

通气 and 金属离子双重胁迫对糙米萌发富集 γ -氨基丁酸的影响

Effects of coercion germination with aeration and metal ions on the enrichment of γ -aminobutyric acid in germinated brown rice

张颖^{1,2} 何健^{1,2} 王涛^{1,2} 王韧^{1,2} 陈正行^{1,2}

ZHANG Ying^{1,2} HE Jian^{1,2} WANG Tao^{1,2} WANG Ren^{1,2} CHEN Zheng-xing^{1,2}

(1. 江南大学粮食发酵工艺与技术国家工程实验室, 江苏 无锡 214122;

2. 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

(1. National Engineering Laboratory for Cereal Fermentation Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:为缩短糙米的发芽周期、提高发芽糙米的 γ -氨基丁酸(γ -aminobutyric acid, GABA)含量,研究了通气胁迫、金属离子胁迫以及双重胁迫处理对糙米(镇糯 19 号)发芽效果(GABA 含量、发芽率和芽长)的影响。试验结果表明:全程通气胁迫处理能显著加快糙米萌发速度并提高发芽后期糙米中 GABA 的含量,但是会导致芽体过长;发芽 21 h 后进行通气胁迫处理(9 h)能在提高 GABA 含量的同时,有效控制芽长在 0.2 cm 左右;采用钙离子(Ca^{2+})或铝离子(Al^{3+})进行胁迫萌发能大幅度提高发芽糙米中 GABA 的含量,当 Ca^{2+} 浓度为 35 mmol/L 时, GABA 增长率达到 44.3%;双重胁迫萌发的最佳工艺条件为:糙米在 35 mmol/L 的 Ca^{2+} 溶液中浸泡发芽 21 h 后以 1.5 L/min 的通气量通气 9 h,共发芽 30 h;在该条件下,镇糯 19 号胁迫萌发后 γ -氨基丁酸含量达到 28.18 mg/100 g,比正常发芽 36 h 的样品提高了 64.42%,发芽率提高了 2.65%。可见,通气和金属离子双重胁迫可显著提高 GABA 含量并缩短发芽周期。

关键词:糙米;胁迫萌发; γ -氨基丁酸;通气;金属离子

Abstract: In order to shorten the germination cycle of brown rice and increase the content of γ -aminobutyric acid (GABA), the effects of aeration coercion, metal ion coercion and double stress treatment on brown rice (Zhen waxy rice 19) were studied. The effects of the content, germination rate and bud length showed that the aeration treatment during the whole germination process

can significantly accelerate the germination rate of brown rice and increase the content of GABA in brown rice in the late germination stage. However, it would lead to the buds being too long. Aeration treatment for 9 h can effectively control the bud length of 0.2 cm while increasing GABA content. The coercion germination with calcium ion (Ca^{2+}) or aluminum ion (Al^{3+}) can greatly increase the content of GABA in germinated brown rice. When the Ca^{2+} solution concentration was 35 mmol/L, the GABA growth rate reached 44.3%. The optimum conditions for the germination of double coercion treatment were as follows: brown rice immersed in 35 mmol/L Ca^{2+} solution for 21 h and then ventilated with 1.5 L/min for 9 h. The germination process lasted for a total of 30 h. Under this condition, the content of γ -aminobutyric acid reached 28.18 mg/100 g which was 64.42% higher than that of normal germination for 36 h and the germination rate increased 2.65%. It can be seen that the double coercion treatment with both aeration and metal ions can significantly increase GABA content and shorten germination cycle.

Keywords: brown rice; coercion germination; γ -aminobutyric acid; aeration; metal ions

糙米是稻谷经脱壳得到的颖果,在适宜的湿度和温度下,米胚处长出芽体,即为发芽糙米。发芽的实质是糙米内部多种酶活化的过程^[1],淀粉酶^[2]、蛋白酶^[3]等将大分子物质分解成还原糖和游离氨基酸等物质^[4],不仅为芽体的生长提供助力而且能大幅度增加益生成分,提升发芽糙米的抗氧化能力^[5-6]和营养品质^[7]。

γ -氨基丁酸(γ -aminobutyric Acid, GABA)是发芽糙米中最主要的功能性成分,具有提高脑活力、改善记忆、抗焦虑抑郁、缓解神经紧张等生理功能^[8-9]。谷物中

基金项目:国家重点研发计划项目(编号:2017YFD0401103)

作者简介:张颖,女,江南大学在读硕士研究生。

通信作者:王韧(1980—),男,江南大学副教授,博士。

E-mail: nedved_wr@jiangnan.edu.cn

收稿日期:2018-10-31

GABA 含量受到底物谷氨酸和谷氨酸脱羧酶 (Glutamic acid decarboxylase, GAD) 的共同限制。据报道,在糙米发芽过程中对糙米进行适当的刺激,如金属盐胁迫^[10-11]、低温刺激^[12]、厌氧胁迫^[13]、水浸胁迫^[14]等,能大幅度提高 GABA 含量,且 GABA 的富集程度与胁迫条件有较大的关系。陈志刚^[15]的研究表明低浓度的 Ca^{2+} 能提高辽梗 294 的发芽率,最适浓度为 0.5 mmol/L,发芽 3 d 后芽长可达 0.5 cm,但未研究 GABA 含量的变化情况。Wei 等^[10-11]的研究表明 Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 能促进糙米的发芽,250,100 mg/L 分别是最佳浓度,但 Fe^{2+} 处理后 GABA 比未胁迫的发芽糙米低 0.94% 而 Zn^{2+} 处理则提高 82.8%。丁俊胄等^[13]用 N_2 和 CO_2 营造厌氧环境,结果发现 CO_2 的促进效果明显优于 N_2 ,胁迫 72 h 后 GABA 可达 965.44 mg/100 g。尽管胁迫的方式很多,但是目前对糙米发芽的胁迫处理大都只采用一种胁迫方式,而文献^[16-18]报道采用 2 种或 2 种以上处理的胁迫方式比单一胁迫对植物积累 GABA 更有效。虽然在蒋振辉^[19]的研究中也有采用通气和 Ca^{2+} 胁迫,但是 Ca^{2+} 的梯度设置少,只研究了 1.5 L/min 通气量下 0.5, 2.5, 10.0 mmol/L 的氯化钙溶液的影响,未对交互作用做详细的探究。本试验拟以镇糯 19 号为胁迫工艺的研究对象,在研究单一胁迫处理(金属离子胁迫、通气胁迫)对糙米发芽效果和富集 GABA 含量的影响的基础上,重点研究 2 种不同的胁迫处理对糙米的影响,优化了双重胁迫的处理方式和工艺条件,并以其他 8 种不同品种的糙米进行验证,以期对糙米的深加工利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

稻谷(来源与类型见表 1):2017 年 11 月收获,苍谷后的糙米经过分级筛除杂和挑选后,于 4℃ 避光保存;

无水氯化钙、次氯酸钠、无水乙酸钠等:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

GABA 标准品:中国百灵威公司;

邻苯二甲醛(OPA):生化试剂,美国 Agilent 公司;

衍生缓冲液:美国 Agilent 公司;

甲醇、乙腈:色谱纯,美国 Sigma 公司。

1.1.2 主要仪器与设备

数显恒温水浴锅:HHS-21-6 型,上海博讯实业有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9030 型,上海恒科学仪器有限公司;

高效液相色谱仪:Agilent 1260 Series 型,美国 Agilent 公司;

液相色谱柱:ZORBAX SB-Aq 型,4.6 mm × 150 mm,美国 Agilent 公司;

表 1 9 种稻谷类型及来源

Table 1 Nine types and sources of rice

糙米	类型	来源
镇糯 19	糯稻	江苏淮安米市
皖糯 1	糯稻	江苏淮安米市
凤台圆糯	糯稻	江苏无锡米市
嘉花	粳稻	江苏无锡羊尖粮食管理所
9108	粳稻	江苏无锡羊尖粮食管理所
淮五	粳稻	江苏淮安米市
湘早籼 42	籼稻	湖南农丰种业有限公司
中浙优 1	籼稻	湖南农丰种业有限公司
湘晚籼 13	籼稻	湖南农丰种业有限公司

气泵:CT-202 型,江苏森森休闲用品贸易有限公司;
游标卡尺:530-108 型,瑞士 TESA 公司。

1.2 方法

1.2.1 糙米萌发 称取 25 g 糙米样品(镇糯 19),用体积分数 0.5% 的次氯酸钠浸泡消毒 30 min,再用去离子水清洗数遍。将洗净沥干的糙米移入带有铁丝网的烧杯,铁丝网距杯底约 1 cm,添加 3~4 倍体积的去离子水使去离子水面略高于糙米,将烧杯置于 30℃ 的水浴锅中浸泡 12 h 后,在同样条件下进行发芽,每隔 12 h 换水,并取样测定发芽率、芽长和 GABA 含量,发芽结束后于 50℃ 热风干燥 5 h。

(1) 通气胁迫:将不同通气量的气泵泵头置于铁丝网与烧杯底部的空隙中,对浸泡液中鼓入新鲜的空气,通气量分别为 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 L/min,浸泡液为去离子水。对照样设为去离子水浸泡发芽 36 h 且未通气处理的发芽糙米。

(2) 金属离子胁迫:选择 5 种金属离子浸泡液,分别为硫酸锌、氯化镁、氯化钙、硫酸铜、硫酸铝,浓度参见表 2,其中低浓度分别参考了 Wei 等^[11]和李晓丹等^[20]的,高浓度为 5 倍低浓度,发芽时间为 30 h。对照样设为去离子水浸泡发芽 36 h 且未通气处理的发芽糙米。

(3) 双重胁迫:在确定通气方式和金属离子浸泡液种类的基础上,以 GABA 含量为主要指标,优化双重胁迫萌

表 2 5 种金属离子浸泡液的种类和浓度

Table 2 Five types and concentrations of the infusion solution mg/L

浸泡液种类	低浓度	高浓度
硫酸锌	500	2 500
氯化镁	1 000	5 000
氯化钙	111	555
硫酸铜	60	300
硫酸铝	1 000	5 000

发的工艺条件。对照样设为去离子水浸泡发芽 36 h 且未通气处理的发芽糙米。

1.2.2 芽长及发芽率的测定

(1) 芽长:参照 GB/T 3543.4—1995,修改如下:随机选取 30 粒发芽糙米籽粒,使用游标卡尺测定其长度,然后取平均值作为芽长。

(2) 发芽率:参照温坤芳等^[21]的方法,修改如下:取 25 g 糙米样品在一定条件下进行发芽试验,发芽结束后确定发芽颗粒数和未发芽颗粒数并计算发芽率。

1.2.3 GABA 含量的测定 参照张继红等^[22]和李勇等^[23]的方法采用柱前衍生法测定,其中 GABA 的测量使用紫外检测器于 388 nm 处进行检测,流动相 A 为 0.04 mol/L 的乙酸钠溶液(pH 为 7.2),流动相 B 为甲醇—乙腈—水(体积比 2:2:1),洗脱时间 38 min,柱温 40 °C。

1.2.4 验证实验 分别选粳米、籼米各 3 种和糯米 2 种进行双重胁迫萌发效果的验证。浸泡液为 35 mmol/L 的氯化钙溶液,培养温度 30 °C,培养时间 30 h。在发芽至 21 h 时进行通气,通气量为 1.5 L/min,发芽 30 h 时停止通气,共通气 9 h。发芽糙米样品经干燥后按照 1.2.3 方法测定 GABA 含量。以去离子水浸泡发芽 36 h 且未通气处理的发芽糙米为对照样。

1.3 数据分析

所有试验均重复 3 次,结果以(平均值±标准差)表示。应用 SPSS 软件进行方差分析,显著性分析采用

Duncan's 多重检验, $P<0.05$ 表示差异显著, $P<0.01$ 表示差异极显著。

2 结果与分析

2.1 通气胁迫萌发

全程通气处理对发芽糙米 GABA 含量和芽长的影响如图 1(a)、(b)所示。浸泡液为去离子水时,发芽糙米中 GABA 含量随着通气处理时间的变化呈不同的趋势[图 1(a)]。发芽 24 h 之前,通气胁迫萌发样品的 GABA 含量略低于对照样,可能是发芽初期糙米处于吸水复苏阶段,当吸水率达到糙米自重的 15%~18% 时开始发芽,30% 时可正常发芽^[24]。通气向浸泡液中鼓入空气(室温)可能会降低浸泡液温度(30 °C)从而降低糙米的吸水速率。此外,通气会增加水中溶解氧的含量,而未通气的糙米在耗尽浸泡液中的氧气后处于低氧环境,以无氧呼吸为主,糙米产生应激反应导致 GAD 活性更高^[25],有利于 GABA 的生成。发芽 24 h 的糙米吸水已达到饱和状态,此时吸水速率降到最低,呼吸速率达到最高,通气处理为芽体的生长提供充足的氧气,芽体在延长过程中 GABA 大量生成。1.0 L/min 通气处理 30 h 的糙米 GABA 含量为 24.24 mg/100 g,与对照相比提高 15%。通气量再增大, GABA 含量反而有所下降。这表明,在发芽后期适当的通气处理有利于糙米中 GABA 含量的提高。如图 1(b)所示,通气胁迫萌发初期,糙米胚芽缓慢生长。发芽 30 h

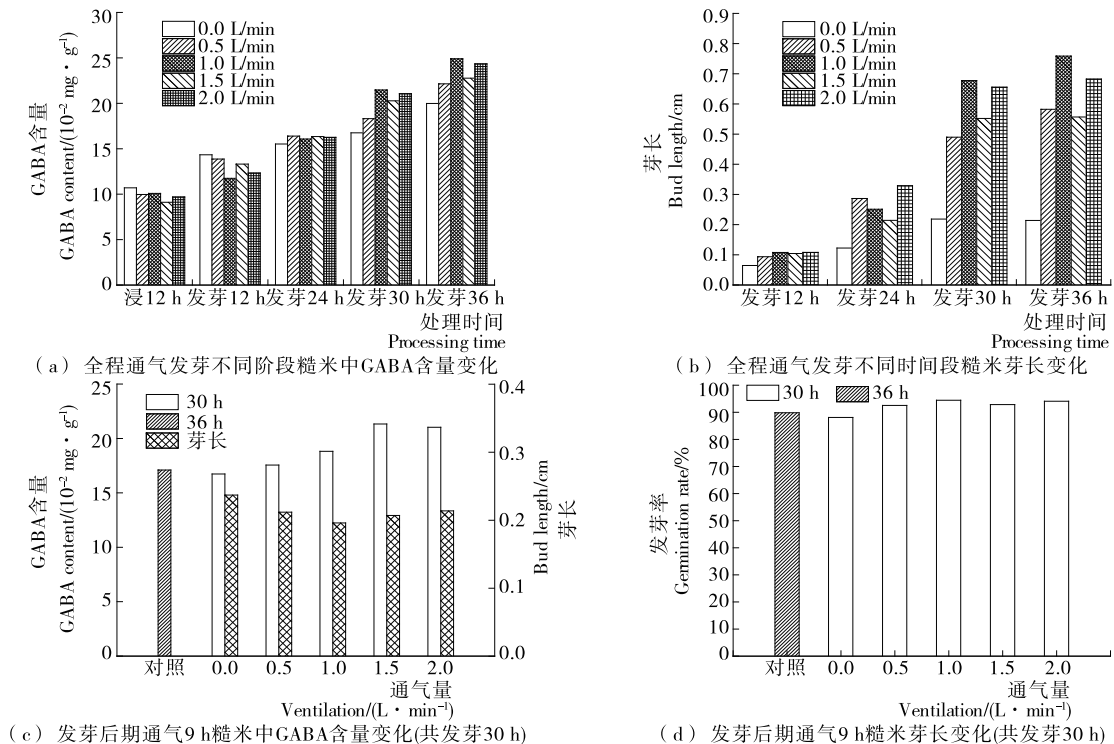


图1 通气处理对发芽糙米 GABA 含量、芽长和发芽率的影响

Figure 1 Effects of ventilation on GABA content and bud length of germinated brown rice

后,芽体生长速率加快,芽长可达到 0.5 cm 左右,此时未通气的糙米芽长约为 0.2 cm,通气处理对芽长的影响在糙米外观图(图 2)中表现的更为直观。根据 DB 32/T 2309—2013《发芽糙米通用规范》,发芽糙米的芽长应在 0.2 cm 以内,显然全程通气工艺并不适用。

结合全程通气对 GABA 含量和芽长的影响,考虑缩短通气时间并采用发芽后期通气的方式,即从发芽 21 h 后开始通气,通气时间为 9 h,共发芽 30 h。由图 1(c)可知,通气 9 h 发芽的糙米中 GABA 含量高于不通气的对照样。通气量低于 1.5 L/min 时,GABA 含量随通气量增大而升高,但高于 1.5 L/min 后略微下降。这与王玉萍

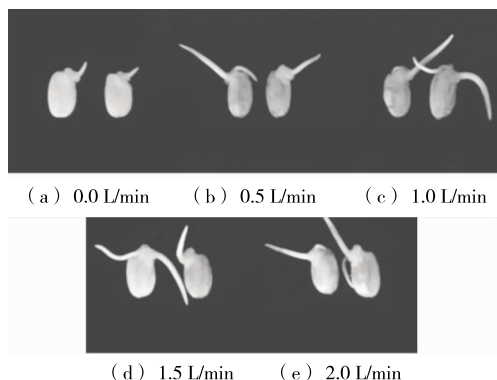
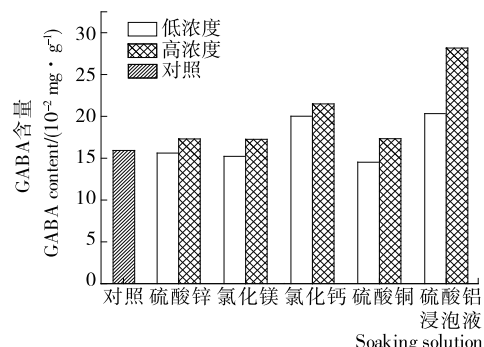
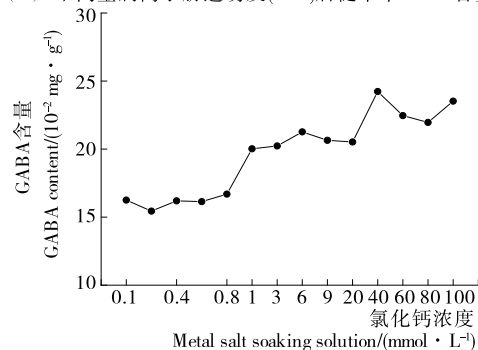


图 2 全程通气条件下发芽糙米的外观图

Figure 2 Appearance map of germinated brown rice with different ventilation



(a) 不同金属离子胁迫萌发(30 h)后糙米中GABA含量

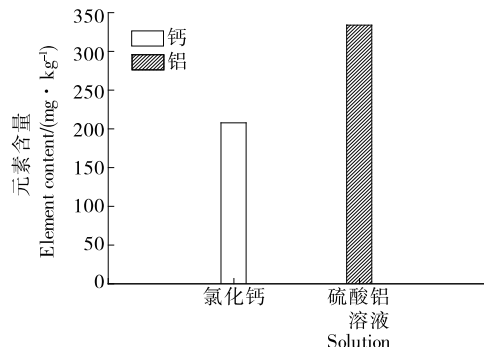


(c) 氯化钙浓度(0.1~100.0 mmol/L)对GABA含量的影响

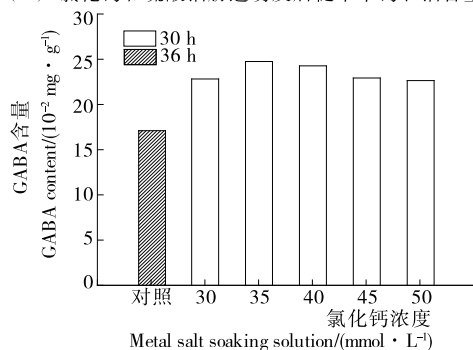
等^[26]的结果一致,但最佳通气量稍有不同,可能是糙米原料存在差异。同时,采用发芽后期通气处理 9 h 的工艺能有效控制发芽糙米的芽长,其中通气量为 1.5 L/min 的芽长约为 0.2 cm,符合标准。此外,通气处理还略微提升了糙米的发芽率,如图 1(d)所示,未通气处理的糙米发芽率为 88.10%,而经 9 h 通气处理的糙米发芽率均可达到 90%。因此,确定通气条件为浸泡发芽 21 h 后以 1.5 L/min 的速率进行通气处理 9 h,共发芽 30 h。

2.2 金属离子胁迫萌发

分别选择硫酸锌、氯化镁、氯化钙、硫酸铜和硫酸铝 5 种金属盐作为浸泡液探究金属离子对发芽效果的影响,对照样为去离子水发芽 36 h 的糙米。如图 3(a)所示,氯化钙和硫酸铝处理能显著提高发芽糙米中 GABA 含量,而且高浓度比低浓度更能促进糙米产生 GABA。GAD 催化谷氨酸脱羧生成 GABA,而调控该过程的 GAD 被激活的前提是 GAD 结合位点与钙离子和钙调蛋白的复合物相结合,因此, Ca^{2+} 的添加能促进激活 GAD^[16],从而促进 GABA 的生成。 Al^{3+} 对 GABA 富集效果的研究还未见报道,李晓丹等^[20]发现 Al^{3+} 能够胁迫苦荞起到富集黄酮的效果,具体的机理目前仍不清楚,还有待进一步的研究。经测定,氯化钙、硫酸铝胁迫发芽 30 h 的糙米中钙和铝的残留量分别为 208,334 mg/kg[图 3(b)],铝残留量高于 GB 2762—2005《食品中污染物限量标准》中规定的上限 (100 mg/kg)。因此, Ca^{2+} 更适合用于糙米的胁迫萌发。



(b) 氯化钙和硫酸铝胁迫萌发后糙米中钙、铝含量



(d) 氯化钙浓度(30~50 mmol/L)对GABA含量的影响

图 3 金属离子胁迫萌发对发芽糙米中 GABA 含量的影响

Figure 3 Effect of calcium chloride on content of GABA in germinated brown rice

如图 3(c) 所示,糙米在浓度梯度为 0.1 ~ 100.0 mmol/L 的氯化钙中浸泡发芽,GABA 含量呈阶梯式上升趋势。这与韩永斌等^[27]的报道稍有不同,并非严格意义上的低浓度促进、高浓度抑制。在氯化钙浓度为 40 mmol/L 时,GABA 含量呈现最高值,因此选择 30 ~ 50 mmol/L 梯度进一步试验。由图 3(d)可知,氯化钙浓度为 35 mmol/L 时,GABA 含量最高为 24.71 mg/100 g,继续提高 Ca^{2+} 浓度,GABA 含量呈下降趋势。因此,在随后的双重胁迫萌发的研究中,金属离子选用 Ca^{2+} ,考察浓度为 25 ~ 45 mmol/L。

2.3 糙米双重胁迫萌发

2.3.1 Ca^{2+} 浓度对糙米双重胁迫萌发效果的影响 由图 4(a)可知,在 1.5 L/min 通气的条件下,GABA 含量随着氯化钙浓度的增加呈先上升后降低的趋势,当氯化钙浓度为 35 mmol/L 时,达到最高值 26.47 mg/100 g。这

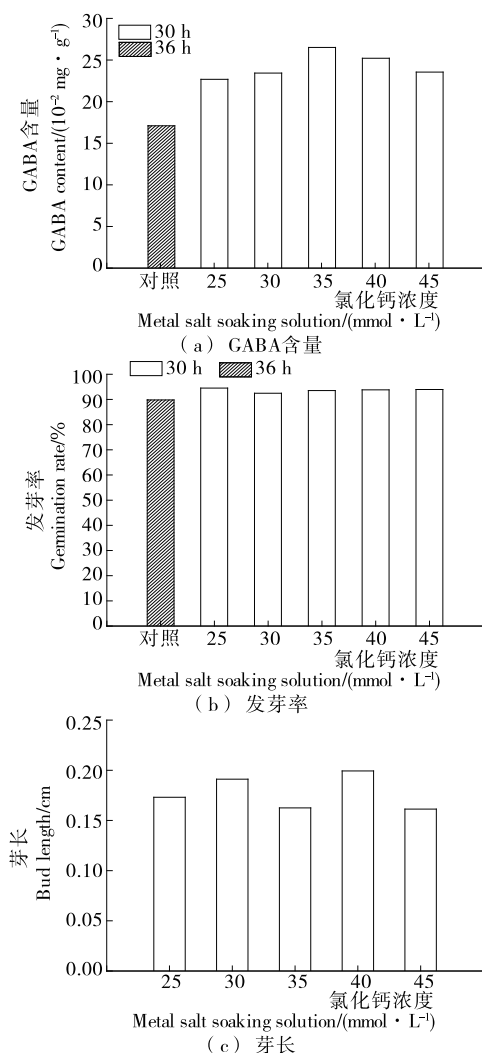


图 4 Ca^{2+} 浓度对糙米双重胁迫萌发效果的影响

Figure 4 Effect of calcium chloride on content of GABA in germinated brown rice

可能是 24 h 前只有氯化钙胁迫,此阶段氯化钙对 GABA 的作用与单一胁迫阶段相同,24 h 后加入通气处理,糙米有氧呼吸速率提高,GABA 生成量比单一胁迫阶段高。GABA 的生成与消耗是一个动态平衡的过程^[28],即 GAD 将谷氨酸转化为 GABA 的同时,GABA 作为 GABA 转氨酶的底物也在源源不断地被消耗。当 GABA 累积到一定程度,在 GABA 转氨酶的作用下,GABA 转化为琥珀酸半醛的速度也相应增加,从而导致 GABA 含量呈下降趋势。不同氯化钙浓度条件下,双重胁迫萌发后糙米的发芽率和芽长分别见图 4(b)、(c)。双重胁迫萌发的糙米,发芽率显著高于对照组,但是不同 Ca^{2+} 浓度条件下糙米发芽率的区分不明显。发芽糙米的芽长均在 0.2 cm 以内,不同 Ca^{2+} 浓度条件下糙米芽长区别不大。因此,最佳的氯化钙溶液浓度是 35 mmol/L。

2.3.2 通气量对糙米双重胁迫萌发效果的影响 由图 5(a)可知,在 35 mmol/L 的氯化钙溶液浸泡下,随着

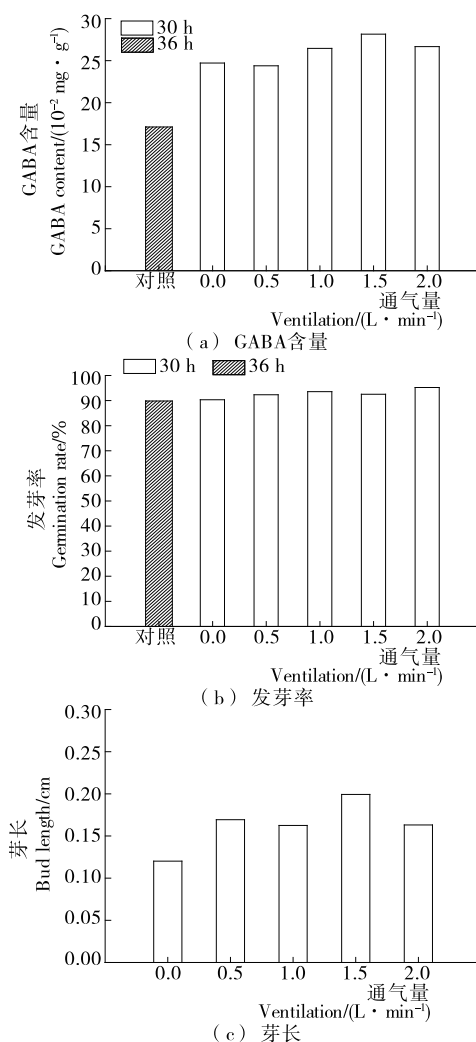


图 5 通气量对糙米双重胁迫萌发效果的影响

Figure 5 Effects of ventilation treatment on germination of brown rice

通气量的增加,糙米中 GABA 含量呈先缓慢增长后下降的趋势。相比于单一的 9 h 通气处理,35 mmol/L 的氯化钙胁迫能大幅度提高 GABA 产率,因此不同通气量条件下,GABA 的变化较小。由图 5(b)、(c)可知,通气处理的糙米发芽率显著高于不通气处理的,双重胁迫的糙米发芽率(92%以上)也高于发芽 36 h 的对照组(89.89%)。可见,通气处理对糙米的发芽率略有提升的作用。此外,双重胁迫处理的糙米芽长均在 0.2 cm 左右。因此,以 GABA 含量为主要参考指标,确定了糙米双重胁迫萌发的工艺为:在 35 mmol/L 的氯化钙溶液中浸泡发芽 21 h 后以 1.5 L/min 的通气量通气 9 h,共发芽 30 h。

2.4 糙米双重胁迫萌发效果验证

采用所确定的双重胁迫萌发工艺,对其他 8 种糯米、粳米和籼米分别进行发芽试验。结果表明,经过双重胁迫发芽的糙米中 GABA 含量显著高于对照样的(图 6),且 GABA 的增长率均 >50%,表明双重胁迫萌发工艺对各品种的糙米具有普遍适用性。其中,中浙优 1 和湘晚粳 13 这两种糙米的 GABA 的增长率分别达到了 134.40% 和 116.52%,提升效果突出。

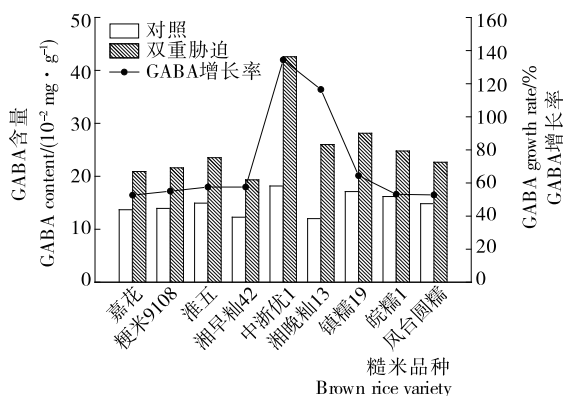


图 6 双重胁迫萌发处理对不同品种糙米 GABA 含量的影响

Figure 6 Content of GABA in brown rice of different varieties under multiple stress germination was compared with that of the control group

3 结论

经过对发芽糙米进行双重胁迫萌发的探究,确定最佳萌发工艺条件为:35 mmol/L 的氯化钙溶液为浸泡液,发芽至 21 h 时以 1.5 L/min 的通气量通气处理,共发芽 30 h,此工艺下制备的发芽糙米 GABA 含量为 28.15 mg/100 g,经验证,双重胁迫萌发的糙米 GABA 含量均比未胁迫的提高 50%。同时,在通气和 Ca^{2+} 的胁迫处理下,发芽周期比普通发芽糙米短,发芽率也比普通发芽糙米高,并且该工艺适用于多种糙米品种。利用通气胁迫能有效减缓微生物的滋生与无氧发酵,但是本研究采用的浸泡式发芽方法会产生大量的废水,废水的处理与利用仍有待进

一步的研究,由于废水中可能存在大量的 GABA,废弃浸泡液中 GABA 的提取与纯化也是研究的一个方向。

参考文献

- [1] 丁俊青, 刘贞, 赵思明, 等. 糙米发芽过程中内源酶活力及主要成分的变化[J]. 食品科学, 2011, 32(11): 29-32.
- [2] SINGH A, SHARMA S, SINGH B. Germination behavior, physico-nutritional properties, and diastase activity of brown rice as influence by germination time and temperature[J]. Acta Alimentaria, 2018, 47(1): 70-79.
- [3] LI Cui-juan, CAO Xiao-hong, GU Zhen-xin, et al. A preliminary study of the protease activities in germinating brown rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2011, 91(5): 915-920.
- [4] 吴凤凤. 发芽对糙米主要营养成分、生理功效和加工特性的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2013: 31-40.
- [5] MOHD E N, ABDUL KADIR K K, AMOM Z, et al. Antioxidant activity of white rice, brown rice and germinated brown rice (in vivo and in vitro) and the effects on lipid peroxidation and liver enzymes in hyperlipidaemic rabbits[J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 1 306-1 312.
- [6] 孙术国, 杨涛, 林亲录, 等. 加工方式对稻米抗氧化性的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(6): 132-134.
- [7] WU Feng-feng, YANG Na, TOURÉ A, et al. Germinated brown rice and its role in human health[J]. Critical Reviews in Food Science & Nutrition, 2013, 53(5): 451-463.
- [8] SAIKUSA T, HORINO T, MORI Y. Accumulation of β -aminobutyric acid (Gaba) in the rice germ during water soaking[J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 2008, 58(12): 2 291-2 292.
- [9] 黄金, 秦礼康, 石庆楠, 等. 藜麦萌芽期营养与功能成分的动态变化[J]. 食品与机械, 2017, 33(5): 54-58.
- [10] WEI Yan-yan, SHOHAG M J I, WANG Yu-yan, et al. Effect of zinc sulfate fortification in germinated brown rice on seed zinc concentration, bioavailability, and seed germination[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(7): 1 871.
- [11] WEI Yan-yan, SHOHAG M J I, FENG Ying, et al. Effect of ferrous sulfate fortification in germinated brown rice on seed iron concentration and bioavailability[J]. Food Chemistry, 2013, 138(2/3): 1 952-1 958.
- [12] 丁俊青, 周强, 杨特武, 等. 低温和低氧储藏对糙米发芽前后 γ -氨基丁酸含量的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(1): 1-7.
- [13] 丁俊青, 杨特武, 周强, 等. 厌氧胁迫对发芽糙米中 γ -氨基丁酸含量变化的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(2): 6-10.
- [14] KOMATSUZAKI N, TSUKAHARA K, TOYOSHIMA H, et al. Effect of soaking and gaseous treatment on GABA content in germinated brown rice[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 78(2): 556-560.

(下转第 77 页)

- structures with tunable SERS properties[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 171(2 017): 499-506.
- [18] GRABAR K C, FREEMAN R G, HOMMER M B, et al. Preparation and characterization of Au colloid monolayers[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(4): 735-743.
- [19] LARMOUR I A, FAULDS K, GRAHAM D. SERS activity and stability of the most frequently used silver colloids[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2012, 43(2): 202-206.
- [20] PEI Lu, OU Yi-ming, YU Wan-song, et al. Au-Ag core-shell nanospheres for surface-enhanced Raman scattering detection of sudan I and sudan II in chili powder[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 16(1): 1-8.
- [21] WANG Zhe-zhe, WEN Xin, FENG Zhuo-hong, et al. Highly ordered Au-Ag alloy arrays with tunable morphologies for surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345(1): 389-394.
- [22] 刘江美, 严丽萍, 刘文涵, 等. 表面增强拉曼光谱内标法测定亚胺硫磷农残含量[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(5): 605-608.
- [23] 汪宣, 杜一平, 徐莹, 等. 金纳米颗粒修饰的粉末状多孔材料用于固相萃取及原位超灵敏度表面增强拉曼光谱检测[J]. *光散射学报*, 2014, 26(3): 224-228.
- [24] FAN Yu-xia, LAI Ke-qiang, RASCO B, et al. Analyses of phosmet residues in apples with surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Food Control*, 2014, 37: 153-157.
- [25] FRENS G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions[J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.
- [26] PEI Lu, HUANG Yi-qun, LI Chun-ying, et al. Detection of triphenylmethane drugs in fish muscle by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with Au-Ag core-shell nanoparticles[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2 014: 731-747.
- [27] OLSON T Y, SCHWARTZBERG A M, ORME C A, et al. Hollow gold-silver double-shell nanospheres: structure, optical absorption, and surface-enhanced Raman scattering [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(16): 6 319-6 329.
- [28] ALI H R H, EDWARDS H G M, KENDRICK J, et al. Vibrational spectroscopic study of terbutaline hemisulphate[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 72(4): 715-719.
- [29] CSILLA M, LEONTIN D, VASILE C, et al. Detection of thiabendazole applied on citrus fruits and bananas using surface enhanced Raman scattering[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145(15): 814-820.
- [30] JOO S W, CHUNG T D, JANG W C, et al. Surface-enhanced Raman scattering of 4-cyanobiphenyl on gold and silver nanoparticle surfaces[J]. *Langmuir*, 2002, 18(23): 8 813-8 816.
- [31] FERNANDEZ-GONZALEZ A, MONTEJO-BERNARDO J M, RODRIGUEZ-PRIETO H, et al. Easy-to-use analytical approach based on ATR-FTIR and chemometrics to identify apple varieties under protected designation of origin (PDO)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2014, 108: 166-172.
- (上接第 60 页)
- [15] 陈志刚. 钙和赤霉处理对糙米发芽过程中生理生化及主要物质变化的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2003: 30-31.
- [16] OH S H. Stimulation of gamma-aminobutyric acid synthesis activity in brown rice by a chitosan/glutamic acid germination solution and calcium/calmodulin[J]. *Journal of Biochemistry & Molecular Biology*, 2003, 36(3): 319.
- [17] YOUN Y S, PARK J K, JANG H D, et al. Sequential hydration with anaerobic and heat treatment increases GABA (γ -aminobutyric acid) content in wheat [J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(4): 1 631-1 635.
- [18] YIN Yong-qi, YANG Run-qiang, GUO Qiang-hui, et al. NaCl stress and supplemental CaCl_2 , regulating GABA metabolism pathways in germinating soybean [J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 238(5): 781-788.
- [19] 蒋振晖. Ca^{2+} 和通气处理对糙米发芽过程中主要物质变化的影响及 γ -氨基丁酸富集技术研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2003: 36-43.
- [20] 李晓丹, 王莉, 王韧, 等. 金属盐离子对苦荞萌发及其总黄酮含量的影响[J]. *中国粮油学报*, 2012, 27(10): 26-31.
- [21] 温坤芳, 林亲录, 吴跃, 等. 浸泡工艺对糙米发芽率的影响[J]. *粮食与饲料工业*, 2012, 12(2): 5-9.
- [22] 张继红, 康绍英. 高效液相色谱法测定发芽米胚芽中的 γ -氨基丁酸[J]. *食品与机械*, 2011, 27(4): 82-83.
- [23] 李勇, 刘建伟, 袁娇, 等. HPLC 柱前衍生法测定发芽糙米中 γ -氨基丁酸的含量[J]. *食品与机械*, 2014, 30(4): 119-121.
- [24] 陆勇伟, 陈生良, 汪毛毛, 等. 单季晚稻种子通气催芽技术研究[J]. *农业与技术*, 2018, 38(14): 27.
- [25] WATCHARAPARPAIBOON W, LAOHAKUNJIT N, KERDCHOECHUEN O. An improved process for high quality and nutrition of brown rice production[J]. *Food Science & Technology International*, 2010, 16(2): 147-158.
- [26] 王玉萍, 韩永斌, 蒋振辉, 等. 通气处理对发芽糙米生理活性及主要物质含量影响[J]. *扬州大学学报: 农业与生命科学版*, 2005, 26(4): 91-94.
- [27] 韩永斌, 顾振新, 蒋振辉. Ca^{2+} 浸泡处理对发芽糙米生理指标和 GABA 等物质含量的影响[J]. *食品科学*, 2006, 27(10): 58-61.
- [28] KHWANCHAI P, CHINPRAHAST N, PICHYANGKURA R, et al. Gamma-aminobutyric acid and glutamic acid contents, and the GAD activity in germinated brown rice (*Oryza sativa* L.): Effect of rice cultivars[J]. *Food Science & Biotechnology*, 2014, 23(2): 373-379.