

GC – MS 法对不同产地大米的快速鉴定

田福林, 李 红, 刘成雁*, 王志嘉, 任雪冬, 程光荣

(辽宁省分析科学研究院 辽宁省化学危害分析与处理技术重点实验室, 辽宁 沈阳 110015)

摘 要: 采用 GC – MS 对 4 种不同产地大米中的脂溶性成分进行分析, 并利用 NIST 标准质谱库和质谱图搜索程序进行检索。结果表明, 大米中主要的脂溶性成分为棕榈酸、亚油酸、油酸、角鲨烯和谷甾醇。不同产地大米中脂溶性化合物的指纹谱图存在显著差异, 通过主成分分析和聚类分析, 建立了一种对不同产地大米进行快速鉴定的方法。

关键词: 气相色谱 – 质谱; 指纹谱图; 主成分分析; 聚类分析; 大米

中图分类号: O657.63; TS972.131 文献标识码: A 文章编号: 1004 – 4957(2011)09 – 1059 – 04

doi: 10.3969/j.issn.1004 – 4957.2011.09.020

Study on a Quick Identification of Different Rice Species by GC – MS

TIAN Fu-lin, LI Hong, LIU Cheng-yan*, WANG Zhi-jia, REN Xue-dong, CHENG Guang-rong

(Liaoning Key Laboratory of Analysis and Treatment for Hazardous Chemicals, Liaoning Academy of Analytical Science, Shenyang 110015, China)

Abstract: The fat-soluble components of four rice species, including Wuchang rice, Meihe rice, Liaoning rice and Thailand rice, were analyzed by GC – MS method. By means of NIST mass spectral library and NIST mass spectral search program, four main fat-soluble contents such as palmitic acid, 9, 12-octadecadienoic acid, oleic acid, squalene and sitosterol in the rices were recognized. The fat-soluble components fingerprints were established for different rice species. The results indicated that there were diverse fingerprints for the rices from different places of origin. Therefore, an effective method was established for the identification of different rice species by using principal component analysis and hierarchical cluster analysis.

Key words: GC – MS; fingerprints; principal component analysis; hierarchical cluster analysis; rice

水稻是全球的主要粮食作物, 我国是世界水稻的生产和消费大国。随着生活水平的不断提高, 人们对大米品种和质量的要求也越来越高。饱和脂肪酸等脂溶性化合物是大米中的重要营养成分和评价大米品质的重要指标, 同时也是构筑我国食品健康与安全的重要信息来源^[1]。

已有研究表明, 不同种属及产地的大米所含有的脂肪酸含量各不相同^[1–6]。通过 GC – MS 对大米中的脂肪酸等主要脂溶性化合物进行快速分析, 可建立水稻种质资源的指纹谱图库, 通过指纹谱图库和多元统计的数据分析方法可对不同产地的大米进行分类。本研究采用 GC – MS 对五常大米、辽宁大米、梅河大米和泰国香米 4 种不同产地大米中的主要脂溶性化合物进行分析, 并使用主成分分析和聚类分析的数据分析方法^[7–9]对其指纹谱图进行了统计分析。研究结果对于指导水稻品质资源育种和快速确定水稻来源具有重要意义, 并为稻米资源的进一步开发利用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料

7890A-7000B GC – MS 联用仪(安捷伦科技有限公司), HP-5Ms 毛细管色谱柱(30 m × 0.25 μm × 250 μm, 安捷伦科技有限公司); KQ3200DB 型超声清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司); TGL-20M 高速冷冻离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司); WHY-2 型恒温水浴振荡器(江苏金坛市环宇科学仪器厂)。石油醚和丙酮均为分析纯; 五常大米由黑龙江省五常地区提供, 辽宁大米、梅河大米和泰国香

收稿日期: 2011 – 04 – 26; 修回日期: 2011 – 05 – 09

基金项目: 辽宁省博士科研启动基金资助项目(20101051)

* 通讯作者: 刘成雁, 博士, 教授, 研究方向: 毒害化学污染物的快速分析和应急处理, Tel: 024 – 24211241, E – mail: fltian@yahoo.cn

米均从超市购得。

1.2 样品预处理与提取

大米样品磨碎后，过 40 目筛(孔径 0.380 μm)，放置冰箱冷藏(−4 ℃)待用。称取磨碎后的大米样品 1 g，置于离心管中，加入 5 mL 丙酮，置于 40 ℃ 水浴中，以 200 r/min 振荡 2 h，然后以 4 500 r/min 离心 10 min，取上清液进行分析。

1.3 GC – MS 分析条件

气相色谱条件：进样口温度 300 ℃，进样量 1 μL，载气流速 1 mL/min(恒流模式)，不分流模式进样，柱箱升温程序：以 10 ℃/min 由 60 ℃ 升至 280 ℃ (保持 20 min)。质谱条件：传输线温度 300 ℃，离子源温度 230 ℃，四极杆温度 150 ℃。全扫描模式，扫描范围(*m/z*)：35 ~ 600。

2 结果与讨论

2.1 大米中脂肪酸成分的定性分析

考察了石油醚和丙酮对大米中脂肪酸等物质的提取效果。其中石油醚萃取得到的谱图干扰较多，萃取选择性较低；经丙酮萃取得到的色谱图干扰少，萃取效率较高。因此选用丙酮为萃取溶剂。图 1 为经丙酮萃取后得到的五常大米的 GC – MS 总离子流图。

GC – MS 对五常大米样品的主要成分及相对含量的分析结果见表 1。通过标准质谱库 (NIST 08) 和 NIST 质谱图搜索程序(2.0f 版本)对未知化合物进行鉴定。从表 1 中可以看出，除亚油酸的匹配因子 (Match factor) 为 882 以外，其余成分均大于 900。由于匹配因子的最大值为 999，通常匹配因子大于 900 时，表明未知物与标准质谱库的质谱图之间匹配度极好，800 ~ 900 之间是较好的匹配效果，匹配因子低于 600 说明匹配度较差。GC – MS 定性分析结果表明，大米中主要含有棕榈酸、油酸、亚油酸等脂肪酸以及角鲨烯和谷甾醇。

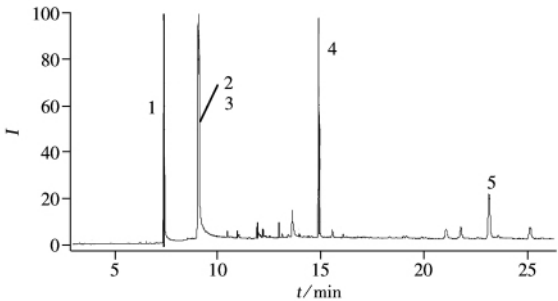


图 1 五常大米样品的 GC – MS 总离子流图
Fig.1 GC – MS total ion chromatogram of Wuchang rice
peak numbers are same as those in Table 1

表 1 五常大米中主要成分的 GC – MS 鉴定结果和相对含量
Table 1 GC – MS identification results and relative abundance of main components of Wuchang rice

Peak No.	Compound	Formula	Molecule weight	Match factor	Relative abundance (%)	RSD (<i>n</i> = 5) <i>s_r</i> /%
1	Palmitic acid(棕榈酸)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	936	31.61	10.3
2	9, 12-Octadecadienoic acid(亚油酸)	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	882	16.80	2.3
3	Oleic acid(油酸)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	906	18.93	2.5
4	Squalene(角鲨烯)	C ₃₀ H ₅₀	410	954	13.93	3.8
5	Sitosterol(谷甾醇)	C ₂₉ H ₅₀ O	414	915	18.72	4.9

2.2 指纹谱图分析

通过气相色谱质谱联用分析大米中脂肪酸等亲脂性化合物的相对含量，进而建立大米中脂肪酸等化合物的指纹谱图(见图 2)。图 2 表明，泰国香米(I ~ III)、五常大米(五常 I ~ IV)、辽宁大米(I ~ III)和梅河大米均含有棕榈酸、亚油酸、油酸、角鲨烯和谷甾醇。其中五常大米中角鲨烯的含量最高，其次为辽宁大米。各种大米中含量最高的化合物均为棕榈酸，其中梅河大米中的棕榈酸含量最高。由图 2 可知，由于不同产地大米所含化合物的相对含量有差异，所以呈现出不同的指纹谱图特征，通过主成分分析和聚类分析等方法可对不同产地的大米进行分类和区分。

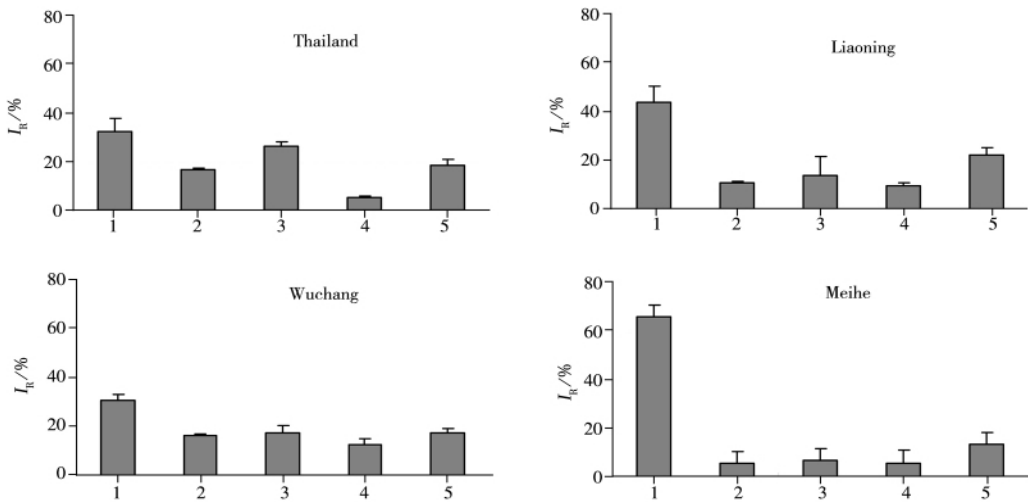


图 2 不同产地大米的指纹谱图
Fig. 2 Fingerprints of various rice from different places of origin
1. palmitic acid , 2. 9 , 12-octadecadienoic acid , 3. oleic acid , 4. squalene , 5. sitosterol

2. 3 主成分分析

主成分分析(PCA)是一种多元统计分析方法,通过PCA可对数据进行压缩降维,以达到利用少数因子解释原始数据中绝大部分信息的目的,PCA还可解析变量之间的相互关系,区分变量之间的相似度和差异^[10-12]。图3为不同产地大米样品中的主成分分析结果,主成分1的方差贡献率为53.7%,主成分2为36.2%,五常大米(Wuchang I~IV)与泰国香米(Thailand I~III)在主成分1上有较高的载荷,辽宁大米(Liaoning I~III)和梅河大米(Meihe)在主成分2上载荷较大,从而将大米样品分为两类,其中五常大米与泰国香米更为相近。

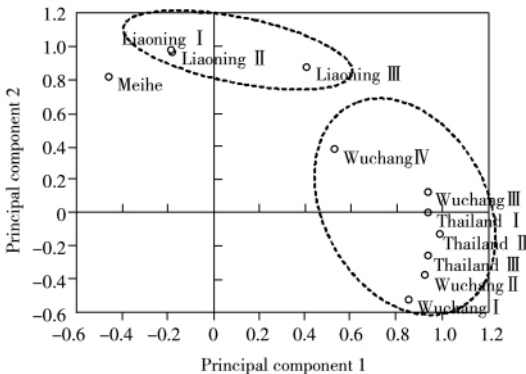


图 3 不同产地大米样品的主成分分析
Fig. 3 PCA analysis of different rice species

2. 4 聚类分析

聚类分析是在没有或不用样品所属类别信息的情况下,依据样品集的内在结构,在样品间相似性度量的基础上,对样品进行分类的方法^[13-15]。本研究采用欧式距离(Euclidean distance)判定变量间的相似性,即以两变量差值平方和的平方根为距离,聚类分析方法采用离差平方和法(Ward方法),以SPSS软件(12.0)进行聚类分析,结果见图4。

从图4的聚类分析可以看出,各大米样品被分为4个集合(Cluster)。集合I包含了1、2、3、4号样品,均为五常大米,代表了五常大米的指纹谱图特征。集合II包含了9、10、11号样品,分别为金豚香米(Thailand I)、孟乍龙香米(Thailand III)和口口香香米(Thailand II),均为泰国香米,代表了泰国香米的组成特点;集合III由3个样品组成,分别为利是大米(Liaoning I)、盘锦大米(Liaoning II)和辽星大米(Liaoning III),均产自

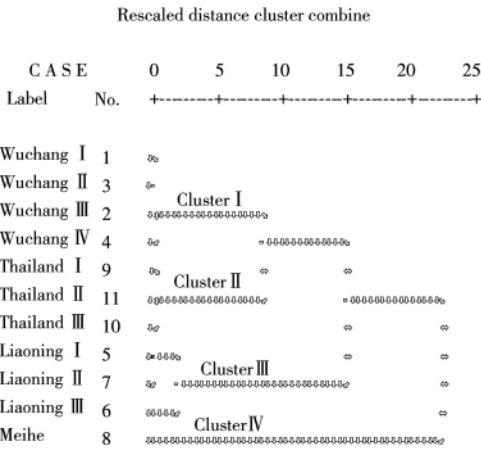


图 4 不同产地大米的聚类分析树形图
Fig. 4 Dendrogram of the hierarchical cluster analysis with Ward method

辽宁; 而集合Ⅳ只有 1 个样品——梅河大米(Meihe) , 代表了吉林大米的组成。五常大米与辽宁大米(利是大米、盘锦大米、辽星大米)、泰国香米、吉林大米(梅河) 有明显的区分, 其中五常大米与泰国香米的组成更接近。聚类分析与 PCA 分析的结果一致。

3 结 论

通过 GC-MS 分析得到大米中主要的脂溶性成分有棕榈酸、亚油酸、油酸、角鲨烯和谷甾醇。由脂溶性成分的相对组成可得到不同产地大米的指纹谱图。不同产地的大米呈现出不同的指纹谱图特征, 通过主成分分析和聚类分析可以快速、有效地区分不同品种、品质和产地的大米, 为大米的新品种选育、食用和大米资源的开发利用提供了科学依据。

参考文献:

- [1] Xu X, Ying X H, Duan B W. *J. Chin. Cereals Oils Assoc.* (徐霞, 应兴华, 段彬伍. 中国粮油学报), **2007**, 22(1): 105-107.
- [2] Hui R H, Hou D Y, Li T C, Xing X Y, Liu X Y, Diao Q P. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (回瑞华, 侯冬岩, 李铁纯, 邢晓燕, 刘晓媛, 刁全平. 质谱学报), **2008**, 29(6): 349-352.
- [3] Peng G X, Tan Y, Li J Q, Liu X D, Tan Z Y. *J. Huazhong Agric. Univ.* (彭桂香, 谭义, 李金泉, 刘向东, 谭志远. 华中农业大学学报), **2009**, 28(5): 513-518.
- [4] Zhang M, Li H M, Yu H. *Machinery Cereal Oil Food Processing*(张敏, 李红梅, 于浩. 粮油加工与食品机械), **2005**, 9: 67-73.
- [5] Zhou Z, Blanchard C, Helliwell S, Robards K. *J. Cereal Sci.*, **2003**, 37(3): 327-335.
- [6] Hou R X, Wu Y L, Zhang L Y, Hui R H, Diao Q P. *J. Food Sci.* (侯锐骁, 吴祎林, 张路祎, 回瑞华, 刁全平. 食品科学), **2008**, 29: 451-454.
- [7] Chen J H, Xie M Y, Wang F M, Luo Z, Li C, Wang X R. *J. Instrum. Anal.* (陈军辉, 谢明勇, 王凤美, 罗珍, 李昌, 王小如. 分析测试学报), **2006**, 25(2): 20-24.
- [8] Li J X, Chen F R, Cui W G, Yang C R, Wang X R. *J. Instrum. Anal.* (李景喜, 陈发荣, 崔维刚, 杨春茹, 王小如. 分析测试学报), **2010**, 29(6): 558-563.
- [9] Su Y, Liu S H, Wang C Z, Guo Y L. *J. Instrum. Anal.* (苏越, 刘素红, 王呈仲, 郭寅龙. 分析测试学报), **2009**, 28(5): 525-528.
- [10] Chen S J, Luo X J, Mai B X, Sheng G Y, Fu J M, Zeng E Y. *Environ. Sci. Tech.*, **2006**, 40(3): 709-714.
- [11] Guo H, Wang T, Louie P K K. *Environ. Pollut.*, **2004**, 129(3): 489-498.
- [12] Skrbic B, Durisic-Mladenovic N. *Chemosphere*, **2007**, 68(11): 2144-2152.
- [13] Brandolini V, Coisson J D, Tedeschi P, Barile D, Cereti E, Maietti A, Vecchiati G, Martelli A, Arlorio M. *J. Agric. Food Chem.*, **2006**, 54(26): 9985-9991.
- [14] Heemken O P, Stachel B, Theobald N, Wenclawiak B W. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2000**, 38(1): 11-31.
- [15] Kavouras I G, Koutrakis P, Tsapakis M, Lagoudaki E, Stephanou E G, Von Baer D, Oyola P. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35(11): 2288-2294.