

# 未成熟与成熟大豆油的成分及低温结晶特性分析

倪江枫<sup>1</sup>, 姜碧若<sup>2</sup>, 杨静媚<sup>2</sup>, 尹浩<sup>2</sup>, 张林尚<sup>1</sup>, 毕艳兰<sup>1</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中储粮油脂工业东莞有限公司, 广东 东莞 523147)

**摘要:**为研究大豆原料对油脂品质的影响,选取同一批次的未成熟与成熟大豆为原料,采用索氏抽提法提取大豆油,分析未成熟与成熟大豆油在理化指标、甘油酯及脂肪酸组成、微量组分组成及含量、低温结晶特性等方面的差异。结果表明:未成熟大豆油的酸值、过氧化值、茴香胺值、全氧化值、共轭二烯值均显著高于成熟大豆油的;与成熟大豆油相比,未成熟大豆油中二饱和一不饱和脂肪酸甘油酯含量升高了22%,其甘油酯、甘油酯、1,2-甘油酯、1,3-甘油酯的饱和脂肪酸含量增加了12%左右,并且其甘油酯含量是成熟大豆油的1.4倍;未成熟大豆油中磷脂酸含量是成熟大豆油的3.2倍,总生育酚、总甾醇含量比成熟大豆油分别降低了8.2%、13.0%,叶绿素含量是成熟大豆油的206.3倍;未成熟大豆油比成熟大豆油更容易结晶,在0℃时出现浑浊的时间更早,在-20、-15℃时的固体脂肪含量更高,并且其微晶形成及固态转变的温度更高,这可能与含有较多的饱和脂肪酸、高熔点甘油酯及甘油酯有关。因此,在实际生产中应尽量减少未成熟大豆原料的占比,以提高成品油的品质。

**关键词:**未成熟大豆;成熟大豆;大豆油;成分分析;脂肪酸组成;微量组分;低温结晶

中图分类号:TS225.1;TQ026.5 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)06-0032-08

## Analysis of oil component and low temperature crystallization characteristics of immature and mature soybean

NI Jiangfeng<sup>1</sup>, JIANG Biruo<sup>2</sup>, YANG Jingmei<sup>2</sup>, YIN Hao<sup>2</sup>,  
ZHANG Linshang<sup>1</sup>, BI Yanlan<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;  
2. Sinograin Oils & Fats Industrial Dongguan Co., Ltd., Dongguan 523147, Guangdong, China)

**Abstract:** In order to study the effects of soybean raw materials on oil quality, Soxhlet extraction method was used to extract oil from immature and mature soybean in the same batch, and the differences in physicochemical indexes, glyceride and fatty acid composition, trace components composition and contents, and low temperature crystallization characteristics of immature and mature soybean oil were analyzed. The results showed that the acid value, peroxide value, anisidine value, total oxidation value and conjugated diene value of immature soybean oil were significantly higher than those of mature soybean oil. Compared with mature soybean oil, the contents of disaturated monounsaturated fatty acid triglyceride in immature soybean oil increased by 22%, the contents of saturated fatty acids of triglyceride, monoglyceride, 1,2-diacylglycerol, 1,3-diacylglycerol in immature soybean oil increased by about 12%, and the content of diacylglycerol was 1.4 times of that in mature soybean oil. The content of phospholipid acid in immature soybean oil was 3.2 times of that in mature soybean oil, the contents of

收稿日期:2022-06-02;修回日期:2023-02-26

基金项目:河南工业大学创新基金支持计划专项资助(2020ZKCJ10)

作者简介:倪江枫(1997),女,硕士研究生,研究方向为油脂化学(E-mail)253522949@qq.com。

通信作者:毕艳兰,教授(E-mail)bylzry@126.com。

total tocopherol and total sterol decreased by 8.2% and 13.0% respectively, and the chlorophyll content was 206.3 times of that in mature soybean oil. In addition, immature soybean oil crystallized more easily than mature soybean oil, the turbidity time was earlier at 0℃, the solid fat content was

larger at  $-20^{\circ}\text{C}$  and  $-15^{\circ}\text{C}$ , and the temperature of microcrystalline formation and solid phase transition was higher, which might be related to the higher contents of saturated fatty acids, high melting point triglyceride and diacylglycerol. In actual production, the proportion of immature soybean in raw materials should be minimized to improve the quality of the finished oil.

**Key words:** immature soybean; mature soybean; soybean oil; component analysis; fatty acid composition; trace component; low temperature crystallization

大豆油在日常生活中可为人体提供热量、脂溶性维生素以及必需脂肪酸亚油酸和亚麻酸<sup>[1]</sup>,深受消费者青睐。大豆质量的优劣对大豆油品质十分重要,大豆在生长过程中受气候和收获期的影响,如霜降提前,收割时会出现大量的未成熟大豆<sup>[2]</sup>。与成熟大豆相比,未成熟大豆籽粒偏小,皮色发青,并且其水分含量高,粗脂肪含量低,以未成熟大豆为原料制备的油脂品质较差,得率较低<sup>[3]</sup>,这可能和未成熟与成熟大豆油本身的成分差异有关。邱寿宽等<sup>[3]</sup>对未成熟与成熟大豆油中甘三酯的脂肪酸组成以及部分理化指标进行了分析,结果发现,成熟大豆油的饱和脂肪酸(SFA)含量高于未成熟大豆油的,并且未成熟大豆油的酸值、过氧化值、叶绿素及非水化磷脂含量均高于成熟大豆油的。

油脂成分的差异直接影响其加工过程,大豆油生产过程中通常采用水化脱胶的方式脱除磷脂,以磷脂酸及其钙、镁盐形式存在的非水化磷脂在此过程中较难脱除,因此非水化磷脂含量较高的未成熟大豆油脱胶效果差,油脂得率低<sup>[4]</sup>。叶绿素的存在使油脂呈现绿色,主要包括叶绿素a和叶绿素b两种形式,未成熟大豆中叶绿素含量较高,不仅会影响油脂色泽,而且叶绿素作为光敏物质,会促进油脂光氧化生成单线态氧和羟基游离基,从而降低油脂的氧化稳定性<sup>[5-6]</sup>。另外,SFA含量也会影响液体油的结晶特性<sup>[7]</sup>。固体脂的结晶特性被广泛关注,而液体油的鲜有研究,Adhvaryu等<sup>[8]</sup>采用差示扫描量热仪测定多种植物油的结晶曲线,发现大豆油在 $-13.16^{\circ}\text{C}$ 和 $-35.48^{\circ}\text{C}$ 各有1个放热峰。

国内外有关未成熟与成熟大豆油成分分析的研究较少,且主要对未成熟与成熟大豆油的部分理化指标及其甘三酯的脂肪酸组成进行对比分析,对其微量组分及各组分的脂肪酸组成研究较少。本研究更全面地对未成熟与成熟大豆油的理化指标、甘油酯及脂肪酸组成、微量组分、低温结晶特性等进行了对比分析,以期为大豆油工业生产提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

未成熟大豆,干基粗脂肪含量( $20.4 \pm 0.1$ )%,水分含量( $9.4 \pm 0.0$ )%;成熟大豆,干基粗脂肪含量( $20.8 \pm 0.0$ )%,水分含量( $8.9 \pm 0.0$ )%;选自巴西的同一批次大豆原料,人工挑选出未成熟大豆和成熟大豆。未成熟大豆形态特征表现为籽粒瘪小,皮色发青,色泽暗淡,剖开籽粒后子叶青色部分达50%以上;而成熟大豆颗粒饱满,表面光滑,表皮内外均为黄色。

正己烷、甲醇,色谱纯;异辛烷、三氯甲烷、石油醚、乙醚、三氟化硼乙醚、异丙醇、甲醇钠、冰乙酸、盐酸、硫酸、茴香胺、钼酸钠、硫酸联氨、无水硫酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠、硫代硫酸钠,分析纯;薄层层析硅胶,化学纯;猪胰脂酶,自制;氘代氯仿,美国剑桥同位素实验室公司。

#### 1.1.2 仪器与设备

2000Y 高速多功能粉碎机,永康市铂欧五金制品有限公司;BSA224S 分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;SX<sub>2</sub>-4-10 箱式电阻炉,北京科伟永兴仪器有限公司;Agilent 7890B、8860 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;2695-2475 高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;IKA RV8 旋转蒸发器,艾卡(广州)仪器设备有限公司;TU-1810 紫外分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;CenLee 16K 离心机,湖南湘立科学仪器有限公司;892 油脂氧化稳定性测定仪,瑞士万通有限公司;SD 制冷加热循环水浴锅,珀西瓦科技香港有限公司;MQ20 脉冲核磁共振仪、Avance III 核磁共振仪,德国 Bruker 公司;204 F1 Phoenix 差示扫描量热仪,德国耐驰仪器公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 未成熟与成熟大豆油的制备

未成熟大豆、成熟大豆破碎后过0.425 mm(40目)筛,采用索氏抽提法(以石油醚作溶剂,提取温度为 $45^{\circ}\text{C}$ )分别制备未成熟、成熟大豆混合油。抽提结束

后,将混合油用漏斗过滤除去固体杂质,滤液用旋转蒸发仪真空脱除溶剂,得到未成熟与成熟大豆油。

### 1.2.2 未成熟与成熟大豆油的理化指标测定

酸值参考 GB 5009.229—2016 测定;过氧化值参考 GB 5009.227—2016 测定;茴香胺值参考 GB/T 24304—2009 测定;全氧化值由公式(全氧化值为4倍的过氧化值与茴香胺值之和)计算而得;共轭二烯值、共轭三烯值参考 GB/T 22500—2008 测定;氧化诱导期参考 AOCs Official Method Cd 12b-92 测定。

### 1.2.3 未成熟与成熟大豆油的甘油酯组成测定

取 70 mg 大豆油溶于 4 mL 正己烷中,加入无水硫酸钠除水,过滤膜后进气相色谱仪分析。采用峰面积归一化法测定未成熟与成熟大豆油中甘三酯(TG)、甘一酯(MG)、甘二酯(DG)及游离脂肪酸(FFA)的相对含量。

气相色谱条件:DB-1ht 色谱柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.10 μm);进样口温度 350 °C;分流比 20:1;FID 检测器温度 350 °C;氢气流量 60 mL/min;空气流量 400 mL/min;柱箱初始温度 100 °C,以 50 °C/min 升温至 220 °C,以 15 °C/min 升温至 290 °C,以 40 °C/min 升温至 320 °C,保持 8 min,以 20 °C/min 升温至 360 °C,保持 10 min;载气为氮气,流速 4 mL/min;进样量 1 μL。

### 1.2.4 未成熟与成熟大豆油脂肪酸组成测定

#### 1.2.4.1 TG 及其 Sn-2 位、Sn-1,3 位脂肪酸组成测定

参考文献[9]采用薄层色谱法分离大豆油的 TG,参考 GB 5009.168—2016 对一部分 TG 条带萃取并甲酯化,采用气相色谱仪分析 TG 的脂肪酸组成,另一部分 TG 条带参照文献[10]进行油脂提取、猪胰脂酶水解、薄层色谱法分离出 MG 并进行甲酯化,再采用气相色谱仪分析 TG 的 Sn-2 位脂肪酸组成。TG 的 Sn-1,3 位脂肪酸组成由 TG 及其 Sn-2 位的脂肪酸组成计算而得,计算公式为 Sn-1,3 位脂肪酸含量 = (3 × TG 的脂肪酸含量 - Sn-2 位的脂肪酸含量)/2。

气相色谱条件:SGEBPX-70 色谱柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm);进样口温度 250 °C;分流比 20:1;FID 检测器温度 250 °C;氢气流量 40 mL/min;空气流量 400 mL/min;柱箱初始温度 170 °C,以 2 °C/min 升至 210 °C,保持 20 min;载气为氮气,流速 1 mL/min;进样量 1 μL。

#### 1.2.4.2 MG、DG 及 FFA 的脂肪酸组成测定

采用薄层色谱法将大豆油中的 MG、1,2-甘二

酯(1,2-DG)、1,3-甘二酯(1,3-DG)和 FFA 分离<sup>[11]</sup>,并刮下各组分条带,参考 GB 5009.168—2016 提取并进行甲酯化,采用气相色谱仪分析 MG、1,2-DG、1,3-DG 和 FFA 的脂肪酸组成及相对含量。气相色谱条件同 1.2.4.1。

### 1.2.5 未成熟与成熟大豆油中微量组分测定

磷脂总量参考 GB/T 5537—2008 测定,磷脂组成参考俞乐等<sup>[12]</sup>的方法测定;生育酚含量,参考 Huang 等<sup>[13]</sup>的方法采用正相高效液相色谱仪测定;甾醇含量,参考 Chen 等<sup>[14]</sup>的方法采用气相色谱仪测定。

主要色素的测定:参考朱生辉<sup>[15]</sup>的方法采用可见光谱测定色素组成,光谱扫描条件为波长范围 400~800 nm、波长间隔 1 nm;叶绿素含量参考 AOCs Official Method Cc 13i-96 采用紫外分光光度计测定。

### 1.2.6 未成熟与成熟大豆油的低温结晶特性分析

#### 1.2.6.1 冷冻试验

参考 GB/T 35877—2018 进行冷冻试验。

#### 1.2.6.2 固体脂肪含量(SFC)的测定

参考华聘聘<sup>[16]</sup>的方法,采用脉冲核磁共振仪分别测定不同温度下(-20、-15、-10、-5、0 °C 及 5 °C)的 SFC。

#### 1.2.6.3 差示扫描量热法(DSC)分析

参考 Zhang 等<sup>[17]</sup>的方法,称取混合均匀的样品 6~10 mg,加热至 80 °C 保持 30 min 以消除晶体记忆,冷却至 30 °C 进行测定。测定条件:氮气流速 20 mL/min;控温程序为从 30 °C 以 5 °C/min 速率降温至 -75 °C,并保持 30 min。

### 1.2.7 数据处理

每个样品至少进行两次平行试验,结果用“平均值 ± 标准偏差”表示。采用 SPSS 软件对试验数据进行显著性分析, $p < 0.05$  表示差异显著。

## 2 结果与讨论

### 2.1 未成熟与成熟大豆油的理化指标(见表1)

从表1可以看出,与成熟大豆油相比,未成熟大豆油的酸值显著升高了 120.8%,这主要是因为未成熟大豆中合成作用还在继续,FFA 还未完全转化为 TG,而酸值较高会增加大豆油加工过程中脱酸的难度。未成熟大豆油的过氧化值、茴香胺值、全氧化值以及共轭二烯值均显著高于成熟大豆油的,并且其氧化诱导期比成熟大豆油缩短了 5.09 h,说明未成熟大豆油的氧化稳定性较差。这可能与未成熟大豆含有较多的 FFA、叶绿素及较低的生育酚有关。两种大豆油的共轭二烯值均高于共轭三烯值,可能是因为未成熟与成熟大豆油中多不饱和脂肪酸

(PUFA)以亚油酸为主,在氧化过程中亚油酸发生重排形成共轭双键。

表1 未成熟与成熟大豆油的理化指标

原料	酸值(KOH)/ (mg/g)	过氧化值/ (mmol/kg)	茴香胺值	全氧化值	共轭二烯值	共轭三烯值	氧化诱导期/h
未成熟大豆	3.51 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.33 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.18 ± 0.03 <sup>a</sup>	6.52 ± 0.33 <sup>a</sup>	3.20 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.37 ± 0.01 <sup>a</sup>	9.51 ± 1.00 <sup>b</sup>
成熟大豆	1.59 ± 0.14 <sup>b</sup>	0.32 ± 0.09 <sup>b</sup>	0.84 ± 0.03 <sup>b</sup>	2.10 ± 0.40 <sup>b</sup>	2.21 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.36 ± 0.01 <sup>a</sup>	14.60 ± 0.14 <sup>a</sup>

注:不同字母表示组间有显著性差异( $p < 0.05$ )。下同

## 2.2 未成熟与成熟大豆油的甘油酯组成(见表2)

从表2可知,成熟大豆油中TG的含量(97.06%)显著高于未成熟大豆油的(95.52%),未成熟大豆油的FFA含量与成熟大豆油相比升高了165.2%,这与酸值的变化趋势一致。另外,未成熟大豆油的DG含量是成熟大豆油的1.4倍,这主要

是因为未成熟大豆体内还在进行生物合成作用,FFA及DG为合成TG的前体,故未成熟大豆油中FFA和DG含量较高<sup>[18]</sup>。另外,DG是缩水甘油酯、3-氯丙醇酯的前体物质,大豆油中DG含量较高会增大加工污染物产生的可能<sup>[19]</sup>。

表2 未成熟与成熟大豆油的甘油酯组成及相对含量

原料	FFA	MG	DG	TG	%
未成熟大豆	1.22 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.62 ± 0.01 <sup>a</sup>	2.65 ± 0.01 <sup>a</sup>	95.52 ± 0.03 <sup>b</sup>	
成熟大豆	0.46 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.64 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.84 ± 0.01 <sup>b</sup>	97.06 ± 0.02 <sup>a</sup>	

## 2.3 未成熟与成熟大豆油的脂肪酸组成

### 2.3.1 TG的脂肪酸组成(见表3)

由表3可以看出,未成熟与成熟大豆油中TG的脂肪酸组成主要包括亚油酸、油酸、棕榈酸、硬脂酸、亚麻酸等,其中亚油酸和油酸总量达70%以上。未成熟大豆油中TG全样SFA含量(20.50%)显著高于成熟大豆油的(18.46%),SFA含量的升高主要源于棕榈酸、硬脂酸。这可能与大豆种子成熟过程中脂肪酸的合成途径有关,首先棕榈酸碳链延长形成硬脂酸,硬脂酸进一步在脂肪酸脱氢酶的作用

下依次形成油酸、亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸(UFA)<sup>[20-21]</sup>。

由表3还可看出,未成熟与成熟大豆油中TG的Sn-1,3位的SFA含量高于对应的Sn-2位,主要与脂肪酸在TG羟基位置上的分布规律有关。另外,采用1,3-随机-2-随机分布学说<sup>[11]</sup>计算大豆油的TG组成和含量发现,未成熟大豆油中二饱和一不饱和脂肪酸甘三酯含量(9.38%)与成熟大豆油(7.67%)相比升高了22%,说明未成熟大豆油中含有较多的高熔点甘三酯。

表3 未成熟与成熟大豆油中TG的脂肪酸组成及相对含量

脂肪酸	全样		Sn-2位		Sn-1,3位		%
	未成熟大豆	成熟大豆	未成熟大豆	成熟大豆	未成熟大豆	成熟大豆	
豆蔻酸(C14:0)	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.00 <sup>b</sup>	
棕榈酸(C16:0)	12.23 ± 0.06 <sup>a</sup>	11.32 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.82 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.03 ± 0.11 <sup>a</sup>	17.94 ± 0.05 <sup>a</sup>	16.47 ± 0.05 <sup>b</sup>	
硬脂酸(C18:0)	6.71 ± 0.03 <sup>a</sup>	5.79 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.68 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.82 ± 0.07 <sup>a</sup>	9.72 ± 0.07 <sup>a</sup>	8.27 ± 0.10 <sup>b</sup>	
油酸(C18:1)	30.53 ± 0.28 <sup>a</sup>	26.20 ± 0.11 <sup>b</sup>	26.53 ± 0.09 <sup>a</sup>	30.89 ± 0.59 <sup>a</sup>	32.53 ± 0.37 <sup>a</sup>	23.86 ± 0.46 <sup>b</sup>	
亚油酸(C18:2)	42.97 ± 0.06 <sup>b</sup>	48.17 ± 0.06 <sup>a</sup>	64.57 ± 0.20 <sup>a</sup>	60.93 ± 0.69 <sup>a</sup>	32.17 ± 0.02 <sup>b</sup>	41.80 ± 0.44 <sup>a</sup>	
亚麻酸(C18:3)	4.13 ± 0.02 <sup>b</sup>	6.14 ± 0.06 <sup>a</sup>	5.88 ± 0.04 <sup>a</sup>	4.51 ± 0.15 <sup>b</sup>	3.25 ± 0.04 <sup>b</sup>	6.96 ± 0.16 <sup>a</sup>	
花生酸(C20:0)	0.69 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.61 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.07 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.00 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.87 ± 0.01 <sup>b</sup>	
花生一烯酸(C20:1)	0.33 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.29 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.02 <sup>b</sup>	
山嵛酸(C22:0)	0.79 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.67 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.11 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.12 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.94 ± 0.03 <sup>b</sup>	
其他	1.56 ± 0.29 <sup>a</sup>	0.74 ± 0.04 <sup>a</sup>	1.13 ± 0.18 <sup>a</sup>	1.36 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.77 ± 0.35 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.06 <sup>a</sup>	
SFA	20.50 ± 0.01 <sup>a</sup>	18.46 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.76 ± 0.15 <sup>a</sup>	2.16 ± 0.22 <sup>a</sup>	29.86 ± 0.05 <sup>a</sup>	26.61 ± 0.19 <sup>b</sup>	
UFA	77.95 ± 0.31 <sup>b</sup>	80.81 ± 0.01 <sup>a</sup>	97.11 ± 0.33 <sup>a</sup>	96.49 ± 0.21 <sup>a</sup>	68.37 ± 0.30 <sup>b</sup>	72.96 ± 0.13 <sup>a</sup>	
MUFA	30.86 ± 0.27 <sup>a</sup>	26.49 ± 0.11 <sup>b</sup>	26.65 ± 0.08 <sup>a</sup>	31.05 ± 0.62 <sup>a</sup>	32.96 ± 0.36 <sup>a</sup>	24.21 ± 0.47 <sup>b</sup>	
PUFA	47.10 ± 0.04 <sup>b</sup>	54.31 ± 0.12 <sup>a</sup>	70.46 ± 0.24 <sup>a</sup>	65.44 ± 0.83 <sup>a</sup>	35.42 ± 0.06 <sup>b</sup>	48.75 ± 0.60 <sup>a</sup>	

注:UFA. 不饱和脂肪酸;MUFA 单不饱和脂肪酸;PUFA 多不饱和脂肪酸。下同

### 2.3.2 MG、DG 及 FFA 的脂肪酸组成(见表4)

从表4可知,与成熟大豆油相比,未成熟大豆油中MG、1,2-DG、1,3-DG的SFA含量分别升高了9.3%、15.6%、12.5%,而UFA含量分别降低了6.7%、5.8%、3.8%。然而,两种大豆油中FFA的SFA和UFA含量无显著性差异。通过比较表3、表

4中各组分的脂肪酸组成及相对含量可知,两种大豆油中各组分SFA含量由高到低依次为MG>FFA>1,2-DG>1,3-DG>TG,说明大豆油的MG、FFA及DG中含有较多的SFA。另外,未成熟大豆油中TG、MG、1,2-DG、1,3-DG的SFA含量与成熟大豆油相比增加了12%左右。

表4 未成熟与成熟大豆油中MG、DG及FFA的脂肪酸组成

%

脂肪酸	MG		1,2-DG		1,3-DG		FFA	
	未成熟大豆	成熟大豆	未成熟大豆	成熟大豆	未成熟大豆	成熟大豆	未成熟大豆	成熟大豆
C12:0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.28 ± 0.58 <sup>a</sup>	2.66 ± 0.56 <sup>a</sup>
C14:0	1.11 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.93 ± 0.11 <sup>a</sup>	0.59 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.55 ± 0.21 <sup>a</sup>	0.22 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.27 ± 0.12 <sup>a</sup>	0.19 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.34 ± 0.07 <sup>a</sup>
C16:0	20.13 ± 0.22 <sup>a</sup>	18.09 ± 0.63 <sup>a</sup>	18.25 ± 0.20 <sup>a</sup>	16.80 ± 0.11 <sup>b</sup>	15.48 ± 0.01 <sup>a</sup>	14.18 ± 0.44 <sup>a</sup>	18.84 ± 1.03 <sup>a</sup>	18.80 ± 1.88 <sup>a</sup>
C18:0	9.96 ± 0.20 <sup>a</sup>	8.82 ± 0.00 <sup>b</sup>	8.09 ± 0.23 <sup>a</sup>	5.88 ± 0.22 <sup>b</sup>	7.37 ± 0.05 <sup>a</sup>	6.07 ± 0.22 <sup>a</sup>	6.63 ± 0.40 <sup>a</sup>	5.85 ± 0.49 <sup>a</sup>
C18:1	19.21 ± 0.51 <sup>a</sup>	17.08 ± 0.34 <sup>a</sup>	19.57 ± 0.12 <sup>a</sup>	14.35 ± 0.37 <sup>b</sup>	23.73 ± 0.18 <sup>a</sup>	19.92 ± 0.41 <sup>b</sup>	21.39 ± 0.62 <sup>a</sup>	14.79 ± 1.34 <sup>a</sup>
C18:2	38.07 ± 0.09 <sup>b</sup>	42.26 ± 0.31 <sup>a</sup>	45.01 ± 0.27 <sup>b</sup>	52.90 ± 0.33 <sup>a</sup>	45.08 ± 0.29 <sup>a</sup>	50.04 ± 0.83 <sup>a</sup>	40.49 ± 0.49 <sup>a</sup>	46.77 ± 1.76 <sup>a</sup>
C18:3	3.55 ± 0.01 <sup>b</sup>	5.64 ± 0.04 <sup>a</sup>	3.84 ± 0.02 <sup>b</sup>	5.49 ± 0.10 <sup>a</sup>	4.08 ± 0.01 <sup>a</sup>	5.84 ± 0.23 <sup>a</sup>	4.62 ± 0.09 <sup>b</sup>	7.14 ± 0.31 <sup>a</sup>
C20:0	0.83 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.87 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.37 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.37 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.47 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.41 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.42 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.34 ± 0.01 <sup>a</sup>
C20:1	0.51 ± 0.14 <sup>a</sup>	0.75 ± 0.18 <sup>a</sup>	0.44 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.33 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.28 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.23 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.35 ± 0.01 <sup>a</sup>
C22:0	1.41 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.89 ± 0.04 <sup>b</sup>	0.61 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.55 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.65 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.59 ± 0.08 <sup>a</sup>	1.05 ± 0.14 <sup>a</sup>	0.99 ± 0.22 <sup>a</sup>
其他	5.23 ± 0.18 <sup>a</sup>	3.67 ± 0.26 <sup>b</sup>	3.22 ± 0.00 <sup>a</sup>	2.75 ± 0.55 <sup>a</sup>	2.58 ± 0.01 <sup>a</sup>	2.41 ± 0.57 <sup>a</sup>	4.85 ± 0.14 <sup>a</sup>	1.96 ± 0.19 <sup>b</sup>
SFA	33.43 ± 0.40 <sup>a</sup>	30.59 ± 0.25 <sup>b</sup>	27.92 ± 0.40 <sup>a</sup>	24.16 ± 0.09 <sup>b</sup>	24.20 ± 0.08 <sup>a</sup>	21.52 ± 0.89 <sup>a</sup>	28.42 ± 1.08 <sup>a</sup>	28.99 ± 3.22 <sup>a</sup>
UFA	61.34 ± 0.57 <sup>b</sup>	65.74 ± 0.51 <sup>a</sup>	68.86 ± 0.40 <sup>b</sup>	73.09 ± 0.64 <sup>a</sup>	73.22 ± 0.10 <sup>b</sup>	76.07 ± 1.46 <sup>b</sup>	66.73 ± 1.22 <sup>a</sup>	69.05 ± 3.41 <sup>a</sup>
MUFA	19.72 ± 0.65 <sup>a</sup>	17.83 ± 0.16 <sup>a</sup>	20.01 ± 0.10 <sup>a</sup>	14.70 ± 0.40 <sup>b</sup>	24.06 ± 0.21 <sup>a</sup>	20.20 ± 0.41 <sup>b</sup>	21.62 ± 0.64 <sup>a</sup>	15.14 ± 1.35 <sup>a</sup>
PUFA	41.62 ± 0.08 <sup>b</sup>	47.90 ± 0.35 <sup>a</sup>	48.85 ± 0.30 <sup>b</sup>	58.39 ± 0.23 <sup>a</sup>	49.16 ± 0.31 <sup>a</sup>	55.88 ± 1.06 <sup>a</sup>	45.11 ± 0.58 <sup>a</sup>	53.91 ± 2.07 <sup>a</sup>

### 2.4 未成熟与成熟大豆油中微量组分

#### 2.4.1 磷脂总量及组成(见表5)

由表5可以看出,未成熟与成熟大豆油的磷脂总量分别为10.617、8.692 mg/g,与后者相比,前者的磷脂总量增加了22.1%,未成熟与成熟大豆油的磷脂组成主要包括磷脂酸(PA)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰肌醇(PI)及磷脂酰胆碱(PC),未成熟大豆油中PE、PI及PC的相对含量均显著低于成熟

大豆油,PA的相对含量是成熟大豆油的3.2倍。这可能是因为未成熟大豆正处于生物合成阶段,PA作为PE、PC、PI以及TG合成的中间体含量较高<sup>[22]</sup>。PE、PI、PC均为水化磷脂,PA为非水化磷脂,PA含量较高会对大豆油精炼产生不利影响:非水化磷脂PA较难脱除,造成脱胶效果不好;残留的胶杂会增大后续脱色工段吸附剂的用量,过滤分离时会造成滤网堵塞,增加炼耗的同时提高生产成本。

表5 未成熟与成熟大豆油的磷脂总量及组成

原料	总量/(mg/g)	组成及相对含量/%			
		磷脂酸	磷脂酰乙醇胺	磷脂酰肌醇	磷脂酰胆碱
未成熟大豆	10.617 ± 0.027 <sup>a</sup>	52.50 ± 1.65 <sup>a</sup>	24.13 ± 0.25 <sup>b</sup>	9.85 ± 0.65 <sup>b</sup>	13.53 ± 0.75 <sup>b</sup>
成熟大豆	8.692 ± 0.009 <sup>b</sup>	16.19 ± 0.02 <sup>b</sup>	38.67 ± 0.85 <sup>a</sup>	14.52 ± 0.04 <sup>a</sup>	30.63 ± 0.83 <sup>a</sup>

#### 2.4.2 生育酚组成及含量(见表6)

由表6可知,大豆油中生育酚主要以 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚4种形式存在,其中 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚的含量较高,成熟大豆油中 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚合计占

总生育酚的91.1%,而未成熟大豆油中两者仅占88.6%,并且未成熟大豆油中 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚的含量均显著低于成熟大豆油的。未成熟大豆油中总生育酚含量比成熟大豆油的低8.2%。

表6 未成熟与成熟大豆油中生育酚组成及含量

mg/kg

原料	$\alpha$ -生育酚	$\beta$ -生育酚	$\gamma$ -生育酚	$\delta$ -生育酚	总生育酚
未成熟大豆	130.56 ± 1.08 <sup>a</sup>	12.80 ± 0.05 <sup>a</sup>	861.05 ± 3.17 <sup>b</sup>	249.56 ± 1.27 <sup>b</sup>	1 253.96 ± 5.47 <sup>b</sup>
成熟大豆	108.40 ± 0.38 <sup>b</sup>	13.28 ± 0.39 <sup>a</sup>	922.34 ± 4.57 <sup>a</sup>	322.35 ± 1.91 <sup>a</sup>	1 366.37 ± 7.26 <sup>a</sup>

### 2.4.3 甾醇组成及含量(见表7)

表7 未成熟与成熟大豆油中甾醇

原料	组成及含量			mg/100 g
	菜油甾醇	豆甾醇	$\beta$ -谷甾醇	
未成熟大豆	52.48 ± 0.39 <sup>b</sup>	45.58 ± 0.09 <sup>b</sup>	160.06 ± 1.62 <sup>a</sup>	258.11 ± 2.11 <sup>b</sup>
成熟大豆	70.42 ± 0.96 <sup>a</sup>	60.62 ± 1.60 <sup>a</sup>	165.72 ± 3.06 <sup>a</sup>	296.76 ± 5.62 <sup>a</sup>

由表7可知,大豆油中甾醇主要由菜油甾醇、豆甾醇和 $\beta$ -谷甾醇组成,其中 $\beta$ -谷甾醇含量最高,占总甾醇的60%左右。未成熟大豆油中总甾醇含量比成熟大豆油的低13.0%,这与Roche等<sup>[23]</sup>研究油菜籽、葵花籽等油料在成熟过程中甾醇含量变化一致。

### 2.4.4 主要色素

图1为两种大豆油的可见光光谱扫描图,其中450 nm和470 nm为类胡萝卜素的主要吸收峰<sup>[24]</sup>,630 nm和670 nm为叶绿素的主要吸收峰(由检测方法得知)。

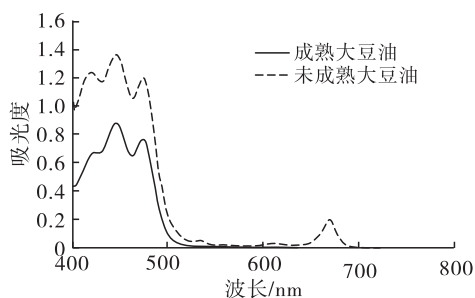


图1 未成熟与成熟大豆油可见光光谱扫描图

由图1可看出,未成熟大豆油中的类胡萝卜素和叶绿素含量(以吸光度表示)均高于成熟大豆油的。大豆油中类胡萝卜素热稳定性较差,可以利用脱臭工序进一步脱除,而叶绿素较稳定不易脱除。采用紫外分光光度计测得未成熟与成熟大豆油中的叶绿素含量分别为(41.25 ± 0.13) mg/kg和(0.20 ± 0.01) mg/kg。未成熟大豆油中叶绿素含量为成熟大豆油的206.3倍,这主要是因为未成熟大豆籽粒未完全成熟,体内的叶绿素难以降解,以其为原料在提油过程中脂溶性叶绿素会伴随油脂一同被提取出来,这无疑会加大大豆油脱色工序的难度,增加脱色剂用量,提高生产成本。

## 2.5 未成熟与成熟大豆油低温结晶特性

### 2.5.1 冷冻试验结果

冷冻试验过程中发现,未成熟大豆油在0℃放置0.5 h便由澄清、透亮状态变得浑浊,而成熟大豆油放置9 h后仍保持澄清、透亮,且放置9 h的未成熟大豆油的流动性变得很差,说明未成熟大豆油在

低温下比成熟大豆油更容易结晶。

### 2.5.2 SFC

图2为未成熟与成熟大豆油的SFC曲线。

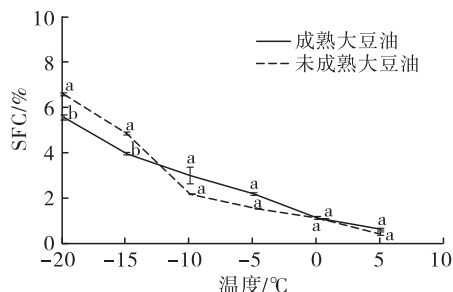


图2 未成熟与成熟大豆油的SFC曲线

由图2可看出,-20、-15℃时,未成熟大豆油的SFC值分别为(6.61 ± 0.06)%、(4.88 ± 0.06)%,均显著高于成熟大豆油的(5.59 ± 0.10)%和(3.98 ± 0.06)%。另外,未成熟与成熟大豆油在0℃与5℃时的SFC差值分别为0.68、0.50百分点。研究表明,大豆油在较低温度下对应SFC值越高,其低温流动性以及抗结晶能力越差,另外,在0℃与5℃时的SFC差值越大,其抗结晶能力越差<sup>[25]</sup>。因此,未成熟大豆油的低温流动性和抗结晶能力均比成熟大豆油差。

### 2.5.3 DSC分析

图3为未成熟与成熟大豆油的DSC结晶曲线,表8为二者的结晶热力学参数。

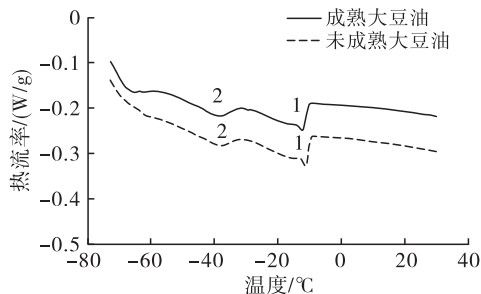


图3 未成熟与成熟大豆油的DSC结晶曲线

由图3可看出,未成熟与成熟大豆油的结晶放热曲线均在-75~-30℃、-30~-10℃温度范围内各有1个结晶峰。结合表8可知,未成熟与成熟大豆油的结晶峰1的峰值温度分别为(-12.26 ± 0.18)℃和(-13.58 ± 0.14)℃,这是油脂中微晶开始形成的温度,表明未成熟大豆油微晶的形成早于成熟大豆油。未成熟与成熟大豆油的结晶峰2的峰值温度分别为(-38.63 ± 0.01)℃和(-38.82 ± 0.12)℃,这是油脂由液态向更完整的固态转变的温度<sup>[7]</sup>,说明未成熟大豆油更容易结晶。另外,两种大豆油结晶峰2的结晶焓变绝对值均大于结晶峰1的,说明随着温度的降低,大豆油形成的晶体更稳定。

表 8 未成熟与成熟大豆油的结晶热力学参数

原料	结晶峰峰值温度/℃		结晶焓变/(J/g)	
	峰 1	峰 2	峰 1	峰 2
未成熟大豆	-12.26 ± 0.18 <sup>a</sup>	-38.63 ± 0.01 <sup>b</sup>	-0.58 ± 0.20 <sup>a</sup>	-2.32 ± 0.07 <sup>a</sup>
成熟大豆	-13.58 ± 0.14 <sup>b</sup>	-38.82 ± 0.12 <sup>a</sup>	-1.25 ± 0.02 <sup>a</sup>	-3.05 ± 0.20 <sup>a</sup>

通过对两种大豆油低温结晶特性分析可知,未成熟大豆油比成熟大豆油更容易结晶,这与两种大豆油的成分有着重要关系。结合 2.3 结果,未成熟大豆油中二饱和一不饱和脂肪酸甘三酯的含量与成熟大豆油相比升高了 22%,这可能会提高未成熟大豆油的结晶温度;另外,未成熟大豆油中各组分的 SFA 含量均高于成熟大豆油(除 FFA),SFA 与碳链数目相同的 UFA 相比熔点较高,在一定程度上可以促进大豆油的结晶<sup>[26]</sup>。未成熟大豆油的 DG 含量是成熟大豆油的 1.4 倍(表 2),DG 含有 1 个羟基,其熔点比脂肪酸组成接近的 TG 要高<sup>[27]</sup>,因此高熔点的 DG 也可能是引起未成熟大豆油容易结晶的一个因素。

### 3 结论

以同一批次的未成熟与成熟大豆为原料,对其油脂的理化指标、甘油酯及脂肪酸组成、微量组分、低温结晶特性进行对比分析,结果表明:未成熟大豆油的氧化稳定性较差,其酸值、过氧化值、茴香胺值、全氧化值、共轭二烯值均显著高于成熟大豆油;与成熟大豆油相比,未成熟大豆油中二饱和一不饱和脂肪酸甘三酯的含量升高了 22%,其 TG、MG、1,2-DG、1,3-DG 的 SFA 含量增加了 12% 左右,并且其 DG 含量是成熟大豆油的 1.4 倍;未成熟大豆油中 PA 含量是成熟大豆油的 3.2 倍,总生育酚、总甾醇含量与成熟大豆油相比分别降低了 8.2%、13.0%,并且其叶绿素含量是成熟大豆油的 206.3 倍;另外,未成熟大豆油比成熟大豆油更容易结晶,在 0℃ 时出现浑浊的时间更早,在 -20、-15℃ 时的 SFC 值更大,并且未成熟大豆油的 2 个结晶峰峰值温度均高于成熟大豆油的,这可能与含有较多的 SFA、高熔点 TG 及 DG 有关。

### 参考文献:

[1] JAN K C, HUANG M Y, CHANG C J, et al. Hypolipidemic effect of blended oil in hamster: biochemical analysis and gene expression profiling [J]. *J Food Nutr Res*, 2016, 4(1): 26-32.

[2] 王乐, 卞清德, 马英昌, 等. 东北地区青豆和青豆油的产生原因及品质分析 [J]. *中国油脂*, 2010, 35(10): 18-20.

[3] 邱寿宽, 袁永红, 张利军. 不同成熟度的国产大豆及其油脂品质分析 [J]. *中国油脂*, 2003, 28(1): 48-50.

[4] DIJKSTRA A J. About water degumming and the hydration of non-hydratable phosphatides [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2017, 119(9): 1600496 [2022-06-02]. <https://doi.org/10.1002/EJLT.201600496>.

[5] BIANCHI L M, DUNCAN S E, WEBSTER J B, et al. Contribution of chlorophyll to photooxidation of soybean oil at specific visible wavelengths of light [J]. *J Food Sci*, 2015, 80(1/2/3): C252-C261.

[6] LI X, YANG R N, LV C L, et al. Effect of chlorophyll on lipid oxidation of rapeseed oil [J/OL]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2019, 121(4): 1800078 [2022-06-02]. <https://doi.org/10.1002/EJLT.201800078>.

[7] JANSEN M, BIRCH J. Composition and stability of olive oil following partial crystallization [J]. *Food Res Int*, 2009, 42(7): 826-831.

[8] ADHVARYU A, ERHAN S Z, PEREEZ J M. Wax appearance temperatures of vegetable oils determined by differential scanning calorimetry: effect of triacylglycerol structure and its modification [J]. *Thermochim Acta*, 2002, 395(1): 191-200.

[9] ZOU X, JIN Q, GUO Z, et al. Preparation of human milk fat substitutes from basa catfish oil: combination of enzymatic acidolysis and modeled blending [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2016, 118(11): 1702-1711.

[10] 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.

[11] 毕艳兰. 油脂化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[12] 俞乐, 丛芳, 王兴国, 等. 不同来源大豆毛油磷脂组成的核磁检测及磷脂酸含量比较 [J]. *中国油脂*, 2017, 42(1): 130-133.

[13] HUANG L, LI J, BI Y L, et al. Simultaneous determination of  $\alpha$ -tocopherol,  $\beta$ -tocopherol,  $\gamma$ -tocopherol,  $\delta$ -tocopherol, sesamin, sesamol, and sesamol in sesame oil by normal-phase high performance liquid chromatography [J/OL]. *J Food Comp Anal*, 2021, 104: 104132 [2022-06-02]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104132>.

[14] CHEN J N, TANG G Y, ZHOU J F, et al. The characterization of soybean germ oil and the antioxidative activity of its phytosterols [J]. *Royal Soc Chem Adv*, 2019, 9(68): 40109-40117.

(下转第 66 页)