

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2019.03.012

# 实仓储藏初期稻谷霉菌带菌量和挥发性成分的变化规律研究

张威<sup>1,2</sup>, 詹展<sup>1</sup>, 周涛<sup>1</sup>, 王平坪<sup>1</sup>, 贺艳萍<sup>1</sup>, 舒在习<sup>1,2</sup>

(1. 武汉轻工大学 食品科学与工程学院, 湖北 武汉 430023;

2. 大宗粮油精深加工教育部重点实验室, 湖北 武汉 430023)

**摘要:** 籼稻谷7月收获后使用高大平房仓储藏, 分别采用平板计数法和顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)研究储藏初期(2017年8月至2018年2月)稻谷霉菌带菌量及挥发性成分的变化规律。结果表明: 从2017年8月入储到次年2月, 稻谷粮温呈现出与气温、仓温相一致的下降趋势; 稻谷水分在储藏期存在波动, 但均低于籼稻安全储藏水平上限(13.5%); 稻谷初始霉菌带菌量为4.67 lg cfu/g, 储藏至11月时降至3.00 lg cfu/g, 继续储至次年2月时变化不大; 稻谷挥发性成分中, 酯类检出种类及含量在11月时明显增加, 但次年2月又大幅下降, 壬醛在储至次年2月时含量明显增加。

**关键词:** 稻谷; 储藏; 霉菌; 挥发性成分

中图分类号: TS205 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2019)03-0066-06

## Study on change of mold content and volatile component in paddy during early period of storage

ZHANG Wei<sup>1,2</sup>, ZHAN Zhan<sup>1</sup>, ZHOU Tao<sup>1</sup>, WANG Ping-ping<sup>1</sup>, HE Yan-ping<sup>1</sup>, SHU Zai-xi<sup>1,2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei 430023; 2. Key Laboratory of Deep Processing of Major Grain and Oil of Ministry of Education, Wuhan Hubei 430023)

**Abstract:** Indica paddy harvested in summer was stored in a high & large warehouse. The change rules of fungi content and volatile component of stored paddy during early period of storage were investigated by plate count method and headspace solid phase micro-extraction - gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), respectively. The results showed that from August 2017 to February 2018, the grain temperature trended downward along with the air temperature and the temperature in the warehouse. During storage, moisture in the paddy rice fluctuated, which were all below the limit moisture (13.5%) for safe storage of indica rice. The initial carrying fungi content of rice was 4.67 lg cfu/g, which decreased to 3.00 lg cfu/g in November 2017, but changed a little as storage prolonged. For volatile component in paddy rice, variety and contents of esters dramatically increased in November 2017, but greatly decreased in February 2018. The content of nonanal increased obviously in February 2018.

**Key words:** paddy; storage; mold; volatile component

粮食安全与能源安全、金融安全并称世界三大经济安全, 是国家安全的重要基础。我国是一

个人口大国, 粮食消耗基数巨大。为确保国家粮食安全, 政府部门在战略层面制定了储备粮政策<sup>[1]</sup>。稻谷、小麦和玉米是我国的三大主粮, 三者在我国饮食结构中均占据重要地位。2017年, 我国粮食总产量约6.1亿t, 其中稻谷产量近2.1亿t, 该

收稿日期: 2019-01-28

基金项目: 国家重点研发计划子课题(2016YFD0401003-3)

作者简介: 张威, 1986年出生, 男, 副教授。

通讯作者: 舒在习, 1965年出生, 男, 副教授。

年度稻谷总存储量超 1 亿 t。研究确定稻谷储藏中的风险因素及品质变化规律,有助于科学合理地控制稻谷储后质量、降低储藏损失。

霉菌被认为是影响稻谷储藏安全的重要风险因素。霉菌大量生长、繁殖会引起稻谷发热、霉变、结块等不利变化,部分霉菌会产生毒素,在稻谷中残留后对人体危害极大<sup>[2]</sup>。已有研究表明,储藏稻谷中霉菌的生长与其自身水分、储藏环境因子等密切相关。苏文焯等<sup>[3]</sup>发现,含水量 13.6% 的稻谷,在 35 ℃ 以上储藏 49 d 就存在霉变风险。周建新等<sup>[4]</sup>发现,储藏温度 15 ℃ 和 20 ℃ 的稻谷霉菌量变化较小。Choi 等<sup>[5]</sup>在稻谷中分别接种黄曲霉和禾谷镰刀菌,并在三种不同温湿度条件下(21 ℃、湿度 85%, 21 ℃、湿度 97%, 30 ℃、湿度 85%) 储藏,发现黄曲霉在 21 ℃、湿度 85% 的条件下无法生长,在另外两种条件下能生长,而禾谷镰刀菌仅在 21 ℃、湿度 97% 的条件下可以生长。

稻谷气味是评定其储藏品质的重要依据,其物质基础是稻谷的挥发性成分。宋伟团队<sup>[6]</sup>采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)在 12 种湖南稻谷中检测出 265 种挥发性物质,分子量高于 80 的成分有 125 种,包括烃类 56 种、醇类 12 种、醛类 13 种、酮类 14 种、酸酯类 19 种、杂环类 11 种。胡婉君等<sup>[7]</sup>采用 GC-MS 技术对 10 种籼稻的挥发性成分进行分析,确定了 12 个色谱峰为籼稻挥发性成分的特征指纹峰,其中醛酮类占共有峰化学成分的 73.67%。

目前,霉菌的生长规律多集中在模拟环境中,真实仓储中稻谷温度、水分受外界天气及储藏技术的影响而变化,但该体系中霉菌生长规律的基础研究仍相对薄弱。稻谷在储存后气味会发生改变,但其物质变化的本质并未完全明晰。稻谷的储藏周期较长,一般为 3 年,本文选择新稻谷夏季入仓至冬季这一时间段,对稻谷霉菌带菌量及挥发性成分进行分析,以期为稻谷安全储藏及品质变化的深入研究奠定基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料与试剂

籼稻谷,2017 年 7 月收获,产自我国中部某

省份。高盐察氏培养基,购于北京陆桥技术股份有限公司。

### 1.2 仪器设备

砻谷机:浙江台州粮仪厂;锤式旋风磨:上海嘉定粮油仪器有限公司;PDMS/DVB 兰色萃取头(65 μm):美国 Supelco 公司;气相色谱-质谱联用分析仪:美国 Thermo Electron 公司。

### 1.3 稻谷仓储管理及取样

用高大平房仓对稻谷进行储藏。所用仓房屋顶拱板喷 4 cm 厚聚胺酯泡沫材料,仓外配夹心泡沫门窗,仓内为 8 cm 厚保温气密性门窗。机械通风风道内外设两道门:内封门为圆形钢板,外封门为隔热门。仓房 500 Pa 压力半衰期为 80 s。

稻谷 8 月初完成入仓,储存粮堆尺寸为 60 m×24 m×6 m。粮堆上方盖压 25 cm 稻壳。稻谷储藏过程中,根据粮库对稻谷的安全保存要求,8 月初对粮库进行熏蒸,11 月份对粮仓进行自然通风。

新入仓稻谷取表层混合样代表稻谷原样,然后每隔 3 个月按“3 层 5 点法”取样一次,每份样品 250 g。“3 层”按粮情测控系统进行布点,代表离粮面 0.5 m(表层)、离粮面 3.8 m(中层)、距底部 0.5 m(下层)位置。平房仓四面用 A、B、C、D 表示。“5 点”指粮堆四个角(A-B、B-C、C-D、D-A 角)距相邻两墙各 1 m 处及粮仓水平中心,示意图如图 1 所示。粮堆中不同位置的温度用粮情测控系统进行监测。

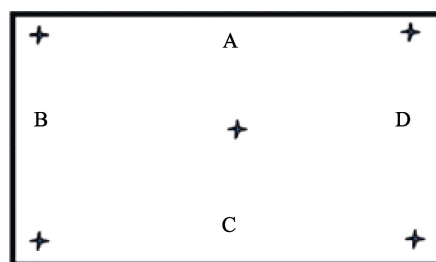


图 1 粮仓中取样点的分布

### 1.4 稻谷含水量的测定

稻谷含水量的测定参照国家标准 GB/T 5497—1985。

### 1.5 稻谷霉菌带菌量的测定

采用平板计数法测定稻谷中霉菌的带菌量。

取稻谷 25 g 加入 225 mL 无菌水, 振荡 30 min, 制得稻谷原样  $10^{-1}$  稀释液。原样稀释液用无菌水稀释至  $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$  梯度。在高温灭菌处理过的培养皿中, 倒入高压灭菌后高盐察氏培养基, 冷却至 45 ℃ 左右后, 取 1 mL 稻谷霉菌稀释液 ( $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$ ) 于培养基平板中, 分别制作 2~3 个平板。所有平板在温度 28 ℃、空气相对湿度 75% 的恒温培养箱倒置培养 5~7 d, 对清晰平板进行计数, 计算稻谷带菌总量。

### 1.6 稻谷挥发性成分的测定

采用 HS-SPME-GC-MS 技术分析稻谷的挥发性成分。稻谷经脱壳、粉碎制成糙米粉。取 5 g 糙米粉置于顶空瓶中, 于孵化器中 80 ℃ 平衡 1 h, 待瓶内样品上部空间气体与下部液体达到动态平衡后, 固相微萃取头自动穿过玻璃塞上的小孔插入顶空瓶中, 推出纤维头顶空萃取 50 min 后纤维头缩回针管, 萃取头迅速插入气相色谱—质谱联用仪 (GC-MS) 进样口中, 在 250 ℃ 分流模式下解吸 5 min。在 60 ℃ 的磁力搅拌条件下平衡、解析。

色谱条件: DB-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气, 氦气; 流速 1.0 mL/min, 恒线速度分流比为 1:20; 进样口的温度为 250 ℃; 解析时间 5 min。柱初温 40 ℃, 保持 4 min, 以 6 ℃/min 升温至 220 ℃, 保持 5 min, 再以 10 ℃/min 升温至 250 ℃, 保持 5 min。

质谱条件: 溶解切除时间为 2 min, 离子源为 EI, 离子源温度 230 ℃, 电子能量 70 eV, 质量扫描范围 (m/z) 50~400。

## 2 结果与分析

### 2.1 储藏过程中气温和仓温的变化

储藏过程中, 粮仓周围气温、仓温、气湿及仓湿的变化如表 1 所示。在 8 月份, 当地气温偏高, 气温高于仓温。在 11 月份和次年 2 月份, 仓温略高于气温。这些结果表明, 仓温变化滞后于气温, 这与仓储实践中的一般规律是一致的, 也说明仓房隔热性较好。

粮仓内空气湿度始终大幅度低于大气湿度, 进一步说明仓房防潮性和气密性良好。与 8 月相比, 11 月仓湿下降明显, 这可能与稻谷自身较低的含水量及熏蒸有关。稻谷与周围空气间存在吸附—解吸的水分交换, 含较低水分的稻谷吸附周边环境水分的速度要高于水分的解吸能力。环流熏蒸中, 磷化氢气体在排空过程中, 会带走环境中部分水分。

表 1 储藏过程中气温和仓温的变化

检测时间	气温/℃	仓温/℃	气湿/%	仓湿/%
2017 年 8 月	32.0	28.0	82	54
2017 年 11 月	18.1	19.4	86	25
2018 年 2 月	8.1	10.6	70	25

### 2.2 粮堆不同位置粮温的变化

粮仓不同位置稻谷的温度如表 2 所示。在稻谷入库完成时, 粮食平均温度为 26.0 ℃, 略低于仓温。储藏至 11 月时, 全仓平均粮温下降到 23.5 ℃, 次年 2 月下降到了 9.4 ℃, 这主要与大气温度的变化有关。8 月到次年 2 月间, 仓温随气温降低而下降, 粮食与仓房壁面间的热传导作

表 2 粮堆不同位置温度的变化

储藏时间	粮堆深度	平面位置					
		A-B 角	B-C 角	C-D 角	D-A 角	平面中心	单层平均
2017 年 8 月	表层	26.2	26.1	26.0	25.8	25.8	26.0
2017 年 11 月	表层	24.7	22.3	23.2	23.1	24.0	23.5
	中层	24.4	24.4	26.1	24.8	21.9	24.3
	下层	26.2	26.7	20.1	20.6	20.5	22.8
	单点平均	25.1	24.5	23.1	22.8	22.1	
2018 年 2 月	表层	10.7	10.9	9.7	8.3	10.0	9.9
	中层	9.3	11.0	8.2	7.0	7.9	8.7
	下层	9.0	9.9	10.0	9.2	9.8	9.6
	单点平均	9.7	10.6	9.3	8.2	9.2	

用使稻谷温度逐渐下降。另外，11 月份，仓储人员采用自然通风对粮堆进行降温，这也有效降低了储存稻谷的温度。

11 月时，5 点平均温度的高低顺序为：A-B 角>B-C 角>C-D 角>D-A 角>中心，三层平均温度的高低顺序为：中层>表层>下层。在粮堆表层，四个角粮温差距不大。在粮堆中、下层，四角粮温基本高于仓中心。全仓最低粮温 20.1，最高粮温 26.7。

次年 2 月，5 点平均温度的高低顺序为：B-C 角>A-B 角>C-D 角>中心>D-A 角，三层平均温度的高低顺序为：表层>下层>中层。总体上看，仓壁、粮食表层和底部温度高，粮堆中心温度低，

即“冷心热皮”的温度分布。冬季到春季期间，外界环境温度回升，粮堆上层、下层和靠近壁面受外界环境的影响大于中心位置。

### 2.3 粮堆不同位置稻谷水分的变化

粮仓不同位置稻谷的含水量如表 3 所示。稻谷在刚入库前，经农户晾晒或烘干，平均水分含量为 10.6%，低于籼稻安全储藏水分上限 13.5%。储藏至 11 月，全仓平均水分上升到了 11.8%，最高水分 13.3%，最低水分 10.7%。这可能与粮食的呼吸作用及其对空气水分吸附有关。储藏至次年 2 月，全仓平均水分又下降至 11.4%，最高水分 12.9%，最低水分 10.3%，这是由于冬季通风带走粮食水分，使粮食水分下降。

表 3 粮仓不同位置稻谷的含水量 %

储藏时间	粮堆深度	平面位置					
		A-B 角	B-C 角	C-D 角	D-A 角	平面中心	单层平均
2017 年 8 月	表层	10.6					
2017 年 11 月	表层	11.2	12.0	12.1	12.4	11.8	11.9
	中层	10.9	10.7	11.9	11.8	11.7	11.4
	下层	11.2	11.5	13.2	13.3	11.9	12.2
	单点平均	11.1	11.4	12.4	12.5	11.8	
2018 年 2 月	表层	10.7	11.4	11.6	11.7	11.4	11.4
	中层	10.5	10.3	11.8	11.3	11.7	11.1
	下层	11.1	10.9	12.3	12.9	11.8	11.8
	单点平均	10.8	10.9	11.9	12.0	11.6	

在 11 月和次年 2 月，全仓 5 点三层平均水分从高到低的顺序为：D-A 角>C-D 角>中心>B-C 角>A-B 角，这可能是由于 D 墙为向阳面，稻谷湿热交换更大导致的。在粮堆深度方面，稻谷水分从高到低顺序为：下层>表层>中层，这说明粮堆内部的湿热交换也引起了粮食在纵向上水分的重新分布。

### 2.4 粮堆不同位置稻谷霉菌带菌量的变化

粮仓不同位置稻谷的霉菌带菌量变化如表 4 所示。刚入仓时，稻谷霉菌带菌量为 4.67 lg cfu/g。储藏至 11 月时，全仓稻谷平均霉菌量降至 3.00 lg cfu/g，带菌量最高为 3.79 lg cfu/g，最低为 2.23 lg cfu/g。霉菌带菌量的下降可能与熏蒸操作有关。另外，稻谷含水量低时，粮温的下降也会

表 4 粮仓不同位置稻谷中霉菌量的变化 lg cfu/g

储藏时间	粮堆深度	平面位置					
		A-B 角	B-C 角	C-D 角	D-A 角	平面中心	单层平均
2017 年 8 月	表层	4.67					
2017 年 11 月	表层	2.56	2.23	3.60	2.85	2.95	2.84
	中层	2.48	2.82	3.79	2.88	3.51	3.09
	下层	2.71	2.45	2.90	3.79	3.54	3.08
	单点平均	2.58	2.50	3.43	3.17	3.33	
2018 年 2 月	表层	2.48	3.11	3.62	3.46	3.88	3.31
	中层	2.23	2.30	3.81	3.38	3.89	3.12
	下层	2.76	2.92	3.72	3.52	3.26	3.23
	单点平均	2.49	2.78	3.72	3.45	3.67	

抑制霉菌的生长。次年2月稻谷霉菌带菌量与11月相比变化较小。次年2月,全仓稻谷平均霉菌带菌量变为3.22 lg cfu/g,最高为3.89 lg cfu/g,最低为2.23 lg cfu/g。这些结果表明,在储藏初期,稻谷中霉菌的生长得到了很好的抑制。

## 2.5 稻谷挥发性成分的变化

稻谷原料及储藏后稻谷中挥发性成分的检出种类及含量如表5所示。新入仓稻谷中共检出挥发性成分21种,其中烃类13种、醛类4种、酮类2种、酯类2种。在新入仓稻谷中,醛类含量

表5 实仓储藏稻谷主要挥发性成分含量

%

序号	化合物	2017年8月		2017年11月		2018年2月		
		表层	中心表层	中心中层	中心下层	中心表层	中心中层	中心下层
1	十一烷	2.67	0.88	—	—	—	—	—
2	3-甲基十一烷	—	—	2.06	—	—	—	—
3	萘	3.10	2.08	—	—	2.42	2.11	2.43
4	正十二烷	3.41	1.00	2.66	1.98	2.66	2.60	2.50
5	五甲基-苯	—	—	—	—	—	—	1.12
6	正十三烷	2.41	1.69	1.58	1.34	3.21	3.64	3.09
7	1-甲基-萘	1.56	—	1.39	—	1.09	1.02	1.24
8	2-甲基-萘	—	0.78	—	—	1.18	1.11	2.30
9	3-甲基-十三烷	3.33	—	1.86	—	2.05	—	—
10	1-十四烯	1.39	0.73	—	—	—	—	—
11	正十四烷	4.03	—	—	—	—	2.06	1.89
12	2,7-二甲基萘	—	—	—	—	—	—	1.17
13	长叶烯	1.42	0.77	—	—	—	0.80	0.99
14	—柏木烯	—	—	—	—	—	—	1.58
15	壬基环戊烷	3.82	—	2.27	2.51	—	—	—
16	1-十五烯	—	3.84	—	—	—	0.86	0.97
17	香树烯	—	—	—	—	—	1.30	—
18	1-十六烯	—	—	—	—	3.57	—	—
19	正十五烷	3.66	2.34	2.11	2.36	2.69	1.79	2.23
20	正十六烷	2.72	2.13	2.00	2.08	1.87	1.71	1.89
21	正十七烷	0.89	1.28	—	—	—	—	1.07
22	正辛醛	2.95	—	3.53	3.86	5.02	6.13	4.59
23	苯乙醛	—	2.65	—	—	—	—	3.37
24	壬醛	34.63	31.79	36.00	34.29	48.15	46.28	39.31
25	癸醛	9.27	8.00	8.89	11.58	12.30	15.20	10.75
26	十一醛	4.91	5.65	3.50	4.11	—	3.64	—
27	椰子醛	—	2.99	3.31	—	—	—	—
28	十八醛	—	0.88	—	1.32	—	—	—
29	6,10-二甲基-2-十一烷酮	—	—	—	—	—	—	4.65
30	香叶基丙酮	—	3.17	3.05	3.76	3.45	1.45	3.08
31	反式-β-紫罗兰酮	1.67	0.95	—	1.30	—	—	1.27
32	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	7.04	5.62	6.46	7.76	7.08	7.78	7.73
33	二氢猕猴桃内酯	—	2.96	1.74	3.81	3.26	—	—
34	十四烷酸乙酯	—	1.06	0.84	0.83	—	—	—
35	十六酸甲酯	2.27	1.27	1.62	1.26	—	—	—
36	十六酸乙酯	2.83	8.94	8.54	8.89	—	0.51	0.77
37	亚油酸乙酯	—	2.70	2.72	2.80	—	—	—
38	油酸乙酯	—	3.86	3.87	4.16	—	—	—

注：“—”表示未检出。

在挥发性成分中占比最高,而且壬醛在所有检出的挥发性成分中含量最高。


储藏过程中的稻谷,醛类仍然是稻谷挥发性成分中含量最高的成分,但其它挥发性成分的种类和含量上均有变化。储藏至 11 月时,酯类种类和含量明显增多,中心表、中、下层的稻谷中均检出 6 种酯,且各位置酯类含量总和超过 15%。储藏至次年 2 月时,酯类检出数和总含量又发生了改变。在次年 2 月,三位置稻谷中均只能检出 1 种酯。这些结果表明,稻谷中的酯类在储藏前期存在一个累积,随后会逐渐下降。另外,相比 11 月,次年 2 月的稻谷中醛类成分含量明显增加,这可能与脂类的氧化有关。

### 3 结论

稻谷自 2017 年 8 月入储到次年 2 月,粮温和仓温随季节温度的变化而下降。稻谷储藏中,仓湿低于空气湿度。稻谷水分在储藏期存在波动,但始终低于安全储藏水分上限。储藏期间并未发现霉变现象。入储稻谷霉菌带菌量较高,达到 4.67 lg cfu/g,储至 11 月时,霉菌带菌量降至

3.00 lg cfu/g,而后变化较小。稻谷在储藏中酯类和醛类变化比较明显:酯类数量与含量在储至 11 月时明显增加,但次年 2 月又大幅下降;稻谷中特征性挥发成分壬醛储至次年 2 月含量明显增加。

#### 参考文献:

- [1] BRUINS H J, BU F. Food security in China and contingency planning: the significance of grain reserves[J]. Journal of Contingencies and Crisis Management, 2006, 14(3): 114-124.
- [2] SUN X D, SU P, SHAN H. Mycotoxin Contamination of Rice in China[J]. Journal of Food Science, 2017, 82(3): 573-584.
- [3] 苏文焯, 赖长生, 袁峰, 等. 不同含水率稻谷在不同温度条件储存过程中真菌生长情况的研究[J]. 佛山科学技术学院学报(自然科学版), 2016, 34(3): 42-46.
- [4] 周建新, 姚明兰, 张瑞, 等. 籼稻谷带菌量与储藏温度和时间回归方程的研究[J]. 粮食储藏, 2012, 41(2): 26-29.
- [5] CHOI S, JUN H, BANG J, et al. Behaviour of *Aspergillus flavus* and *Fusarium graminearum* on rice as affected by degree of milling, temperature, and relative humidity during storage [J]. Food microbiology, 2015, 46: 307-313.
- [6] 宋伟, 胡婉君, 徐宗季, 等. 湖南省主要早籼稻品种挥发性物质种类及含量[J]. 中国农业科学, 2017, 50(2): 348-361.
- [7] 胡婉君, 樊艳, 冯儒, 等. 湖南省 10 种籼稻谷挥发性成分的相似性研究[J]. 粮食储藏, 2016, 45(2): 26-30. 

#### 更正:

《粮油食品科技》2019 年第 2 期,生物工程栏目中《产丁烯基多杀菌素菌株的筛选及鉴定》一文,经作者核实基金项目应为:国家重点研发计划课题(NO.2017YFC1600604);北京市科技重大专项(NO.Z171100001317014),特此更正。