

小麦胚芽贮藏期内脂质水解酸败机理解析

严永红¹, 郑召君², 李波², 李进伟²

(1. 无锡中粮工程有限公司, 江苏 无锡 214000; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以小麦胚芽为研究对象,构建脂质水解酸败的模拟体系以及原位体系,解析小麦胚芽贮藏期内脂质水解酸败的机理。结果表明:光照、氧气和脂肪氧化酶未对小麦胚芽模拟体系中的游离脂肪酸含量产生明显影响,而脂肪酶则显著提升游离脂肪酸生成量;此外,游离脂肪酸生成量随水分活度增加而增加,于水分活度为0.75时达峰值,且小麦胚芽内部结合水和不易流动水含量也呈显著增加趋势,水分以及脂质流动性增加;小麦胚芽原位体系中游离脂肪酸含量随贮藏时间延长而逐渐增加,磷脂酰胆碱含量恰相反,且小麦胚芽脂质体膜遭到破坏,游离出的甘油三酯聚集形成油滴。由此可见,小麦胚芽脂质水解酸败模式主要表现为脂质体膜中的磷脂酰胆碱降解而释放甘油三酯,而后甘油三酯经由脂肪酶催化水解生成大量的游离脂肪酸,从而产生水解酸败现象。

关键词:小麦胚芽; 贮藏; 脂质; 水解酸败; 游离脂肪酸; 机理

中图分类号:TS222+.1; TS201.2 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)02-0041-07

Mechanism of lipid hydrolytic rancidity in wheat germ during storage

YAN Yonghong¹, ZHENG Zhaojun², LI Bo², LI Jinwei²

(1. Wuxi COFCO Engineering Technology Co., Ltd., Wuxi 214000, Jiangsu, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Wheat germ was adopted to establish the model and in-situ systems for exploring the mechanism of lipid hydrolytic rancidity during storage. The results showed that light, oxygen and lipoxygenase had slight influences on the contents of free fatty acids in the model system, while lipase could significantly promote the formation of free fatty acids. In addition, the formation of free fatty acids increased with the increase of water activity, reaching a peak at water activity of 0.75, and the contents of bound water and non-flowing water inside the wheat germ also showed significant increase trend, and fluidity of water and lipid increased. Besides, the content of free fatty acids in the in-situ system gradually elevated with storage time prolonging, while the phosphatidylcholine content decreased gradually. The lipid body membrane of wheat germ was also destroyed, accompanying with the release of triglycerides and their aggregation into oil droplets. Therefore, the wheat germ lipid hydrolytic rancidity model was mainly manifested in that the phosphatidylcholine in lipid body membrane was degraded to release triglycerides, following by the hydrolysis of triglycerides catalyzed by lipase to produce large amount of free fatty acids, thereby leading to the hydrolytic rancidity.

Key words: wheat germ; storage; lipid; hydrolytic rancidity; free fatty acid; mechanism

小麦胚芽为面粉加工的副产物,含有多种生理

收稿日期:2020-03-29;修回日期:2020-09-27

基金项目:国家重点研发计划资助(2016YFD0401404);山东省泰山产业领军人才创新类项目(LJNY2015007)

作者简介:严永红(1975),女,工程师,硕士,主要从事油脂品质的研究工作(E-mail)464046721@qq.com。

通信作者:李进伟,教授,博士(E-mail)jwli@jiangnan.edu.cn。

活性组分,如麦胚蛋白、油脂、维生素、矿物质等^[1],素有“天然营养宝库”的美誉。小麦胚芽的脂质含量为10%~15%,小麦胚芽油脂肪酸组成合理,其中 ω -6和 ω -3不饱和脂肪酸含量分别为44%~65%和4%~11%,具有重要的营养价值^[2~4]。

小麦胚芽不耐贮藏的特性严重制约了其营养功能的充分发挥与深度利用,目前主要用于动物饲

料^[5]。这主要是因为小麦胚芽一旦从籽粒中剥离开来,脂肪酶和脂肪氧化酶等催化水解甘油三酯,胚芽中游离脂肪酸在短时间内迅速增加,导致水解酸败现象的发生^[6]。研究表明,小麦胚芽水解酸败的速率非常快,其酸值(KOH)在贮存1 d后高达28 mg/g^[7-8]。水解酸败过程中产生的游离脂肪酸进一步加速小麦胚芽脂质自动氧化,破坏必需脂肪酸、维生素等生物活性物质,极大降低了其营养价值^[9]。然而当前研究多集中于加工方式对小麦胚芽贮藏稳定性的影响,关于非加工因素影响的报道较少,同时小麦胚芽快速酸败的机理尚不明确。

基于此,本文构建小麦胚芽水解酸败的模拟体系,深入探讨光照、氧气、脂肪酶、脂肪氧化酶、水分活度等因素对脂质水解酸败程度的影响,进一步研究贮藏过程中小麦胚芽原位体系中脂质酸败程度以及脂质体结构变化,解析其脂质水解酸败机理,为小麦胚芽的水解酸败抑制以及深度开发利用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

小麦胚芽,购于江苏三零面粉有限公司;小麦胚芽油(实验室自制);脂肪酶(来源于小麦胚芽,活力5~15 U/mg,货号L3001)和磷脂酰胆碱标准品,购于Sigma公司;大豆脂肪氧化酶(活力≥50 000 U/mg),购于百灵威科技有限公司;其余化学试剂均为分析纯。

光照培养箱;Agilent 7820气相色谱仪,美国安捷伦公司;UV-2450紫外分光光度计、LC-20AT高效液相色谱仪,日本岛津公司;NMR20低场核磁共振仪;HB43-S快速水分测定仪,梅特勒托利多有限公司;AquaLab Series 3TE水活度分析仪,美国Decagon Devices公司。

1.2 试验方法

1.2.1 小麦胚芽水解酸败模拟体系的构建

称取适量粉碎的小麦胚芽,以料液比1:10加入正己烷,振荡脱脂0.5 h,干燥后获得脱脂小麦胚芽粉。以脱脂小麦胚芽粉为研究底物,建立模拟体系研究光照、氧气、酶和水分活度对小麦胚芽水解酸败的影响,具体方法如下:

(1) 光照影响:分别称取2.0 g脱脂小麦胚芽粉置于透明试管、棕色试管以及包有锡箔的试管中,加入0.5 mL蒸馏水振荡混匀,4℃冷藏使水分分布均匀后,加入1.5 mL小麦胚芽油,涡旋振荡均匀,置于光照培养箱40℃贮藏24 h,每8 h取样,测定游离脂肪酸含量。

(2) 氧气影响:分别称取2.0 g脱脂小麦胚芽粉置于3个玻璃试管中,向每个试管中加入0.5 mL蒸馏水与1.5 mL小麦胚芽油,涡旋振荡均匀,3个试管分别通氧、充氮和真空包装,随后于40℃培养箱贮藏24 h,每8 h取样,测定游离脂肪酸含量。

(3) 高水相模拟体系脂肪酶和脂肪氧化酶影响:向50 mmol磷酸盐缓冲液(PBS,pH 7.0)中添加小麦胚芽油、酪蛋白酸钠使二者的质量分数分别为10%、1.5%,均质(10 000 r/min,10 min)成乳液,量取3份50 mL乳液,调节pH 7.0,其中一份加入10 mL脂肪酶溶液(20 mg/mL)和5 mL PBS溶液,一份加入5 mL脂肪氧化酶溶液(10 mg/mL)和10 mL PBS溶液,另一份加入10 mL脂肪酶溶液和5 mL脂肪氧化酶溶液,37℃孵育6 h,每小时取样10 mL,测定游离脂肪酸和己醛含量。

(4) 低水相模拟体系脂肪氧化酶影响:分别称取2.0 g脱脂小麦胚芽粉置于3个玻璃试管中,3个试管分别加入0.5 mL脂肪氧化酶溶液(20 mg/mL)、0.5 mL脂肪氧化酶溶液(40 mg/mL)和0.5 mL蒸馏水混匀,4℃冷藏使水分分布均匀后,加入1.5 mL小麦胚芽油,涡旋振荡均匀,40℃贮藏24 h,每8 h取样,测定游离脂肪酸含量。

(5) 水分活度影响:分别称取2.0 g脱脂小麦胚芽粉置于12个玻璃试管中,加入适量水并于4℃调节脱脂小麦胚芽粉的水分活度为0.11~0.95,其中水分活度采用水活度分析仪进行测定,随后加入1.5 mL小麦胚芽油,涡旋振荡均匀,40℃贮藏24 h,每8 h取样,测定游离脂肪酸含量。

1.2.2 小麦胚芽水分分布分析

称取适量的小麦胚芽冷冻干燥获得冻干粉。向小麦胚芽冻干粉中添加水,水分含量依次为1.67%、2.55%、5.56%、6.02%、8.58%、11.45%和15.07%,此时所得样品的水分活度对应为0.1(0.135)、0.2(0.202)、0.3(0.344)、0.4(0.397)、0.5(0.490)、0.6(0.608)和0.7(0.680)。将样品置于核磁管中密封,采用低场核磁共振仪对样品水分分布进行分析。小麦胚芽水分的横向弛豫时间(T_2)由Carr-Purcell-Meiboom-Gill脉冲序列进行分析^[10],主要参数设定为:磁场强度(0.50±0.08)T,磁体温度(32.00±0.01)℃,共振频率18 MHz,90°脉冲时间7.5 μs,180°脉冲时间15 μs,回波数5 000,重复扫描32次。

1.2.3 小麦胚芽水解酸败原位体系构建

利用加速贮藏试验建立小麦胚芽水解酸败的原

位体系。称取 200 g 新鲜小麦胚芽, 经自封袋包装后置于 40 ℃恒温培养箱内贮藏, 每 7 d 取样, 分析小麦胚芽的游离脂肪酸含量、磷脂酰胆碱含量和脂质体结构。

1.2.4 游离脂肪酸含量测定

参考 AOCS Ca 5a - 40 方法测定游离脂肪酸含量。

1.2.5 磷脂酰胆碱含量测定

小麦胚芽粉与甲醇 - 氯仿溶液(体积比 1:2)以 1:10 比例混合萃取脂质, 在萃取液中加入 5% NaCl 溶液, 吸取下层溶液并用氮气吹干, 获得脂质。利用硅胶板薄层析法分离小麦胚芽脂质中的磷脂组分, 再利用高效液相色谱法对小麦胚芽磷脂中的磷脂酰胆碱进行定性和定量分析。色谱条件: Waters μPorosil 硅胶色谱柱, 柱温 25 ℃; 进样量 20 μL; 流动相为氯仿 - 甲醇 - 水溶液(体积比 70:30:1), 流速 1 mL/min; 检测波长 295 nm。采用面积归一化法定量分析磷脂酰胆碱含量。

1.2.6 脂质体结构观察

将 1.2.3 中收集的样品进行冷冻切片, 将切片置于载玻片上, 随后在切片表面滴加少许苏丹红和甲苯胺蓝染色液, 盖上盖玻片染色 3 min, 利用显微镜观察小麦胚芽的脂质体结构。

1.2.7 己醛含量测定

将小麦胚芽样品置于顶空瓶中, 利用固相微萃取 - 气相色谱串联质谱(HS - SPME - GC - MS/MS)测定己醛含量^[11]。HS - SPME 主要参数: 将固相萃取柱(DVB/CAR/PDMS, 50 μm/30 μm)插入 GC 进样口, 载气为氦气, 流量为 1 mL/min, 270 ℃ 老化处理 30 min, 而后萃取柱移入顶空瓶上层, 70 ℃振荡吸附 30 min, 随即将其移入 GC 进样口 250 ℃解吸 5 min。GC - MS 主要参数: HP - 5MS 毛细管色谱柱, 流速 1.0 mL/min, 程序升温为 45 ℃保持 2 min, 以 3 ℃/min 升温至 130 ℃, 然后以 10 ℃/min 升温至 240 ℃保持 8 min; MS 为电子轰击离子源, 离子源温度 250 ℃, 质量扫描范围(*m/z*) 33 ~ 650, 电子能量 70 eV。

1.2.8 数据统计分析

本研究所有试验至少重复 3 次, 结果以“平均值 ± 标准偏差”表示, 采用 Origin 8.0 软件进行数据分析作图。

2 结果与讨论

2.1 光照对模拟体系水解酸败程度的影响(见图 1)

由图 1 可以看出, 小麦胚芽模拟体系中游离脂肪酸含量随贮藏时间延长而显著上升, 说明贮藏过程发生了脂质水解现象。在 0 ~ 8 h 贮藏期内, 光照

条件下的模拟样品游离脂肪酸含量略高于非光照条件下的样品; 然而在整个贮藏期(0 ~ 24 h)内, 模拟体系的游离脂肪酸含量总体变化不显著。该结果与文献[12 - 13]报道一致, 脂质水解酸败的速率受光照条件影响甚微。

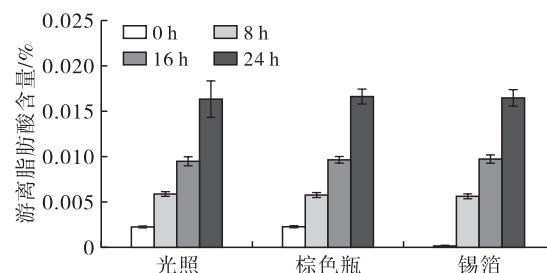


图 1 光照对模拟体系游离脂肪酸含量的影响

2.2 氧气对模拟体系水解酸败程度的影响(见图 2)

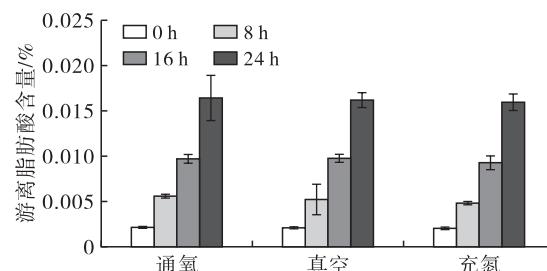


图 2 氧气对模拟体系游离脂肪酸含量的影响

由图 2 可以看出, 小麦胚芽模拟体系中的游离脂肪酸含量呈现明显的贮藏时间依赖性, 随贮藏时间延长而显著提升。但氧气存在与否对游离脂肪酸含量的变化无显著影响, 常见隔氧方式(真空或充氮包装)并未延缓模拟体系的水解酸败进程。Tsuzuki 等^[14]研究发现, 0 ~ 4 周贮藏期间, 添加除氧剂未能显著改变糙米与全麦籽粒中的游离脂肪酸含量, 这说明氧气存在与否对谷物籽粒酸败程度的影响较小。类似的研究结果也被 Ramezanzadeh 等^[15]报道, 真空包装米糠在 0 ~ 16 周贮藏期内的游离脂肪酸含量与普通包装米糠无明显差别。综上所述, 氧气以及隔氧方式(真空、充氮)对小麦胚芽的脂质水解酸败速率影响不显著。这是因为不饱和脂质在有氧条件下主要发生氧化反应^[16], 氧气的存在与否对脂质水解反应进程影响不大。

2.3 脂肪酶对模拟体系水解酸败程度的影响(见图 3 ~ 图 5)

除光照、氧气等外部环境条件外, 小麦胚芽的脂肪酶种类等内部因素也是脂质酸败的主要诱因之一。由图 3 可知, 高水相模拟体系中脂肪氧化酶对游离脂肪酸含量的影响不明显, 而脂肪酶则促进其释放, 这与脂肪酶催化水解有直接关系^[17 - 18]。而在

脂肪酶和脂肪氧合酶共同存在的体系内,小麦胚芽游离脂肪酸在0~3 h内迅速增加,3~6 h内游离脂肪酸的增长速度变缓,这可能是因为大量生成的游离脂肪酸反而抑制了脂肪酶活性,进而降低小麦胚芽脂质的水解速率^[19]。同时还可看出,添加两种酶的小麦胚芽游离脂肪酸的生成速率在0~5 h内略高于脂肪酶单酶体系,而在6 h时,双酶共存的模拟体系中游离脂肪酸含量则略低。推测其原因,可能是部分游离态不饱和脂肪酸在脂肪氧合酶作用下生成了氢过氧化物^[20~21]。

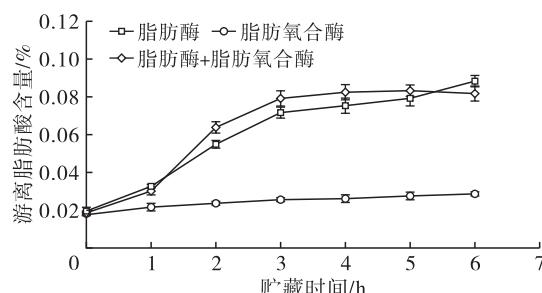


图3 脂肪酶和脂肪氧合酶对高水相模拟体系游离脂肪酸含量的影响

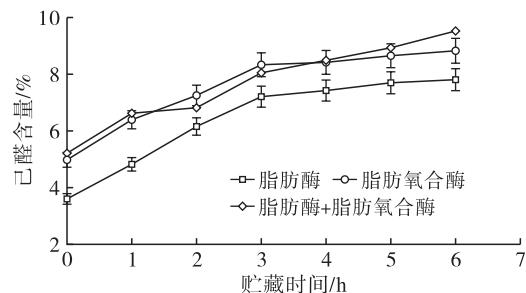


图4 脂肪酶和脂肪氧合酶对高水相模拟体系己醛含量的影响

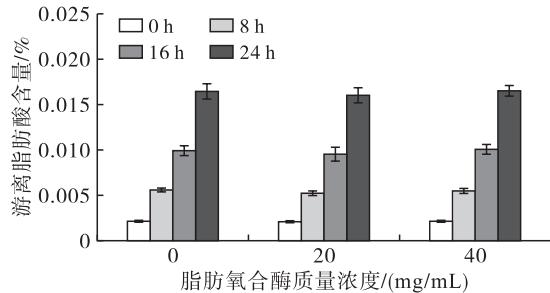


图5 脂肪氧合酶对低水相模拟体系游离脂肪酸含量的影响

游离脂肪酸氧化生成的氢过氧化物会进一步反应生成挥发性产物,其中最具代表性的氧化产物是己醛。由图4可知,高水相模拟体系中己醛含量呈现时间依赖性,随贮藏时间的延长而增加,在0~3 h内增长速率最快。其中,脂肪酶模拟体系的己醛含量低于同等条件下的含脂肪氧合酶或含两种酶的体系,而后两种体系在0~5 h时己醛含量曲线相似,

进一步证实了脂肪氧合酶的催化氧化作用,也间接表明脂肪氧合酶在水解酸败中的贡献有限。而在贮藏末期,双酶共存的模拟体系中己醛含量高于脂肪氧合酶单独存在的体系,该变化趋势与游离脂肪酸含量的趋势相反,这可能是由于脂质酸败进程中产生的游离亚油酸氧化形成了己醛^[22]。

由图5可知,与未添加脂肪氧合酶相比,添加0.5 mL 20 mg/mL 脂肪氧合酶可以稍微抑制小麦胚芽模拟体系中游离脂肪酸的生成,这可能与脂肪氧合酶催化游离不饱和脂肪酸发生氧化反应有关。然而,高添加量的脂肪氧合酶(40 mg/mL, 0.5 mL)并未对模拟体系水解酸败速率有显著影响。由此可知,脂肪氧合酶对小麦胚芽的水解酸败速率影响甚微,脂肪酶在其水解酸败过程中发挥重要作用。综合图3结果可知,水分对脂肪氧合酶的效果影响甚微。

2.4 水分活度对模拟体系水解酸败程度的影响(见图6)

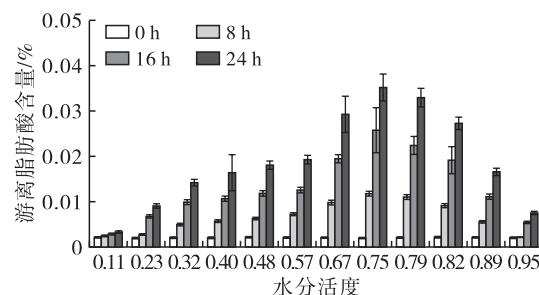


图6 水分活度对模拟体系游离脂肪酸含量的影响

由图6可知,模拟体系中游离脂肪酸含量随水分活度增加而增加,于水分活度为0.75时达到最大值,这是因为脂肪酶活性构象的维持需要结合一定的水分,两者间的结合状态随着水分活度的增加而逐渐由单层吸附向多层吸附转化^[23]。然而水分活度超过0.75后,模拟体系中游离脂肪酸含量逐渐下降,这可能是因为高水分活度下脂肪酶活性中心被掩盖而导致其催化水解活性降低^[24]。此外,水分活度为0.75的小麦胚芽在1 d内产生的游离脂肪酸含量是低水分活度(0.11)小麦胚芽的10倍左右,表明水分活度是影响小麦胚芽脂质水解酸败的重要因素。

2.5 小麦胚芽的水分流动性

上述研究表明,水分活度是影响小麦胚芽脂质水解酸败的重要因素,这可能与水分在小麦胚芽中的存在状态相关。按1.2.2调节小麦胚芽中水分活度为0.1~0.7,分析小麦胚芽水分分布,结果见图7。由图7可知,小麦胚芽中水分主要呈现出结合水(T_{21})和不易流动水(T_{22})状态,未显现自由水对应

的弛豫信号。究其原因,可能是小麦胚芽中含有大量的蛋白质和糖类,其分子表面的结合水位点较多,导致其水分流动性差^[25]。同时还可看出,结合水和不易流动水对应的弛豫信号强度随水分活度的升高而显著增强,这可能是游离的水分不断渗入小麦胚芽中与蛋白质、多糖等物质相结合,进而导致结合水含量上升^[26]。而当水分活度高于0.3后,小麦胚芽中的不易流动水含量开始呈现明显上升趋势,这表明水分子与大分子物质通过离子或偶极相互作用形成的单层结合逐步转向通过氢键或范德华力作用形成的多层结合。值得注意的是,随水分活度增加, T_{21} 和 T_{22} 峰逐渐后移,水分的流动性增强,与多层次结合水变化规律相符。此外,小麦胚芽脂质对应的弛豫时间随水分活度增加而增大,可能是因为胚芽中水分流动性增强,从而促进脂质流动,加强脂质与脂肪酶间的接触,从而加速脂质水解酸败。

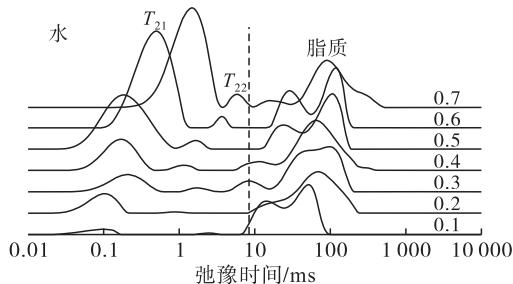


图7 不同水分活度小麦胚芽水质子的 T_2 弛豫时间分布

2.6 贮藏过程小麦胚芽磷脂酰胆碱和游离脂肪酸含量变化(见图8)

脂质体是小麦胚芽脂质贮存的主要场所,其磷

脂膜的主要成分是磷脂酰胆碱,其含量的高低标志着脂质体膜的完整与破损。由图8可以看出,小麦胚芽中磷脂酰胆碱含量随贮藏时间的延长而逐渐下降,表明脂质体膜完整性遭到破坏。而游离脂肪酸的变化趋势恰好相反,随贮藏时间延长呈现明显上升趋势。这是因为在游离脂肪酸存在的环境中,磷脂酰胆碱被磷脂酶D逐渐催化水解形成磷脂酸与游离胆碱^[27],破坏了脂质体膜,暴露出的甘油三酯发生水解反应释放游离脂肪酸。

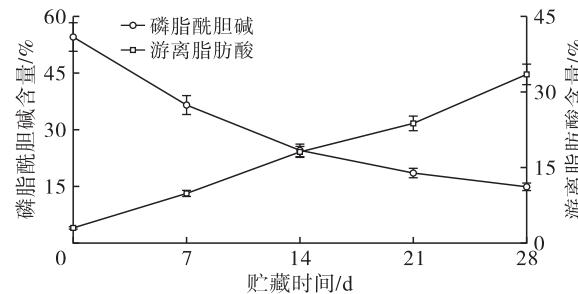


图8 贮藏过程小麦胚芽磷脂酰胆碱和游离脂肪酸含量变化

2.7 贮藏过程中小麦胚芽脂质体结构变化(见图9)

由图9可知,对照组(贮藏0 d)小麦胚芽细胞结构完整,细胞内的脂质体清晰可见,呈椭圆小球体状,直径约为10 μm。随着贮藏时间的延长,小麦胚芽细胞界面模糊,细胞形态遭到破坏,脂质体数量明显减少,且逐渐出现油滴聚集现象。这主要归因于脂质体膜中的磷脂酰胆碱被磷脂酶催化水解,导致磷脂膜受损,暴露出贮存于脂质体内部的甘油三酯,进而发生油滴聚集。

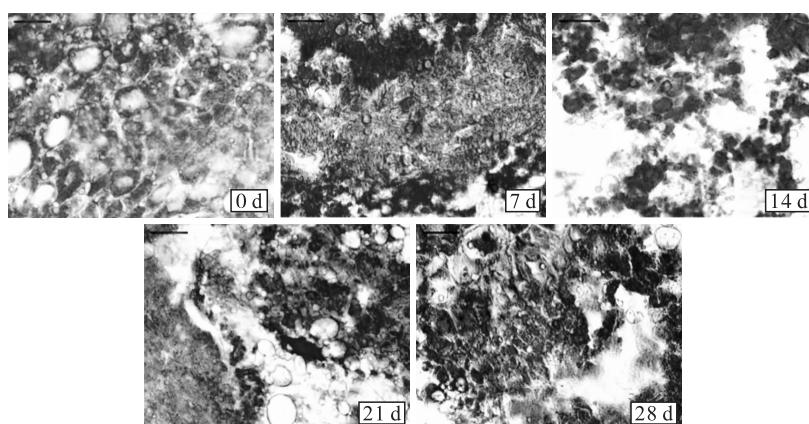
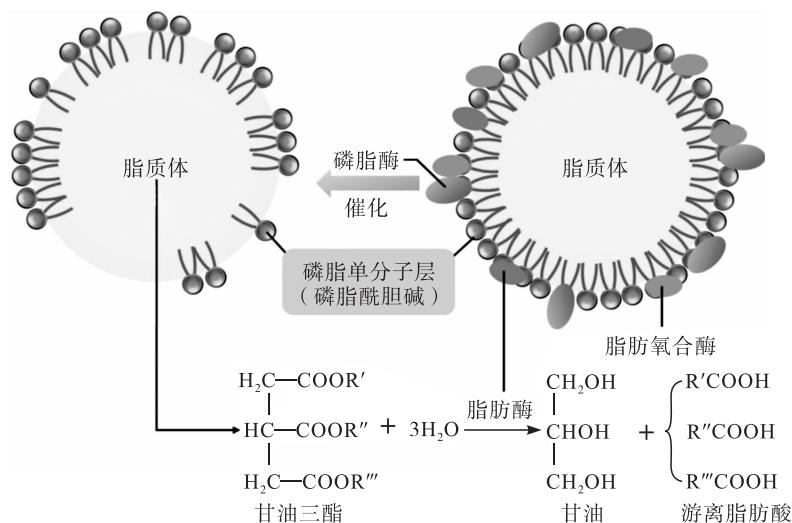


图9 贮藏过程中小麦胚芽脂质体结构变化

2.8 小麦胚芽脂质水解酸败的作用模式

基于上述构建的小麦胚芽水解酸败模拟体系分析及原位体系分析,得到贮藏期内的小麦胚芽脂质水解酸败机理模式图如图10所示。小麦胚芽中贮藏甘油三酯的特殊细胞器是由磷脂单分子膜环绕包裹脂质而成的脂质体,磷脂酶作用于磷脂单分子层

的主要组分——磷脂酰胆碱使其降解,导致脂质体膜完整性遭到破坏,释放出的甘油三酯不断聚集形成大小不一的油滴;而小麦胚芽中的水分加速油滴流动,增大其与脂肪酶接触面积,催化水解生成甘油和大量游离脂肪酸,导致小麦胚芽脂质水解酸败。



3 结 论

借助小麦胚芽水解酸败的模拟体系和原位体系探究贮藏期内小麦胚芽脂质水解酸败的机理。研究表明,光照和氧气对小麦胚芽模拟体系中游离脂肪酸含量的影响较弱,而脂肪酶的添加可加速脂质水解生成大量的游离脂肪酸,脂肪氧化酶的影响效果甚微,而双酶共存体系中的游离脂肪酸生成速率略高于脂肪酶体系;小麦胚芽中游离脂肪酸含量随水分活度增加而增加,水分活度超过0.75时其含量降低,而且小麦胚芽内部的结合水和不易流动水含量随水分活度增加而显著增加,水分和脂质流动性也逐渐增强。在小麦胚芽原位体系中,磷脂酰胆碱含量随贮藏时间延长显著下降,而游离脂肪酸含量逐渐增加。此外,贮藏期内小麦胚芽脂质体膜受损,释放出的甘油三酯聚集形成油滴。最终得出,小麦胚芽脂质水解酸败起源于磷脂酰胆碱降解,随后脂质体中游离出的甘油三酯经脂肪酶催化水解生成游离脂肪酸,导致小麦胚芽脂质水解酸败。

参考文献:

- [1] 徐斌, 苗文娟, 董英, 等. 中国小麦胚芽资源分布及深加工相关品质[J]. 农业工程学报, 2012(2): 251–256.
- [2] KUMAR G S, KRISHNA A G G. Studies on the nutraceuticals composition of wheat derived oils wheat bran oil and wheat germ oil[J]. J Food Sci Technol, 2015, 52(2): 1145–1151.
- [3] VASCONCELOS M C B M D, BENNETT R, CASTRO C, et al. Study of composition, stabilization and processing of wheat germ and maize industrial by-products [J]. Ind Crops Prod, 2013, 42: 292–298.
- [4] EISENMENGER M, DUNFORD N T, ELLER F, et al. Pilot – scale supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of wheat germ oil[J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(10): 863–868.
- [5] LING B, OUYANG S, WANG S. Radio – frequency treatment for stabilization of wheat germ: storage stability and physicochemical properties[J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2019, 52: 158–165.
- [6] XU B, ZHOU S L, MIAOW J, et al. Study on the stabilization effect of continuous microwave on wheat germ [J]. J Food Eng, 2013, 117(1): 1–7.
- [7] 杨芳伟. 浅谈小麦胚的储藏[J]. 现代面粉工业, 2006(2): 43–45.
- [8] 李波. 小麦胚芽脂质快速酸败机制及稳定化研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2017.
- [9] SJÖVALL O, VIRTALAINEN T, LAPVETELÄINEN A, et al. Development of rancidity in wheat germ analyzed by headspace gas chromatography and sensory analysis[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(8): 3522–3527.
- [10] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin – echo method for measuring nuclear relaxation times[J]. Rev Sci Instrum, 1958, 29(8): 688–691.
- [11] CHEN H, CAO P, LI B, et al. Effect of water content on thermal oxidation of oleic acid investigated by combination of EPR spectroscopy and SPME – GC – MS/MS[J]. Food Chem, 2017, 221: 1434–1441.
- [12] ARK J, JANG E Y, KIM J Y, et al. Effects of visible light irradiation on the oxidative stability in rice bran[J]. J Cereal Sci, 2013, 58(1): 178–181.
- [13] KIM M J, PARK J W, KIM J Y, et al. Effects of heat treatment and visible light exposure on the oxidative stability of rice bran and of rice bran oil[J]. Food Sci Biotechnol, 2013, 22(5): 1–6.
- [14] TSUZUKI W, SUZUKI Y, YAMADA S, et al. Effect of oxygen absorber on accumulation of free fatty acids in brown rice and whole grain wheat during storage [J]. LWT – Food Sci Technol, 2014, 58(1): 222–229.
- [15] RAMEZANZADEH F M, RAO R M, WINDHAUSER M, et al. Prevention of hydrolytic rancidity in rice bran during

- storage[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47(8) : 3050 – 3052.
- [16] MIN D B, BOFF J M. Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods[J]. Compr Rev Food Sci Food Safety, 2002, 1(2) : 58 – 72.
- [17] XU B, ZHOU S L, MIAO W J, et al. Study on the stabilization effect of continuous microwave on wheat germ [J]. J Food Eng, 2013, 117(1) : 1 – 7.
- [18] GALLIARD T. Hydrolytic and oxidative degradation of lipids during storage of whole meal flour: effects of bran and germ components[J]. J Cereal Sci, 1986, 4(2) : 179 – 192.
- [19] MONSOOR M A, PROCTOR A. Relative FFA formation and lipid oxidation of commercially milled unseparated, head, and broken rice[J]. J Am Oil Chem Soc, 2003, 80(12) : 1183 – 1186.
- [20] THEORELL H, HOLMAN R, AKESON A. A note on the preparation of crystalline soy bean lipoxidase[J]. Arch Biochem, 1947, 14(1/2) : 250 – 252.
- [21] LI B, ZHAO L, CHEN H, et al. Inactivation of lipase and lipoxygenase of wheat germ with temperature – controlled short wave infrared radiation and its effect on storage stability and quality of wheat germ oil [J/OL].
- Plos One, 2016, 11(12) : e0167330 [2020 – 03 – 29].
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0167330>.
- [22] GALLIARD T. Oxygen consumption of aqueous suspensions of wheat wholemeal, bran and germ: involvement of lipase and lipoxygenase[J]. J Cereal Sci, 1986, 4(1) : 33 – 50.
- [23] FURMANIAK S, TERZYK A P, GOLEMBIEWSKI R, et al. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity [J]. Food Res Int, 2009, 42(8) : 1203 – 1214.
- [24] GOPALAKRISHNA K, KUMAR P R, PRAKASH V. Chemical modification of catalytic site of lipase from wheat germ: altered structure – activity profile [J]. Indian J Biochem Biophys, 2002, 39(1) : 28 – 34.
- [25] RUAN R, CHEN P. Waters in foods and biological materials – a nuclear magnetic resonance approach [M]. Pennsylvania, Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., 1998: 75 – 91.
- [26] 陈成, 王晓曦, 马森, 等. 加水量对小麦调质过程水分状态变化的影响[J]. 粮食加工, 2016, 24(1) : 1 – 5.
- [27] JENKINS G, FROHMAN M. Phospholipase D: a lipid centric review[J]. Cell Mol Life Sci, 2005, 62(19/20) : 2305 – 2316.

(上接第 40 页)

- [6] FUKUI M, KANG K S, OKADA K, et al. EPA, an *omega* - 3 fatty acid, induces apoptosis in human pancreatic cancer cells: role of ROS accumulation, caspase – 8 activation, and autophagy induction [J]. J Cell Biochem, 2013, 114 (1) : 192 – 203.
- [7] PALLARES V, CALAY D, CEDO L, et al. Enhanced anti – inflammatory effect of resveratrol and EPA in treated endotoxin – activated RAW 264.7 macrophages[J]. Brit J Nutr, 2012, 108(9) : 1562 – 1573.
- [8] JAMES M J. Dietary polyunsaturated fatty acids and inflammatory mediator production [J]. Am J Clin Nutr, 2000, 34(1) : 3 – 8.
- [9] FREUND L Y, BASUN H, CEDERHOLM T, et al. *Omega* - 3 supplementation in mild to moderate Alzheimer's disease: effects on neuropsychiatric symptoms [J]. Int J Geriatr Psych, 2008, 23(2) : 161 – 169.
- [10] WANG C C, GUO Y, ZHOU M M, et al. Comparative studies of DHA – enriched phosphatidylcholine and recombination of DHA – ethyl ester with egg phosphatidylcholine on ameliorating memory and cognitive deficiency in SAMP8 mice [J]. Food Funct, 2019, 10(2) : 938 – 950.
- [11] 李响. 磷脂酶 A1 的固定化及其催化合成 DHA/EPA 型磷脂的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [12] BARFOUROOSHI H J, TOWHIDI A, SADEGHIPANAH H, et al. Effect of dietary fish oil on mammary gland development and milk production of Holstein cow[J]. Ann Anim Sci, 2018, 18(4) : 973 – 990.
- [13] FRANCZYK – ZARÓW M, SZYMCZYK B, KOSTOGRYS R B. Effects of dietary conjugated linoleic acid and selected vegetable oils or vitamin E on fatty acid composition of hen egg yolks[J]. Ann Anim Sci, 2019, 19 (1) : 173 – 178.
- [14] 赵英才, 于竹林, 李榕, 等. 二十二碳六烯酸营养强化鸡蛋及蛋黄粉中脂质分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(15) : 5052 – 5057.
- [15] JIA F, LONG S, ZHANG H J, et al. Comparative effects of dietary microalgae oil and fish oil on fatty acid composition and sensory quality of table eggs[J]. Poultry Sci, 2020, 99(3) : 1734 – 1743.
- [16] 谢绿绿, 马美湖, 皮劲松, 等. 6 个品种鸡蛋黄中脂肪酸营养成分分析[J]. 营养学报, 2011, 33(5) : 534 – 536.
- [17] BOOTELLO M A, RAFAEL G, ENRIQUE M F, et al. Dry fractionation and crystallization kinetics of high – oleic high – stearic sunflower oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(10) : 1511 – 1519.
- [18] BEPPU F, YASUDA K, OKADA A, et al. Comparison of the distribution of unsaturated fatty acids at the Sn – 2 position of phospholipids and triacylglycerols in marine fishes and mammals [J]. J Oleo Sci, 2017, 66 (11) : 1217 – 1227.
- [19] 毕艳兰, 张根旺, 杨天奎, 等. 油脂酯交换过程中甘三酯 Sn – 2 位脂肪酸组成分析方法的改进研究[J]. 中国粮油学报, 2002, 17(4) : 35 – 37.