

大豆甾醇酯的物理性质及其对鱼油氧化稳定性的影响

窦伟国,姚双燕,汤桂云,张沁强,刘 伟,陈竞男

(河南工业大学 粮油食品学院,郑州 450001)

摘要:旨在为大豆甾醇酯(SSEs)的合理高效利用提供理论依据,以大豆甾醇(SS)和脂肪酸为原料,采用酶法制备了大豆甾醇油酸酯(SSO)、大豆甾醇亚油酸酯(SSL)和大豆甾醇共轭亚油酸酯(SSC),采用化学法制备了大豆甾醇棕榈酸酯(SSP)和大豆甾醇硬脂酸酯(SSS),分析了5种SSEs的脂溶性、熔融结晶特性及热稳定性,并探究了不同添加量SSEs对鱼油氧化稳定性的影响。结果表明:SSO、SSL和SSC的脂溶性远高于SS,而SSP和SSS的脂溶性相较于SS并无明显改善;差示扫描量热与热重分析表明SS与不饱和脂肪酸的酯化反应比饱和脂肪酸能更有效地降低SS的熔点和结晶点,其热稳定性顺序为大豆甾醇饱和脂肪酸酯>大豆甾醇不饱和脂肪酸酯>SS。SSEs添加量为0.1%和1%时,5种SSEs对鱼油均具有较好的抗氧化性。综上,不饱和大豆甾醇酯相较于SS具有良好的脂溶性,在油脂的抗氧化方面具有良好的应用前景。

关键词:大豆甾醇;大豆甾醇酯;物理性质;抗氧化;鱼油

中图分类号:TS229;TQ645.9+8 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)11-0050-06

Physical properties of soybean sterol esters and their effect on the oxidation stability of fish oil

DOU Weiguo, YAO Shuangyan, TANG Guiyun,
ZHANG Qinqiang, LIU Wei, CHEN Jingnan

(College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Aiming to provide a theoretical basis for the rational and efficient use of soybean sterol esters (SSEs), soybean sterol oleate (SSO), soybean sterol linoleate (SSL) and soybean sterol conjugated linoleate (SSC) were prepared by enzymatic method, and soybean sterol palmitate (SSP) and soybean sterol stearate (SSS) were prepared by chemical method, using soybean sterol (SS) and fatty acids as raw materials. The lipid solubility, melting and crystallization properties and thermal stability of the five SSEs were analyzed and the effects of SSEs on the oxidation stability of fish oil were investigated. The results showed that the solubility of SSO, SSL and SSC in soybean oil was much higher than that of SS, while the solubility of SSP and SSS in soybean oil was not significantly improved compared with that of SS. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis showed that the esterification reaction between SS and unsaturated fatty acids was more effective than that between SS and saturated fatty acids in lowering the melting point and crystallization point of SS, and the order of their thermal stabilities were saturated fatty acid esters of soybean sterol > unsaturated fatty acid esters of soybean sterol > SS. The five SSEs showed good antioxidant properties in fish oil when the SSEs were added at 0.1% and 1%. In conclusion, unsaturated fatty acid esters of soybean sterol have good lipid solubility compared with SS, and have good application prospects in antioxidant of oils.

Key words: soybean sterol; soybean sterol esters; physical property; antioxidation; fish oil

收稿日期:2023-03-07;修回日期:2024-07-07

基金项目:国家自然科学基金项目(31801501)

作者简介:窦伟国(1999),男,硕士研究生,研究方向为脂质化学与品质(E-mail)1913791352@qq.com。

通信作者:陈竞男,副教授(E-mail)chenjingnan813@126.com。

大豆甾醇(Soybean sterol,SS)是从大豆油加工副产物中提取、纯化得到的,其主要由 β -谷甾醇、

菜油甾醇、豆甾醇等组分构成^[1]。研究表明,SS能显著降低人体血清中低密度脂蛋白胆固醇(LDL-C)和总胆固醇(TC)的浓度,有效预防心血管疾病的发生^[2]。此外,SS还具有抗病毒、抗菌^[3]、抗炎^[4]和抗氧化^[5]等功能。近年来,SS及其酯已被广泛添加到多种食品^[6]和膳食补充剂中^[7-8]。但SS在水和油中的溶解性都较差,造成其生物利用度有限^[9-10]。为提高SS的脂溶性,常通过与脂肪酸酯化的方法对其进行改性^[11]。

无论是游离态还是酯态的SS均易氧化降解,生成氧化产物(POPs)和聚合物,聚合物进一步分解产生植物甾醇碎片分子、挥发性化合物和低聚物^[12]。目前关于大豆甾醇酯(SSEs)的研究多集中在其氧化稳定性和POPs的形成^[13-14],而关于SSEs对油脂氧化稳定性的影响研究较少。

天然植物油除含有植物甾醇外,还含有生育酚和谷维素等微量成分,这些微量成分可能对植物甾醇抗氧化性产生一定的协同或拮抗作用^[15-16]。因此,本研究选择不含任何外源抗氧化剂和内源性甾醇的鱼油作为脂质基质,合成了5种SSEs,即大豆甾醇棕榈酸酯(SSP)、大豆甾醇硬脂酸酯(SSS)、大豆甾醇油酸酯(SSO)、大豆甾醇亚油酸酯(SSL)和大豆甾醇共轭亚油酸酯(SSC),研究了SSEs的物理性质及其对油脂氧化稳定性的影响规律,以期SSEs的高效利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

SS(纯度95%,其中 β -谷甾醇45%、菜油甾醇26%、豆甾醇24%、菜籽甾醇4%),武汉远成共创科技有限公司;共轭亚油酸酯(纯度95%),自制;胆固醇棕榈酸酯、硬脂酸酯、油酸酯、亚油酸酯标准品(纯度99%),美国Sigma-Aldrich公司;棕榈酸、硬脂酸、油酸、共轭亚油酸、亚油酸,阿拉丁试剂(上海)有限公司;鱼油(无外源抗氧化剂,其脂肪酸组成为豆蔻酸8.62%、棕榈酸19.85%、棕榈油酸10.41%、硬脂酸4.21%、油酸16.01%、亚油酸1.33%、芥酸1.38%、二十碳五烯酸12.74%、二十二碳六烯酸24.65%、其他0.80%),宝鸡国康生物科技有限公司。

乙醚、冰乙酸、正己烷、硫酸氢钠,均为分析纯,天津市科密欧有限公司;正己烷,色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;异丙醇,色谱纯,美国生物VBS高纯色谱分析试剂。

1.1.2 仪器与设备

e2695 Waters 高效液相色谱仪、370 DTGS 傅里

叶红外光谱仪,美国PE公司;449 C 差示扫描量热仪(DSC),德国Netzsch Sta公司;热重分析仪(TGA),美国TA公司。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆甾醇酯的制备

参考李姐汨等^[11]的方法,采用酶法催化制备大豆甾醇不饱和脂肪酸酯(SSO、SSL、SSC)。在25 mL反应管中依次加入109.1 mg SS、221.3 mg 不饱和脂肪酸(油酸、亚油酸、共轭亚油酸)、6% CRL 脂肪酶(以大豆甾醇和不饱和脂肪酸的总质量计),密封充入氮气,取5 mL 异辛烷加入反应管中,并将反应管置于50℃的恒温磁力搅拌器中反应48 h,得到粗大豆甾醇不饱和脂肪酸酯。然后采用柱层析法对粗大豆甾醇不饱和脂肪酸酯进行纯化(洗脱剂正己烷-乙醚-冰乙酸,体积比90:10:2),旋蒸除去溶剂后,得到纯化大豆甾醇不饱和脂肪酸酯,经液相色谱检测,SSO、SSL和SSC纯度均达到99%以上。

参考姜兴兴等^[17]的方法,采用化学法催化制备大豆甾醇饱和脂肪酸酯(SSP和SSS)。将SS、棕榈酸/硬脂酸(物质的量比1:1.2)、5%硫酸氢钠(以大豆甾醇和饱和脂肪酸的总质量计)依次加入25 mL反应管中,混合物在130℃下反应8 h,冷却,分液漏斗水洗3~4次除去硫酸氢钠,真空干燥后即得到粗大豆甾醇饱和脂肪酸酯。按上述柱层析法对粗大豆甾醇饱和脂肪酸酯进行纯化,得到纯化大豆甾醇饱和脂肪酸酯,经液相色谱检测,SSP和SSS纯度均达到99%以上。

1.2.2 大豆甾醇酯物理性质的测定

1.2.2.1 脂溶性

参考饶小勇等^[18]的方法,并稍作修改。将过量的SSEs和SS分别加入到装有2 g大豆油的50 mL三角烧瓶中,分别在25℃和60℃下超声溶解60 min,离心后取上层澄清的油脂,准确称取500 mg上述油样于25 mL烧瓶中,加入5 mL 1.00 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液,80℃水浴回流1 h,反应完成后,加入5 mL 蒸馏水。用10 mL 正己烷萃取3次,合并上清液,旋转蒸发除去溶剂后,对得到的产物进行复溶,过0.22 μ m 滤膜,进高效液相色谱仪分别测定大豆油中溶解的SSEs和SS的含量。

高效液相色谱条件:进样量10 μ L;硅胶色谱柱(5 μ m \times 4.6 mm \times 250 mm);柱温30℃;等度洗脱,流动相A为正己烷-异丙醇(体积比20:1),流动相B为100%正己烷,流速0.8 mL/min;紫外检测波长232 nm。

按式(1)计算 SSEs 和 SS 的溶解度(Y)。

$$Y = \frac{m_1 - m_0}{10m_2} \quad (1)$$

式中: m_0 为未添加 SSEs/SS 的大豆油中甾醇质量,mg; m_1 为添加 SSEs/SS 的大豆油中甾醇质量,mg; m_2 为大豆油质量,g。

1.2.2.2 DSC 分析

用差示扫描量热仪测定 SSEs 的结晶和熔化温度。测定条件:氮气环境,流量 20 mL/min;温度从 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.2.3 TGA 分析

用热重分析仪测定 SSEs 的热分解温度。测定条件:氮气环境,温度从 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 大豆甾醇酯对鱼油氧化稳定性的影响

分别将 SS 和 5 种 SSEs 添加到鱼油中,调配成添加量分别为 0.005%、0.1% 和 1% (以鱼油质量计)的油脂体系,置于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中持续加速氧化 6 h,每隔 1 h 对其进行充分搅拌,交换其在烘箱内的位置并取样。整个取样过程结束后,剩余的油脂量要占到总油脂量的 70%。按照参考文献[19]的方法测定鱼油在不同氧化时间下的过氧化值及 p -茴香胺值。

1.2.4 数据统计与分析

所得的数据结果采用 2 次平行实验的“平均值 \pm 标准偏差”表示,结合 SPSS 数据处理软件进行统计分析。 $p < 0.05$ 表示差异显著, $p < 0.01$ 表示差异极显著。使用 Origin 8.5 软件绘图。

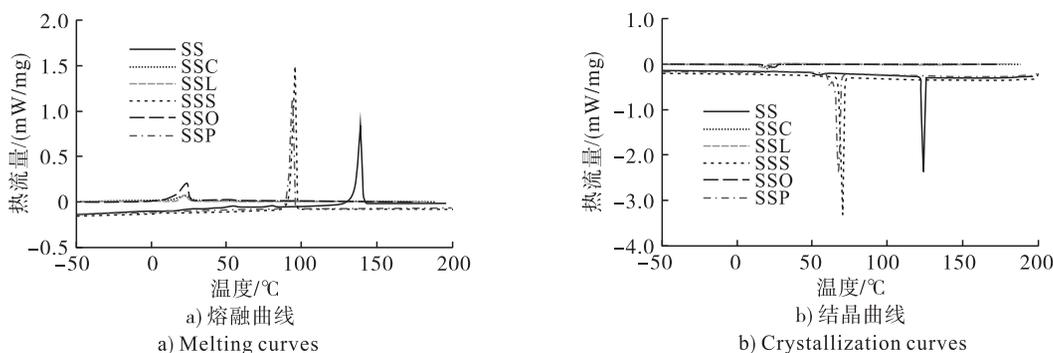


图 1 SSEs 和 SS 的 DSC 熔融曲线和结晶曲线

Fig. 1 DSC melting curves and crystallization curves of soybean sterol and soybean sterol esters

由图 1 可知,SSO、SSL 及 SSC 的熔点(21.97 、 21.56 、 $21.59\text{ }^{\circ}\text{C}$)和结晶点(23.87 、 17.58 、 $20.60\text{ }^{\circ}\text{C}$)明显低于 SSP 和 SSS 的(熔点 93.39 、 $94.08\text{ }^{\circ}\text{C}$,结晶点 67.50 、 $69.66\text{ }^{\circ}\text{C}$)。所有 SSEs 的熔点和结晶点均显著低于 SS 的(熔点 $138.35\text{ }^{\circ}\text{C}$,结晶点 $123.42\text{ }^{\circ}\text{C}$),这与之前的研究结果^[21-22]一致。由此可知,酯化过

2 结果与讨论

2.1 大豆甾醇酯物理性质

2.1.1 脂溶性

SSEs 和 SS 在室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)与加热条件($60\text{ }^{\circ}\text{C}$)下在大豆油中的溶解度如表 1 所示。

表 1 大豆甾醇(酯)在大豆油中的溶解度

Table 1 Solubility of soybean sterol (esters) in soybean oil

溶解温度/ $^{\circ}\text{C}$	溶解度/(g/100 g)					
	SS	SSP	SSS	SSO	SSL	SSC
25	1.10	0.61	0.40	7.87	21.28	50.99
60	2.32	2.27	1.99	43.5	52.26	65.20

由表 1 可知,在室温($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下,SS 在大豆油中的溶解度为 $1.10\text{ g}/100\text{ g}$,而 SSL 与 SSC 的溶解度远大于 SS,分别达到 $21.28\text{ g}/100\text{ g}$ 与 $50.99\text{ g}/100\text{ g}$,Deng 等^[20]的研究也得到相似的结果。SSO 在室温下的溶解度约为 SS 的 7 倍,而 SSP 与 SSS 的溶解度均略低于 SS。在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,大豆甾醇不饱和脂肪酸酯的溶解度显著增加,其中 SSC 的溶解度约为 SS 的 30 倍,但大豆甾醇饱和脂肪酸酯的溶解度与 SS 相比并没有显著提高。可见,大豆油中 SS 和 SSEs 的溶解度与温度呈正相关,且大豆甾醇不饱和脂肪酸酯在大豆油中的溶解度远高于 SS 和大豆甾醇饱和脂肪酸酯的,这表明 SS 与饱和脂肪酸酯化不能显著提高其脂溶性。

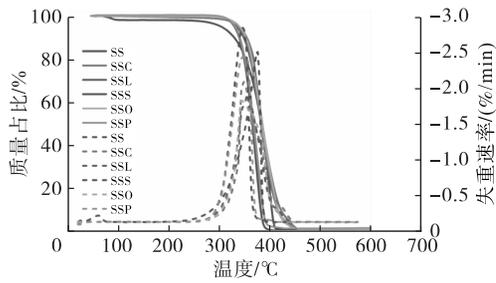
2.1.2 DSC 分析

SSEs 和 SS 的 DSC 熔融曲线和结晶曲线如图 1 所示。

程显著降低了 SS 的熔点和结晶点。SS、大豆甾醇饱和脂肪酸酯、大豆甾醇不饱和脂肪酸酯的熔点(结晶点)顺序为 $\text{SS} > \text{大豆甾醇饱和脂肪酸酯} > \text{大豆甾醇不饱和脂肪酸酯}$ 。

2.1.3 TGA 分析

SSEs 和 SS 的 TGA 分析结果如图 2 所示。



注:实线为质量占比,虚线为失重速率

Note: The solid line represents the weight proportion and the dashed line represents the weight loss rate

图2 SSEs和SS的TGA分析结果

Fig. 2 TGA analysis of soybean sterol and soybean sterol esters

由图2可知,SS、SSO、SSL、SSC、SSS和SSP的热分解温度分别为267.87、310.34、302.76、275.31、310.36、312.75℃,表明其热稳定顺序为大豆甾醇饱和脂肪酸酯>大豆甾醇不饱和脂肪酸酯>SS。在大豆甾醇不饱和脂肪酸酯中,SSO的热稳定性最

好,这可能是因为相较于亚油酸与共轭亚油酸,油酸的化学性质更稳定。

2.2 大豆甾醇酯对鱼油氧化稳定性的影响

2.2.1 对鱼油过氧化值的影响

SSEs及SS对鱼油过氧化值的影响如图3所示。

由图3可知,随着加速氧化时间的延长,鱼油的过氧化值均呈上升趋势。与空白组(未添加SSEs和SS的鱼油)比较,添加量为0.005%的5种SSEs对鱼油的过氧化值变化几乎没有影响,添加0.1%和1%SSEs可有效抑制鱼油过氧化值的升高,其中:当SSP、SSL的添加量从0.1%增加到1%时,对鱼油过氧化值升高的抑制作用无显著差异,而添加SSO、SSC、SSS鱼油的过氧化值存在显著剂量关系。虽然SS具有一定的抑制鱼油过氧化值升高的趋势,但抑制效果远不如SSEs。Wang^[23]、Soupas^[24]等也得到了相似的规律,表明SSEs比SS具有更好的抗氧化活性。

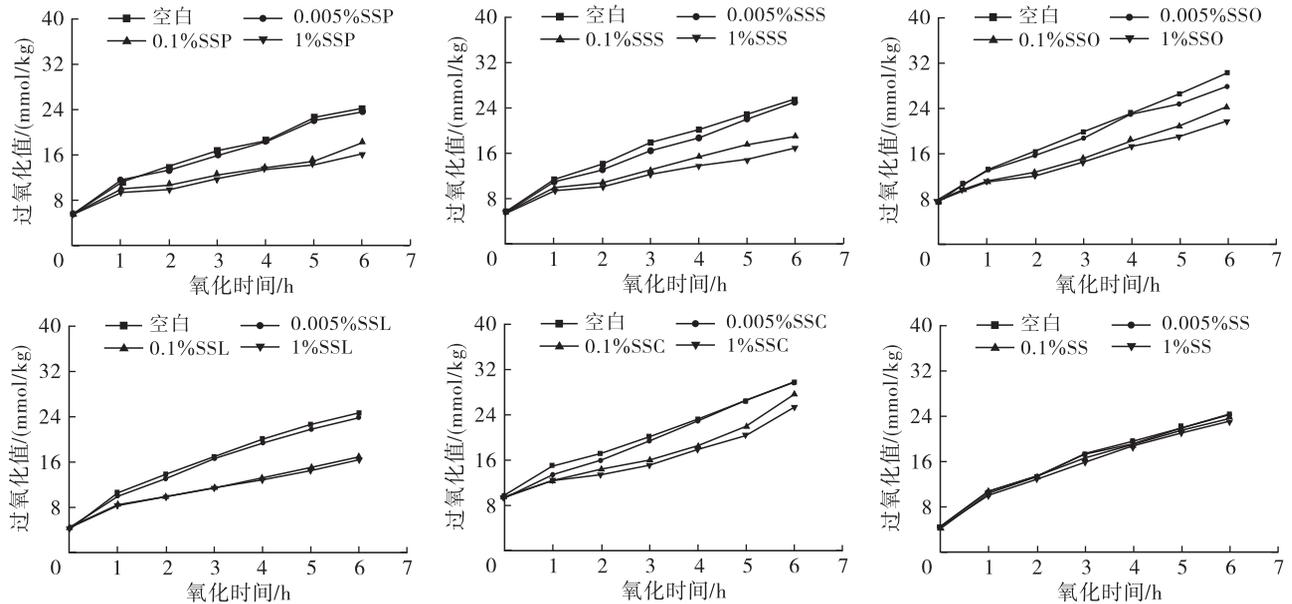


图3 SSEs及SS对鱼油过氧化值的影响

Fig. 3 Effects of SSEs and SS on the peroxide value of fish oil

2.2.2 对鱼油p-茴香胺值的影响

p-茴香胺值主要用于反映油脂中产生的次级氧化产物的含量。SSEs和SS对鱼油p-茴香胺值的影响如图4所示。

由图4可知,p-茴香胺值的总体变化规律与过氧化值相似,均随氧化时间的延长呈不断增加的趋势。与空白组(未添加SSEs和SS的鱼油)相比,添加量为0.005%的5种SSEs对鱼油p-茴香胺值的升高均有一定的抑制作用,而添加0.1%和1%SSEs可有效抑制鱼油p-茴香胺值的增加,并且

SSO、SSC和SSS对鱼油p-茴香胺值的影响有显著剂量关系,而SSP、SSL对鱼油p-茴香胺值的影响没有显著剂量关系。在SSEs添加量为1%时,氧化6h后,添加SSC的鱼油p-茴香胺值增量最大,为66.28,添加SSL的鱼油p-茴香胺值增量最小,为46.41,即SSL抑制鱼油p-茴香胺值的效果最佳。与空白组比较,SS对抑制鱼油p-茴香胺值升高的作用不大。

综上,SSEs对鱼油氧化具有抑制作用,且效果优于SS的。

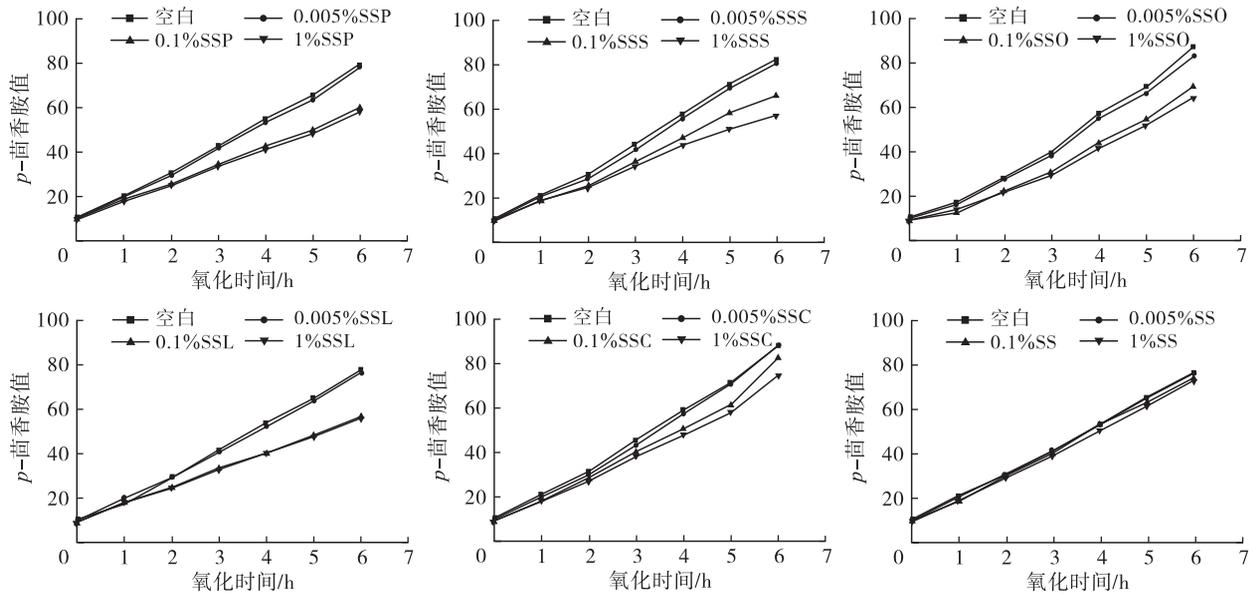


图4 SSEs和SS对鱼油 p -茴香胺值的影响

Fig.4 Effects of SSEs and SS on the p -anisidine value of fish oil

3 结论

大豆甾醇饱和脂肪酸酯具有较好的脂溶性,大豆甾醇饱和脂肪酸酯与SS的脂溶性并无显著差异;酯化后的大豆甾醇熔点和结晶点均显著降低,且大豆甾醇饱和脂肪酸酯的熔点与结晶点均高于大豆甾醇不饱和脂肪酸酯的;酯化后的大豆甾醇热稳定性增加,且大豆甾醇饱和脂肪酸酯的热稳定性优于大豆甾醇不饱和脂肪酸酯的,其中SSO的热稳定性在大豆甾醇饱和脂肪酸酯中最佳。SSEs对鱼油的氧化具有抑制作用,且抑制作用均优于SS。

参考文献:

[1] 杨福明. 大豆甾醇酯的合成及其生物利用率[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.

[2] GUNAWAN S, JU Y H. Pemisahan squalene dan fatty acid sterol esters dari soybean oil deodorizer distillate[J]. J Tek Kim Indon, 2018, 7(2):780-785.

[3] MARSHALL J A, DENNIS A L, KUMAZAWA T, et al. Soybean sterol composition and utilization by *Phytophthora sojae*[J]. Phytochemistry, 2001, 58(3):423-428.

[4] 杨福明, 冯丽丽, 罗淑年, 等. 大豆中生物活性成分及其检测技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(3):858-865.

[5] 李万林, 钟姣姣, 冯巩, 等. 大豆油中植物甾醇提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 大豆科学, 2014, 33(5):731-734.

[6] CHERIAN P, BERGFELD W F, BELSITOD V, et al. Peg soy sterols[J]. Int J Toxicol, 2023, 42(Suppl.3):83S-85S.

[7] WEBER N, WEITKAMP P, MUKHERJEE K D. Cholesterol-lowering food additives: Lipase-catalysed preparation of phytosterol and phytostanol esters [J]. Food Res Int, 2002, 35(2/3):177-181.

[8] LAGSTR H, HELENIUS H, SALO P. Serum cholesterol-lowering efficacy of stanol ester incorporated in gelatin capsules[J]. Food Nutr Res, 2006, 50(3):124-130.

[9] VAIKOUSI H, LAZARIDOU A, BILIADERIS C G, et al. Phase transitions, solubility, and crystallization kinetics of phytosterols and phytosterol-oil blends[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(5):1790-1798.

[10] HE W S, LI L L, HUANG Q J, et al. Highly efficient synthesis of phytosterol linolenate in the presence of Bronsted acidic ionic liquid[J]. Food Chem, 2018, 263:1-7.

[11] 李姐汨, 姜兴兴, 陈竞男. 酶催化合成大豆甾醇油酸酯的工艺研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(2):117-121.

[12] 李姐汨. 植物甾醇油酸酯的热损耗规律及氧化稳定性研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2022.

[13] ZHANG X, JULIEN-DAVID D, MIESCH M, et al. Quantitative analysis of β -sitosterol oxides induced in vegetable oils by natural sunlight, artificially generated light, and irradiation[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(15):5410-5415.

[14] 胡银洲, 黄伟素, 陆柏益. 食品中植物甾醇氧化物研究进展[J]. 中国粮油学报, 2013, 28(11):117-122,128.

[15] LIU R, XU Y, CHANG M, et al. Antioxidant interaction of α -tocopherol, γ -oryzanol and phytosterol in rice bran oil[J/OL]. Food Chem, 2020, 343:128431[2023-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128431>.

[16] ZHANG L X, ZHANG T, CHANG M, et al. Effects of interaction between α -tocopherol, oryzanol, and phytosterol on the antiradical activity against DPPH radical[J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2019, 112:108206[2023-03-07]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.05.104>.

(下转第98页)

综上,与 HPLC 相比,本研究所采用的 GC - MS 可以实现物质的准确性与定量,且峰分离度好,故 GC - MS 对于亚麻籽甘油二酯异构体的分析较优。

3 结论

本研究将亚麻籽甘油二酯油通过两次固相萃取分离纯化得到高纯甘油二酯,再经 GC - MS 分析及 EIC 分析甘油二酯异构体组成。结果表明:亚麻籽甘油二酯油含有 20 种甘油二酯异构体,其中含有亚麻酸的甘油二酯含量最高,且每种甘油二酯均含有 sn - 1,2 位和 sn - 1,3 位 2 种同分异构体。与 HPLC 比较,GC - MS 可实现物质的准确性、定量,且峰分离度好。本研究对甘油二酯油中甘油二酯异构体的组成分析提供了一种可靠有效的方法。

参考文献:

[1] YANAI H, TOMONO Y, ITO K, et al. Diacylglycerol oil for the metabolic syndrome[J/OL]. *Nutr J*, 2007, 6: 43 [2023 - 12 - 06]. <https://doi.org/10.1186/1475-2891-6-43>.

[2] 万思迪,朱恩恒,向霞,等. 甘油二酯的合成、代谢及应用研究进展[J]. *中国粮油学报*, 2022, 37(11): 270 - 278.

[3] 马巧霞,朱金芳,孙薇. 酶催化甘油解法制备甘油二酯马油工艺研究[J]. *中国食品添加剂*, 2020, 31(4): 62 - 67.

[4] 高元娇,王宝维,吕宁,等. HPLC - ELSD 测定鸭油甘油二酯异构体方法的建立[J]. *食品科技*, 2021, 46

(7): 285 - 289.

[5] SIM H J, LEE S G, PARK N H, et al. Identification of triacylglycerols in coix seed extract by preparative thin layer chromatography and liquid chromatography atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry[J]. *Anal Sci Technol*, 2017, 30(2): 102 - 111.

[6] 李一凡,王凤玲,王玉玮,等. 加热对亚麻籽油中脂肪酸种类和含量的影响[J]. *食品研究与开发*, 2017, 38(1): 10 - 13.

[7] 李高阳,丁霄霖. 亚麻籽油中脂肪酸成分的 GC - MS 分析[J]. *食品与机械*, 2005, 21(5): 37 - 39.

[8] 刘四磊. 酶法合成结构脂位置选择性研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.

[9] 李兴峰,张志国. 固相萃取分离甘油三酯水解产物中的单甘酯[J]. *食品科技*, 2013, 38(7): 60 - 62, 66.

[10] 汪勇,宋珂珂,王丽丽,等. 反相高效液相色谱法测定甘油二酯含量研究[J]. *中国粮油学报*, 2010, 25(3): 119 - 123.

[11] 张思源,杨菁,李妙莲,等. 甘油二酯油的分析及其在面包中的应用初探[J]. *中国食品添加剂*, 2017(5): 137 - 142.

[12] ZHU H, CLEGG M S, SHOEMAKER C F, et al. Characterization of diacylglycerol isomers in edible oils using gas chromatography - ion trap electron ionization mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1304: 194 - 202.

(上接第 54 页)

[17] 姜兴兴,陈竞男. 大豆甾醇硬脂酸酯的合成工艺研究[J]. *河南工业大学学报(自然科学版)*, 2019, 40(1): 32 - 37.

[18] 饶小勇,尹姗,张国松,等. HPLC 测定白头翁皂苷 D 的油水分分配系数及平衡溶解度[J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(9): 1593 - 1596.

[19] FIRESTONE D. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society[M]. 6th ed. Champaign: AOCS Press, 2011.

[20] DENG Q, ZHANG P, HUANG Q, et al. Chemical synthesis of phytosterol esters of polyunsaturated fatty acids with ideal oxidative stability[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2011, 113(4): 441 - 449.

[21] HE W S, ZHU H, CHEN Z Y. Plant sterols: Chemical and enzymatic structural modifications and effects on their cholesterol - lowering activity[J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(12): 3047 - 3062.

[22] MIAO M, LIU H, JIANG B, et al. Enzyme - catalysed synthesis of plant steryl laurate in non - aqueous media using salt hydrate pairs and its characterisation[J]. *J Funct Foods*, 2014, 7: 452 - 461.

[23] WANG H Q, JIA C, XIA X, et al. Enzymatic synthesis of phytosteryl lipoate and its antioxidant properties[J]. *Food Chem*, 2018, 240: 736 - 742.

[24] SOUPAS L, HUIKKO L, LAMPI A M, et al. Esterification affects phytosterol oxidation[J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2005, 107(2): 107 - 118.