aldehyde					
1	己醛 Hexanal	ND	1.52 ± 0.54 a	2.34 ± 0.39 a	2.36 ± 1.07 a
2	庚醛 Heptanal	ND	ND	ND	ND
3	E-2-辛烯醛(E)-2-Octenal	2.36 ± 0.91 a	2.36 ± 0.33 a	2.87 ± 0.61 a	3.12 ± 1.26 a
4	壬醛 Nonanal	10.07 ± 2.83 a	10.20 ± 1.38 a	11.19 ± 1.89 a	11.71 ± 4.33 a
5	癸醛 Decanal	1.27 ± 0.41 a	1.49 ± 0.17 a	1.47 ± 0.16 a	1.70 ± 0.65 a
6	(E,E)-2,4-壬二烯醛(E,E)-2,4-Nonadienal	0.31 ± 0.07 b	0.37 ± 0.07 ab	0.39 ± 0.11 ab	0.52 ± 0.13 a
7	(E)-2-癸烯醛(E)-2-Decenal	1.49 ± 0.38 b	1.75 ± 0.28 ab	2.24 ± 0.48 ab	2.65 ± 0.87 a
8	十一醛 Undecanal	0.39 ± 0.15 a	0.30 ± 0.12 a	0.38 ± 0.04 a	0.32 ± 0.02 a
9	2-十一烯醛 2-Undecanonal	0.89 ± 0.21 b	1.29 ± 0.11 ab	1.53 ± 0.45 ab	1.81 ± 0.68 a
10	十二醛 Dodecanal	0.40 ± 0.01 a	0.23 ± 0.01 c	0.27 ± 0.08 bc	0.36 ± 0.08 ab

续表 4 Continued table 4

序号 No.	化合物名称 Compounds name	侵染时间 (Week) Infection time			
		1	2	3	4
醇类 Alcohols					
11	1-戊醇 1-Pentanol	ND	ND	ND	ND
12	1-己醇 1-Hexanol	62.02 ± 11.98 a	43.78 ± 2.68 b	11.40 ± 2.01 c	19.69 ± 1.84 c
13	庚醇 Heptanol	5.99 ± 1.72 a	5.01 ± 0.45 a	4.78 ± 0.69 a	4.93 ± 1.61 a
14	1-辛烯-3-醇 1-octene-3-ol	3.00 ± 0.87 a	2.28 ± 0.35 a	2.42 ± 0.34 a	2.64 ± 0.71 a
15	1-辛醇 1-Octanol	7.79 ± 2.23 a	7.71 ± 1.01 a	7.79 ± 0.96 a	8.27 ± 2.23 a
α-甲基-α-[4-甲基-3-戊烯基]环氧乙烷甲醇					
16	α-Methyl-α-[4-methyl-3-pentenyl]ethylene oxide methanol	0.54 ± 0.20 a	0.27 ± 0.05 b	0.27 ± 0.05 b	0.22 ± 0.04 b
α-丁基-环丙烷甲醇					
17	α-Butyl cyclopropane methanol	1.23 ± 0.31 a	1.34 ± 0.20 a	1.38 ± 0.28 a	1.43 ± 0.48 a
18	1-壬醇 1-Nonanol	1.90 ± 0.48 ab	2.28 ± 0.21 ab	2.32 ± 0.23 a	2.51 ± 0.57 a
19	1-十一醇 1-Undecanol	ND	ND	ND	ND
20	2-己基-1-癸醇 2-Hexyl-1-decanol	ND	0.44 ± 0.03 a	0.58 ± 0.08 a	0.60 ± 0.21 a
酮类 Ketones					
21	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-Methyl-5-hepten-2-one	3.29 ± 0.92 a	2.98 ± 0.50 a	3.06 ± 0.54 a	2.70 ± 1.45 a
22	3,5-辛二烯-2-酮 3,5-Octadiene-2-one	0.44 ± 0.22 ab	0.38 ± 0.09 b	0.53 ± 0.13 ab	0.75 ± 0.29 a
23	4,6-二甲基-2-庚酮 4,6-Dimethyl-2-heptanone	0.25 ± 0.05 a	0.32 ± 0.02 a	0.41 ± 0.04 a	0.51 ± 0.28 a
24	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮 2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1,4-dione	0.34 ± 0.11 a	0.31 ± 0.01 a	0.22 ± 0.02 a	0.27 ± 0.11 a
25	(R,S)-5-乙基-6-甲基-3E-庚烯-2-酮 (R,S)-5-Ethyl-6-methyl-3E-heptene-2-one	1.44 ± 0.37 a	1.24 ± 0.14 a	1.25 ± 0.22 a	1.38 ± 0.33 a
26	6,10-二甲基-2-十一烷酮 6,10-Dimethyl-2-undecanone	0.97 ± 0.15 a	0.75 ± 0.06 a	0.77 ± 0.14 a	0.86 ± 0.28 a
27	香叶基丙酮 Geranyl acetone	1.25 ± 0.57 a	0.99 ± 0.05 a	1.00 ± 0.16 a	1.12 ± 0.32 a
28	植酮 Phytoketone	1.18 ± 0.58 a	0.74 ± 0.16 a	0.74 ± 0.23 a	1.03 ± 0.20 a
29	二氢-5-十四烷基-2(3H)-呋喃酮 Dihydro-5-tetradecyl-2(3H)-furanone	ND	ND	ND	ND
酯类 Esters					
30	庚酸乙酯 Heptanoic acid, ethyl ester	3.63 ± 0.67 a	3.92 ± 0.23 a	3.75 ± 0.79 a	4.14 ± 0.87 a
31	辛酸乙酯 Octanoic acid, ethyl ester	5.89 ± 1.31 b	7.59 ± 0.40 ab	8.28 ± 1.72 a	9.65 ± 1.13 a
32	壬酸乙酯 Nonanoic acid, ethyl ester	5.90 ± 1.07 c	7.07 ± 0.37 bc	8.02 ± 1.45 b	9.69 ± 0.54 a
33	癸酸乙酯 Decanoic acid, ethyl ester	0.94 ± 0.12 b	0.96 ± 0.02 b	0.93 ± 0.17 b	1.21 ± 0.06 a

续表 4 Continued table 4

序号 No.	化合物名称 Compounds name	侵染时间 (Week) Infection time			
		1	2	3	4
34	五氟丙酸十六烷基酯 Cetyl pentafluoropropionate	ND	0.39 ± 0.07 a	0.27 ± 0.03 a	0.44 ± 0.26 a
35	十二酸乙酯 Dodecanoic acid ethyl ester	0.77 ± 0.10 b	0.95 ± 0.12 ab	1.04 ± 0.17 ab	1.31 ± 0.23 a
36	肉豆蔻酸乙酯 Tetradecanoic acid ethyl ester	1.26 ± 0.43 c	1.70 ± 0.13 bc	2.06 ± 0.21 b	2.67 ± 0.15 a
37	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	1.15 ± 0.61 a	ND	0.38 ± 0.04 b	0.26 ± 0.12 b
38	十五烷酸甲酯 Pentadecanoic acid methyl ester	ND	ND	ND	0.35 ± 0.04 a
39	9-十六碳烯酸乙酯 9-Hexadecenoate ethyl ester	ND	ND	0.19 ± 0.03 a	0.19 ± 0.05 a
40	棕榈酸乙酯 Palmitic acid ethyl ester	5.25 ± 2.70 b	4.12 ± 0.25 b	5.66 ± 1.48 b	8.90 ± 1.03 a
41	9,12-十八碳二烯酸(Z,Z)-甲酯 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-methyl ester	0.48 ± 0.01 c	0.73 ± 0.23 c	2.92 ± 1.89 b	12.42 ± 1.72 a
42	10-十八碳烯酸甲酯 10-Octadecanoic acid methyl ester	0.54 ± 0.07 b	1.10 ± 0.26 b	0.86 ± 0.75 b	18.12 ± 2.39 a
43	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	0.65 ± 0.37 b	0.53 ± 0.10 b	0.86 ± 0.36 b	1.41 ± 0.22 a
44	反油酸乙酯 Elaidic acid ethyl ester	1.04 ± 0.23 c	1.09 ± 0.19 c	1.88 ± 0.68 b	2.63 ± 0.24 a
烃类 Hydrocarbons					
45	1,3-二氯苯 1,3-Dichlorobenzene	ND	0.48 ± 0.22 a	ND	0.39 ± 0.06 a
46	6-甲基-3-辛炔 6-Methyl-3-octyne	4.18 ± 1.25 a	3.33 ± 0.42 a	4.79 ± 0.71 a	5.32 ± 2.59 a
47	5-甲基-1-十一碳烯 5-Methyl-1-undecylene	0.46 ± 0.10 a	0.50 ± 0.10 a	0.57 ± 0.13 a	0.59 ± 0.15 a
48	正十三烷 Tridecane	0.29 ± 0.04 a	0.33 ± 0.04 a	0.29 ± 0.03 a	0.31 ± 0.11 a
49	2,6,10-三甲基-十二烷 2,6,10-Trimethyl-dodecane	0.25 ± 0.07 a	0.23 ± 0.01 a	0.20 ± 0.03 a	0.25 ± 0.08 a
50	植烷 Phytane	1.63 ± 0.48 a	0.91 ± 0.05 b	0.83 ± 0.17 b	0.90 ± 0.26 b
51	正十六烷 Hexadecane	ND	0.27 ± 0.01 a	0.29 ± 0.06 a	0.36 ± 0.26 a
52	2,6,10-三甲基-十五烷 2,6,10-Trimethyl-pentadecane	ND	ND	0.23 ± 0.01 b	0.22 ± 0.04 b
53	2,6,10,14-四甲基-十五烷 2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecane	ND	0.25 ± 0.02 a	0.24 ± 0.03 a	0.19 ± 0.04 a
54	正十七烷 Heptadecane	ND	0.18 ± 0.04 c	0.22 ± 0.06 c	0.34 ± 0.09 b
其他 Others					
55	2-戊基呋喃 2-Pentylfuran	11.76 ± 3.14 a	12.05 ± 0.96 a	13.18 ± 2.03 a	12.55 ± 3.29 a
56	烯丙基辛基醚 Allyl octyl ether	1.27 ± 0.33 a	1.13 ± 0.13 a	1.13 ± 0.14 a	1.25 ± 0.34 a

2.3 特征挥发性成分的筛选

根据挥发性成分组成和含量,对不同侵染时间内糙米挥发性成分进行偏最小二乘法-判别分析,得到 PLS-DA 模型得分图(图 1-a),不同侵染时间的各样本分别聚集在 5 个不同区域,聚类趋势良好,不同侵染时间的样品明显区分。所有样

品的相似度均在 95% 的置信区间内(图 1-b),存在聚类趋势,未发现离群样品点。本实验建立的 PLS-DA 模型有良好的拟合参数,其中 $R^2(X) = 0.894$ 、 $R^2(Y) = 0.976$ 、 $Q^2 = 0.833$,说明模型的解释性和预测性好,无过度拟合。

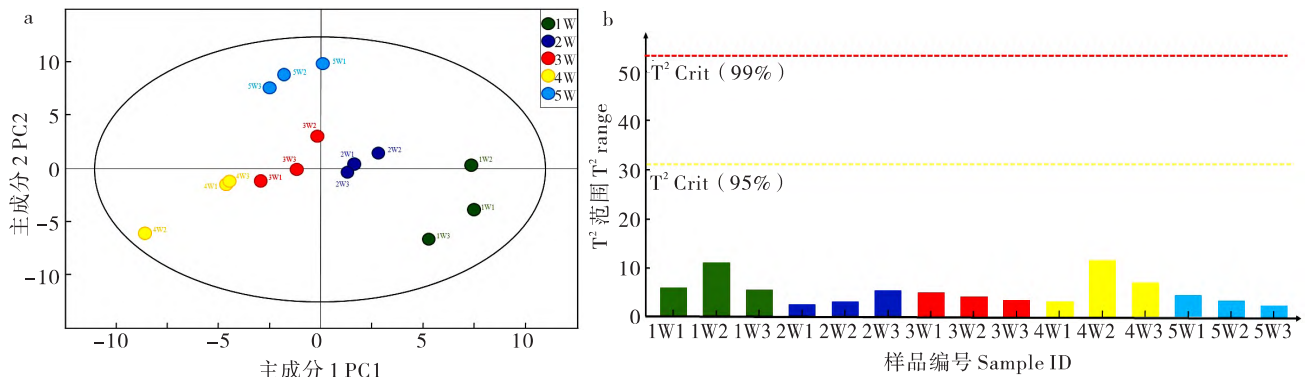


图 1 不同储藏时间内米象侵染后糙米挥发性成分的 PLS-DA 模型得分图 (a) 和 Hotelling T^2 分布图 (b)

Fig. 1 PLS-DA scores of volatile components of brown rice after *Sitophilus oryzae* infestation at different storage times (a) and Hotelling T^2 distribution diagram (b)

通过 PLS-DA 分析,共筛选到 18 种 VIP 值大于 1 的挥发性成分,可以作为低温储藏期间米象侵染糙米的特征挥发性成分(表 5)。1-十一醇、1-戊醇、二氢-5-十四烷基-2(3H)-咪喃酮和庚醛均是脂质氧化的产物,它们的含量与侵染时间呈正相关,庚醇含量与之呈负相关。一般认为,糙米的陈化劣变过程,主要就是糙米中的脂类水解为脂肪酸,脂肪酸再进一步氧化为醛、酮类物质的过程(贺梅等,2007)。因此,随着侵染时间的延长,糙米中的脂肪酸开始氧化分解,促进了这些产物的生成或减少。

2.4 相关性分析

本研究表明,十七烷酸和木蜡酸分别与 6 种特征挥发性成分显著相关(图 2)。庚醇与油酸呈显著正相关($P < 0.05$),与硬脂酸、山俞酸呈显著负相关($P < 0.05$),与木蜡酸呈极显著负相关($P < 0.01$)。丙氨酸和脯氨酸是与特征挥发性成分相关性最高的氨基酸组分,分别与 4 种、5 种特征挥发性成分显著相关。邻苯二甲酸二异丁酯与丙氨酸极显著负相关($P < 0.01$),与亮氨酸显著负相关($P < 0.05$),与脯氨酸显著正相关($P < 0.05$)。十五烷酸甲酯与脯氨酸极显著负相关($P < 0.01$),与苏氨酸显著负相关($P < 0.05$),与丙氨酸显著正相关($P < 0.05$)。

3 结论与讨论

脂肪酸的氧化降解是挥发性成分产生的关键,脂肪酸合成挥发性成分的途径有 3 种: α -氧化、 β -氧化和脂氧合酶途径,其中不饱和脂肪酸氧化分解生成氢过氧化物,氢过氧化物继续氧化分解生成醛类、酮类、醇类、烃类等挥发性成分(吴娜,2017)。本研究发现,油酸与庚醇呈显著正相关($P < 0.05$),相关系数为 0.594,这是由于油酸是不饱和脂肪酸,在储藏过程中发生过氧化而形成过氧羟基脂肪酸,裂解形成醛类或烯醛类化合物,醛类化合物经酶催化形成相应的醇类(Dixon and Hewett,2000)。据文献报道,不饱和脂肪酸中的亚油酸、油酸是重要的香气前体物质。随着油酸、亚油酸等不饱和脂肪酸含量增加,苹果的香气含量也增加(Song and Bangerth,1996)。猕猴桃中风味前体物质亚麻酸、亚油酸的分解速率降低,使得酯类化合物的含量保持在较低的水平。

氨基酸是香气物质代谢途径中的前体物质,氨基酸通过脱氨、脱羧等反应形成了酸类、醇类、醛类、酯类等挥发性成分(梁奕等,2021)。本研究发现,氨基酸与酯类化合物相关性较高。这是由于氨基酸通过转氨基作用形成支链酮酸,脱羧

表 5 不同侵染时间内米象侵染后糙米特征挥发性成分 ($\mu\text{g/g}$)
 Table 5 Characteristic volatile components of brown rice after *Sitophilus oryzae* infestation during different infestation times

序号 Number	化合物名称 Compounds name	VIP 值					侵染时间 (Week) Infection time				
		VIP value					1	2	3	4	5
1	1,3-二氯苯 1,3-Dichlorobenzene	1.77924	ND	0.48 ± 0.22 a	ND	ND	0.39 ± 0.06 a	0.15 ± 0.04 b			
2	十五烷酸甲酯 Pentadecanoic acid, methyl ester	1.58394	ND	ND	ND	ND	0.35 ± 0.04 a	0.25 ± 0.07 b			
3	庚醇 Heptanol	1.45426	5.99 ± 1.72 a	5.01 ± 0.45 a	4.78 ± 0.69 a	4.93 ± 1.61 a	4.17 ± 0.53 a				
4	1-己醇 1-Hexanol	1.44895	62.02 ± 11.98 a	43.78 ± 2.68 b	11.40 ± 2.01 c	19.69 ± 1.84 c	38.83 ± 8.43 b				
5	10-十八碳烯酸甲酯 10-Octadecenoic acid methyl ester	1.40891	0.54 ± 0.07 b	1.10 ± 0.26 b	0.86 ± 0.75 b	18.12 ± 2.39 a	0.42 ± 0.15 b				
6	1-十一醇 1-Undecanol	1.28841	ND	ND	ND	ND	0.16 ± 0.01 a				
7	1-戊醇 1-Pentanol	1.26878	ND	ND	ND	ND	0.72 ± 0.13 a				
8	二氢-5-十四烷基-2(3H)-呋喃酮 Dihydro-5-tetradecyl-2(3H) - furanone	1.26342	ND	ND	ND	ND	0.12 ± 0.02 a				
9	9-十六碳烯酸乙酯 9-Hexadecenoate ethyl ester	1.25796	ND	ND	0.19 ± 0.03 a	0.19 ± 0.05 a	0.20 ± 0.04 a				
10	庚醛 Heptanal	1.22699	ND	ND	ND	ND	3.62 ± 1.30 a				
11	十二醛 Dodecanal	1.21224	0.40 ± 0.01 a	0.23 ± 0.01 c	0.27 ± 0.08 bc	0.36 ± 0.08 ab	0.34 ± 0.06 abc				
12	2,6,10-三甲基-十五烷-10-三甲基-十五烷 2,6,10-Trimethyl-pentadecane	1.21053	ND	ND	0.23 ± 0.01 b	0.22 ± 0.04 b	0.32 ± 0.02 a				
13	9,12-十八碳二烯酸(Z,Z)-甲酯 9,12-Octadecadienoic acid (Z, Z) - methyl ester	1.19239	0.48 ± 0.01 c	0.73 ± 0.23 c	2.92 ± 1.89 b	12.42 ± 1.72 a	0.19 ± 0.09 c				
14	2,6,10,14-四甲基-十五烷 2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecane	1.08582	ND	0.25 ± 0.02 a	0.24 ± 0.03 a	0.19 ± 0.04 a	0.27 ± 0.08 a				
15	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	1.08237	1.15 ± 0.61 a	ND	0.38 ± 0.04 b	0.26 ± 0.12 b	0.23 ± 0.12 b				
16	癸酸乙酯 Decanoic acid, ethyl ester	1.07004	0.94 ± 0.12 b	0.96 ± 0.02 b	0.93 ± 0.17 b	1.21 ± 0.06 a	0.80 ± 0.08 b				
17	正十七烷 Heptadecane	1.03482	ND	0.18 ± 0.04 c	0.22 ± 0.06 c	0.34 ± 0.09 b	0.46 ± 0.07 a				
18	亚油酸乙酯 Linoleic acid ethyl ester	1.00058	0.65 ± 0.37 b	0.53 ± 0.10 b	0.86 ± 0.36 b	1.41 ± 0.22 a	0.51 ± 0.19 b				

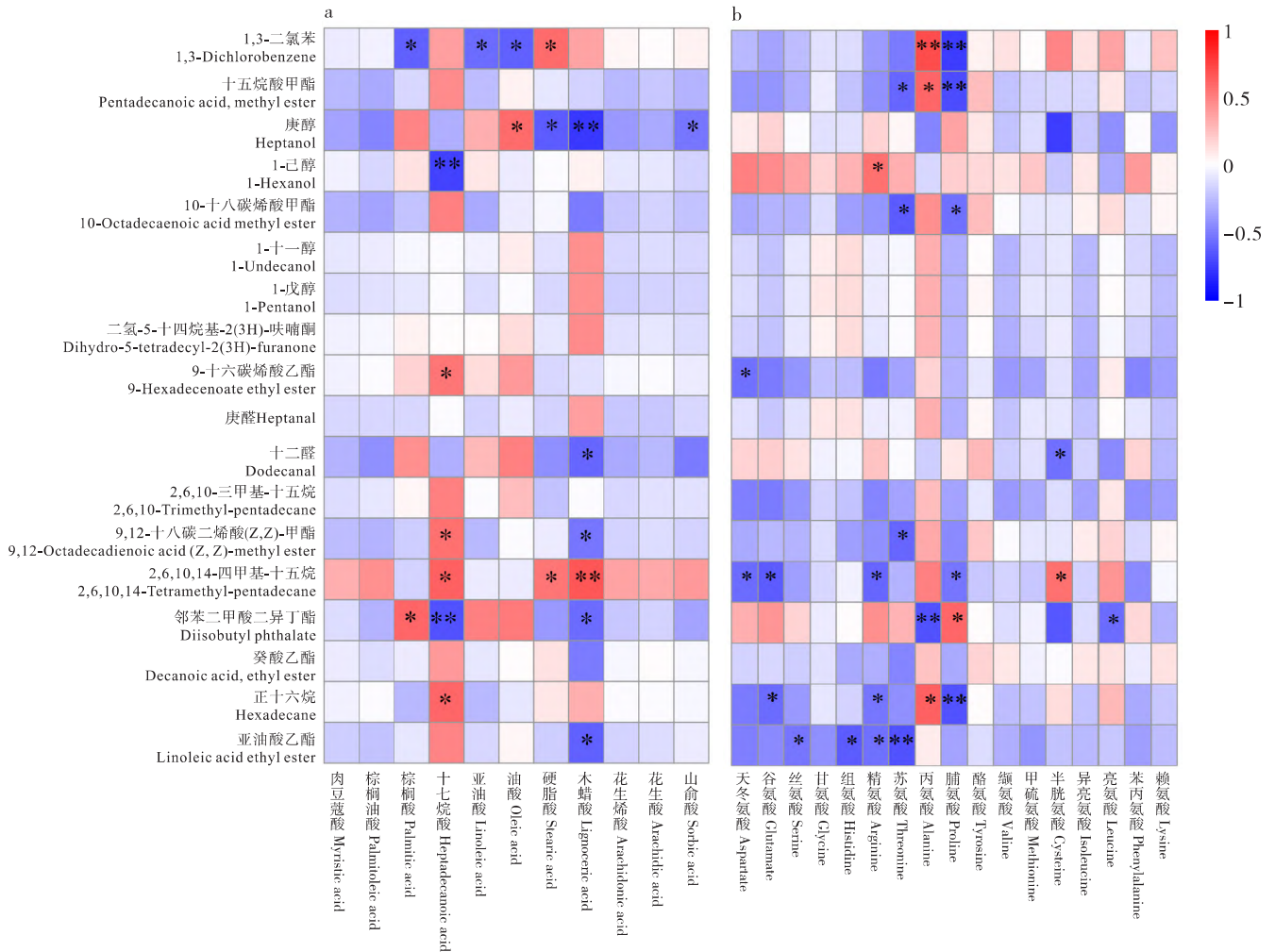


图2 糙米特征挥发性成分与脂肪酸 (a)、氨基酸 (b) 含量的相关性分析

Fig. 2 Correlation analysis of characteristic volatile components with fatty acids (a) and amino acids (b) contents in brown rice
注: * 显著相关 ($P < 0.05$); ** 极显著相关 ($P < 0.01$)。Note: * meant significant correlation ($P < 0.05$); ** meant extremely significant correlation ($P < 0.01$).

或脱氢后生成支链醛和酰基辅酶 A，在醇脱氢酶和醇酰基转移酶的催化下形成支链酯类香气物质；由支链氨基酸、芳香族氨基酸和含硫氨基酸代谢衍生形成的醛、醇和酯类是构成香气的重要组分。香蕉中亮氨酸可以转化为 3-甲基醇类和酯类物质；番木瓜、草莓中支链的醇类和酯类化合物产生的前提物质是缬氨酸、丙氨酸；缬氨酸、亮氨酸和异亮氨酸被认为是它们是合成苹果中挥发性化合物的重要组成（裴龙英，2018）。有报道表明苹果果实中氨基酸含量的变化影响支链挥发性化合物的释放。添加氨基酸使苹果和甜瓜果实增加相应支链挥发性化合物的产生（Gonda *et al.*, 2010; Espino *et al.*, 2016）。水果中的酯类化合物通常来自氨基酸的代谢，相应的醛类是氨基酸代谢过程中的关键中间体，由脱羧和脱氨基形成反应，接着醛还原为相应的醇。在甜瓜中，脯氨酸、亮氨酸

酸甲硫氨酸等氨基酸被代谢成数十种挥发化合物，赋予甜瓜独特的香气（Gonda *et al.*, 2013; Gonda *et al.*, 2018）。这些结果与本研究结果相似。

本研究探讨了 10℃ 条件下米象侵染 5 周内糙米挥发性成分、氨基酸、脂肪酸的变化以及它们之间的相关性。利用 GC-MS 技术和 HPLC 技术分别对脂肪酸和氨基酸进行分析，发现米象侵染过程中糙米的氨基酸呈现波动下降的趋势，脂肪酸呈现先升高后降低的趋势，表明糙米中的脂质和蛋白质发生了氧化与降解。利用 HS-SPME-GC-MS 技术对不同侵染时间内米象侵染后糙米挥发性成分进行分析，醛类、烃类、醇类和酮类等化合物的含量呈现显著性差异 ($P < 0.05$)。通过对不同侵染时间内糙米挥发性成分进行偏最小二乘法 - 判别分析，得到 18 种特征挥发性成分，根据特征挥发性成分和脂肪酸、氨基酸的相关性分析得出，

庚醇、邻苯二甲酸二异丁酯与油酸、亚油酸、丙氨酸、亮氨酸含量变化呈一定的相关性,说明在10℃条件下,米象仍存在缓慢的生命活动,促进了糙米氨基酸和脂肪酸的氧化降解,进而对挥发性成分的形成产生显著影响,但挥发性成分变化的相关机理还需进一步探究。

参考文献 (References)

- Bello DG, Padin S, Lopez LC, et al. Laboratory evaluation of chemical-biological control of the rice weevil (*Sitophilus oryzae* L.) in stored grains [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2000, 37 (1): 77-84.
- Cao J, Liu X, Chen WR, et al. The volatile compositions from rice stored with dynamic temperature and humidity based on SPME-GC/MS and electronic nose (e-nose) technic [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2017, 50 (1): 142-160. [曹俊, 刘欣, 陈文若, 等. 基于 E-NOSE 与 SPME-GC/MS 技术分析温湿度动态变化过程中稻谷的挥发性成分 [J]. 中国农业科学, 2017, 50 (1): 142-160]
- Cao WM, Xue B, Yuan C, et al. Research progress on the oxidative rancidity of oils and fats [J]. *Cereals and Oils*, 2013, 26 (3): 1-5. [曹文明, 薛斌, 袁超, 等. 油脂氧化酸败研究进展 [J]. 粮食与油脂, 2013, 26 (3): 1-5]
- Cao ZY, Wei ZY, Li XJ. Effect of high temperature and high humidity on the germination and contents of sugars, protein and amino acids of rice grains [J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2009, 30 (1): 22-28. [曹志洋, 韦志彦, 李兴军. 高温高湿处理对稻谷发芽率与糖类、蛋白质及氨基酸含量的影响 [J]. 河南工业大学学报 (自然科学版), 2009, 30 (1): 22-28]
- Chen YC, Liu J, Li HQ, et al. Effect of different temperature preservation storage on rice quality [J]. *Grain Processing*, 2019, 44 (5): 40-42. [陈永春, 刘军, 李浩权, 等. 不同温度对稻谷储藏品质的影响 [J]. 粮食加工, 2019, 44 (5): 40-42]
- Chen YJ, Jiang WX, Cao J, et al. Storage and transportation characteristic of different moisture paddy rice dealt with dynamic temperature and humidity [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2016, 49 (1): 163-175. [陈银基, 蒋伟鑫, 曹俊, 等. 温湿度动态变化过程中不同含水量稻谷的储运特性 [J]. 中国农业科学, 2016, 49 (1): 163-175]
- Choi S, Seo H, Lee KR, et al. Effect of milling and long-term storage on volatiles of black rice (*Oryza sativa* L.) determined by headspace solid-phase microextraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 276: 572-582.
- Concepcion JCT, Ouk S, Riedel A, et al. Quality evaluation, fatty acid analysis and untargeted profiling of volatiles in Cambodian rice [J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 1014-1021.
- Cui SP, Zhang HW, Ma P, et al. Change of amylase activity in the paddy and brown rice during storage [J]. *Journal of Heilongjiang August First Land Reclamation University*, 2008, 20 (4): 57-60. [崔素萍, 张洪微, 马萍, 等. 稻谷及糙米储藏过程中淀粉酶活性的变化 [J]. 黑龙江八一农垦大学学报, 2008, 20 (4): 57-60]
- Dixon J, Hewett EW. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: A review [J]. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 2000, 28 (3): 155-173.
- Espino-Díaz M, Sepúlveda DR, González-Aguilar G, et al. Biochemistry of apple aroma: A review [J]. *Food Technology and Biotechnology*, 2016, 54 (4): 375-397.
- Gonda I, Bar E, Portnoy V, et al. Branched-chain and aromatic amino acid catabolism into aroma volatiles in *Cucumis melo* L. fruit [J]. *Journal of Experimental Botany*, 2010, 61 (4): 1111-1123.
- Gonda I, Davidovich-Rikanati R, Bar E, et al. Differential metabolism of L-phenylalanine in the formation of aromatic volatiles in melon (*Cucumis melo* L.) fruit [J]. *Phytochemistry*, 2018, 148: 122-131.
- Gonda I, Lev S, Bar E, et al. Catabolism of L-methionine in the formation of sulfur and other volatiles in melon (*Cucumis melo* L.) fruit [J]. *The Plant Journal: for Cell and Molecular Biology*, 2013, 74 (3): 458-472.
- He M, Zhang WZ, Song DM, et al. Influence of different storage temperature and time on quality of brown rice [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2007, 38 (4): 472-477. [贺梅, 张文忠, 宋冬明, 等. 不同储藏温度及储藏时间对稻米品质的影响 [J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38 (4): 472-477]
- Howard RW. Cuticular hydrocarbons of adult *Pteromalus cerealellae* (Hymenoptera: Pteromalidae) and two larval hosts, Angoumois Grain Moth (Lepidoptera: Gelechiidae) and Cowpea weevil (Coleoptera: Bruchidae) [J]. *Annals of the Entomological Society of America*, 2001, 94 (1): 152-158.
- Huo MF, Lv JH, Wang DX, et al. The study on the cold tolerance of seven main stored grain insects [J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2017, 38 (4): 101-105, 112. [霍鸣飞, 吕建华, 王殿轩, 等. 7种主要储粮害虫耐低温能力研究 [J]. 河南工业大学学报 (自然科学版), 2017, 38 (4): 101-105, 112]
- Jian F, Jayas DS, White NDG. Movement of adult rusty grain beetles, *Cryptolestes ferrugineus* (Coleoptera: Cucujidae), in wheat in response to 5°C/m temperature gradients at cool temperatures [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2003, 39 (1): 87-101.
- Lam HS, Proctor A. Milled rice oxidation volatiles and odor development [J]. *Journal of Food Science*, 2003, 68 (9): 2676-2681.
- Li P, Zhao W, Liu Y, et al. Precursors of volatile organics in foxtail millet (*Setaria italica*) porridge: The relationship between volatile compounds and five fatty acids upon cooking [J]. *Journal of Cereal Science*, 2021, 100: 103253.
- Liang Y, Zhuang HN, Feng T, et al. Research progress on flavor substances of rice and its derivatives [J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2021, 29 (1): 41-49. [梁奕, 庄海宁, 冯涛, 等. 大米及其衍生食品风味物质的研究进展 [J]. 粮油食品科技, 2021, 29 (1): 41-49]
- Liu J, Liu Y, Jia M, et al. Association of enriched metabolites profile with the corresponding volatile characteristics induced by rice yellowing process [J]. *Food Chemistry*, 2021, 349: 129173.
- Liu XZ, Hu XE, Jiang TF, et al. Study on synthesis of geranylacetone [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 1997, 3: 25-32. [刘先章, 胡樨萼, 蒋同夫, 等. 合成香叶基丙酮的研究 [J]. 林产化学与工业, 1997, 3: 25-32]
- Mathure SV, Jawali N, Thengane RJ, et al. Comparative quantitative analysis of headspace volatiles and their association with BADH2 marker in non-basmati scented, basmati and non-scented rice (*Oryza sativa* L.) cultivars of India [J]. *Food Chemistry*, 2014,

- 142: 383–391.
- Matich A, Rowan D. Pathway analysis of branched – chain ester biosynthesis in apple using deuterium labeling and enantioselective gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55 (7): 2727–2735.
- Mu DL, Wu RN, Cui L, et al. Effects of soybean cultivars on nutrient composition and quality of Sufu fermented by *Mucor* [J]. *Food Science*, 2020, 41 (23): 159–165. [穆德伦, 乌日娜, 崔亮, 等. 大豆品种对毛霉菌发酵腐乳营养品质的影响 [J]. 食品科学, 2020, 41 (23): 159–165]
- Niu YH. Detection of Volatiles in Stored Grain and Stored Grain Insect with Solid Phase Microextraction – Gas Chromatography Mass Spectrometry (SPME – GCMS) [D]. Xianyang: Northwest A & F University Master Thesis, 2015. [牛永浩. 固相微萃取与气质联用检测储粮及储粮害虫挥发性化合物的研究 [D]. 咸阳: 西北农林科技大学硕士论文, 2015]
- Pei LY. Study on Aroma Substrates, Key Enzymes, Aroma Components and Their Correlations under Different Treatments of Hami Melon Juice [D]. Xinjiang: Shihezi University Master Thesis, 2018. [裴龙英. 不同处理对哈密瓜汁香气底物、关键酶、香气组分及其相关性研究 [D]. 新疆: 石河子大学硕士论文, 2018]
- Porretta S, Birzi A, Ghizzoni C, et al. Effects of ultra – high hydrostatic pressure treatments on the quality of tomato juice [J]. *Food Chemistry*, 1995, 52 (1): 35–41.
- Prasanth BDR, Reichmuth C, Adler C, et al. Lipid adsorption of diatomaceous earths and increased water permeability in the epicuticle layer of the cowpea weevil *Callosobruchus maculatus* (F.) and the bean weevil *Acanthoscelides obtectus* (Sây) (Chrysomelidae) [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2015, 64: 36–41.
- Shi CC, Zhou FJ, Xia JQ, et al. Storage character of rice by using natural cold source storage warehouse [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2018, 49 (1): 49–56. [施灿璨, 周福君, 夏吉庆, 等. 自然冷资源条件下低温储藏仓储藏稻谷的试验研究 [J]. 沈阳农业大学学报, 2018, 49 (1): 49–56]
- Son Y, Lee KY, Gu S, et al. Quality changes in perilla seed powder related to storage duration and temperature [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 57 (1): 263–273.
- Song J, Bangerth F. The effect of harvest date on aroma compound production from ‘Golden Delicious’ apple fruit and relationship to respiration and ethylene production [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 1996, 8 (4): 259–269.
- Subramanian R, Nakajima M. Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils [J]. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, 1997, 74 (8): 971–975.
- Sun H, Bao JY, Zhang R, et al. Changes of fatty acid in brown rice stored in different temperature [J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2014, 22 (3): 102–105. [孙辉, 包金阳, 张蕊, 等. 糙米在不同温度储藏中脂肪酸的变化 [J]. 粮油食品科技, 2014, 22 (3): 102–105]
- Tao SH, Chen L, Jiang ZY, et al. Effects of lower temperature on flavor components and fatty acid pathway in harvested Kiwifruit (*Actinidia deliciosa* cv. *Bruno*) [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2020, 34 (2): 288–297. [陶淑华, 陈丽, 蒋镇焯, 等. 低温贮藏对美味猕猴桃布鲁诺果实主要挥发性物质和脂肪酸代谢的影响 [J]. 核农学报, 2020, 34 (2): 288–297]
- Thomson LM, Lamont DJ, Mehlert A, et al. Partial structure of glutamic acid and alanine – rich protein, a major surface glycoprotein of the insect stages of *Trypanosoma congolense* [J]. *The Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277 (50): 48899–48904.
- Verma DK, Srivastav PP. A paradigm of volatile aroma compounds in rice and their product with extraction and identification methods: A comprehensive review [J]. *Food Research International*, 2020, 130: 108924.
- Wu N. Formation Mechanism of Key Odorants Derived from Lipid Oxidation and Degradation in Chinese Mitten Carb (*Eriocher sinensis*) [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University Master Thesis, 2017. [吴娜. 基于脂质热氧化降解解析中华绒螯蟹关键香气物质的形成机制 [D]. 上海: 上海海洋大学硕士论文, 2017]
- Xu GL. Studies on the Effect of Lipid on Rice Quality and Lipid Metabolism in Response to High Temperature and Weak Light Stresses [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University Master Thesis, 2017. [许光利. 稻米脂类对品质的影响及脂类代谢对高温弱光的响应 [D]. 成都: 四川农业大学硕士论文, 2017]
- Yang YL, Yu WX, Li JD, et al. Bioactivities of the essential oil from *Dysphania Ambrosioides* against the two grain storage insects (*Rhizopertha dominica* and *Sitophilus oryzae*) [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oil Association*, 2021, 36 (12): 93–99. [杨悦玲, 余晚霞, 李敬丹, 等. 土荆芥挥发油对谷蠹和米象的熏蒸、触杀与驱避活性 [J]. 中国粮油学报, 2021, 36 (12): 93–99]
- Zhang M, Miao J, Su HM, et al. Analysis of flavor compounds in different varieties of cooked rice [J]. *Food Science*, 2017, 38 (16): 110–114. [张敏, 苗菁, 苏慧敏, 等. 不同品种稻米的米饭风味分析 [J]. 食品科学, 2017, 38 (16): 110–114]
- Zhang WH, Deng YY, Wei ZC. Comparison of nutrition composition and antioxidant activity of several brown rice [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29 (5): 1119–1122. [张文昊, 邓媛元, 魏振承. 几种糙米的营养成分及抗氧化活性对比 [J]. 现代食品科技, 2013, 29 (5): 1119–1122]
- Zhang YR, Shao S, Yu YW, et al. Effects of growth and reproduction of boring pests on volatile components of wheat [J]. *Journal of Henan University of Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 40 (2): 85–94. [张玉荣, 邵帅, 于英威, 等. 蛀蚀性害虫生长繁殖对小麦挥发性成分的影响 [J]. 河南工业大学学报 (自然科学版), 2019, 40 (2): 85–94]
- Zhao D. Studies on Relationship Between Quality Changes and Volatiles of the Wheat During Storage [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology Master Thesis, 2012. [赵丹. 小麦储藏过程中挥发性物质与品质变化关系研究 [D]. 郑州: 河南工业大学硕士论文, 2012]
- Zhao Q, Xue Y, Shen Q. Changes in the major aroma-active compounds and taste components of Jasmine rice during storage [J]. *Food Research International*, 2020, 133 (C): 109160.
- Zhou JX, Zhang R, Wang L, et al. Temperature influence on microorganism flora and fatty acid value of stored paddy under high humidity [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2011, 26 (1): 92–95. [周建新, 张瑞, 王璐, 等. 储藏温度对稻谷微生物和脂肪酸值的影响研究 [J]. 中国粮油学报, 2011, 26 (1): 92–95]
- Zhou Z, Blanchard C, Helliwell S, et al. Fatty acid composition of three rice varieties following storage [J]. *Journal of Cereal Science*, 2003, 37 (3): 327–335.