DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251117002
引用格式: 胡璇, 严伟, 程格, 等. 稻米营养成分的年份演变及其与品质性状的耦合代谢组学解析[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(7): 211–221.
HU X, YAN W, CHENG G, *et al*. Analysis of the annual evolution of nutritional components in *Oryza sativa* L. and coupled metabolomics with quality traits [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(7): 211–221. (in Chinese with English abstract).

稻米营养成分的年份演变及其与品质性状的耦合代谢组学解析

胡 璇[1,2], 严 伟[1,2], 程 格[1,3], 杨 洁[1,2], 刘 姣[1,2], 夏珍珍[1,2], 丁 华[1], 张 珣[1], 周 雷[4*], 彭西甜[1,2*]

(1. 湖北省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 武汉 430064; 2. 农产品营养品质与安全湖北省重点实验室, 武汉 430064; 3. 长江大学生命科学学院, 荆州 434023; 4. 湖北省农业科学院粮食作物研究所, 武汉 430064)

摘 要: 目的 系统解析同一稻米品种在长期尺度上的营养品质与代谢特征演变规律。**方法** 以湖北省农业科学院长期保存的鄂中 5 号稻米材料, 选取 2009、2019—2022 5 个生产年份样品, 在品种一致、栽培管理相同、贮藏条件可追溯的前提下开展分析。通过常规理化方法测定蒸煮品质、黏度特性及主要营养成分, 并结合基于超高效液相色谱-串联质谱法的非靶向代谢组学对样品进行系统表征。**结果** 共鉴定 273 种代谢物。根据 Classy Fire 化学分类体系, 这些代谢物可划分为 9 个超类, 其中脂质和类脂质分子占比最高。不同年份稻米在直链淀粉、胶稠度、蛋白质和氨基酸等指标上存在阶段性差异; 主成分分析代谢谱结构具有明确的年份分布; 差异代谢物主要集中于脂肪酰类、甘油磷脂类、黄酮类及有机酸衍生物等类别, 提示脂质代谢与次生代谢在年份变化中贡献突出。基于代谢谱构建的机器学习模型判别性能良好, 三折交叉验证准确率达 93.33%, 说明了不同年份稻米具有稳定可识别的代谢特征。**结论** 同一品种稻米在长期储存与年份演变过程中, 其品质性状与代谢组成呈现稳定且可识别的年份差异特征。本研究基于稀缺的跨十余年同品种样本, 揭示了稻米品质与代谢特征的年代演变规律, 为稻米品质评价及储藏管理研究提供了重要参考。

关键词: 稻米; 年份演变; 代谢组学; 营养成分; 品质性状

Analysis of the annual evolution of nutritional components in *Oryza sativa* L. and coupled metabolomics with quality traits

HU Xuan[1,2], YAN Wei[1,2], CHENG Ge[1,3], YANG Jie[1,2], LIU Jiao[1,2], XIA Zhen-Zhen[1,2], DING Hua[1], ZHANG Xun[1], ZHOU Lei[4*], PENG Xi-Tian[1,2*]

收稿日期: 2025-11-17
基金项目: 湖北省农业科学院青年基金项目(2026NKYJJ05); 湖北省技术创新计划项目(2024BBB098); 湖北省重点研发专项(2021BBA227); 湖北省农产品质量安全服务专项(ZF2024-HB-0368)

第一作者: 胡璇(1993—), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为农产品品质评价。E-mail: huxuan@hbaas.com
***通信作者:** 周雷(1983—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为水稻分子育种。E-mail: zhoulei@hbaas.com
彭西甜(1984—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品品质评价与风险评估。E-mail: pxitian@aliyun.com

(1. *Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products*, *Hubei Academy of Agricultural Sciences*, *Wuhan* 430064, *China*; 2. *Hubei Key Laboratory of Nutritional Quality and Safety of Agro-products*, *Wuhan* 430064, *China*; 3. *College of Life Sciences*, *Yangtze University*, *Jingzhou* 434023, *China*; 4. *Food Crops Institute*, *Hubei Academy of Agricultural Sciences*, *Wuhan* 430064, *China*)

ABSTRACT: Objective To systematically characterize the long-term evolutionary patterns of nutritional quality and metabolic profiles in a single *Oryza sativa* L. cultivar. **Methods** *Oryza sativa* L. samples of the cultivar Ezhong No.5, preserved by the Hubei Academy of Agricultural Sciences, encompassing 5 production years (2009 and 2019–2022), were analyzed. Under conditions of identical cultivar background, consistent cultivation management, and traceable storage conditions, cooking quality, intrinsic viscosity and major nutritional components were determined using conventional physicochemical methods, while comprehensive metabolic characterization was conducted through untargeted metabolomics based on ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Results** A total of 273 metabolites were identified. According to the Classy Fire chemical classification system, these metabolites could be divided into 9 superclasses, with lipids and lipid-like molecules accounting for the largest proportion. *Oryza sativa* L. samples from different production years exhibited stage-dependent variations in amylose, gel consistency, protein and amino acids. Principal component analysis demonstrated a distinct year-dependent separation of metabolic profiles. Differential metabolites were primarily enriched in fatty acyls, glycerophospholipids, flavonoids and organic acid derivatives, indicating that lipid metabolism and secondary metabolic pathways contributed substantially to year-related metabolic variations. A gradient boosting machine model established based on metabolomic profiles exhibited favorable discriminative performance, achieving an accuracy of 93.33% in three-fold cross-validation, thereby demonstrating the presence of stable and distinguishable metabolic signatures among *Oryza sativa* L. samples from different production years. **Conclusion** During long-term storage and chronological progression, the quality traits and metabolic composition of the same *Oryza sativa* L. variety exhibit stable and identifiable differences over time. This study, based on a scarce sample of the same variety spanning more than ten years, reveals the chronological evolution of *Oryza sativa* L. quality and metabolic characteristics, providing an important reference for *Oryza sativa* L. quality evaluation and storage management research.

KEY WORDS: *Oryza sativa* L.; year evolution; metabolomics; nutritional components; quality traits

0 引 言

稻米是我国主要口粮, 其品质关系到居民膳食营养、消费偏好与接受度以及产业竞争力。稻米品质由外观品质、加工特性、蒸煮食味和营养成分等多因素共同决定[1], 其中营养稳定性与食味表现近年来备受关注[2]。已有研究表明, 稻米品质除受品种遗传影响外, 还易受生态环境、栽培管理、加工制备及储藏过程的影响[3–4]。尤其在长期保存过程中, 淀粉结构变化、脂质氧化、微生物协同等陈化现象会使食味与营养水平下降, 从而影响稻米质量[5–7]。

随着组学技术的迅猛发展, 代谢组学已在生命科学领域展现出重要作用, 在解析作物营养品质与功能物质组成方面应用也日益增加[8–10]。近年来, 对于水稻的研究中广泛采用基于液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)与气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)的非靶向分析策略, 系统比较不同品种或类型稻米的代谢物组成差异, 从而将代谢特征与营养品质及食味特性联系起来[11–14]。此外, 代谢组学方法也被用于探索稻米、小麦等作物在储藏期间的品质动态变化[15–16], 从内部结构[17]、脂质氧化[18]以及次生代谢产物变化[19]等层面阐释其内在机制, 推动品质评估从传统的感官与理化指标逐步深入到分子层面。当前, 系统整合代谢组学数据, 深入揭示稻米品质形成机制、营养代谢动态及其调控网络, 已成为进一步优化稻米品质与提升其功能价值的重要研究方向。

当前关于稻米品质的研究多聚焦于品种差异、生态条件、短期储藏影响或产地或栽培模式的代际比较[20–23], 而针对同一品种跨多年、跨年份的营养–代谢变化规律尚缺乏系统性证据。稻米在不同年份的生产中会受到气候波动、积温变化、光热条件、病虫压力等多因素的综合影响[24–25], 其营养成分与代谢物组成可能呈现长期、渐进的结构性变化[26–27]。因此, 构建同一品种在多年间的营养指标与代谢特征的联合分析, 不仅有助于揭示稻米品质演变的内在规律, 也为探索优质稻米育种、品质监测与储藏管理提供关键科学依据。

针对上述问题, 本研究以湖北省农业科学院粮食作物研究所自主培育并且长期保存的常规粳稻品种鄂中 5 号

为对象, 选取 2009、2019—2022 5 个不同生产年份的样品开展分析。这些年份覆盖了跨越 10 余年的时间尺度, 其中既包括较早时期的历史样品, 也包含近年来的较新样品, 可用于反映同一品种在长期自然生产背景和相同储存环境下可能发生的营养与代谢变化趋势。基于此材料体系, 本研究系统测定稻米营养成分与品质指标, 并结合液相色谱-高分辨质谱仪(liquid chromatography-high-resolution mass spectrometry, LC-HRMS)非靶向代谢组学, 通过整合理化指标、非靶向代谢组学与统计分析方法, 进一步探讨营养指标与代谢特征之间的耦合关系, 以期为优质稻米品质监测、营养评价及品种稳定性研究提供基础数据与理论参考。

1　材料与方法

1.1　材料、试剂与仪器

用于本次研究的稻米样品为湖北省农业科学院粮食作物研究所(以下简称“粮作所”)自主培育的常规粳稻品种“鄂中 5 号”。样品分别收获自 2009、2019、2020、2021 和 2022 5 个生产年份。上述样品均种植于粮作所试验基地内, 同一生态区、同一土壤类型下生长, 播栽期、肥水管理、病虫草害防控等农艺措施相同。

甲酸(色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 蒸馏水(中国香港屈臣氏商标有限公司)。

SCIEX Q-TOF 7600 高分辨质谱平台(美国 AB Sciex 公司); SC-E 大米外观品质分析仪(杭州万深公司); C-600 玄米精米白度计(日本 KETT 株式会社); FIA Star5000 流动注射仪、Kjeltec 8400 全自动凯氏定氮仪(丹麦 FOSS 公司); RVA4500 快速黏度分析仪(瑞典 Perten 公司); ME204E 电子天平(精度 0.1 mg, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司); CR21GII 高速冷冻离心机(日本 HITACHI 公司); BEH T3 反相 C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)、ACQUITY UPLC BEH Amide 亲水作用色谱柱(2.1×100 mm, 1.7 μm)(美国 Waters 公司)。

1.2　稻米品质测定

用于本研究的各年份稻谷于成熟期收获后, 按照粮作所长期采用的标准处理流程进行自然晾晒, 使其在日光条件下均匀干燥至安全水分, 避免高温烘干对稻谷品质造成影响。晾晒完成后, 样品以稻谷形态置于粮作所常温仓库中长期保存。仓库为封闭式砖混建筑, 具备良好的通风条件, 温度随季节自然变化, 不进行额外人工控温处理, 符合我国科研院所长期样品保存的通用条件。所有样品在储存期间均保持干燥、避光、无虫害污染, 未进行任何化学处理。同时, 为保证分析的一致性, 本研究在实验前将所有样品统一脱壳并碾磨为糙米或精米后使用, 制备代谢组学样品时加入液氮研磨, 避免高温造成代谢物变化。同一年份的样品均来自同一批次稻谷, 以确保试验样品的代表性与一致性。

外观品质利用 SC-E 大米外观品质分析仪测定稻米的粒长、粒宽及长宽比; 用玄米精米白度计 C-600 测定稻米白度。理化性质及营养品质测定通过流动注射仪、全自动凯氏定氮仪测定稻米中直链淀粉及蛋白质含量。

利用 SC-E 大米外观品质分析仪测定稻米的粒型特征。具体操作为: 随机取 20 g 整精米平铺于分析仪面板上, 完全散开使得每粒米间毫无重叠, 通过仪器配套软件计算出稻米粒长、粒宽及长宽比。

依据 NY/T 2639—2014《稻米直链淀粉的测定 分光光度法》, 通过流动注射仪 620 nm 波段测定直链淀粉含量; 依照 GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》, 通过全自动凯氏定氮仪测定粗蛋白质含量; 根据 GB 5009.9—2023《食品安全国家标准 食品中淀粉的测定》测定总淀粉含量; 按照 GB 5009.8—2023《食品安全国家标准 食品中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、乳糖的测定》测定可溶性糖含量; 根据 NY/T 83—2017《米质测定方法》测定胶稠度。

参照 GB/T 24852—2010《大米及米粉糊化特性测定 快速黏度仪法》, 通过快速黏度分析仪测定样品的糊化温度、峰值黏度、峰值时间、最低黏度、最终黏度、衰减值和回生值。

1.3　代谢组学分析

代谢物提取用糙米样品, 每个生产年份设 6 个平行重复。取样前, 将稻米用液氮研磨成细粉, 称取 150 mg 米粉于离心管中, 加入 1.5 mL 80% (*V*:*V*)甲醇溶液进行浸提。在 4 °C 条件下, 每隔 30 min 涡旋混匀 2 min, 共重复 6 次, 并持续浸提过夜。随后, 以 15000 r/min 在 4 °C 冷冻离心 5 min, 收集上清液转入进样小瓶备用。为监测检测过程的稳定性, 将所有样品等体积混合制备质量控制样品。

代谢物检测采用高分辨质谱平台结合两种色谱模式: BEH T3 反相 C_{18} 色谱柱与亲水作用色谱柱, 分别在正离子和负离子模式下采集数据。

T3 梯度条件(正离子/负离子相同): BEH T3 反相 C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 流速 0.40 mL/min, 流动相 A 为 0.1%甲酸水溶液, 流动相 B 为 0.1%甲酸乙腈。梯度程序: 0~4.0 min, 3% B; 4.0~15.0 min, 3%→65% B; 15.0~27.0 min, 65%→97% B; 27.0~31.0 min, 97% B; 31.1 min 恢复至 3% B 并平衡柱子。进样量 2 μL。

亲水作用色谱法(hydrop interaction liquid chromatography, HILIC)梯度条件(正离子/负离子相同): ACQUITY UPLC BEH Amide 亲水作用色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm), 流速 0.40 mL/min, 流动相 A 为纯水, 流动相 B 为乙腈。梯度程序: 0~2.0 min, 100% B; 2.0~6.0 min, 100%→70% B; 6.0~10.0 min, 70%→45% B; 10.0~14.0 min, 45% B; 14.5 min 恢复至 100% B 并平衡至 17 min。

质谱采集参数如下: 气帘气 35 psi, 离子源气体 1/2 分别为 45/50 psi [BEH T3 反相色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)]或 50/50 psi [ACQUITY UPLC BEH Amide 亲水作用色谱柱

(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)], 温度 500 °C。正离子模式喷雾电压+5500 V, 负离子模式喷雾电压−4500 V。全扫描飞行时间质谱仪范围 T3 正离子: *m*/*z* 50~1500, 负离子: *m*/*z* 70~1250; HILIC 正离子: *m*/*z* 50~1250, 负离子: *m*/*z* 70~1250, 采集时间 0.15 s。依托信息依赖型扫描(information-dependent analysis, IDA)触发 MS/MS, 碰撞能量正离子模式(30±15) eV (T3)、(35±15) eV (HILIC); 负离子模式(−35±15) eV。

1.4 数据处理

LC-HRMS 原始数据首先通过仪器配套软件(SCIEX OS)进行峰识别、对齐与积分, 并导出峰面积矩阵。为减少实验波动对数据的影响, 对所有样品进行质量控制样品监测, 具体而言, 每 10 针样品之间插一针质量控制, 并采用 LOESS 方法对信号漂移进行校正。随后对代谢物峰面积数据进行+1 处理后取 $\log_2$ 转换, 以稳定方差并减小极端值影响。采用 80%法则剔除在任一分组中缺失比例超过 20%的代谢物。

数据处理与统计分析在 Metaboanalyst (https://www.metaboanalyst.ca/)和 R 4.3.3 平台完成。主成分分析(principal component analysis, PCA)用于评估样品间总体分布与分组聚类情况; 方差分析用于筛选差异代谢物, 阈值设定为假发现率(false discovery rate, FDR)<0.05。差异代谢物的功能注释基于人类代谢组数据库(Human Metabolome Database, HMDB)、脂质代谢数据库(LIPID Metabolites and Pathways Strategy, LIPID MAPS)及京都基因与基因组百科全书(Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes, KEGG), 并结合 Classy Fire 进行化学分类。品质参数差异通过单因素方差分析及 Tukey HSD 事后检验完成。统计绘图使用 R 包 ggplot2、ComplexHeatmap 和 MetaboAnalystR, 以及依托在线平台 Metaboanalyst (https://www.metaboanalyst.ca/)完成。

2 结果与分析

2.1 稻米品质与营养成分的年份差异特征

2.1.1 加工与外观品质

不同年份鄂中 5 号稻米的加工与外观品质见表 1。出糙率和精米率在 5 个年份间虽存在显著差异(P<0.05), 但变动幅度较小, 加工品质整体保持稳定。整精米率的波动相对更为明显, 2020 年最高、2021 年最低, 但并未呈现与储藏年限相关的规律, 在排除储藏条件差异影响之后, 这种波动更可能来源于不同年份稻米在灌浆结实期的气候环境差异, 而非储藏年限本身。

外观品质方面, 不同年份间粒长(6.73~7.24 mm)均符合中长粒特征, 品种粒型保持稳定, 2009 年与 2022 年稻米长宽比具有显著性差异(P<0.05)。相比之下, 垩白粒率和垩白度的年份差异更明显: 2019 年垩白指标最低、外观更透明; 2021 年最高、粉质感增强, 为外观品质差异的主要来源。总体来看, 鄂中 5 号的粒型等稳定性状变化较小, 而整精米率及垩白性状存在明显年份差异, 为后续从代谢层面解析其外观与充实度差异提供了关键表型信息。

2.1.2 蒸煮与糊化品质

不同年份样品的蒸煮品质与快速黏度分析(rapid visco analyser, RVA)糊化特性见表 2。直链淀粉方面, 2009 年样品与其他年份样品间均差异显著(P<0.05)。2009 年样品直链淀粉含量最高(16.87%), 对应胶稠度最低(59.67 mm), 蒸煮质地偏硬; 2019 年与 2020 年样品直链淀粉含量较低(15.60%~15.83%), 胶稠度显著升高(≥74 mm, P<0.05), 表现出更好的软糯度。碱消值在各年份间整体变化较小(6.20~6.50), 说明糊化温度区间较为稳定。

RVA 特性显示不同年份样品的淀粉糊化行为存在明显差异, 尤其是回升值方面, 5 个年份间均具有显著差异(P<0.05)。2009 年和 2020 年样品具有较高的最低黏度、最终黏度和回升值, 糊体结构相对稳定; 2021 年样品峰值黏度最高(3259.67 cp), 且与 2022 年一起表现出较低的最低黏度和回升值(其中 2021 年回升值最低, 为 924.33 cp), 表明其糊体在加热过程中的结构稳定性较差, 更易在搅拌过程中发生破碎。总体来看, 鄂中 5 号稻米的蒸煮与糊化品质在不同年份间呈现一定波动, 其中 2021 年样品在多项 RVA 指标上偏离明显, 是糊化特性差异最突出的年份。

2.1.3 营养品质

不同年份样品的水分和蛋白质含量如图 1A 所示。蛋白质含量在 2009–2021 年间变化较小(7.14%~7.41%), 2022 年显著升高至 8.22% (P<0.05), 为 5 个年份中的最高值。水分整体呈下降趋势, 2009 年最高(13.07%), 2021 年最低(11.47%), 2022 年略有回升。16 种氨基酸含量的年份变化如图 1B 所示。多数氨基酸在 2020 年达到最低水平, 在

表 1 不同年份鄂中 5 号稻米的加工与外观品质(n=3)

Table 1 Processing and appearance quality of Ezhong No.5 *Oryza sativa* L. from different years (n=3)

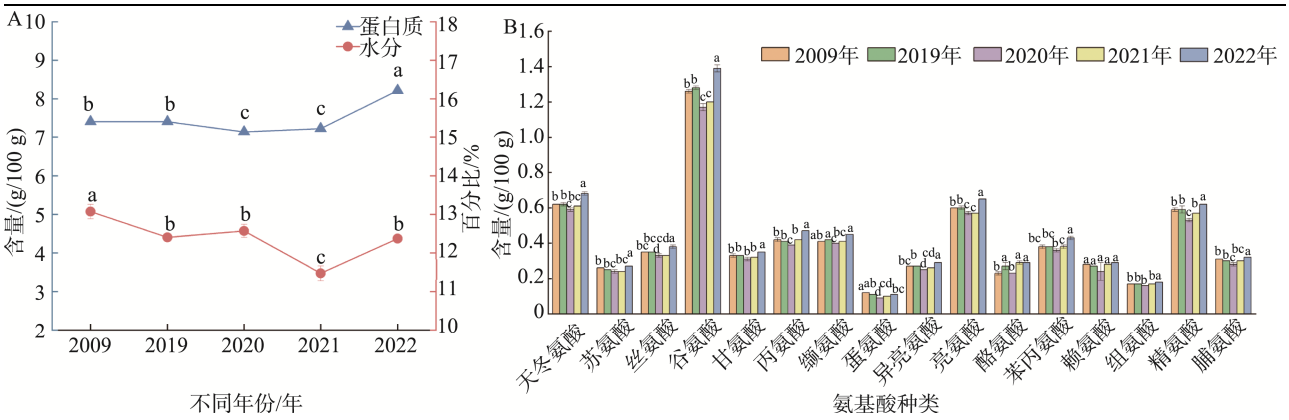
年份	加工品质			外观品质			
	出糙率/%	精米率/%	整精米率/%	粒长/mm	长宽比	垩白粒率/%	垩白度/%
2009	78.33±0.09^{b}	69.23±0.11^{a}	56.84±0.28^{c}	7.19±0.03^{ab}	3.33±0.02^{c}	24.67±2.87^{ab}	3.37±0.12^{b}
2019	79.09±0.05^{a}	69.53±0.05^{a}	58.98±0.16^{b}	7.11±0.01^{bc}	3.43±0.01^{ab}	17.67±1.70^{c}	2.53±0.09^{c}
2020	76.83±0.41^{c}	66.88±0.27^{c}	64.70±0.68^{a}	7.24±0.01^{a}	3.33±0.00^{c}	27.00±1.63^{a}	3.73±0.41^{b}
2021	78.22±0.02^{b}	67.28±0.11^{bc}	46.13±0.90^{d}	6.73±0.02^{d}	3.35±0.01^{bc}	30.33±1.25^{a}	5.47±0.09^{a}
2022	77.42±0.08^{c}	67.46±0.09^{b}	57.81±0.35^{bc}	6.99±0.01^{c}	3.46±0.02^{a}	20.33±2.05^{bc}	3.43±0.17^{b}

注: 显著性基于 Tukey's 多重检验, 每列不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。下同。

表 2　不同年份鄂中 5 号稻米的蒸煮品质与 RVA 糊化特性

Table 2　Cooking quality and RVA pasting properties of Ezhong No.5 *Oryza sativa* L. samples from different years

	年份	2009	2019	2020	2021	2022
蒸煮食味品质	直链淀粉/%	16.87±0.33^{a}	15.60±0.00^{bc}	15.83±0.05^{b}	15.03±0.24^{c}	15.70±0.08^{b}
	胶稠度/mm	59.67±2.05^{b}	74.33±2.05^{a}	78.67±0.94^{a}	62.33±4.19^{b}	65.33±2.36^{b}
	碱消值级	6.50±0.00^{a}	6.20±0.00^{b}	6.50±0.00^{a}	6.20±0.00^{b}	6.50±0.00^{a}
RVA 糊化特性	峰值黏度/cp	2377.67±15.97^{e}	3110.00±57.28^{b}	2624.67±29.17^{d}	3259.67±12.50^{a}	2960.33±29.01^{c}
	最低黏度/cp	1603.33±6.24^{a}	1613.67±52.10^{a}	1635.67±12.76^{a}	1345.67±8.50^{b}	1322.33±21.31^{b}
	衰减值/cp	774.33±9.74^{e}	1496.33±42.91^{c}	989.00±40.32^{d}	1914.00±19.51^{a}	1638.00±9.90^{b}
	最终黏度/cp	2911.33±7.13^{a}	2777.33±51.77^{b}	2977.33±6.24^{a}	2270.00±2.83^{c}	2284.00±17.80^{c}
	回升值/cp	1308.00±12.73^{b}	1163.67±5.25^{c}	1341.67±6.55^{a}	924.33±11.26^{e}	961.67±4.19^{d}
	达到峰值黏度时间/min	5.55±0.03^{bc}	5.58±0.07^{a}	5.60±0.00^{a}	5.45±0.03^{c}	5.55±0.03^{bc}
	糊化温度/℃	88.83±0.38^{a}	85.87±0.63^{b}	88.05±0.32^{a}	81.35±0.35^{c}	85.58±0.38^{b}



注: 显著性基于 Tukey's 多重检验, 图中不同小写字母表示组内差异显著(P<0.05)。下同。

图 1　不同年份鄂中 5 号稻米营养成分(A)和氨基酸组成(B)

Fig.1　Nutrient contents (A) and amino acid composition (B) of Ezhong No.5 *Oryza sativa* L. from different years

2022 年升至最高, 呈现"先降后升"的趋势; 其中谷氨酸含量最高, 蛋氨酸最低, 与稻米典型氨基酸组成一致。整体来看, 不同年份鄂中 5 号稻米的营养品质存在一定差异, 水分在 2021 年样品中表现出显著下降(P<0.05), 蛋白质和氨基酸呈阶段性波动, 为后续探讨营养成分变化的代谢基础提供了数据支持。

2.2　代谢组学揭示稻米代谢谱的年份演变规律

2.2.1　数据质量与代谢物检测概况

为确保液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱法(liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry, LC-QTOF-MS)数据采集的可靠性, 本研究采用总离子色谱图(total ion chromatogram, TIC)作为质量评估工具。正负离子模式下的质量控制样品 TIC 均表现出稳定的保留时间窗口和一致的样品信号强度, 没有明显的信号漂移或色谱伪影(图 2)。这些结果表明整个采集过程色谱性能稳定且可重复, 为后续代谢组学数据分析奠定了坚实的基础。

本研究共鉴定出 273 种代谢物(图 3), 根据 Classy Fire 的化学分类法, 这些代谢物被分成了 9 个超类: 脂质和类脂质分子(48.88%)、苯丙素类和聚酮类(15.81%)、有机酸及其衍生物(11.76%)、有机杂环化合物(8.09%)、有机氧化合物(5.88%)、苯类化合物(4.41%)、核苷酸及其类似物(2.94%)、有机氮化合物(2.21%)、生物碱及其衍生物(0.02%)。其中占比最大的脂质和类脂质分子, 又可细分为甘油磷脂、脂肪酰基、甘油脂、异戊烯醇脂质、类固醇、类固醇衍生物和鞘脂 6 个亚类。

2.2.2　代谢谱整体结构的年份分布特征

为比较不同生产年份稻米样品在代谢组层面的整体差异, 分别基于 BEH T3 反相 C_{18} 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)模式和 ACQUITY UPLC BEH Amide 亲水作用色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm)模式的正、负离子数据进行了 PCA 分析(图 4)。结果显示, 4 种模式下各年份样品均呈现一定程度的聚类与分离趋势, 其中 T3 正离子模式下 PC1+PC2 的累积贡献率最高达到 50.6%。2009 年样品在主成分空间中分布相对集中, 而 2019 年及之后年份的样品在坐标空间中出现一定程度的偏移, 提示不同生产年份之间在代谢谱整体结构上存在差异。

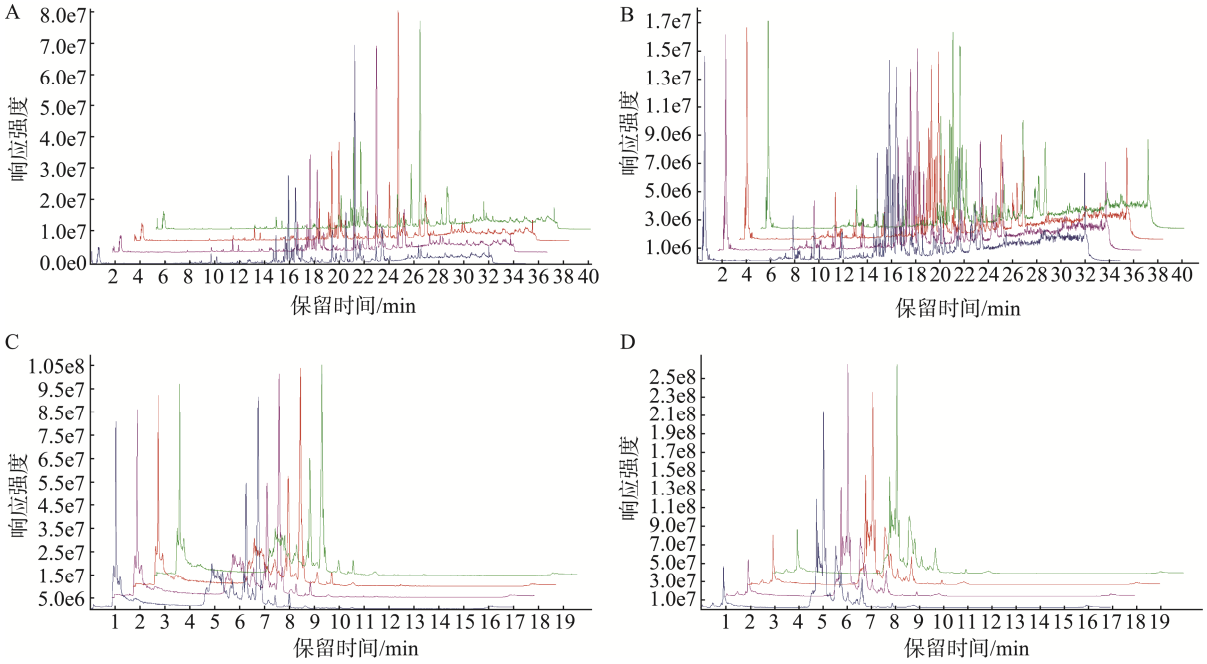
代谢物丰度热图(图 5)可以反映年份间的整体差异。在 4 种模式下, 热图均呈现明显的样品分组结构: 同一年份的样品在颜色分布上具有较高一致性, 不同年份样品之间存在可观察到的颜色差异, T3 柱正负离子检测下的区分结果比 HILIC 更为明显。上述结果可以说明不同生产年份

的稻米样品在多个代谢物维度上呈现整体性变化，而非仅局限于个别变量。

2.2.3 年份差异代谢物的筛选及关键变化特征

(1)不同年份差异代谢物的筛选结果概况

为揭示鄂中 5 号稻米在不同生产年份间的代谢差异，本研究以 2009 年样品作为早期基准，对其与 2019 年和 2022 年样品进行差异分析。选取 2019 年和 2022 年作为比较节点，基于两方面考虑：(1)这两个年份分别代表了近 10 年中稻米品质和代谢特征的中期水平与最新状态，可反映样品在不同发展阶段的代谢表型；(2) 2009—2019 与 2009—2022 之间具有足够的时间跨度，能够捕捉到随年份累积而形成的代谢变化信号，从而更清晰地表征长期代谢漂移与品质演变趋势。因此，在 4 种色谱–质谱模式下对上述两个比较组进行差异代谢物筛选，并绘制火山图(图 6)。



注：A. T3 柱正离子模式；B. T3 柱负离子模式；C. HILIC 柱正离子模式；D. HILIC 柱负离子模式。图 4~5 同。

图 2 不同色谱模式下稻米样品的 TICs

Fig.2 TICs of *Oryza sativa* L. samples acquired under different chromatographic modes

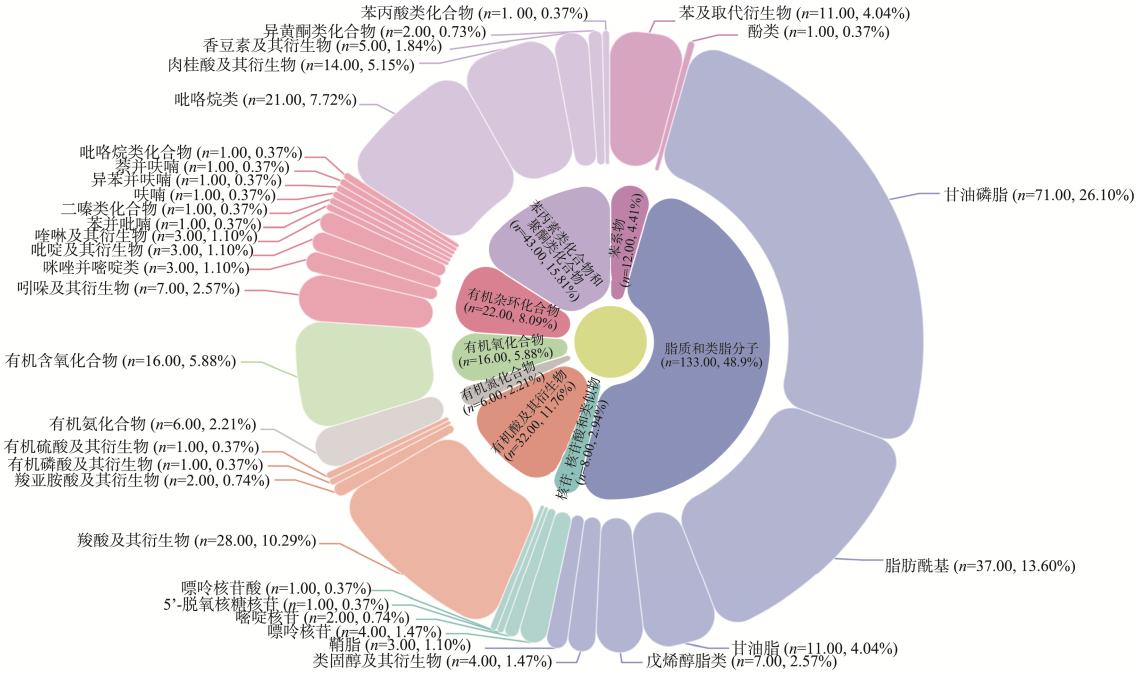
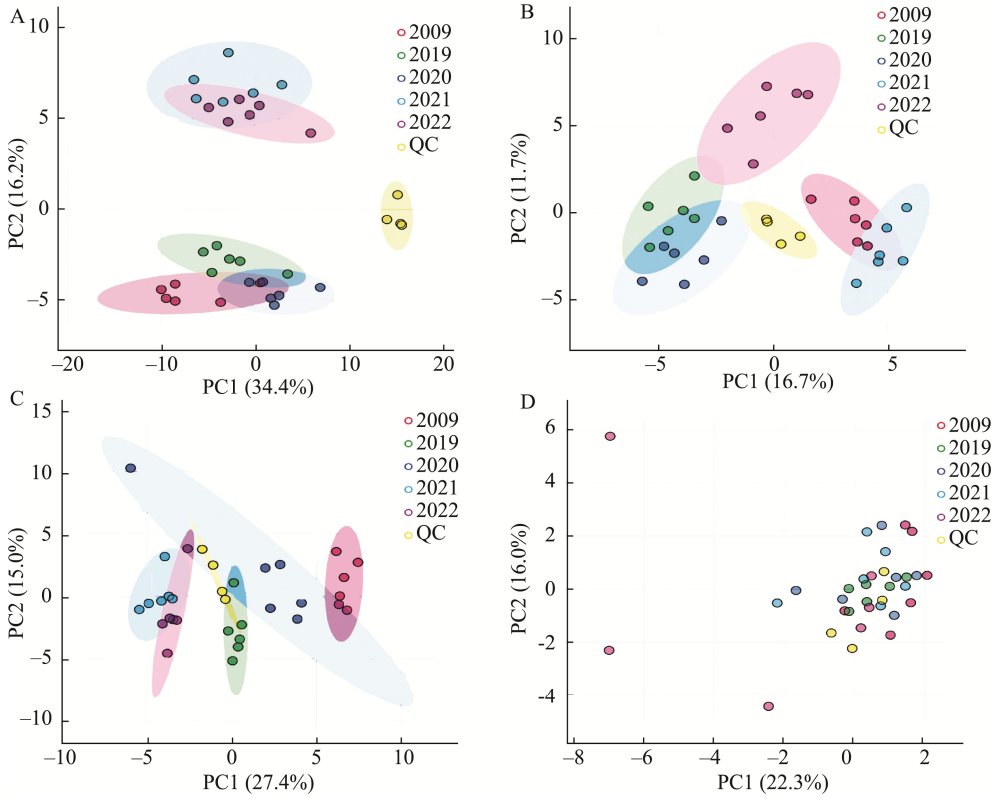


图 3 水稻样品 273 种代谢物的分类

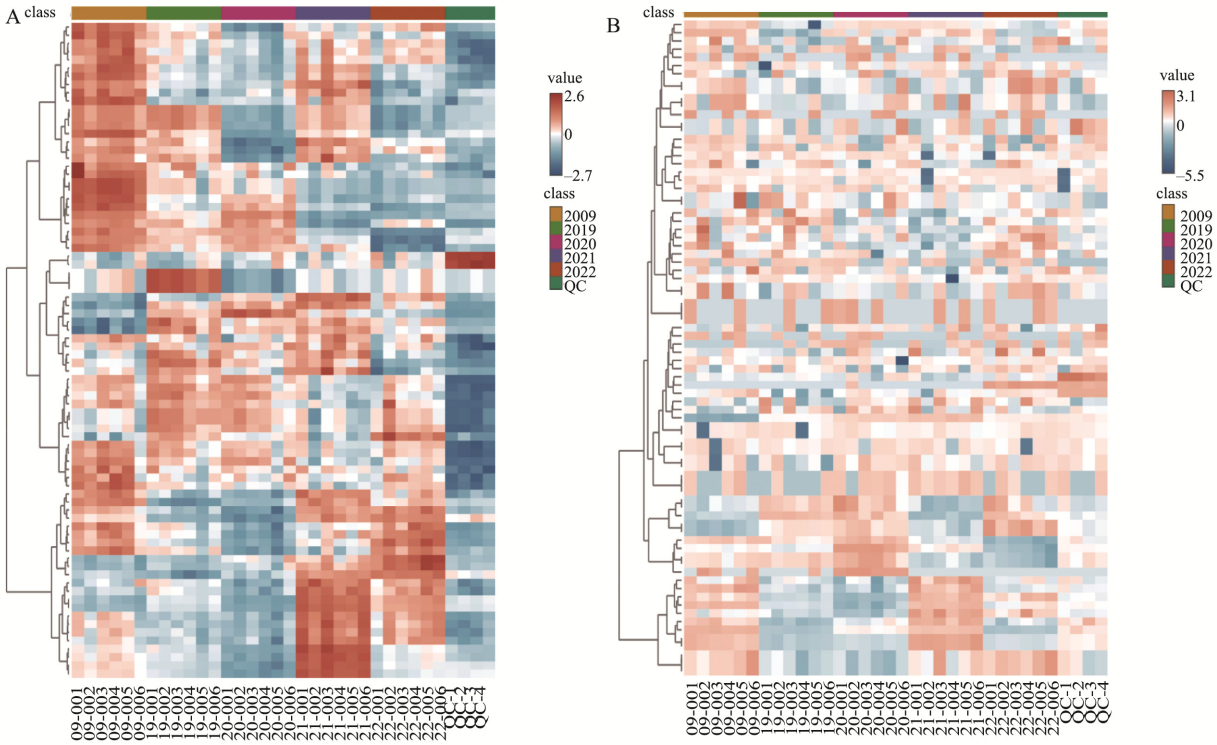
Fig.3 Classification of the 273 kinds of metabolites of *Oryza sativa* L. samples



注: 2009—2022 为不同年份, QC 为质量控制(quality control), 下图同。

图 4　不同年份鄂中 5 号稻米在 T3 与 HILIC 模式下的 PCA 代谢谱分布

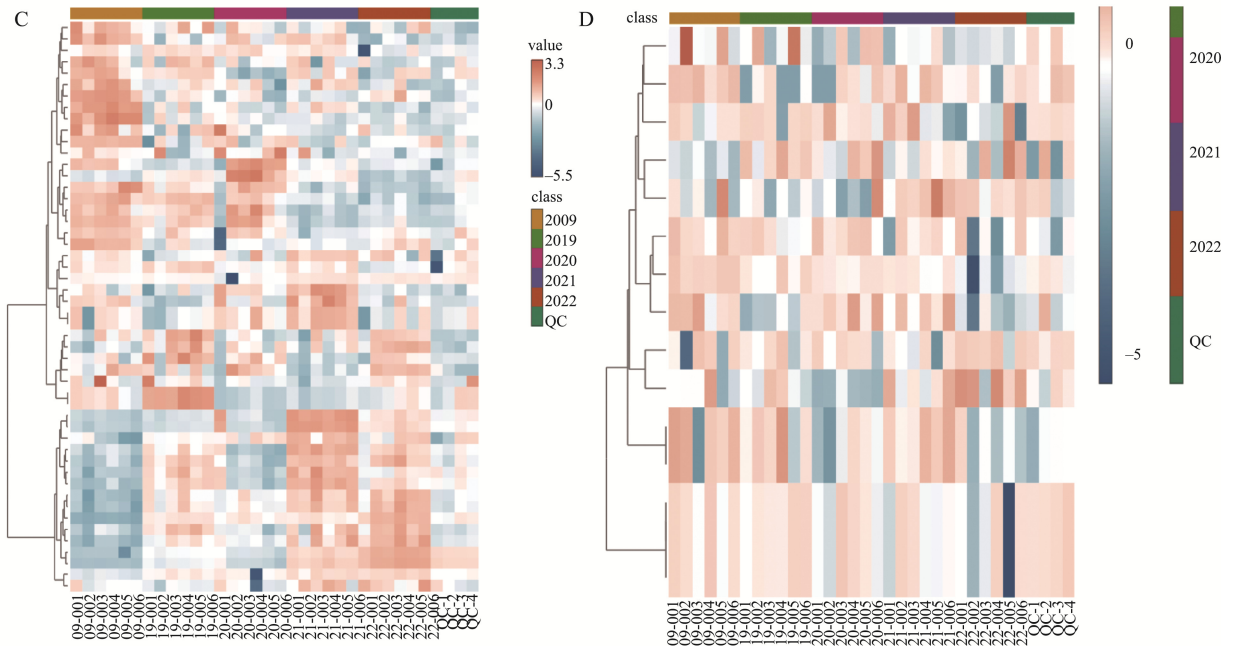
Fig.4　PCA metabolic profile distribution of Ezhong No.5 *Oryza sativa* L. samples across different years under T3 and HILIC modes



注: value 为丰度热图值; class 为分类。

图 5　不同生产年份稻米样品的代谢物丰度热图

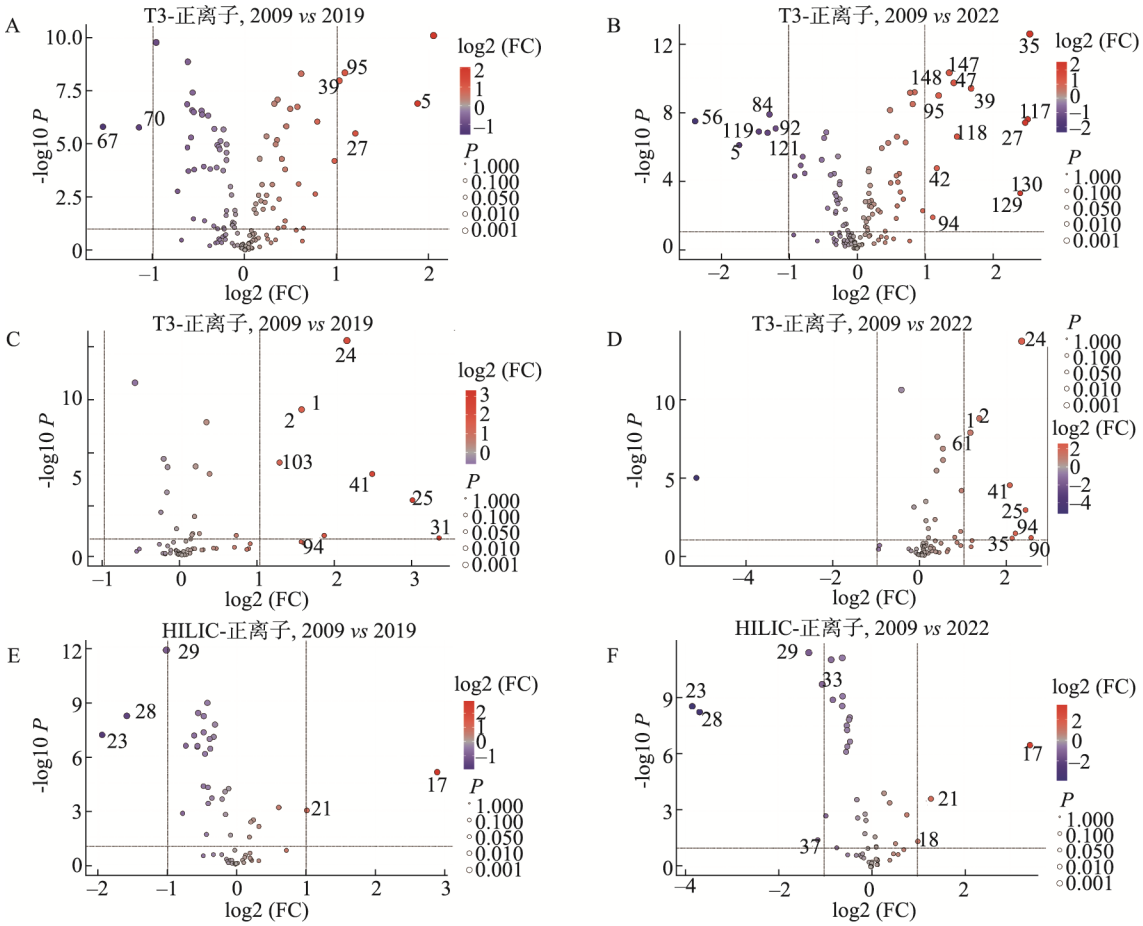
Fig.5　Metabolite abundance heatmap of *Oryza sativa* L.samples from different production years



注: value 为丰度热图值; class 为分类。

图 5(续) 不同生产年份稻米样品的代谢物丰度热图

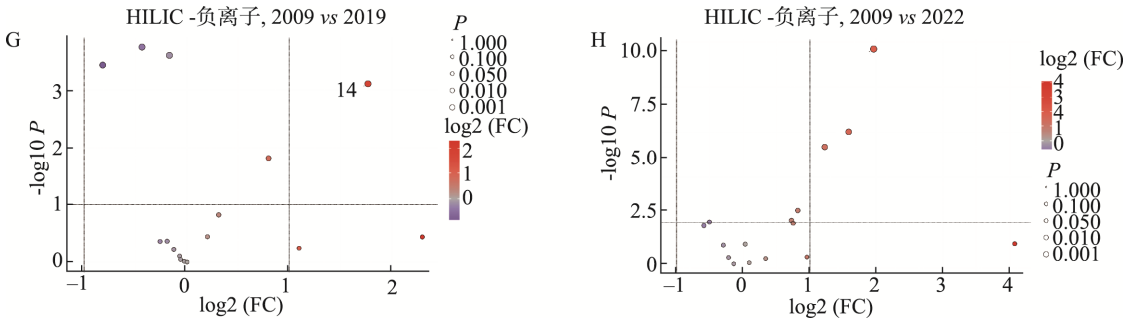
Fig.5 Heatmaps of metabolite abundance patterns in *Oryza sativa* L. samples from different production years



注: 红色和蓝色圆点分别表示显著上调和下调的代谢物; FC 为倍数变化(fold change), 下图同。

图 6 4 种模式下 2009 年与 2019/2022 年稻米样品的差异代谢物火山图

Fig.6 Volcano plots of differential metabolites between 2009 and 2019/2022 *Oryza sativa* L. samples under 4 kinds of modes



注: 红色和蓝色圆点分别表示显著上调和下调的代谢物; FC 为倍数变化(fold change)。

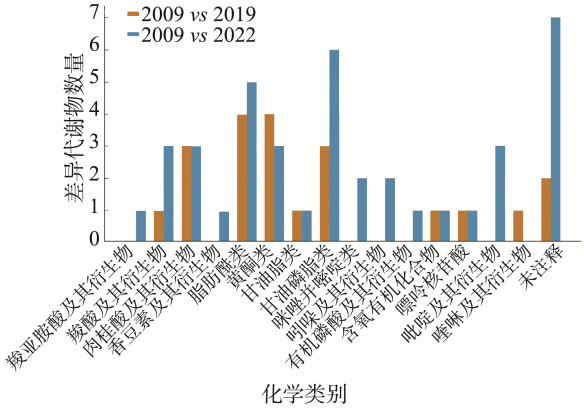
图 6(续)　4 种模式下 2009 年与 2019/2022 年稻米样品的差异代谢物火山图

Fig.6　Volcano plots of differential metabolites between 2009 and 2019/2022 *Oryza sativa* L. samples under 4 kinds of modes

结果显示, T3 模式下的年份差异最为突出。T3 正离子模式在 2009 年与 2019 年、2022 年比较中分别筛选出 7 个与 19 个差异代谢物, 其中多数在后期年份中显著升高(P<0.05); T3 负离子模式下对应获得 8 个和 10 个差异代谢物, 也以升高趋势为主。相比之下, HILIC 模式的差异数量较少: HILIC 正离子模式分别得到 5 个和 8 个差异代谢物, HILIC 负离子模式仅筛选到 1 个和 3 个。整体来看, 2009 年与 2019 年之间共检测到 21 个差异代谢物, 而 2009 年与 2022 年之间共获得 40 个差异代谢物, 且大多数在较晚年份中丰度更高, 提示随时间推移稻米代谢谱发生了持续累积性的变化, 其中 T3 模式的响应最为敏感。

(2)差异代谢物的化学类别分布特征

基于 Classy Fire 的 class 层级分类对差异代谢物进行统计, 结果显示其主要集中于脂肪酰类、甘油磷脂类、黄酮类及有机酸衍生物等关键类别(图 7)。这些类别构成了不同年份稻米代谢差异的主要物质基础。



注: 图中未注释为未被明确分类的化合物。

图 7　不同年份差异代谢物的主要化学类别分布

Fig.7　Distribution of major chemical categories of differential metabolites in different years

在 2009–2019 对比中, 差异代谢物分布于多个类别, 尤以脂肪酰类、甘油磷脂类及黄酮类最为突出, 提示脂质与次生代谢在年份变化中具有较高敏感性。在 2009–2022 对比中, 差异代谢物在 class 层级呈现更强的类别集中, 甘油磷脂类、脂肪酰类及有机磷酸衍生物增加, 说明更长年份跨度主要影响脂质代谢途径。同时, 黄酮类和含氧有机化合物等次生代谢类别变化幅度加大, 指示抗氧化相关代谢的进一步调整[28]。

总体而言, 基于 class 层级的分类结果显示, 稻米年份差异主要集中在脂质代谢及次生代谢相关类别, 这些类别与品质形成过程密切相关, 反映生产年份对关键代谢物的持续影响。

2.2.4　机器学习模型揭示稻米年份代谢差异

为验证稻米代谢谱在不同生产年份间是否具有稳定且可识别的差异特征, 基于代谢物相对丰度数据构建梯度提升机(gradient boosting machine, GBM)模型, 对 2009、2019、2020、2021 和 2022 年的稻米样品进行年份分类预测。模型采用三折交叉验证评估性能, 最终预测准确率达到 93.33%, 表明稻米代谢信息能够有效区分不同生产年份(图 8A)。

通过特征重要性分析, 模型识别出若干对年份区分贡献最高的代谢物(图 8A)。其中, 排名前列的代谢物的重要性得分明显高于其他特征, 说明这些代谢物在年份差异形成过程中具有关键作用。这些特征大多涉及脂肪酰类、甘油磷脂类、糖醇类及某些参与抗氧化响应的次生代谢物, 与前述差异分析和化学类别结果高度一致。

结合可视化决策路径(图 8B), 可以观察到模型在划分不同年份时主要依赖若干代谢物丰度的阈值变化, 其分裂节点清晰反映了代谢物随年份的累积或衰减趋势。该结果从机器学习角度进一步验证了稻米代谢谱随生产年份呈现的系统性变化。

2.3　营养成分与代谢特征的耦合关系

2.3.1　营养成分年份差异的总体特征及其生物学启示

不同生产年份的鄂中 5 号稻米在水分、蛋白质及氨基酸组成等基本营养指标上呈现出一定的长期变化趋势(2.1)。尽管大部分营养指标的变化幅度不大, 但整体趋势具有方向性: 蛋白质含量在近年样品中略有提升, 水分含

量呈下降趋势，而部分氨基酸含量则表现出由中期向近年回升的模式。这些变化可能反映了品种在多年生长周期、栽培管理变化及气候波动等共同作用下形成的稳定营养响应特征。从代谢组学角度来看，营养品质的这些年份差异可视为多条代谢途径长期调控的外显结果，为后续探索营养变化对应的代谢基础提供了坚实的表型证据。

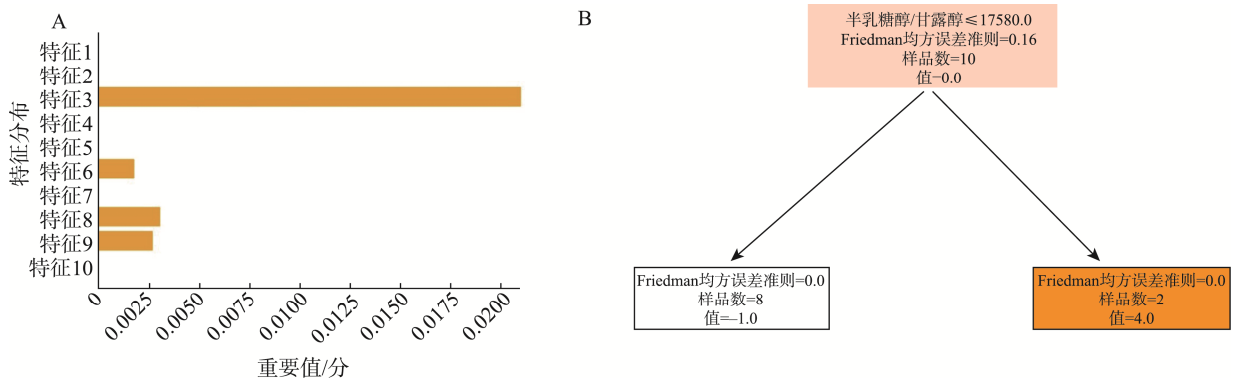


图 8 GBM 模型中代谢物对年份分类的特征重要性分布图(A)与 GBM 模型用于年份分类的典型决策树分裂路径示意图(B)

Fig.8 Distribution map of the importance of metabolites for year classification in the GBM model (A) and the typical decision tree splitting path diagram used by the GBM model for year classification (B)

2.3.2 营养指标与代谢物的整体相关性

为评估营养品质与代谢谱变化的一致性，将主要营养指标的年份变化趋势与代谢组整体分布进行比较。PCA 分析显示，不同年份稻米样品在代谢谱空间中呈现出分离趋势，特别是 2009 年与 2021、2022 年的样品在主成分方向上具有明显区分，而这些年份也正是营养指标变化较为明显的时间节点。热图进一步显示同一生产年份的样品在代谢物丰度模式上具有良好一致性，而年份之间则存在明显差异。差异代谢物数量在不同年份对比中亦表现出一定规律，而 GBM 模型以 93.33%的准确率区分样品年份的结果说明，代谢层面的差异具有系统性与可识别性。综上，营养指标的年份变化与代谢谱的整体结构变化在趋势上具有一致性，提示代谢组变化能够敏感地反映营养品质的跨年份差异。

2.3.3 关键营养指标与主要代谢特征的代表性耦合关系

从代表性指标层面看，全面解析主要营养成分与代谢特征的耦合关系。蛋白质与氨基酸含量的年份变异趋势与部分氮代谢相关代谢物类别在年份间的响应方向趋同，反映出在长期时间尺度上氮素同化与氨基酸代谢存在协同调控机制[29]。与此同时，直链淀粉含量及黏度特性等淀粉品质相关指标的变化，同样与能量代谢及碳流相关代谢物类别的差异表现出代谢层面的协同性。脂质代谢在 T3 模式中呈现显著变动(P<0.05)，并在 GBM 模型中贡献度较高，提示脂质代谢可能在水稻籽粒品质形成中具有重要生理作用[30]，该结果与近年来关于“米脂类物质参与调控蒸煮质构特性”的认知相吻合。整体而言，营养品质指标与关键代谢类别之间呈现出明确的方向一致性，表明稻米品质的年份变迁不仅体现于表型层面，更在代谢调控网络中留下了可追溯的分子印迹。

3 结 论

本研究依托湖北省农业科学院粮食作物研究所长期保存的鄂中 5 号稻米样品，覆盖 2009、2019—2022 年跨越 13 年的生产年份。此类跨年份、同一品种、同一试验田、同一栽培管理下的系统样品在稻米品质与代谢研究中较为罕见，可在最大程度上排除品种差异和栽培措施的影响，能够真实反映稻米在长期时间尺度上的品质与代谢变化特征，为探索稻米品质的时间累积效应提供了重要的材料基础。结果显示，不同生产年份的稻米在水分、蛋白质及氨基酸组成等营养指标上呈现一定方向性的差异，反映了栽培环境及品种生理状态在长期跨度下的综合影响。在代谢组层面，PCA、热图和差异代谢物分析均揭示年份间代谢谱的稳定差异结构，其中 T3 模式下的脂肪酰类、甘油磷脂类等脂质相关代谢物变化最为突出，是年份差异中具有代表性的关键类别。差异代谢物统计和 GBM 模型进一步表明，稻米样品在代谢物丰度上呈现可识别的年份分布特征，说明不同年份样品形成了较为稳定的代谢响应模式。营养成分与代谢特征的耦合分析显示，蛋白质、氨基酸及淀粉品质相关指标的变化趋势，与氮代谢、能量代谢及脂质代谢等类别的差异具有良好一致性，表明稻米营养品质的年份差异在代谢物层面具有明确的物质响应基础。总体而言，本研究系统揭示了鄂中 5 号稻米在不同生产年份间的营养与代谢变化特征，为稻米品质形成的长期规律研究、品种资源评价及长期保存样品的科学利用提供了重要参考。

参考文献

[1] 黄发松，孙宗修，胡培松，等. 食用稻米品质形成研究的现状与展望[J]. 中国水稻科学，1998(3): 172–176.
HUANG FS, SUN ZX, HU PS, *et al*. Present situations and prospects for

the research on *Oryza sativa* L. grain quality forming [J]. Chinese Journal of *Oryza sativa* L. Science, 1998(3): 172–176.

[2] SHI Q, WANG R, LU W, *et al*. Metabolomics analysis of variation in grain quality of high-quality japonica *Oryza sativa* L. [J]. Agronomy, 2024, 14(3): 430.

[3] DENG N, LING X, SUN Y, *et al*. Influence of temperature and solar radiation on grain yield and quality in irrigated *Oryza sativa* L. system [J]. European Journal of Agronomy, 2015, 64: 37–46.

[4] 张志鹏, 林参, 李菁, 等. 生态因子对稻米品质影响的综合探究与改良策略[J]. 大麦与谷类科学, 2025, 42(3): 1–16.
ZHANG ZP, LIN S, LI J, *et al*. A comprehensive study of the impact of ecological factors on *Oryza sativa* L. quality and improvement strategies [J]. Barley and Cereal Sciences, 2025, 42(3): 1–16.

[5] PATINDOL JA, SIEBENMORGEN TJ, WANG YJ. Impact of environmental factors on *Oryza sativa* L. starch structure: A review [J]. Starch-Stärke, 2015, 67(1-2): 42–54.

[6] 谷月, 李新宇, 包劲松. 稻米陈化过程中品质及淀粉精细结构变化研究进展[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2024, 50(3): 317–328.
GU Y, LI XY, BAO JS. Recent advances regarding changes in quality and fine structure of starchduring *Oryza sativa* L. aging [J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences), 2024, 50(3): 317–328.

[7] XU J, LIU K, ZHANG C. Electronic nose for volatile organic compounds analysis in *Oryza sativa* L. aging [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 83–93.

[8] ASTARITA G, LANGRIDGE J. An emerging role for metabolomics in nutrition science [J]. Lifestyle Genomics, 2014, 6(4-5): 181–200.

[9] HA K, MANI V, PARK S, *et al*. Dynamic polyphenolic profiling of soybean seeds and leaves during developmental stages [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1): 39267.

[10] 李萍, 张恩广, 潘碧晖, 等. 21 种大豆原料加工全豆乳的感官评价及特征风味代谢组学分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(19): 221–230.
LI P, ZHANG ENG, PAN BH, *et al*. Sensory evaluation and characteristic flavor metabolomics analysis of whole soymilk processed from 21 kinds of Soja materials [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(19): 221–230.

[11] MARUYAMA K, URANO K, YOSHIWARA K, *et al*. Integrated analysis of the effects of cold and dehydration on *Oryza sativa* L. metabolites, phytohormones, and gene transcripts [J]. Plant Physiology, 2014, 164(4): 1759–1771.

[12] FENG Y, FU TX, ZHANG L, *et al*. Research on differential metabolites in distinction of rice (*Oryza sativa* L.) origin based on GC-MS [J]. Journal of Chemistry, 2019, 2019(1): 1614504.

[13] SHU J, GUO W, REN K, *et al*. Identification of *Oryza sativa* L. taste quality markers using metabolomics techniques [J]. Food Chemistry, 2025, 492(3): 145567.

[14] SHI S, MA Y, ZHAO D, *et al*. The differences in metabolites, starch structure, and physicochemical properties of *Oryza sativa* L. were related to the decrease in taste quality under high nitrogen fertilizer application [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 126546.

[15] WANG C, FENG Y, FU T, *et al*. Effect of storage on metabolites of brown *Oryza sativa* L. [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(12): 4364–4377.

[16] ZHAO Y, HAN G, LI Y, *et al*. Changes in quality characteristics and metabolites composition of wheat under different storage temperatures [J]. Journal of Stored Products Research, 2024, 105: 102229.

[17] YAN S, HUANG W, GAO J, *et al*. Comparative metabolomic analysis of seed metabolites associated with seed storability in rice (*Oryza sativa* L.) during natural aging [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2018, 127: 590–598.

[18] 费月新, 曹玉洁, 吴敏, 等. 稻米储藏品质劣变机制研究进展与展望[J]. 中国稻米, 2018, 24(5): 22–26.
FEI YX, CAO YJ, WU M, *et al*. Research progress and prospects on the mechanism of *Oryza sativa* L. grain storage quality deterioration [J]. China Rice, 2018, 24(5): 22–26.

[19] MATSUDA F, NAKABAYASHI R, YANG Z, *et al*. Metabolome-genome-wide association study dissects genetic architecture for generating natural variation in *Oryza sativa* L. secondary metabolism [J]. The Plant Journal, 2015, 81(1): 13–23.

[20] 朱金娟, 王慧萍, 杨国栋, 等. 水分管理和品种类型对再生稻产量和稻米品质的影响[J]. 作物学报, 2026, 52(1): 295–315.
ZHU JJ, WANG HP, YANG GD, *et al*. Effects of water management and variety type on grain yield and quality inratoon *Oryza sativa* L. [J]. Acta Agronomica Sinica, 2026, 52(1): 295–315.

[21] 陈莫军. 东北优质粳稻生产核心区稻米品质形成及淀粉特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
CHEN MJ. Studies on grain quality formation and starch characteristics of japonica rice (*Oryza sativa* L.) cultivatedin the core region for high-quality japonica *Oryza sativa* L. production in northeast China [D]. Changchun: Jilin University, 2022.

[22] DASORE A, HASHIM N, SHAMSUDIN R, *et al.* Comparative analysis of RGB and hyperspectral imaging for evaluating quality parameters of glutinous *Oryza sativa* L. during storage [C]. Brawijaya: Atlantis Press, 2025.

[23] 张兴芳, 张立平, 董伟, 等. 适宜北纬 32°地区“一种两收”栽培模式的中稻品种筛选试验[J]. 现代农业科技, 2024(11): 32–38.
ZHANG XF, ZHANG LP, DONG W, *et al.* Screening trials of mid-season *Oryza sativa* L. varieties suitable for the “one crop, two harvests” cultivation model in areas at 32°N latitude [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2024(11): 32–38.

[24] DWIVEDI S, KUMAR S, KUMAR V, *et al*. *Oryza sativa* L. at risk: How double burden of climate change and arsenic threaten food security and human health in vulnerable nations [J]. Science of the Total Environment, 2025, 1006: 180852.

[25] VUYYURRU A, SRI BT, PRIYA GK, *et al.* Deep machine learning model for detection and predicting *Oryza sativa* L. and cotton diseases using environmental data [C]. Albania: Atlantis Press, 2025.

[26] XIONG Q, ZHANG J, SHI Q, *et al*. The key metabolites associated with nutritional components in purple glutinous *Oryza sativa* L. [J]. Food Research International, 2022, 160: 111686.

[27] NAKAMURA Y. Towards a better understanding of the metabolic system for amylopectin biosynthesis in plants: *Oryza sativa* L. endosperm as a model tissue [J]. Plant and Cell Physiology, 2002, 43(7): 718–725.

[28] STRYJECKA M, CEBULAK T, KROCHMAL-MARCZAK B, *et al.* Antioxidant properties and antinutritional components of flowers from five pumpkin species [J]. Antioxidants, 2025, 14(11): 1353.

[29] FUKUSHIMA A, KUSANO M. A network perspective on nitrogen metabolism from model to crop plants using integrated ‘omics’ approaches [J]. Journal of Experimental Botany, 2014, 65(19): 5619–5630.

[30] 袁嘉琦, 汪波, 杨锍琰, 等. 稻米脂肪与品质关系及其影响因素研究进展[J]. 现代食品, 2025(1): 24–32.
YUAN JQ, WANG B, YANG LY, *et al*. Research progress on the relationship between *Oryza sativa* L. fat and quality and its influencing factors [J]. Modern Food, 2025(1): 24–32.

(责任编辑: 蔡世佳　韩晓红)