

食用木薯粉脂肪酸组成分析及贮藏时间对其影响

王琴飞, 余厚美, 吴若娜, 林立铭, 谭婉碧, 张振文, 羊贤月

Analysis of the Composition of Fatty Acids and the Effect of Storage Time on the Fatty Acids in Edible Cassava Flour

WANG Qinfei, YU Houmei, WU Ruona, LIN Liming, TAN Wanbi, ZHANG Zhenwen, and YANG Xianyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2022040068>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

气相色谱-质谱法分析六种鲈形目海水鱼脂肪含量和脂肪酸组成

Content and Composition of Fatty Acids in Six Kinds of Perciformes Marine Fish by Gas Chromatography-mass Spectrometry

食品工业科技. 2019, 40(21): 250-255 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.21.041>

紫外线辐照花生油贮藏过程中的脂肪酸组成分析

Analysis of Fatty Acid Composition during Storage of Peanut Oil by UV Irradiation

食品工业科技. 2019, 40(16): 229-236,242 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.16.039>

固相微萃取气相色谱质谱联用法分析6个食用玫瑰品种的芳香成分

Analysis of aromatic components of six edible rose varieties by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry

食品工业科技. 2018, 39(2): 261-266 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.02.049>

气相色谱-质谱联用法测定植物油料中角鲨烯的含量及方法比较

Determination of Squalene in Vegetable Oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Methods Comparison

食品工业科技. 2021, 42(2): 210-214,222 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020040189>

微波辅助酶法提取青鱼内脏鱼油工艺优化及脂肪酸组成分析

Technological Optimization of Microwave-assisted Enzymatic Extraction of Fish Oil from Black Carp Viscera and Analysis of Fatty Acid Composition

食品工业科技. 2020, 41(3): 182-187 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.03.031>

15种淡水鱼肌肉脂肪含量及脂肪酸组成分析

Analysis of Fat Content and Fatty Acid Composition in Muscles of 15 Species of Freshwater Fish

食品工业科技. 2018, 39(20): 217-222 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.20.036>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

王琴飞, 余厚美, 吴若娜, 等. 食用木薯粉脂肪酸组成分析及贮藏时间对其影响 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(23): 229–237. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040068

WANG Qinfei, YU Houmei, WU Ruona, et al. Analysis of the Composition of Fatty Acids and the Effect of Storage Time on the Fatty Acids in Edible Cassava Flour[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(23): 229–237. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040068

· 分析检测 ·

食用木薯粉脂肪酸组成分析及 贮藏时间对其影响

王琴飞¹, 余厚美¹, 吴若娜¹, 林立铭¹, 谭婉碧^{1,2}, 张振文^{1,*}, 羊贤月¹

(1. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所/国家薯类加工技术研发分中心, 海南海口 571101;

2. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 湖北武汉 430023)

摘要: 木薯粉的脂肪酸组成和含量对其营养品质和贮藏期都有着重要的影响。实验以食用木薯粉为试材, 通过优化脂肪酸甲酯化方法和气相色谱条件, 建立了食用木薯粉中脂肪酸的定性定量检测方法, 并对不同品种(系)、不同贮藏时间木薯粉中脂肪酸进行分析检测。结果表明: 气相色谱法可准确对木薯粉中多种脂肪酸进行定性定量分析, 棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸浓度在 20.0~1000.0、4.0~400.0、30.0~1500.0、10.0~500.0 和 2.0~100.0 $\mu\text{g/mL}$ 的范围内线性关系良好, 决定系数 (R^2) 在 0.9992~0.9999 之间; 样品重复性相对标准偏差 (RSD) 在 0.5%~3.2% 之间; 样品在室温下放置 24 h 浓度变化的 RSD 在 0.7%~1.1% 之间; 5 种脂肪酸样品加标平均回收率在 88.0%~105.4% 之间, 平均回收率 RSD 在 3.4%~10.4% 之间, 证明样品稳定性、方法重复性和准确度较好。不同食用木薯品种制备的木薯粉中主要有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸 5 种脂肪酸, 其品种间脂肪酸含量差异较大, 5 种木薯粉脂肪酸比例 (SFA/MUFA/PUFA) 为 1: (0.91~1.35): (0.12~0.39)。其中, ‘华南 9 号’食用木薯粉中棕榈酸、油酸、亚油酸和亚麻酸含量显著高于其他品种(系) ($P<0.05$), 含量分别达到了 0.7818、1.088、0.2967 和 0.0398 mg/g; 而该品种的硬脂酸含量最低, 仅为 0.0868 mg/g。常温贮藏实验表明, 5 种脂肪酸含量与贮藏时间呈负相关, 其中油酸、亚油酸和亚麻酸呈极显著负相关 ($P<0.01$); 5 种脂肪酸含量在贮藏 12 周时达到最低, 贮藏后期变化趋于平缓。研究结果可为评价不同品种(系)食用木薯粉中脂肪酸的组成和贮藏过程中脂肪酸的变化提供检测依据。

关键词: 食用木薯粉, 脂肪酸测定, 贮藏, 气相色谱法, 气相色谱-质谱联用

中图分类号: TS215

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)23-0229-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2022040068



本文网刊:

Analysis of the Composition of Fatty Acids and the Effect of Storage Time on the Fatty Acids in Edible Cassava Flour

WANG Qinfei¹, YU Houmei¹, WU Ruona¹, LIN Liming¹, TAN Wanbi^{1,2}, ZHANG Zhenwen^{1,*}, YANG Xianyue¹

(1. National R&D Centre for Potato Processing/Tropical Crops Genetic Resources Institute,

China Academy of Tropical Agriculture Science, Haikou 571101, China;

2. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: The composition and content of fatty acids in edible cassava flour not only affect its shelf life but also serve as important indicators for evaluating the nutritional quality of cassava flour. In this experiment, edible cassava flour was used as the sample. By optimizing the fatty acid methyl esterification method and gas chromatography conditions, a qualitative and quantitative detection method for fatty acids in edible cassava flour was established. The fatty acid composition in

收稿日期: 2022-04-08

基金项目: 海南省自然科学基金面上项目 (320MS101); 国家现代农业产业技术体系建设专项 (CARS-11-HNZZW); 海南省自然科学基金青年基金项目 (322QN396)。

作者简介: 王琴飞 (1982-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 木薯营养品质评价及副产物综合利用研究, E-mail: wangqf508@163.com。

* 通信作者: 张振文 (1975-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 木薯采后贮藏与加工, E-mail: scuta96@163.com。

edible cassava flour of different varieties (strains) and different storage times was analyzed and detected. The results showed that gas chromatography could accurately analyze and quantify various fatty acids in edible cassava flour. There was a good linear relationship between the concentrations of palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid in the ranges of 20.0~1000.0, 4.0~400.0, 30.0~1500.0, 10.0~500.0 and 2.0~100.0 $\mu\text{g/mL}$, respectively, with coefficient of determination (R^2) ranging from 0.9992 to 0.9999. The relative standard deviations (RSDs) of sample repeatability ranged from 0.5% to 3.2%. The RSDs of concentration changes after 24 hours of storage at room temperature ranged from 0.7% to 1.1%. The average recovery rates of the five fatty acids in the samples ranged from 88.0% to 105.4%, with average recovery rate RSD ranging from 3.4% to 10.4%, indicating good sample stability, method repeatability, and accuracy. The cassava flour prepared from different edible cassava varieties mainly contained palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid. There were significant differences in fatty acid content among different varieties, and the proportions of the five cassava flour fatty acids (SFA/MUFA/PUFA) were 1:(0.91~1.35):(0.12~0.39). Among them, the content of palmitic acid, oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid in 'Huanan 9' cassava flour was significantly higher than other varieties ($P<0.05$). The content reached 0.7818, 1.088, 0.2967 and 0.0398 mg/g, respectively. However, the content of stearic acid in this variety was the lowest, only 0.0868 mg/g. Ambient temperature storage experiments showed a negative correlation between the content of the five fatty acids and storage time, with oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid showing a highly significant negative correlation ($P<0.01$). The content of five fatty acids reached its lowest level after 12 weeks of storage, and the changes tended to be gradual in the later storage stages. The research results provide a basis for evaluating the composition of fatty acids in edible cassava flour of different varieties (strains) and the changes in fatty acids during the storage process.

Key words: edible cassava flour; fatty acid determination; storage; gas chromatography (GC); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

木薯(*Manihot seculenta* Crantz)富含淀粉、膳食纤维、维生素及多种矿物质元素,是世界重要的粮食作物之一,为全世界近 10 亿人提供口粮,具有低糖、低脂,饱腹感强,有助于预防和控制肥胖症、心血管疾病和消化系统疾病等特点^[1-3],木薯相关食品研发和推广已经成为当前稳定世界粮食危机有效供给的重要保障^[3-4]。食用木薯粉是木薯“食用化”主要利用方式,与小麦面粉类似,是制作糕点、面条、饼干等食品的重要原料^[4-6]。木薯种植和加工企业多处于热带、亚热带高温高湿气候环境,这种高温高湿是促进木薯粉变质的主要外界因素^[7]。Hawa 等^[7]和林立铭等^[8]研究表明,食用木薯粉贮藏过程易吸潮,存在营养品质下降和明显的吸潮现象,过氧化值和酸价在贮藏 4 个月时显著升高,证明食用木薯粉贮藏过程中存在脂肪酸酸败可能。多不饱和脂肪酸的组成和含量影响食品的酸败进程,继而影响食品的风味和货架期^[9]。然而木薯粉中脂肪酸组成并不明确,了解和掌握木薯粉脂肪酸的组成和含量,是评价木薯粉营养品质的重要依据,也是评价酸败进程的重要指标之一。目前,常用气相色谱-质谱联用(GC-MS)、气相色谱-火焰光度(GC-FID)法对多种脂肪酸进行定性定量检测^[10],而检测结果的准确性和重复性常与脂肪酸甲酯化方法有关,不同样品和脂肪酸种类采用的脂肪酸甲酯化方法不相同^[11]。因此,本研究通过优化食用木薯粉脂肪酸甲酯化和检测方法,对不同品种(系)和不同贮藏时间食用木薯粉的脂肪酸组成和含量进行分析,以期评价不同品种(系)食用木薯粉中脂肪酸的营养品质差异,食用木薯粉贮藏过程中脂肪酸的变化提供检测依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

食用木薯块根 采收于海南儋州国家木薯种质资源圃,木薯种植后第 9 个月采收,参试品种(系)分别为‘华南 9 号’(SC9)、“华南 12 号”(SC12)、“华南 14 号”(SC14)、“1301”(1301)、“华南 6068”(SC6068);正己烷(纯度 $\geq 99.0\%$) 色谱纯,美国 Fisher Chemical 公司;正己烷、甲醇、氢氧化钾等 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;标准试剂:三甲基氢氧化硫溶液、棕榈酸甲酯(Methyl Palmitate)、硬脂酸甲酯(Methyl Stearate)、油酸甲酯(Methyl Oleate)、亚油酸甲酯(Methyl Linoleate)、亚麻酸甲酯(Methyl Linolenic Acid)、37 种脂肪酸甲酯混合标样(C4~C22,纯度 $\geq 99.0\%$) 美国 Sigma-Aldrich 公司。

Agilent7890 型气相色谱系统,配备 G4513 型自动进样器,5977A 型质谱检测器;色谱柱为 Agilent DB FastFAME 3903-12013(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)

购于美国安捷伦科技有限公司;Eppendorf 5810R 型离心机 购于德国艾本德股份有限公司;NDK200-2 型氮吹仪 购于杭州米欧仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 食用木薯粉的制备和贮藏 木薯块根采收后,参照林立铭等^[12]方法,当天进行剥皮、清洗、切丝、烘干,最后粉碎、过筛制成木薯粉保存。不同品种(系)木薯块根制成木薯粉后,随机分取 200.0 g 以上的样品放置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存待测(表 1)。选用 SC9 品种制成的木薯粉,考察不同贮藏时间脂肪酸的变化,木薯粉混合后,随机称取 200.0 g 装入密封袋

中,置于人工气候箱中常温贮藏(温度 $25\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,湿度 $60\%\pm 5\%$),在贮藏 0~26 周(182 d)时间内,每隔 2 周取样 1 次,每次取 4 袋,共取样 13 次。取样后木薯粉放置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱保存待测。

表 1 参试食用木薯品种(系)的木薯粉性状
Table 1 The characteristics of cassava powder of tested cassava varieties (strains)

英文缩写	名称	颜色
SC9	华南9号	淡黄色
SC12	华南12号	白色
SC14	华南14号	白色
1301	1301	白色
SC6068	华南6068	白色

1.2.2 食用木薯粉脂肪酸提取 准确称取食用木薯粉 3.00 g(精确到 0.01 g),置于 50 mL 离心管,加入正己烷 15.0 mL,混匀,漩涡震荡 2 min。离心 10 min (10000 r/min , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$),吸取上清液 5.0 mL 转入 15 mL 离心管,室温下氮气吹干,即得木薯粉脂质。

1.2.3 食用木薯粉脂肪酸甲酯化方法优化 参考文献 [13–14] 方法稍做修改,选择两种甲酯化方法进行比较。方法(a)加入正己烷 100 μL 溶解 1.2.2 获得的脂质,再加入 800 μL 甲醇混匀,加入 100 μL 三甲基氢氧化硫(TMSH)进行甲酯化反应,静置 30 min 后,经 0.45 μm 针头式微孔滤膜过滤,即为待测液。方法(b)加入正己烷 100 μL 溶解 1.2.2 获得的脂质,再加入 1 mL 0.5 mol/L 的 KOH-甲醇溶液,具塞于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下皂化 30 min,反应期间每 10 min 振荡 5 s,随后加入 1 mL 现配的 BF_3 (三氟化硼)甲醇溶液(v/v, 1:3),具塞后在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持 10 min,冷却至室温后加入 1 mL 正己烷萃取脂肪酸甲酯。振荡、静置分层后,加入饱和 NaCl 溶液以提升有机相,取有机相 1 mL 加入无水 Na_2SO_4 , 10000 r/min 离心 5 min,上清液经 0.45 μm 针头式微孔滤膜过滤,即为待测液。每个样品重复 3 次。

1.2.4 GC-MS 分析条件 气相色谱条件:使用色谱柱 DB FastFAME 3903-12013 ($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),氮气流量为 1.0 mL/min;在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min,先以 $30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 18 min,再以 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升温至 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min;分流比 20:1;进样量 2 μL ;采用混合脂肪酸甲酯标准品对脂肪酸进行定性分析。

质谱条件:EI 电离源,电子能量为 70 eV,离子源温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,扫描方式为全扫描(Scan: 50~500 u)。

1.2.5 GC-FID 色谱条件优化 根据参考色谱柱的推荐方法和性能设置升温程序,以 37 种脂肪酸甲酯混合标样,对 GC-FID 方法的恒定压力 25 psi、30 psi 和 40 psi 进行优化,按如下色谱条件进样,计算单次进样的载气用量,根据脂肪酸的分离效果,考察最优色谱条件。

色谱条件:气相色谱柱 DB FastFAME 3903-12013 ($60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),以高纯度氮气为载气;分流比 25:1;进样口温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,程序升温为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 1 min, $40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 8 min, $4\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 升温至 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min;进样量 5 μL 。在该色谱条件下分析标准样品和样品中脂肪酸,每个样品重复 3 次。

1.2.6 标准溶液的配制 分别称取适量的棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯标准样品,用色谱纯正己烷配制成质量浓度分别为 5.0、10.0、50.0、50.0 和 50.0 mg/mL 单个标准品母液,保存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱。在分析前用色谱纯正己烷稀释,配制成不同浓度的混合标准溶液,保存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱,待用。

1.3 数据处理

利用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS22.0 软件对脂肪酸含量进行计算和统计分析,采用 Tukey 检验分析不同甲酯化方法脂肪酸含量差异显著性,最小显著差数法(LSD)分析品种(系)间脂肪酸含量差异显著性;采用 Origin 2021 软件作图。

2 结果与分析

2.1 脂肪酸甲酯化方法选择

食品中脂肪酸多采用正己烷溶液提取,其酸、碱催化两种甲酯化方法的不同,直接影响脂肪酸测定的准确性,实验对甲酯化方法进行了比较,发现两种方法都可以检测到 5 种脂肪酸,除硬脂酸外,方法(a)比方法(b)的甲酯化效果更好,达到了极显著性差异(图 1),证明方法(a)利用 TMSH 对木薯粉脂肪酸进行甲酯化效果更好,而方法(b)0.5 mol/L 的 KOH-甲醇溶液反应时间更长,反应步骤更繁琐。寇秀颖等[11]研究表明,酸催化适合游离脂肪酸的甲酯化,而碱催化法更适合脂肪的甲酯化。木薯粉以游离脂肪酸为主,硬脂酸含量相对较少,方法(a)中 TMSH 组成为 0.25 mol 硫酸-甲醇溶液,更适合木薯粉中脂肪酸的甲酯化。因此,后续实验选择方法(a)甲酯化处理木薯粉样品中脂肪酸。

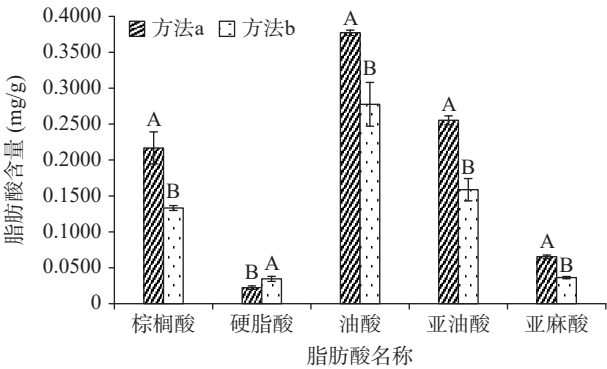


图 1 不同甲酯化方法对木薯粉脂肪酸含量的影响
Fig.1 Effect of different methyl esterification methods on the content of fatty acids in edible cassava flour
注:图中大写字母表示差异极显著($P<0.01$)。

2.2 脂肪酸的定性

在木薯粉脂肪酸组成不明确的情况下,利用 GC-MS-Scan 扫描模式,分别以 37 种脂肪酸甲酯标准样品与不同品种(系)的木薯粉试样进行比对,结合脂肪酸特征离子,共鉴定出 5 种脂肪酸,分别为棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯,如图 2 所示,5 种脂肪酸甲酯的保留时间分别为 13.759、16.743、17.396、18.522 和 20.143 min,其特征离子如表 2 所示,与标准样品中棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯保留时间和特征离子一致。

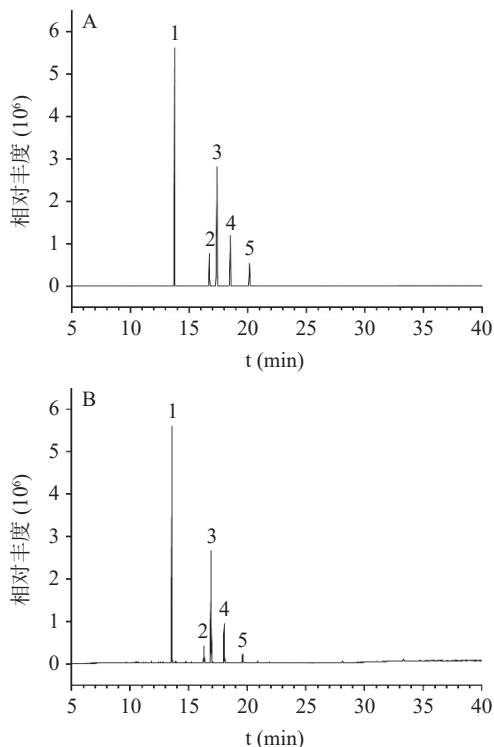


图 2 5 种脂肪酸甲酯标准样品与木薯粉试样中脂肪酸总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram of fatty acid methyl esters in cassava flour and standard samples of five fatty acid methyl esters

注:色谱图中 1~5 号峰分别为棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯;A 为标准样品色谱图;B 为 SC9 木薯样品色谱图。

表 2 食用木薯粉中脂肪酸甲酯 SIM 定量参数

Table 2 SIM quantitative parameters of fatty acids of edible cassava flour

脂肪酸名称	保留时间(min)	特征离子(m/z)
棕榈酸甲酯	13.759	74.0, 87.1
硬脂酸甲酯	16.743	74.1, 87.1
油酸甲酯	17.396	55.1, 74.0
亚油酸甲酯	18.522	67.1, 81.1
亚麻酸甲酯	20.143	79.1, 67.1

2.3 气相色谱分析条件优化

利用 37 个脂肪酸甲酯混合标准样品,考察了 25、30、40 psi 恒定压力时,样品分析时的载气流

速、气体流量和样品分析时间。随着色谱柱恒定压力的升高,载气流速、气流量也升高,样品分析时间减少(表 3)。当恒定压力为 25 psi 时,单个样品总载气消耗量较 30 psi 和 40 psi 压力节省载气,且保留时间延长后,相邻两个色谱峰分离更佳(图 3~图 5)。若色谱柱恒定压力过低(<25 psi),当柱温升高时,载

表 3 不同恒定压力下气相色谱柱气体流速、气流量和分析时间

Table 3 Gas chromatographic column gas flow rate, gas flow rate, and analysis time at different constant pressures

载气压力(psi)	气体流速(mL/min)	气体流量(mL)	分析时间(min)
25	1.2	37.2	31
30	1.6	44.8	28
40	2.6	65.0	25

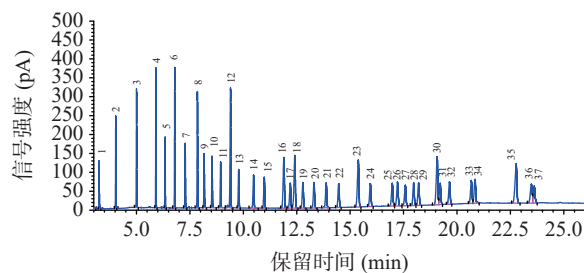


图 3 恒定压力为 40 psi 时的 37 种脂肪酸标准样品色谱图

Fig.3 Chromatogram of 37 fatty acid methyl esters standard samples at constant pressure of 40 psi

注:1~37 号峰脂肪酸分别为 C4:0、C6:0、C8:0、C10:0、C11:0、C12:0、C13:0、C14:0、C14:1、C15:0、C15:1、C16:0、C16:1、C17:0、C17:1、C18:0、C18:1n9t、C18:1n9c、C18:2n6t、C18:2n6c、C20:0、C18:3n6、C20:1、C18:3n3、C21:0、C20:2、C22:0、C20:3n6、C22:1n9、C20:3n3、C20:4n6、C23:0、C22:2、C24:0、C20:5n3、C24:1 和 C22:6n3;图 4~图 5 同。

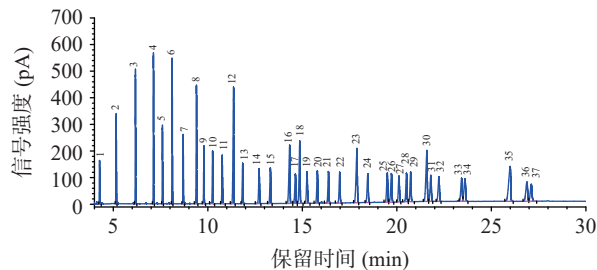


图 4 恒定压力为 30 psi 时的 37 种脂肪酸标准样品色谱图

Fig.4 Chromatogram of 37 fatty acid methyl esters standard samples at constant pressure of 30 psi

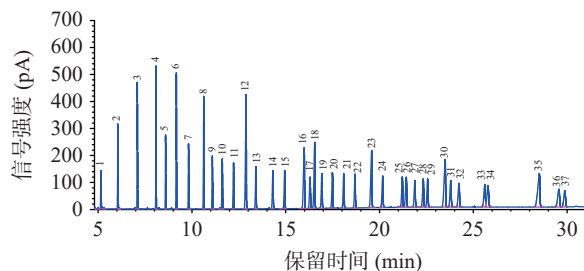


图 5 恒定压力为 25 psi 时的 37 种脂肪酸标准样品色谱图

Fig.5 Chromatogram of 37 fatty acid methyl esters standard samples at constant pressure of 25 psi

气粘度系数变大,载气速度降低,保留时间延长,出峰时间延长,载气用量反而增加。因此,在保证分离度且目标峰完全分离的前提下,恒定压力设定 25 psi,单次进样 30 min 后可获得较好的色谱峰形,相邻两个色谱峰分离较好(图 5),因此后续实验设定恒定压力 25 psi 进行样品分析。

2.4 方法学考察实验结果

2.4.1 线性关系、检出限和定量限考察 将 5 种脂肪酸甲酯混合标准溶液按(1.2.4)进样分析,以峰面积为纵坐标(y),标准溶液浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标(x),制作标准曲线并进行线性回归分析,根据标准曲线得到每种脂肪酸成分的含量。如表 4 所示,5 种脂肪酸甲酯的线性关系良好,决定系数(R^2)在 0.9992~0.9999 之间。按 3 倍信噪比和 10 倍信噪比确定 5 种脂肪酸甲酯的检出限和定量限,5 种脂肪酸甲酯的检出限在 0.4828~1.4280 $\mu\text{g/g}$ 之间;定量限在 1.6090~4.7590 $\mu\text{g/g}$ 之间。

2.4.2 仪器精密度 任选一个标准样品溶液,按前述 1.2.4 的色谱条件连续进样 6 次,测定峰面积,考察仪器的精密度。5 种脂肪酸甲酯的平均峰面积 RSD 在 0.5%~3.2% 之间(表 5),表明仪器精密度较好。

2.4.3 样品稳定性 任意选择一个加标样品,在室温下放置,在 24 h 内每隔 4 h 进样一次,计算脂肪酸浓度及其 RSD 值,考察样品的稳定性。结果显示(表 6),棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸平均质量浓度分别为 0.8917、0.0938、1.1977、0.1687 和 0.0135 mg/g,样品中的 5 种脂肪酸含量变化 RSD 在 0.7%~1.1%,表明 24 h 内样品中棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯、亚麻酸甲酯稳定性较好。

2.4.4 方法回收率试验 准确称取木薯粉 3.00 g,用色谱正己烷配制高、中、低 3 个浓度水平 5 种脂肪酸混合标准样品,加入称取的样品中吸收后,在氮气下挥发干正己烷,按前述 1.2.2 提取和甲酯化方法提取处理样品,每个水平重复 5 次,进行回收率试验。由标准曲线回归方程计算样品浓度,以回收率=(测得量-加入量)/加入量计算样品回收率,重复性 RSD 和平均回收率 RSD 评价方法的重复性和准确度。加标试验结果表明(表 7),棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸的平均回收率在 88.0%~105.4% 之间;相同加标样品回收率重复性较好,平均回收率 RSD 在 3.4%~10.4% 之间;证明方法加标回收率和重复性较好,准确度较高,能满足样品测定需要。

表 4 5 种脂肪酸甲酯线性范围、相关系数、检出限和定量限

Table 4 Linear range, correlation, detection limit and quantification limit of five fatty acid methyl esters

脂肪酸名称	线性范围 ($\mu\text{g/mL}$)	回归方程	决定系数(R^2)	检出限($\mu\text{g/g}$)	定量限($\mu\text{g/g}$)
棕榈酸甲酯	20.0~1000.0	$y=2703.31024x-10.48341$	0.9992	0.5022	1.6760
硬脂酸甲酯	4.0~400.0	$y=3239.43238x-1.95425$	0.9998	0.4979	1.6600
油酸甲酯	30.0~1500.0	$y=1284.18387x+5.41033$	0.9999	0.4828	1.6090
亚油酸甲酯	10.0~500.0	$y=662.04996x+6.04147$	0.9998	1.428	4.7590
亚麻酸甲酯	2.0~100.0	$y=4270.63322x+1.76596$	0.9992	0.6086	2.0290

表 5 仪器精密度

Table 5 Test of instrument precision

脂肪酸名称	重复						平均值	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
棕榈酸甲酯	1759.78	1751.49	1693.68	1760.37	1750.6	1815.97	1722.58	2.4
硬脂酸甲酯	207.6	207.55	202.59	217.37	187.21	222.54	205.07	1.7
油酸甲酯	2370.55	2396.04	2307.42	2462.41	2405.46	27.1	2351.73	2.7
亚油酸甲酯	331.96	332.06	317.58	336.03	338.67	349.52	324.82	3.2
亚麻酸甲酯	59.69	61.1	60.71	60.99	62.2	61.23	60.91	0.5

表 6 样品稳定性试验

Table 6 Test of sample stability

脂肪酸名称	时间(h)							平均值(mg/g)	RSD(%)
	0	4	8	12	16	20	24		
棕榈酸	0.8904	0.8850	0.9076	0.8811	0.8950	0.8847	0.8983	0.8917	1.0
硬脂酸	0.0933	0.0937	0.0949	0.0927	0.0940	0.0928	0.0954	0.0938	1.1
油酸	1.1974	1.2006	1.1923	1.1863	1.2060	1.1918	1.2092	1.1977	0.7
亚油酸	0.1680	0.1691	0.1697	0.1663	0.1697	0.1677	0.1703	0.1687	0.8
亚麻酸	0.0134	0.0135	0.0137	0.0133	0.0135	0.0133	0.0135	0.0135	1.1

表 7 加标回收率试验结果
Table 7 Recovery test for the method

脂肪酸名称	原始量(mg/g)	加标量(mg/g)	测得量(mg/g)	回收率(%)	重复性(%)	平均回收率(%)	准确度RSD(%)
棕榈酸	0.5113±0.0083	0.3000	0.8182±0.0183	102.3	4.3	92.5	7.9
		0.6000	1.0246±0.0137	85.5	1.3		
		0.9000	1.3661±0.0193	95.0	2.1		
硬脂酸	0.0549±0.0017	0.0400	0.0979±0.0085	107.4	8.6	104.9	5.8
		0.0600	0.1137±0.0030	98.0	2.6		
		0.0900	0.1533±0.0041	109.3	2.7		
油酸	0.6895±0.0176	0.3000	1.0127±0.0177	107.7	1.8	99.0	10.4
		0.6000	1.2149±0.0214	87.6	1.8		
		0.9000	1.6038±0.0329	101.6	2.1		
亚油酸	0.0947±0.0046	0.1500	0.2335±0.0031	92.5	1.4	88.0	5.3
		0.3000	0.3444±0.0045	83.2	13		
		0.4500	0.4920±0.0255	88.3	5.2		
亚麻酸	0.0072±0.0003	0.0060	0.0135±0.0002	109.0	3.3	105.4	3.4
		0.0120	0.0194±0.0004	101.8	2.3		
		0.0180	0.0261±0.0010	105.3	3.7		

2.5 不同品种（系）和不同贮藏时间木薯粉的脂肪酸组成分析

2.5.1 不同品种(系)木薯粉饱和脂肪酸(SFA)与不饱和脂肪酸(UFA)的比例 利用建立的脂肪酸定性定量检测方法,对不同品种(系)木薯粉脂肪酸含量进行测定,考察的品种中检测到棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸 5 种脂肪酸(图 6)。木薯粉中饱和脂肪酸(SFA)占总脂肪酸 37.88%~49.14%,单不饱和脂肪酸(MUFA)占总脂肪酸 44.84%~51.89%,多不饱和脂肪酸(PUFA)仅占总脂肪酸 5.43%~14.67%(表 8)。脂肪酸成分及合理的比例对生长、发育及疾病防治具有重要的作用,尤其是 UFA。如 PUFA 的

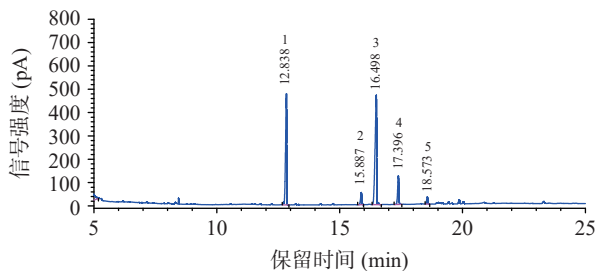


图 6 木薯粉样品中脂肪酸甲酯色谱图

Fig.6 Chromatogram of fatty acid methyl ester in edible cassava flour

注: 色谱图中编号 1~5 分别为: 棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯和亚麻酸甲酯。

亚油酸是人体必需的脂肪酸,可调节体内电解质平衡、改善高血压、降低胆固醇、预防心脑血管病等; MUFA 的油酸具有多种保健作用,如降低血脂、降低心脏病风险、抗氧化、抗炎等^[15]。蔡妙颜等^[16-17]提出合理膳食的脂肪酸比例(SFA 与 MUFA、PUFA)约为 1:1:1。考察的 5 种木薯粉的脂肪酸比例(SFA/MUFA/PUFA)为 1:(0.91~1.35):(0.12~0.39),低于合理膳食的脂肪酸比例。

表 8 不同品种(系)木薯粉饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的比例

Table 8 Proportion of saturated and unsaturated fatty acids in edible cassava flour of different varieties (strains)

品种(系)名称	饱和脂肪酸(SFA)	不饱和脂肪酸(UFA)		SFA:MUFA:PUFA
		单不饱和脂肪酸(MUFA)	多不饱和脂肪酸(PUFA)	
SC9	37.88	47.45	14.67	1:1.25:0.39
SC12	44.74	49.64	5.62	1:1.11:0.13
SC14	49.14	44.84	6.02	1:0.91:0.12
1301	38.49	51.89	9.61	1:1.35:0.25
SC6068	43.71	50.86	5.43	1:1.16:0.12

不同品种 5 种脂肪酸含量差异较大(表 9),其中 SC9 的棕榈酸、油酸、亚油酸和亚麻酸 4 种脂肪酸含量显著高于 SC12、SC14、1301 和 SC6068($P<0.05$),含量分别达到 0.7818、1.088、0.2967 和 0.0398 mg/g; 硬脂酸含量最低,仅为 0.0868 mg/g。食用木薯粉中

表 9 不同品种(系)食用木薯粉脂肪酸含量

Table 9 Fatty acid content of in edible cassava flour from different varieties (strains)

品种(系)名称	脂肪酸(mg/g)				
	棕榈酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	亚麻酸
SC9	0.7818±0.0217 ^a	0.0868±0.0041 ^d	1.088±0.0269 ^a	0.2967±0.0131 ^a	0.0398±0.0013 ^a
SC12	0.7032±0.0425 ^{bc}	0.1178±0.0072 ^{ab}	0.9108±0.058 ^c	0.0964±0.008 ^{cd}	0.0067±0.0006 ^c
SC14	0.6657±0.016 ^{cd}	0.1013±0.0024 ^{cd}	0.7±0.0179 ^d	0.0882±0.0022 ^d	0.0058±0.0002 ^c
1301	0.6454±0.0393 ^e	0.1075±0.0109 ^{bc}	1.015±0.0528 ^b	0.1721±0.0054 ^b	0.0159±0.0004 ^b
SC6068	0.7237±0.0239 ^b	0.1187±0.005 ^a	0.9802±0.0326 ^b	0.0984±0.0033 ^c	0.0062±0.0002 ^c

注: 采用最小显著差数法(LSD)检验脂肪酸含量差异显著性,表中小写字母表示 $P<0.05$ 差异显著。

油酸含量相对较高,油酸在降低血清胆固醇方面的效果与亚油酸、亚麻酸等多烯酸相当,能保护肝细胞,降低黄曲霉毒素引发的肝细胞损伤^[15,18]。由总脂肪酸及几种对人体具有营养学价值的脂肪酸含量分析可见,综合性价比较高的制粉品种为 SC9。木薯粉中淀粉含量高,通过简单的高温高压、酶解、酸解或机械作用,获得 15%~30% 左右的抗性淀粉^[19~21]。研究表明,淀粉-脂质复合体的存在影响了抗性淀粉的形成^[22],木薯粉中棕榈酸和硬脂酸低于 0.1%,可不经过脱脂处理获得较多抗性淀粉。因此,从脂肪酸对抗性淀粉形成的影响及加工角度考虑,制备抗性淀粉的适宜品种为 SC12 和 SC14,但品种间抗性淀粉含量的差异对于抗性淀粉获得也是需要考虑的重要因素。木薯粉总脂肪酸含量约为 0.2%,属于低脂食品,低脂肪含量会导致木薯粉食品的口感和风味不佳,无法满足消费者的需求,可选择合适的木薯品种和加工方式,以提高木薯粉不饱和脂肪酸含量,比如发酵木薯粉的脂类含量较发酵前显著升高^[23]。因此,通过微

生物发酵提高木薯粉中多不饱和脂肪酸和营养价值成为可能。

2.5.2 不同贮藏时间木薯粉脂肪酸变化 木薯粉(SC9)贮藏 0~26 周内,5 种脂肪酸均有下降趋势,并在贮藏 12 周最低,后趋于平缓(图 7)。从贮藏开始到贮藏 26 周,棕榈酸由 0.8246 mg/g 下降至 0.7373 mg/g (图 7a),硬脂酸由 0.0911 mg/g 下降至 0.0758 mg/g (图 7b),油酸由 1.1315 mg/g 下降至 0.9261 mg/g (图 7c),亚油酸由 0.3115 mg/g 下降至 0.0766 mg/g (图 7d),亚麻酸由 0.0418 mg/g 下降至检测不到(图 7e),含量分别下降了 10.6%、16.8%、18.2%、75.4% 和 100.0%。结果显示,不饱和脂肪酸亚油酸和亚麻酸下降趋势最为明显(图 7d、7e),这与多不饱和脂肪酸不稳定、易发生水解酸败和氧化酸败形成挥发性物质有关。双变量 Pearson 检验结果显示(图 8),木薯粉贮藏天数与棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等脂肪酸呈负相关,相关系数(r)分别为-0.274、-0.254、-0.822、-0.968 和-0.944,其中油酸、亚油酸

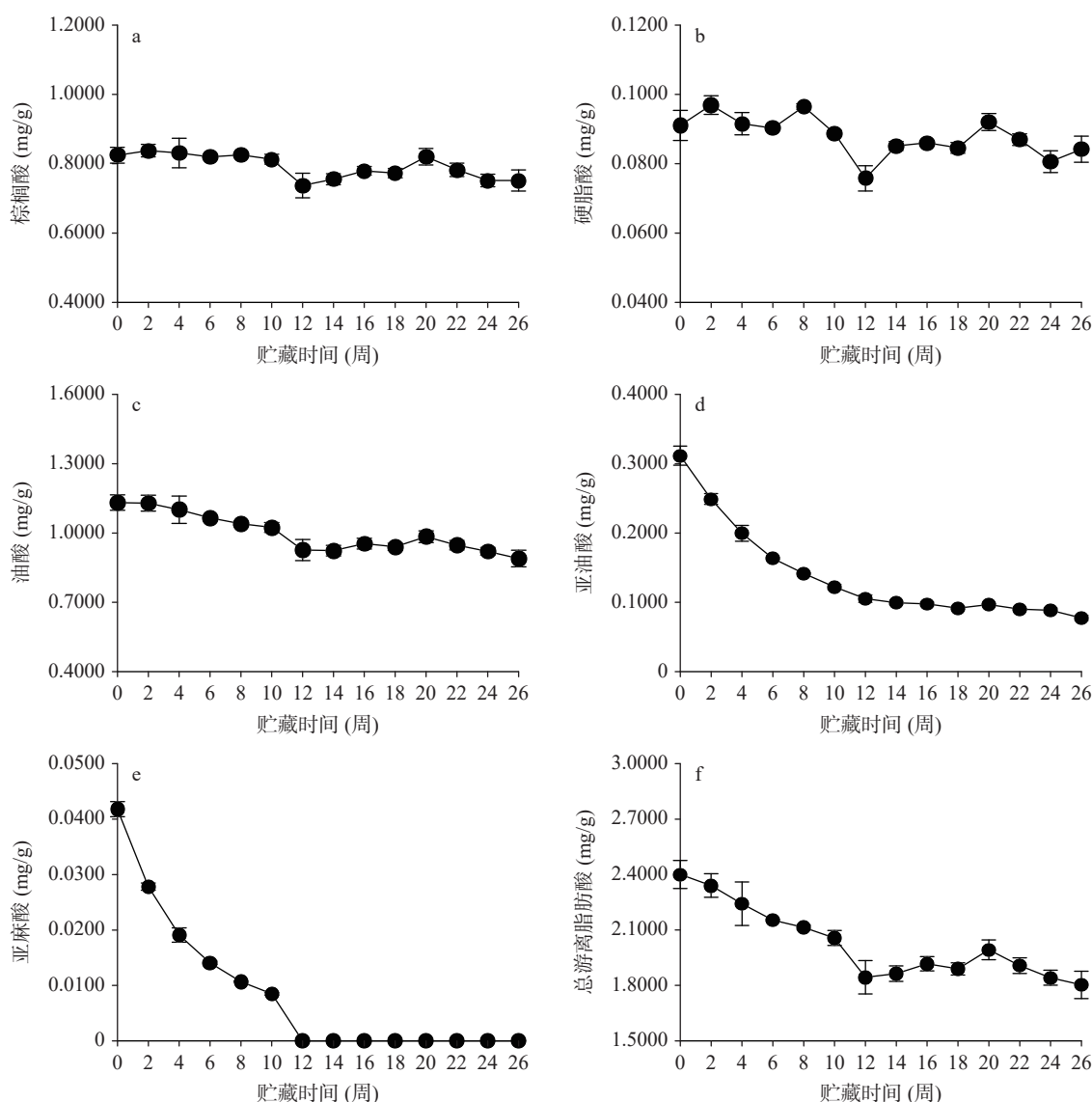


图 7 常温贮藏过程中食用木薯粉脂肪酸含量变化

Fig.7 Changes of fatty acid contents of in edible cassava flour during storage at room temperature

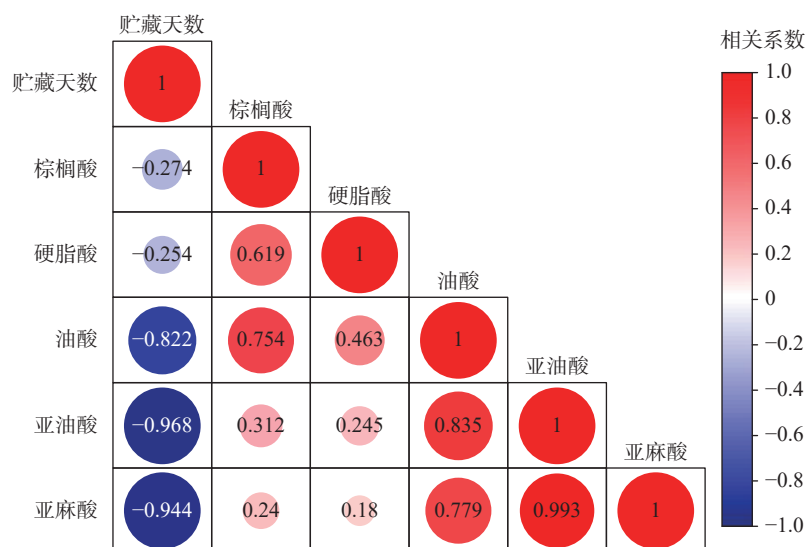


图 8 贮藏时间与 5 种脂肪酸的相关性热图

Fig.8 Heat map of correlation between storage time and five fatty acids

和亚麻酸达到极显著($P<0.01$)。证明在木薯粉贮藏过程中,饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸含量是逐渐降低的(图 7f),其不饱和脂肪酸含量降低较快。不饱和脂肪酸的氧化降解可能会产生一系列的异味物质,例如己醛、庚醛、壬醛等。这些异味物质通常表现为“哈喇味”、“腐臭”、“鱼腥味”等,会影响食品的口感和食用品质^[24-25]。然而,贮藏过程中木薯粉中亚油酸和亚麻酸含量显著降低,但氧化产物的异味并不明确;同时,影响木薯粉酸败的主要因素除脂肪酸组成外,木薯粉的水分、贮藏温度、氧气含量、光照、病虫害以及添加剂等也是需要考虑的因素^[26-29]。研究表明,高水分会加快脂肪酸的水解酸败^[28];另外,高温贮藏会加快食品的氧化酸败进程,而短期的高温可以降低脂肪酶活性,降低水解酸败^[30-31]。前期研究显示,木薯粉在常温贮藏过程中存在吸潮现象,粗蛋白、粗纤维和脂肪酸等达到极显著降低^[8]。木薯粉不饱和脂肪酸降解产生挥发性物质组成并不明确,其酸败过程中脂质化合物(脂肪酸过氧化氢物)是否会与其他一种或者多种化合物(如氨基酸或蛋白质)偶联而降低木薯粉的食品和营养价值并无研究报道^[32],因此,控制木薯粉加工过程中的含水量和贮藏环境,是保证其贮藏品质的重要因素;进一步研究探索木薯粉贮藏风味物质变化,选择合适的加工或贮藏方式,获得影响的关键因素是保障木薯粉品质的重要措施。

3 结论

脂肪酸甲酯化方法比较显示,酸催化法更适合游离脂肪酸含量较高的木薯粉脂肪酸甲酯化;GC 和 GC-MS 联用可准确对食用木薯粉中多种脂肪酸进行定性定量检测分析;GC 方法优化后,可在 30 min 内完成 37 种脂肪酸的测定,并发现其分离度与设定的恒定压力相关,恒定压力 25 psi,可有效分离 37 种脂肪酸,该方法节省载气,大批量处理样品时更加经济;气相(GC-FID)及气质联用技术(GC-MS)可用于

不同品种食用木薯粉脂肪酸的定性定量分析,木薯粉中主要有棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸 5 种脂肪酸;方法验证结果表明,建立的脂肪酸分析方法重复性好,准确度高,适用于不同品种食用木薯粉脂肪酸的定性定量分析。考察了 5 个食用品种(系)木薯粉脂肪酸组成和含量差异,发现品种间脂肪酸含量差异较大,脂肪酸种类相对简单,以饱和脂肪酸棕榈酸和单不饱和脂肪酸油酸为主,含有少量的多不饱和脂肪酸亚油酸和亚麻酸;脂肪酸比例(SFA/MUFA/PUFA)为 1:(0.91~1.35):(0.12~0.39),其低于合理膳食的脂肪酸比例。SC9 食用木薯粉常温贮藏 26 周(182 d),饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸都显著降低,其中亚油酸、亚麻酸降低最为明显,证明木薯粉在贮藏过程中存在脂肪酸酸败降解,其具体的酸败机理有待于进一步研究探索。虽然木薯粉不饱和脂肪含量较少,但不饱和脂肪酸是人体必需的脂肪酸,改变贮藏环境或包装方式,最大限度的保留木薯粉中不饱和脂肪酸是值得关注和研究的课题。

参考文献

- [1] CUNHA L F, ENDRES M, ONGARATTO M A, et al. Effect of cassava flour on the lipidic and redox profile of Wistar rats with dyslipidemia[J]. *Journal of Food Biochemistry*, 2020, 44(11): 1-8.
- [2] LIU C Y, AMANI R, SULAIMAN S, et al. Formulation and characterization of physicochemical, functional, morphological, and antioxidant properties of cassava-based rice analogue[J]. *Food Science & Nutrition*, 2022, 10(5): 1626-1637.
- [3] MONTAGNAC J A, DAVIS C R, TANUMIHARDJO S A. Nutritional value of cassava for use as a staple food and recent advances for improvement[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2009, 8(3): 181-194.
- [4] CHISENGA S M, WORKNEH T S, BULTOSA G, et al. Progress in research and applications of cassava flour and starch: A review[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2019, 56(6): 2799-2813.
- [5] SHADRACK M C, TILAHUN S W, GEREMEW B, et al. Dough rheology and loaf quality of wheat-cassava bread using dif-

- ferent cassava varieties and wheat substitution levels[J]. *Food Bioscience*, 2020, 34(4): 1–13.
- [6] 卫萍, 王颖, 张雅媛, 等. 木薯全粉对木薯-小麦混合粉加工特性及馒头品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(7): 18–24. [WEI Ping, WANG Ying, ZHANG Yayuan, et al. Effect of whole cassava flour on processing properties of cassava-wheat composite flour and quality properties of Chinese steamed bread[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(7): 18–24.]
- [7] HAWA L C, UBAIDILLAH U, DAMAYANTI R, et al. Moisture sorption isotherms of modified cassava flour during drying and storage[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2020, 56(8): 2389–2396.
- [8] 林立铭, 徐缓, 吴秋妃, 等. 食用木薯粉贮藏品质分析与评价[J]. *食品科技*, 2020, 45(11): 187–191. [LIN Liming, XU Huan, WU Qiufei, et al. Analysis and evaluations of sweet cassava flour during storage[J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(11): 187–191.]
- [9] DONG W, HONG Q, CHENG J, et al. Simultaneous analysis of the oxidation of solvent-extracted and cold-pressed green coffee oil during accelerated storage using ¹H NMR and ¹³C NMR spectroscopy[J]. *Food Research International*, 2023, 165(1): 1–13.
- [10] 谢璇洁, 程煜, 方小伟, 等. 食品中脂肪酸的分析方法研究进展[J]. *现代食品科技*, 2023, 39(5): 329–339. [XIE Xuanjie, CHENG Yu, FANG Xiaowei, et al. Research progress on analytical methods of fatty acids in food[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2023, 39(5): 329–339.]
- [11] 寇秀颖, 于国萍. 脂肪和脂肪酸甲酯化方法的研究[J]. *食品研究与开发*, 2005, 26(2): 46–47. [KOU Xiuying, YU Guoping. Study on the methylation of fat and fatty acid methyl ester[J]. *Food Research and Development*, 2005, 26(2): 46–47.]
- [12] 林立铭, 李开绵, 徐缓, 等. 木薯全粉和木薯粉加工特性分析[J]. *热带生物学报*, 2016, 7(1): 58–63. [LIN Liming, LI Kaimian, XU Huan, et al. Comparative analysis of processing characteristics of whole cassava flour and cassava flour[J]. *Journal of Tropical Biology*, 2016, 7(1): 58–63.]
- [13] AČANSKI M M, VUJIĆ D N, PSODOROV D B. Practical method for the confirmation of authentic flours of different types of cereals and pseudocereals[J]. *Food Chemistry*, 2015, 172: 314–317.
- [14] WANG Q L, JIANG J, LI J W, et al. High quality lard with low cholesterol content produced by aqueous enzymatic extraction and β -cyclodextrin treatment[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2015, 118(4): 553–563.
- [15] HODSON L, ROSQVIST F, PARRY S A. The influence of dietary fatty acids on liver fat content and metabolism[J]. *Proceedings of the Nutrition Society*, 2019, 79(1): 30–41.
- [16] 蔡妙颜, 李冰, 袁向华. 膳食中的脂肪酸平衡[J]. *粮油食品科技*, 2003, 11(2): 37–39. [CAI Miaoyan, LI Bing, YUAN Xianguhua. Fatty acid equilibrium in diet[J]. *Grain, Oil and Food Technology*, 2003, 11(2): 37–39.]
- [17] 邓泽元. 我国食用调和油存在的问题和对策探讨[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(5): 1–12. [DENG Zeyuan. Problems of vegetable blend oils in China and countermeasures[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2014, 14(5): 1–12.]
- [18] GILLINGHAM L G, HARRIS JANZ S, JONES P J H. Dietary monounsaturated fatty acids are protective against metabolic syndrome and cardiovascular disease risk factors[J]. *Lipids*, 2011, 46(3): 209–228.
- [19] NIK Q N K, SYED M A. Modification of common starch into resistant starch in cassava through optimisation of physical and chemical treatments[J]. *Iop Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 596: 1–7.
- [20] ZIYU W, PRANITA M, ASGAR F, et al. Cassava starch: Chemical modification and its impact on functional properties and digestibility, a review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 129(1): 1–19.
- [21] 张振文, 林立铭, 徐缓, 等. 细度对食用木薯粉理化品质和消化特性的影响[J]. *中国粮油学报*, 2020, 35(8): 56–61. [ZHANG Zhenwen, LIN Liming, XU Huan, et al. Effects of physic-chemical traits and digestion characteristics on sweet cassava flour with different size[J]. *Journal of the Chinese cereals and Oils Association*, 2020, 35(8): 56–61.]
- [22] KRÓLIKOWSKA K, PIETRZYK S, PUSTKOWIAK H, et al. The effect of cassava and wheat starches complexation with selected fatty acids on their functional properties[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2022, 54(9): 1440–1449.
- [23] HARRIS R V. Effect of *Rhizopus* fermentation on the lipid composition of cassava flour[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1970, 21(9): 626–627.
- [24] LIU Q, KONG B, XIONG Y L, et al. Antioxidant activity and functional properties of porcine plasma protein hydrolysate as influenced by the degree of hydrolysis[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(2): 403–410.
- [25] ROSS C F, SMITH D M. Use of volatiles as indicators of lipid oxidation in muscle foods[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2006, 5(11): 18–25.
- [26] COGNAT C, SHEPHERD T, VERRALL S R, et al. Relationship between volatile profile and sensory development of an oat-based biscuit[J]. *Food Chemistry*, 2014, 160: 72–81.
- [27] HERAWATI H, KAMSIATI E. The effects of some additives on characteristics RVA profile of cassava flour[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2022, 1041(1): 1–7.
- [28] PELTONEN-SAINIO P, KONTTURI M, RAJALA A. Impact dehulling oat grain to improve quality of on-farm produced feed: 1. Hullability and associated changes in nutritive value and energy content[J]. *Agricultural & Food Science*, 2004, 13(1): 29–38.
- [29] 贾浩, 姚亚亚, 周晨霞, 等. 臭氧处理结合密闭包装在储藏期间对小麦品质的影响[J]. *食品科学*, 2021, 42(3): 258–264. [JIA Hao, YAO Yaya, ZHOU Chenxia, et al. Effect of ozone treatment combined with closed packaging on wheat quality during storage[J]. *Food Science*, 2021, 42(3): 258–264.]
- [30] KIM S, CHUNG H, LIM S. Effect of various heat treatments on rancidity and some bioactive compounds of rice bran[J]. *Journal of Cereal Science*, 2014, 60(1): 243–248.
- [31] POUDEL R, ROSE D J. Changes in enzymatic activities and functionality of whole wheat flour due to steaming of wheat kernels[J]. *Food Chemistry*, 2018, 263: 315–320.
- [32] WU X, LI F, WU W. Effects of rice bran rancidity on the oxidation and structural characteristics of rice bran protein[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 120(11): 1–8.