

谷物磷脂及其与谷物品质的关系研究进展

颜韶兵^{1,2} 童川^{3*} 包劲松²

(¹ 杭州市种子总站, 杭州 310020; ² 浙江大学原子核农业科学研究所, 杭州 310029; ³ 浙江省农业科学院食品科学研究所/农业部果品产后处理重点实验室/浙江省果蔬保鲜与加工技术研究重点实验室, 杭州 310021; * 通讯作者: chuantong@hotmail.com)

摘要: 磷脂(Phospholipids, PLs)是一类重要的脂质。谷物中 PLs 含量虽少,但在谷物中起着关键的营养和理化功能,与诸多谷物品质特性的形成与维持密切相关。本文简要综述了目前谷物 PLs 的研究进展,重点介绍了水稻、玉米、小麦、大麦和燕麦等几种主要谷物中 PLs 及其脂肪酸的种类、构成与分布,阐述了 PLs 对谷物贮藏、加工与食用品质的影响,旨在为今后谷物品质改良及粮食贮藏提供新的思路。

关键词: 稻米; 磷脂; 脂肪酸; 谷物品质; 谷物贮藏

中图分类号: S511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8082(2018)01-0038-07

脂质是一类庞大的天然有机化合物,也是动植物重要的能量来源。根据化学结构的不同,脂质可分为甘油三酯(Triglyceride, TAGs)、磷脂(Phospholipids, PLs)、糖脂、胆固醇等几类。近年来,随着功能性脂质研究的不断深入,植物源性功能脂质日益受到重视。小麦、玉米、水稻、大麦、燕麦等是世界上最主要的几种谷物,产量占世界粮食产量的四分之三以上,提供了人类日常生活 50% 的能量和蛋白质来源。与大豆、花生等油料作物相比,谷物主要由淀粉、蛋白质及少量脂质组成。虽然脂质仅为谷物中第三大营养物质,但其单位质量的贮存能量却是淀粉、蛋白质的 2 倍多^[1],且富含多种脂肪酸、糖脂、PLs、生育酚等活性物质,因此谷物是功能性脂质的重要来源。其中的 PLs 对于改善日常膳食中谷物及谷物制品的营养功能、加工品质等具有重要作用,因而已成为国内外营养保健领域的研究热点。

本文在前人研究的基础上,主要从谷物 PLs 的类型、构成、分布及其对谷物品质的影响等方面进行了综述。

1 谷物中的脂质

谷物籽粒不同部位存在着不同类型的脂质,扮演着不同的生理作用。不同谷物中的 PLs 组分含量、构成及分布不尽相同。因此一直以来,明确谷物籽粒内部脂质理化性质已成为谷物科学的重要研究内容。一般而言,谷物籽粒通常由麸皮(bran)、胚(embryo)、胚乳(endosperm)及糊粉层(aleurone)等几部分组成。外层的麸富含纤维素、矿物质等;胚富含脂质、蛋白质、维生素及矿物质等;胚乳富含淀粉、蛋白质及大量矿物质、维

生素和酶;胚乳边缘则由糊粉层构成,富含维生素、酚酸等活性成分,但通常在碾磨加工过程中被除去。谷物籽粒内部胚乳主要由淀粉构成,可为胚芽萌发储备能量。谷物脂质也可根据与淀粉结合与否分为淀粉脂质和非淀粉脂质。顾名思义,可与胚乳中淀粉颗粒内部形成复合物的脂质被称为淀粉脂质,这部分脂质主要为自由脂肪酸和溶血磷脂^[2]。除此之外,用非极性溶剂提取的甘油酯、游离脂肪酸等自由态脂以及用极性溶剂提取的糖脂等结合态脂被称为非淀粉脂质^[3]。

早期由于提取方法和检测技术的制约,谷物 PLs 相关研究主要集中在分布、构成及遗传方面,精确定量及其功能方面的研究相对较少^[4]。加上提取过程中酶活对磷脂与溶血磷脂间互相转换的影响^[5],导致相同谷物的 PLs 构成与含量一直以来难以互相比较。近年来,随着 HPLC-MS 及光散射等检测分析技术的发展,关于 PLs 的定量及其在谷物贮藏、加工与食用品质方面的功能作用得到了一定程度的深入研究。

2 磷脂的功能与应用

PLs 作为一类重要的极性脂质,广泛存在于细菌、动植物等生物体细胞中,主要由磷脂酰胆碱(Phosphatidylcholine, PC)、磷脂酰乙醇胺(Phosphatidylethanolamine, PE)、磷脂酰肌醇(Phosphatidyli-

收稿日期:2017-09-26

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2016XZZX001-09);国家自然科学基金(31701639)

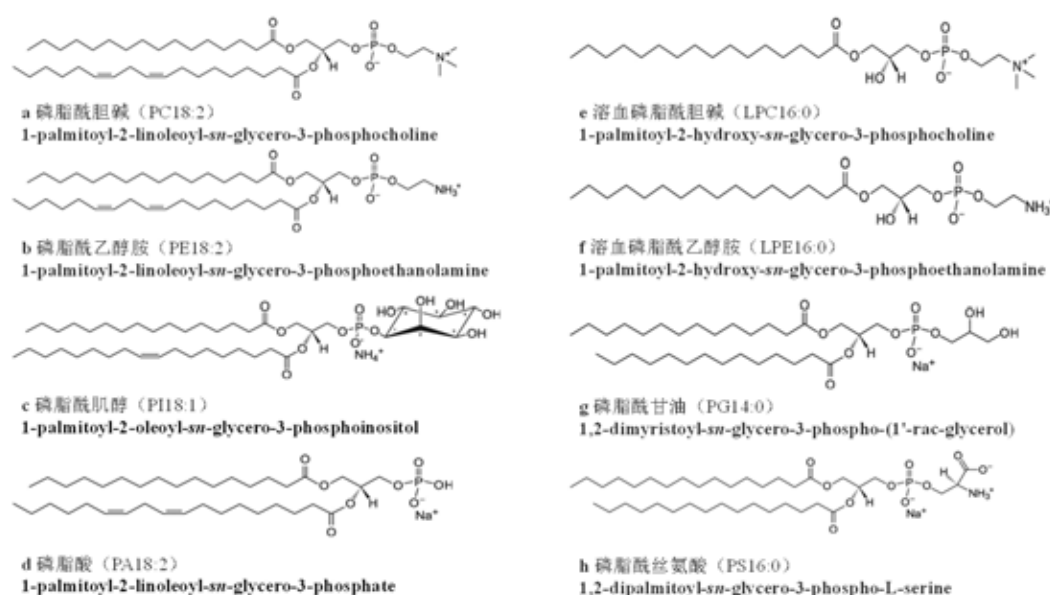
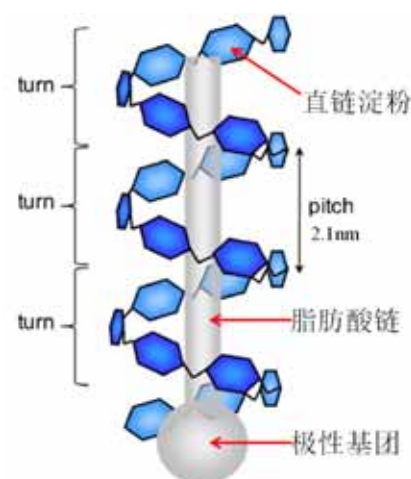


图1 谷物中主要的磷脂种类及其结构

nositol,PI)、磷脂酰甘油(Phosphatidylglycerol,PG)、磷脂酸(Phosphatidic acid,PA)、溶血磷脂酰胆碱(Lysophosphatidylcholine,LPC)、溶血磷脂酰乙醇胺(Lysophosphatidylethanolamine,LPE)等构成^[4](图1)。PLs作为重要的信号分子,参与网格蛋白介导的内吞、吞噬和巨胞饮等代谢过程以及其他细胞信号传导、包间粘附、生物活性脂类介质形成等生理生化过程^[5]。其中,PC、PE等PLs作为疏水性分子,是构成磷脂双分子层的基石,是脂蛋白、细胞膜等细胞器的必需组成成分;PA等PLs也参与调控蛋白质磷酸化及膜运输等重要生理过程。此外,PLs还能高效运输脂肪酸残基进入到细胞膜,以此改变细胞膜组分或质膜微结构,影响膜蛋白活性。由于PLs所具有的这些重要生化功能,诸多研究已将日常膳食PLs作为预防糖尿病、冠心病、炎症和癌症等多种慢性疾病的重要途径^[4,6]。

除了生化方面的作用外,PLs所具有的优良表面活性特性,也使其广泛应用于食品、保健品、化妆品、农产品及药品等工业制造与生产中^[7],尤其是在食品生物技术与生物医学领域,例如:1)PLs通常作为乳化剂或乳化稳定剂与蛋白等物质结合,促进固体颗粒在水相中的分散,增加黏度,从而改善食品、药品及化妆品材料的质地;2)PLs也作为维生素E及类黄酮等天然酚类抗氧化物的增效剂,以此提高油脂及含脂食品的氧化稳定性;3)PLs还作为氧化强化剂与重金属结合,产生盐络合物,以提高食品安全性等^[8]。



根据 Putseys, et al.^[43]修改。

图2 谷物中淀粉-脂质复合物的空间结构

3 谷物中磷脂的种类、分布与含量

3.1 水稻

稻米主要是由淀粉、蛋白质及少部分脂质组成。稻米脂质大部分主要集中于胚(34%~37%)和麸皮(19%~26%)中,少部分与淀粉颗粒络合形成复合物存位于胚乳中^[9](图2)。麸中的脂质主要由TAGs、酯类、自由脂肪酸等中性脂(88.1%~89.2%)及糖脂(6.3%~7.0%)、PLs(4.5%~4.9%)等极性脂组成^[10-11]。不同水稻品种间麸中PLs含量差异非常大。在印度稻麸中,80%的PLs主

要由 PC(35.0%~38.4%)、PE(27.2%~29.0%)、PI(21.0%~23.3%)构成,而 PA(7.2%~9.6%)、PG(1.4%~1.8%)、LPC(1.0%~1.5%)和 LPE(1.0%~1.4%)等只占小部分^[11]。PC、PE 和 PI 则是乌兹别克斯坦稻米麸中主要的 PLs 组分,分别约占总 PLs 的 32.5%、20.8%和 23.5%,LPC(约 6.8%)和 PS(约 2.6%)等组分则占 PLs 小部分^[10]。由于 PC 是稻米麸皮中主要的 PLs 组分,同时也是稻米麸中圆球体的主要膜成分,因此这些研究同时也说明随着稻米麸中脂质的水解,稻米麸中圆球体同样被分解,这对稻米贮藏与加工特性有着重要意义^[4]。

水稻基因型同样显著影响着胚乳中淀粉脂质的含量。早期研究发现,中高直链淀粉稻米(12.2%~28.6%)中含有约 0.9%~1.3%淀粉脂质,包括 29%~45%脂肪酸和 48%~67% LPLs(主要为 LPC 和 LPE),而糯米中的淀粉脂质则微乎其微^[12]。通过对遗传背景差异较大的水稻品种分析也发现,常规稻米中的淀粉 LPC、LPE、LPLs 含量分别约为 4.73~7.72 mg/g、0.88~1.81 mg/g 和 5.61~9.40 mg/g^[13],糯稻总 LPLs 含量极少,仅为 0.52~0.68 mg/g^[14]。糯稻中淀粉脂质含量远低于常规稻米,这可能是由于稻米胚乳中的 LPLs 等主要与直链淀粉或分支度大于 73 的支链淀粉形成络合物,而糯稻中支链淀粉含量非常低的缘故^[15]。Yoshida 等^[16]还发现,整精米和半精米间主要淀粉 PLs 的含量也具有显著差异,主要表现在整精米中的 PE(25.0%~27.3%)含量显著低于半精米(37.2%~38.9%),整精米中的 PC(43.3%~46.8%)含量则显著高于半精米(31.8%~32.8%),但两者间 PI 含量较为相近,分别为 20.2%~23.2%和 21.4%~22.3%。此外,生长环境、采后贮藏及碾磨加工过程等也会使稻米 LPC、LPE 和 LPG 等 LPLs 含量发生轻微变化,影响淀粉的消化、热学、糊化等生理生化特性,进而调控稻米蒸煮食用品质。Lam 等^[17]就报道发现,稻米贮藏时间对 PLs 水解及组分构成具有一定影响。LPC、LPE 和 LPI 含量在贮藏前 3 d 均显著增加,但只有 LPC 在整个贮藏过程中始终增加,表明 PC 是贮藏过程中 PLs 水解的主要成分。

稻米中各 PLs 组分由许多不同脂肪酸构成,并且各脂肪酸存在明显差别。其中,麸中 PLs 主要含有 C16:0、C18:1 及 C18:2 等脂肪酸组分,分别约占 PLs 中脂肪酸含量的 25.1%~47.6%、28.3%~46.6%和 16.3%~32.6%^[11]。其中,饱和脂肪酸主要占据 sn-2 位(77.3%~91.3%),而饱和脂肪酸主要占据 sn-1 或 sn-3 位(35.0%~78.7%)^[18]。研究还发现,PE 中的 C18:2 含量(41.8%~

42.8%)显著高于 PC(26.4%~27.0%),PC 中的 C18:1 含量(34.5%~36.2%)则显著低于 PE(43.8%~44.2%),而 PI 中的 C16:0 含量(45.7%~45.8%)却显著高于 PC(25.4%~25.8%)及 PE(17.8%~18.7%)^[18]。与稻米麸中 PLs 组分相似,胚乳中 PLs 的脂肪酸也主要由 C16:0(48%~63%)、C18:2(25%~42%)、C18:1(<5%)及 C14:0(<5%)构成^[19]。PLs 的脂肪酸构成中,整精米中 C18:2 含量显著高于半精米,而半精米中 C18:1 显著高于整精米^[6]。然而由于在样品处理、提取方式方面缺少统一标准,因此目前对不同课题组报道的水稻 PLs 组成和含量还难以进行客观地比较与评价。

3.2 小麦

根据品种和栽培条件的不同,小麦中的脂质约占粒重的 2.5%~3.3%,30%~36%位于胚芽,25%~29%位于糊粉层,35%~45%位于胚乳。其中,胚芽和糊粉层的脂质中,非极性脂质约为 72%~85%,极性脂质约为 13%~23%。胚乳中淀粉脂质也主要由 PLs 和糖脂等极性脂质构成,以淀粉-脂质复合物的形式存在^[20](图 2),或与小麦面筋蛋白互作,进而影响小麦粉面团品质和食味性能以及小麦制品的最终质地。

一般而言,无论四倍体小麦还是六倍体小麦中,PLs 最主要的组分均为 PC、PI 及 PE,含量约占总 PLs 的 73%~95%。Minasbekyan 等^[21]研究了六倍体小麦胚中细胞核、核膜及染色质中的 PLs 组分与含量,共发现 7 种 PLs 组分。其中,只有 PC 和 PE 均存在于细胞核中。PC 作为最主要组分,其相对含量在核膜、核及染色质中分别达到 28.9%、37.0%和 49.0%。而由于核膜和内质网中 PC 和 PE 合成途径受胆碱-乙醇胺磷酸转移酶调控,导致核中 PE 含量低于核膜。Jimeno 等^[22]从小麦淀粉颗粒表面分离并证实了淀粉颗粒中的 LPC。Morrison 等^[20]分析发现,小麦胚乳中主要存在 LPC、LPE、LPG 及 LPI 等几种溶血磷脂组分,其相对含量分别约为 4.99~8.64 mg/g、0.79~1.04 mg/g、0.23~0.54 mg/g 和 0.05~0.41 mg/g。此外,也有研究发现,无壳小麦中的 PLs 含量要比有壳小麦平均高出 17%^[23]。与普通小麦相比(0.84 mg/g),硬小麦淀粉颗粒中的 LPLs 含量(1.08 mg/g)也更多^[23]。

C18:2 和 C16:0 是小麦 PE、PC 和 PI 等 PLs 中含量最丰富的脂肪酸组分,但 PC 中的 C16:0(20.4%~48.8%)含量高于 PE(22.8%~31.2%)和 PI(6.4%~28.4%)^[24]。C18:2 和 C16:0 也是小麦淀粉 LPLs 中主要的脂肪酸组分,分别占小麦 LPLs 脂肪酸含量的 54%~

70 %和 19%~39%^[20]。此外,油酸同样也存在于所有 PLs 组分中,尤其是 PC 组分中且其相对含量高于其他微量脂肪酸^[20]。

3.3 大麦

截至目前,与其他作物相比,大麦 PLs 组成、分布及特性的相关研究较少。现有研究表明,大麦脂质含量约占粒重的 1.8%~4.7%,主要包括 71%的 TAGs、9%的糖脂、20%的 PLs。其中,胚、胚乳中的脂质含量分别约为 19.6%和 2.8%^[25]。Price 等^[25]发现,脂质中 23.1%的 PLs 主要位于麸中,一部分位于胚乳(17.8%)中,少部分位于麦壳(5.9%)中。与其他谷物一样,大麦品种间的 PLs 组成和含量也存在遗传多样性,尤其是胚部分差异较大。Qian 等^[26]发现,PLs 约占麦麸中总脂质的 1.25%。其中,PC、PI、PE 和 PS 等主要组分含量分别占麦麸总脂质的 1.63%、0.37%、0.17%和 0.08%,以及麦麸总 PLs 的 50.4%、29.6%、13.6%和 6.4%。进一步研究还发现,PC 和 LPC 两种 PLs 组分含量分别占总 PLs 的 44.3%~44.4%和 36.8%~37.3%,超过大麦总 PLs 含量的 80.0%,而 PE、PS、DPG、PI、PG 等 PLs 组分则分别只占大麦总 PLs 含量的 7.6%~8.8%、4.8%~5.0%、1.5%~1.7%、1.1%~1.3%和 0.2%~0.8%^[27]。Morrison 等^[28]分析 39 份大麦淀粉样品中的脂质和直链淀粉含量后发现,LPLs 和直链淀粉间存在显著正相关,说明大麦胚乳中的 PLs 等淀粉脂质也是以淀粉结合形式存在的。

C18:2 (44.9%~51.9%)、C16:0 (31.0%~36.9 %)和 C18:1 (10.6%~15.8%)及少量 C18:3、C18:1、C14:0 等构成了大麦 PLs 中的脂肪酸组分^[29]。然而,不同 PLs 组分间的脂肪酸组成差异较小,这很可能与大麦适应不同的生长环境有关。例如,已有研究发现,当大麦处于高温胁迫环境中时,会通过减少膜中磷脂的长链不饱和脂肪酸含量,增加短链饱和脂肪酸含量来减少细胞膜的膜流动性,以提高抗逆性^[30]。

3.4 燕麦

燕麦富含膳食纤维、蛋白质、不饱和脂肪酸及若干必需脂肪酸,一直以来受到消费者和研究者的青睐。目前,燕麦脂质研究主要集中于细胞结构稳定性及其在储藏、加工过程中的功能作用方面^[31]。虽然燕麦是唯一的高油谷物,脂质含量平均高达 6%~7%^[31],但与其他油料作物相比,燕麦中的含油量仍相对较低。因此,燕麦至今还未作为食用油的主要来源。

燕麦仁约含 80%自由脂质和 20%结合脂质,大部分主要位于麸皮和胚乳中。其中极性脂质含量较高,约

占燕麦籽粒的 0.8%~2.8%^[32],包括 5%~15%的糖脂以及 5%~26%的 PLs^[33]。燕麦的 PLs 主要位于麸、胚乳、盾片和胚轴中,麸内的 LPE、LPC、PE 和 PC 分别约占总脂质的 1.7%、2.9%、2.5%和 3.6%,胚乳中的 LPE、LPC、PE 和 PC 分别约占总脂质的 1.7%、3.0%、2.3%和 3.5%,而盾片和胚轴中仅发现 PC 和 PE,分别约占总脂质的 2.6%和 0.9%、2.8%和 1.1%^[34]。与其他谷物相比,燕麦的淀粉脂质虽以淀粉-脂质复合物形式存在(图 2),但 FFAs 和 PLs 含量更多,约占 1%~3%^[35]。

燕麦总 PLs 含量为 7.25~9.52 mg/g,约为总脂质的 11.6%~26.0%,占燕麦粒质量的 1.20%~1.83%^[33,36]。部分学者认为,PE 是大部分燕麦品种中含量最高的 PLs 组分。如 Montealegre 等^[36]通过 HPLC-ELSD 分析发现,燕麦中 PE、PC 和 PI 含量分别占总 PLs 的 22%~35%、22%~33%和 23%~28%。但也有例外,Doehlert 等^[32]就报道,PC 是燕麦中含量最丰富的 PLs 组分,约为 2.90 mg/g,其次为 PG(1.37 mg/g)和 PE(0.81 mg/g)。TLC 早期分析也报道,燕麦中 PC 含量约为总 PLs 的 29.9%,LPE 约为 20.4%,PE 约为 14.8%,PG 约为 9.5%,PI 约为 3.9%,PS 约为 3.2%^[33]。上述 HPLC 分析燕麦 PLs 组分含量的结果显著高于 TLC 可能是由于 TLC 过柱不完全所导致。与此同时,这些研究结果也说明燕麦含油量和脂质组分的相对含量与燕麦品种、种植环境及脂质提取方法显著相关。

燕麦 PLs 组分的脂肪酸主要由 C18:2、C16:0、C18:1 和 C18:0 等构成,含量分别约为 25.9%~31.0%、23.3%~24.4%、17.0%~22.1%和 10.9%~14.5%^[33,36]。但不同 PLs 组分的脂肪酸构成不尽相同,PC、PG、PI 等脂肪酸组分主要为 C16:0、C18:0、C18:1、C18:2、C18:3 及 C20:1、C14:0 等则是构成 PE 的主要脂肪酸种类。而在燕麦 LPC 各组分中,C16:0、C18:2、C18:1 是含量最高的脂肪酸组分,C20:1 含量最少^[36]。

3.5 玉米

玉米是继燕麦后含油量第二高的谷物,脂质含量约为粒重的 1.7%~5.1%。其中,76%~83%位于胚中,1%~2%位于种皮内,13%~15%位于糊粉层,1%~11%位于胚乳内^[37]。与其他谷物相比,玉米脂质的 PLs 含量相对较为丰富,尤其是胚中 PLs 约占总脂质的 4.0%~8.7%^[7]。PC、PI 和 PE 是玉米中主要的 PLs 组分,含量分别约占总 PLs 的 57%~68%、14.5%~19.8%和 10.3%~13.9%。而 PA 和 PG 等为微量 PLs 组分,含量不到总 PLs 含量的 10%^[38]。玉米胚、胚乳和种皮等不同部位中的 PLs 种类

与含量也有着显著差异。在胚和种皮的 PLs 组分中,PC 含量最丰富(51.4%~70.6%),其次为 PI(11.3%~25.1%)和 PE(8.4%~12.6%);而在胚乳中,含量最丰富的则为 PE(41.4%~48.5%),其次为 PC(30.2%~33.4%)和 PI(13.2%~14.4%)。此外,玉米胚乳中的 PA 含量(8.1%~10.8%)也显著高于胚(2.3%~3.5%)和种皮(2.6%~3.1%)部分^[37]。

玉米胚中脂质以及 PLs 含量主要受遗传控制,因此品种间存在显著差异。有研究发现,含油量低的玉米品种却含有较高的 PLs 组分^[39],这很可能是由于与 PLs 起源于相同前体物质的 TAGs 含量减少,从而促进 PLs 合成所致。还有研究发现,高油玉米品种的 PI 含量较高,而低油品种的 PC 含量较高^[37]。此外,玉米胚乳内的脂质主要为少量的脂肪酸等表面脂质和 LPLs 等淀粉脂质。其中,淀粉 LPLs 组分中,LPC 含量约为 80~260 $\mu\text{g/g}$,LPE 约为 10~170 $\mu\text{g/g}$,LPG 约为 10~70 $\mu\text{g/g}$,LPI 约为 0~80 $\mu\text{g/g}$ ^[39]。同样地,玉米胚乳中的淀粉脂质也与直链淀粉含量密切相关,糯玉米中由于直链淀粉含量极少,因此 PLs 的含量非常低^[39]。

玉米 PLs 的脂肪酸主要由 C18:2 (32.5%~50.7%)、C16:0 (23.4%~44.4%) 和 C18:1 (18.8%~36.7%) 以及 C18:3 (0.7%~1.7%) 等构成^[40],不饱和脂肪酸比例高于 TAGs 及糖脂^[38]。在 PLs 各组分中,PC 的 C18:1 含量最高,PI 中则 C16:0 含量最高,而 PE 中则是 C18:2 含量最高。这些 PLs 组分的脂肪酸构成与玉米基因型无关,但与 PLs 分布位置、种植环境等外界因素有关。Harrabi 等^[7,37]报道,胚中的 PC 组分为 C18:2 等多不饱和脂肪酸,而胚乳和种皮中则主要为 C18:1 等单不饱和脂肪酸。随着玉米籽粒成熟度增加,PLs 中 C16:0 和 C18:3 比例减少,而 C18:1 含量增加^[38],造成这一现象的原因还有待进一步研究。

4 磷脂对谷物品质的影响

谷物品质主要由外观品质、蒸煮食用品质、营养品质、加工品质、贮藏品质等构成,是淀粉、蛋白质、脂质、矿物质等诸多功能物质的综合作用结果,受到自身遗传、种植环境、加工条件等诸多因素的影响^[41]。谷物中内源性 PLs 作为脂质的一部分,与谷物食用、贮藏、加工等品质特性密切相关。

4.1 磷脂与谷物食用品质

谷物胚乳中的 PLs 通常以直链淀粉-脂质复合物形式(图 2)存在,显著影响膨润力、糊化、流变等淀粉

理化性质^[42-43],也可独立影响淀粉糊化特性^[15]。例如,稻米胚乳中的 LPC16:0 与冷胶粘度呈显著正相关,而 LPC18:1 和 LPE18:1 则与崩解值和回复值呈显著负相关^[15]。Jane 等^[44]也发现,聚合度>73 的支链淀粉也能与 PLs 形成支链淀粉-脂质复合物,进而影响淀粉热学特性。但 Tong 等^[15]通过统计分析却未发现稻米淀粉 PLs 组分对稻米热学特性存在影响,这可能是由于所选品种稻米中聚合度高的支链淀粉含量较低缘故。此外,脱去非淀粉脂质后发现,小麦、玉米中淀粉颗粒膨润速度由慢变快,但脱去 PLs 等淀粉脂质却未发现淀粉颗粒膨润速度的变化^[45]。还有研究认为,不同 PLs 脂肪酸含量的变化也是造成贮藏后谷物适口性显著变差的原因之一^[46]。因此,淀粉 PLs 对于谷物食用品质的形成与维持具有重要作用。

4.2 磷脂与谷物贮藏加工品质

与淀粉、蛋白质相比,谷物脂类含量虽少,但在贮藏过程中最易发生变化,主要表现在氧化与水解造成的脂类、不饱和脂肪酸含量逐渐降低^[47-48],从而加速谷物贮藏过程中的陈化。目前已证实,稻米等谷物在贮藏过程中,麸中磷脂酰胆碱等构成圆球体磷脂膜的主要磷脂组分在磷脂酶 D 的催化下降解成磷脂酸,引起圆球体磷脂膜的组成与结构变化,触发麸中圆球体内 TAG 释放 C18:1、C18:2 等自由不饱和脂肪酸,并进一步氧化、分解导致谷物陈化^[4]。例如在谷物碾磨加工过程中,麸、胚中的圆球体、磷脂膜等会受到物理性损伤,导致 TAG 等释出,激活糊粉层及胚等组织中的有关生物酶类^[49-50],从而在贮藏过程中氧化分解 PLs 等附着的脂类,使谷物的贮藏稳定性降低^[17,51-52]。

一般认为,谷物胚乳中的脂质与谷物籽粒硬度密切相关。而籽粒硬度是评价谷物加工品质的一项重要指标,显著影响谷物的碾磨度、碾磨效率以及碾磨后淀粉颗粒粒度分布、破损率等加工理化特性。例如,硬度高的小麦中 TAGs 等非极性脂质含量较高,极性脂质含量较低。当谷物中 PLs 等极性脂质含量越高,籽粒则越软,碾磨加工相对更困难。此外,玉米油、谷物胚芽油、米糠油等主要包括 TAGs、PLs 等脂质组分,而加工方式的不同通常导致出油率差异较大。例如,湿磨法能获得约 30%~50% 的玉米油,而干磨法却只能获得约 18% 的玉米油^[53]。

5 总结与展望

尽管一直以来淀粉、蛋白质、脂类等主要营养物质

及其调控谷物品质的作用机理受到广泛研究, 但整体而言, 相较于自由脂肪酸、TAG 等非淀粉脂质在参与谷物品质形成过程中的功能解析, 除了在植物生长发育、细胞稳定性等生理生化功能以及作为抗氧化物质和食品添加剂等应用于食品工业的作用外, 有关 PLs 参与谷物陈化、维持谷物贮藏稳定性、调控加工品质的作用机制以及淀粉 PLs 在降血糖方面的营养学功能等研究还较为欠缺。随着国内外功能性脂质研究的深入, 谷物 PLs 作为一种具备特殊营养与生理功能的新兴脂类, 越来越受到消费者关注。阐明谷物直链淀粉、支链淀粉、PLs 间的互作关系以及谷物淀粉 PLs 的生物学功能, 对今后从谷物 PLs 角度进行谷物品质改良以及粮食加工和贮藏保鲜等具有重要意义。

参考文献

- [1] Price P, Parsons J. Lipids of seven cereal grains [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1975, 52: 490-493.
- [2] Morrison W R. Starch lipids: A reappraisal [J]. *Starch-Stärke*, 1981, 33: 408-410.
- [3] Morrison W R. Lipids in cereal starches [M]. In *New Approaches to Research on Cereal Carbohydrates*. Hill R D, Munck L. Elsevier: Amsterdam, 1985: 61-70.
- [4] Liu L, Waters D L E, Rose T J, et al. Phospholipids in rice: significance in grain quality and health benefits: A review [J]. *Food Chem*, 2013, 139: 1 133-1 145.
- [5] Bohdanowicz M, Grinstein S. Role of phospholipids in endocytosis, phagocytosis, and macropinocytosis [J]. *Physiol Rev*, 2013, 93: 69-106.
- [6] Ryan D, Kendall M, Robards K. Bioactivity of oats as it relates to cardiovascular disease[J]. *Nutr Res Rev*, 2007, 20: 147-162.
- [7] Harrabi S, Herchi W, Kallel H, et al. Liquid chromatographic - mass spectrometric analysis of glycerophospholipids in corn oil [J]. *Food Chem*, 2009, 114: 712-716.
- [8] Pasini F, Riciputi Y, Veradi V, et al. Phospholipids in cereals, nuts and some selected oilseeds [J]. *Recent Res Devel Lipids*, 2013, 9: 139-201.
- [9] Juliano B O. Lipids in rice and rice processing [M]. In *Lipids in Cereal Technology*. Barnes P J. Academic Press: London, 1983: 305-330.
- [10] Glushenkova A, Ul'chenko N, Talipova M, et al. Lipids of rice bran [J]. *Chem Nat Comp*, 1998, 34: 275-277.
- [11] Hemavathy J, Prabhakar J. Lipid composition of rice (*Oryza sativa* L.) bran[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1987, 64: 1 016-1 019.
- [12] Azudin M N, Morrison W R. Non-starch lipids and starch lipids in milled rice[J]. *J Cereal Sci*, 1986, 4: 23-31.
- [13] Tong C, Liu L, Waters D L E, et al. Genotypic variation in lysophospholipids of milled rice [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62: 9 353 - 9 361.
- [14] Liu L, Tong C, Bao J S, et al. Determination of starch lysophospholipids in rice using liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62: 6 600-6 607.
- [15] Tong C, Liu L, Waters D L E, et al. The contribution of lysophospholipids to pasting and thermal properties of nonwaxy rice starch[J]. *Carbohydr Polym*, 2015, 133: 187-193.
- [16] Yoshida H, Tanigawa T, Yoshida N, et al. Lipid components, fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in rice brans [J]. *Food Chem*, 2011, 129: 479-484.
- [17] Lam H S, Proctor A. Hydrolysis of acylglycerols and phospholipids of milled rice surface lipid during storage[M]. In *Rice Research Studies 2003*, Norman R J, Meullenet J F, Moldenhauer, K A K. Arkansas Agricultural Experiment Station, University of Arkansas Division of Agriculture: Fayetteville, Arkansas, 2004: 370-377.
- [18] Yoshida H, Yoshida N, Tomiyama Y, et al. Composition and re-giodistribution of fatty acids in triacylglycerols and phospholipids from red and black rices[J]. *Cereal Chem*, 2011, 88: 31-35.
- [19] Maniñgat C C, Juliano B O. Starch lipids and their effect on rice starch properties[J]. *Starch-Stärke*, 1980, 32: 76-82.
- [20] Morrison W R. Lipids in cereal starches: A review [J]. *J Cereal Sci*, 1988, 8: 1-15.
- [21] Minasbekyan L, Yavroyan Z V, Darbinyan M, et al. The Phospholipid composition of nuclear subfractions from germinating wheat embryos [J]. *Russ J Plant Physiol*, 2004, 51: 708-712.
- [22] Jimeno M, Valverde S, Blaszcak W, et al. ¹³C and ¹H NMR study of lysophosphatidylcholine (LPC) isolated from the surface of wheat starch granules[J]. *Revista de Agaroquimicay Tecnologia de Alimentos*, 2002, 8: 179-183.
- [23] Pelillo M, Ferioli F, Iafelice G, et al. Characterisation of the phospholipid fraction of hulled and naked tetraploid and hexaploid wheats[J]. *J Cereal Sci*, 2010, 51: 120-126.
- [24] McKillican M E. Studies of the phospholipids, glycolipids and sterols of wheat endosperm[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1964, 41: 554-557.
- [25] Price P B, Parsons J G. Lipids of six cultivated barley (*Hordeum vulgare* L.) varieties[J]. *Lipids*, 1974, 9: 560-566.
- [26] Qian J, Jiang S, Su W, et al. Characteristics of oil from hullless barley (*Hordeum vulgare* L.) bran from Tibet[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2009, 86: 1175-1179.
- [27] Parsons J G, Price P B. Phospholipids of barley grain [J]. *J Agric Food Chem*, 1979, 27: 913-915.
- [28] Morrison W R, Milligan T P, Azudin M N. A relationship between the amylose and lipid contents of starches from diploid cereals [J]. *J Cereal Sci*, 1984, 2: 257-271.
- [29] Parsons J G, Price P B. Search for barley (*Hordeum vulgare* L.) with higher lipid content[J]. *Lipids*, 1974, 9: 804.
- [30] Grindstaff K K, Fielding L A, Brodl M R. Effect of gibberellin and heat shock on the lipid composition of endoplasmic reticulum in barley aleurone layers[J]. *Plant Physiol*, 1996, 110: 571-581.

- [31] Zhou M, Robards K, Glennie-Holmes M, et al. Oat lipids [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1999, 76: 159-169.
- [32] Doehlert D C, Moreau R A, Welti R, et al. Polar lipids from oat kernels[J]. *Cereal Chem*, 2010, 87: 467.
- [33] Sahasrabudhe M. Lipid composition of oats (*Avena sativa* L.) [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1979, 56: 80.
- [34] Youngs V, Puskulcu M, Smith R. Oat lipids. I. Composition and distribution of lipid components in two oat cultivars [J]. *Cereal Chem*, 1977, 54(4): 803-812.
- [35] Wang L, White P. Structure and physicochemical properties of starches from oats with different lipid contents [J]. *Cereal Chem*, 1994, 71(5): 443-450.
- [36] Montealegre C, Verardo V, Gomez-Caravaca A M, et al. Molecular characterization of phospholipids by high-performance liquid chromatography combined with an evaporative light scattering detector, high-performance liquid chromatography combined with mass spectrometry, and gas chromatography combined with a flame ionization detector in different oat varieties [J]. *J Agr Food Chem*, 2012, 60: 10 963-10 969.
- [37] Harrabi S, Boukhchina S, Kallel H, et al. Glycerophospholipid and triacylglycerol distribution in corn kernels (*Zea mays* L.) [J]. *J Cereal Sci*, 2010, 51: 1-6.
- [38] Weber E J. Lipids of maturing grain of corn (*Zea mays* L.) [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1970, 47: 340-343.
- [39] Tan S L, Morrison W R. The distribution of lipids in the germ, endosperm, pericarp and tip cap of amylomaize, LG-11 hybrid maize and waxy maize[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1979, 56: 531-535.
- [40] Weber E J. Variation in corn (*Zea mays* L.) for fatty acid compositions of triglycerides and phospholipids[J]. *Biochem Genet*, 1983, 21: 1-13.
- [41] Bao J S. Toward understanding the genetic and molecular bases of the eating and cooking qualities of rice[J]. *Cereal Food World*, 2012, 57: 148-156.
- [42] Kaur K, Singh N. Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour[J]. *Food Chem*, 2000, 71: 511-517.
- [43] Putseys J A, Lamberts L, Delcour J A. Amylose-inclusion complexes: Formation, identity and physico-chemical properties[J]. *J Cereal Sci*, 2010, 51: 238-247.
- [44] Jane J, Chen Y Y, Lee L F, et al. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch[J]. *Cereal Chem*, 1999, 76: 629-637.
- [45] Debet M R, Gidley M J. Three classes of starch granule swelling: Influence of surface proteins and lipids [J]. *Carbohydr Polym*, 2006, 64: 452-465.
- [46] Yoon M R, Rico C W, Koh H J, et al. A study on the lipid components of rice in relation to palatability and storage [J]. *J Korean Soc Appl Biol Chem*, 2012, 55: 515-521.
- [47] Ahmad U, Alfaro L, Yeboah-Awudzi M, et al. Influence of milling intensity and storage temperature on the quality of Catahoula rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *LWT-Food Sci Tech*, 2017, 75: 386-392.
- [48] Zhou Z, Blanchard C, Helliwell S, et al. Fatty acid composition of three rice varieties following storage[J]. *J Cereal Sci*, 2003, 37: 327-335.
- [49] da Silva M A, Sanches C, Amante E R. Prevention of hydrolytic rancidity in rice bran[J]. *J Food Eng*, 2006, 75: 487-491.
- [50] Ohta H, Aibara S, Yamashita H, et al. Post-harvest drying of fresh rice grain and its effects on deterioration of lipids during storage[J]. *Agric Biol Chem*, 1990, 54: 1157-1164.
- [51] Molteberg E L, Magnus E M, Børge J, et al. Sensory and chemical studies of lipid oxidation in raw and heat-treated oat flours[J]. *Cereal Chem*, 1996, 73: 579-587.
- [52] Lehtinen P, Kiiliäinen K, Lehtomäki I, et al. Effect of heat treatment on lipid stability in processed oats [J]. *J Cereal Sci*, 2003, 37: 215-221.
- [53] Moreau R A, Hicks K B. The composition of corn oil obtained by the alcohol extraction of ground corn [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2005, 82: 809-815.

Phospholipids in Cereals and Its Relation to Grain Quality: A Review

YAN Shaobing^{1,2}, TONG Chuan^{3*}, BAO Jinsong²

(¹ Hangzhou Seeds Station, Hangzhou 310020, China; ² Institute of Nuclear Agricultural Sciences, College of Agriculture and Biotechnology, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; ³ Food Science Institute, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences / Key Laboratory of Post-Harvest Handling of Fruits, Ministry of Agriculture / Key Laboratory of Fruits and Vegetables Postharvest and Processing Technology Research of Zhejiang Province, Hangzhou 310021, China; *Corresponding author: chuantong@hotmail.com)

Abstract: Phospholipids (PLs) is a vital class of lipids. Although there is few content of PLs found in cereal grains, it plays fundamental roles in grain nutrition, physicochemical properties and the formation and maintenance of cereal qualities. In the present review, we summarized the classification, composition and distribution of PLs and corresponding fatty acid in rice, maize, wheat, barley and oat. In addition, the effects of endogenous PLs on grain storage, processing and eating qualities have been discussed, for the purpose of providing new insight into the improvement of grain qualities and storage with manipulating PLs.

Key words: rice; phospholipids; fatty acid; grain quality; grain storage