

# 大豆热损对其油脂品质及组成的影响

黄留敏<sup>1</sup>, 王宏平<sup>2</sup>, 席天明<sup>2</sup>, 孙日飞<sup>2</sup>, 陶守军<sup>2</sup>, 毕艳兰<sup>1</sup>

(1. 河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001; 2. 中储粮镇江粮油有限公司, 江苏 镇江 212000)

**摘要:**旨在为热损大豆的加工提供理论支撑,以不同热损程度的巴西大豆为原料,采用索氏抽提法制备大豆油,分析其酸值、过氧化值、茴香胺值、全氧化值、氧化诱导期、甘油酯和游离脂肪酸组成及含量、磷脂及生育酚组成及含量、色素含量,探明大豆热损对其油脂品质及组成的影响。结果表明:随着大豆热损程度的增加,其油脂的酸值、过氧化值、茴香胺值、全氧化值显著升高( $p < 0.05$ ),氧化诱导期显著下降( $p < 0.05$ ),与正常大豆相比,重度热损大豆油脂酸值和全氧化值的增长率分别高达557%、148%;热损导致大豆油水解,甘三酯相对含量降低,甘二酯和游离脂肪酸相对含量上升,以Sn-1,3位水解为主;氧化反应导致多不饱和脂肪酸相对含量显著降低( $p < 0.05$ ),且热损程度越深变化越明显;热损导致大豆油总磷脂含量下降,磷脂酸相对含量显著上升,生育酚含量降低,重度热损大豆油脂中总生育酚的损失率高达19%;未成熟大豆更易发生热损现象,不同热损程度大豆油脂中的叶绿素、叶黄素及 $\beta$ -胡萝卜素含量具有显著性差异( $p < 0.05$ )。综上,大豆热损会导致其油脂组成发生变化,品质降低。

**关键词:**大豆;热损;大豆油;油脂品质;油脂组成

中图分类号:TS201.1;TS222+.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)11-0100-07

## Effects of soybean heat damage on oil quality and composition

HUANG Liumin<sup>1</sup>, WANG Hongping<sup>2</sup>, XI Tianming<sup>2</sup>, SUN Rifei<sup>2</sup>,  
TAO Shoujun<sup>2</sup>, BI Yanlan<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;  
2. Sinograin Zhenjiang Oils & Grains Co., Ltd., Zhenjiang 212000, Jiangsu, China)

**Abstract:** In order to provide theoretical support for the processing of heat damaged soybean, using Brazilian soybean with different degrees of heat damage as raw materials, soybean oil was extracted by Soxhlet extraction method. The acid value, peroxide value, anisidine value, total oxidation value, oxidation induction period, composition and content of triglyceride and free fatty acids, composition and content of phospholipids and tocopherol of soybean oil, and pigment content were analyzed to explore the effects of soybean heat damage on its oil quality and composition. The results showed that with the increase of heat damage, the acid value, peroxide value, anisidine value and total oxidation value of soybean oil significantly increased ( $p < 0.05$ ), and the oxidation induction period significantly decreased ( $p < 0.05$ ). Compared with normal soybean, the increase rates of acid value and total oxidation value of oil from severely heat damaged soybean were up to 557% and 148%, respectively. Heat damage led to hydrolysis of soybean oil, resulting in the decrease of triglyceride relative content and the increase of diglyceride and free fatty acids relative contents, and the hydrolysis reaction was dominated by Sn-1,3 hydrolysis. The oxidation reaction led to a significant decrease in the relative content of polyunsaturated

fatty acids ( $p < 0.05$ ), and the severer the heat damage was, the more obvious the change was.

Heat damage reduced the content of total phospholipids in soybean oil, and the phosphatidic acid relative content increased

收稿日期:2022-07-27;修回日期:2022-08-03

作者简介:黄留敏(1998),女,硕士研究生,研究方向为油脂化学(E-mail)hlm970809@163.com。

通信作者:王宏平,高级工程师(E-mail)whp132@163.com。

significantly. The tocopherol content decreased, and the loss rate of total tocopherol in oil from severely heat damaged soybean was up to 19%. Immature soybeans were more prone to heat damage, and the contents of chlorophyll, lutein and  $\beta$ -carotene in soybean oil were significantly different with different heat damage degrees ( $p < 0.05$ ). In general, heat damage of soybean will result in the change of oil composition and the decrease of quality.

**Key words:** soybean; heat damage; soybean oil; oil quality; oil composition

大豆富含蛋白质、脂肪、维生素和人体必需脂肪酸等营养成分,是全球主要油料之一。随着大豆油和饲用豆粕需求量的日益增长,国产大豆愈发不能满足市场需求,大豆已成为进口量最大的农产品。据统计,2020年大豆的进口量约占油料进口总量的94.5%<sup>[1]</sup>,我国进口大豆主要来源于巴西、美国、阿根廷等国家,由于生长纬度的不同及地理环境的影响,巴西大豆在生产和运输过程中更易发生热损、霉变等不同程度的损伤,其品质相对较差<sup>[2]</sup>。大豆一般为散装运输,因此孔隙度偏低,导热性较差,豆堆一旦在储运过程中出现高温现象便难以快速降温,致使大豆发生热损甚至炭化现象<sup>[3]</sup>。大豆热损不仅会破坏脂肪和蛋白质的乳化状态,使脂肪中的色素沉积、子叶变红,导致大豆外观色泽发生明显变化,同时高温高湿的储存环境还易导致大豆所含脂肪酶的活性增加,使大豆中的脂肪发生水解及氧化反应<sup>[4]</sup>。大豆热损严重影响后续油脂精炼工艺过程,增加炼耗,降低成品油品质<sup>[5]</sup>。

Kretzschmar<sup>[6]</sup>、Jones<sup>[7]</sup>等的研究表明,高温高湿的恶劣环境会加速豆堆发生热损现象,导致大豆中的脂肪和蛋白质变质。栾风侠等<sup>[8]</sup>的研究表明,热损大豆中的游离脂肪酸含量高出正常大豆1~2倍。黄留敏等<sup>[9]</sup>对美湾大豆的研究表明,大豆热损程度越深,其油脂品质越差。目前,关于巴西大豆热损对油脂品质影响的研究较少。因此,本研究以不同热损程度的巴西大豆为实验材料,探究大豆热损程度对其油脂品质及组成的影响,以期热损大豆的后续加工提供理论支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 原料与试剂

进口巴西大豆; $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -生育酚标准品,磷脂酸、磷脂酰胆碱、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇标准品,均购于西格玛奥德里奇贸易有限公司;氘代氯仿,美国剑桥同位素实验室公司;乙醚、三氯甲烷、冰乙酸、茴香胺、异辛烷、2',7'-二氯荧光素、钼酸钠、硫酸联氨、三氟化硼乙醚、甲醇、无水硫酸钠、一

水合氢氧化铯、乙二胺四乙酸二钠,均为分析纯;正己烷、甲醇、异丙醇、三氯甲烷、乙腈,均为色谱纯;猪胰脂酶,自制;薄层层析硅胶,化学纯。

#### 1.1.2 仪器与设备

BSA224S分析天平(精度0.0001g),赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;TU-1810紫外可见分光光度计,北京普斯通用仪器有限责任公司;DL-1万用电炉,北京中兴伟业仪器有限公司;892油脂氧化稳定性测定仪,瑞士万通中国有限公司;TDL-80-2B低速离心机,上海安亭科学仪器厂;7890B气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;2695高效液相色谱仪、2475荧光检测器、2489紫外可见光检测器,美国Waters公司;500型核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 大豆的分类

参考NY/T 1599—2008《大豆热损伤率的测定》,根据种皮及籽粒颜色将同一批次的巴西大豆手动挑选分为正常大豆、一般热损大豆、重度热损大豆(图1)。

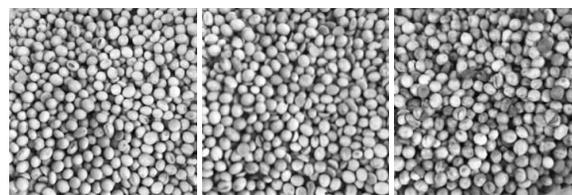


图1 正常、一般热损、重度热损大豆的外观

#### 1.2.2 大豆原油的制备

采用索氏抽提法,参考GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》,将大豆粉碎,用滤纸包裹后置于抽提管中,加入一定量石油醚加热回流,待抽提结束后,旋蒸脱除石油醚得到大豆原油。

#### 1.2.3 主要理化指标测定

酸值的测定参考GB 5009.229—2016,过氧化值的测定参考GB 5009.227—2016,茴香胺值的测定参考GB/T 24304—2009,氧化诱导期的测定参考AOCS Official Method Cd 12b-92,全氧化值按照4倍的过氧化值加茴香胺值计算。

### 1.2.4 甘油酯及游离脂肪酸相对含量的测定

采用气相色谱法测定,面积归一化法计算甘一酯、甘二酯、甘三酯以及游离脂肪酸的相对含量<sup>[10]</sup>。

气相色谱条件:DB-1HT 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.10 μm);载气为氮气,流速 4 mL/min;进样量 1 μL;分流比 20:1;氢火焰离子化检测器温度 350 °C;进样口温度 350 °C;柱箱升温程序为初始温度 100 °C,保持 1 min,以 50 °C/min 升至 220 °C,保持 2 min,以 15 °C/min 升至 290 °C,保持 2 min,以 40 °C/min 升至 320 °C,保持 6 min,最后以 20 °C/min 升至 360 °C,保持 8 min。

### 1.2.5 脂肪酸组成及相对含量的测定

甘三酯以及游离脂肪酸的脂肪酸组成:采用薄层色谱法分离甘三酯和游离脂肪酸<sup>[11]</sup>,并参考 GB 5009.168—2016 分别对甘三酯以及游离脂肪酸进行甲酯化处理后,进气相色谱仪分析脂肪酸组成。

甘三酯的 Sn-2、Sn-1,3 位脂肪酸组成:参考毕艳兰等<sup>[12]</sup>的方法进行 Sn-2 位脂肪酸组成的分析。根据甘三酯的全样脂肪酸组成以及 Sn-2 位脂肪酸组成计算 Sn-1,3 位脂肪酸组成<sup>[13]</sup>。

气相色谱条件:SGE BPX-70 色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm);载气为氮气,流速 1 mL/min;进样量 1 μL;柱箱升温程序为初始温度 170 °C,以 2 °C/min 升温至 210 °C,保持 20 min;进样口温度 260 °C;进样口压力 247.0 kPa;FID 检测器温度 260 °C;氢气流量 40.0 mL/min;空气流量 400 mL/min。采用面积归一化法计算脂肪酸相对含量。

### 1.2.6 生育酚和磷脂组成及含量的测定

生育酚组成及含量的测定参考 AOCS Official Method Ce 8-89;磷脂含量的测定参考 GB/T 5537—2008;磷脂的组成分析参考文献<sup>[14]</sup>:称取 300 mg 油样于试管中,依次加入 600 μL 氘代氯仿、无水甲醇和 EDTA-Cs(浓度为 0.2 mol/L,pH 8.5),涡旋混匀 1 min 后以 3 000 r/min 离心 3 min,取下层氯仿层转移至核磁管进行核磁共振磷谱(<sup>31</sup>P-NMR)分析,<sup>31</sup>P-NMR 分析条件为探头型号 5 mm PABBO、脉冲序列 zgpg30、采样次数 1 024 次。

### 1.2.7 色素含量的测定

β-胡萝卜素及叶黄素含量的测定参考 DB64/T 1514—2017;叶绿素含量的测定参考 AOCS Official Method Cc 13i-96。

### 1.2.8 数据处理

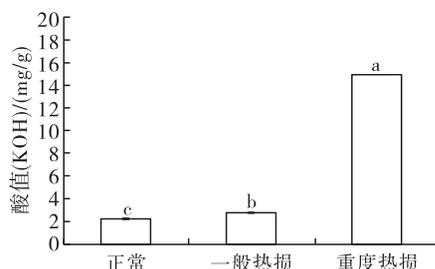
每组实验至少有两个平行样品,实验结果均以“平均值 ± 标准偏差”表示。用 SPSS 软件对所得实验数据进行显著性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 大豆热损程度对油脂品质的影响

#### 2.1.1 对酸值的影响

不同热损程度大豆油脂的酸值见图 2。



注:小写字母相同表示同一指标无显著性差异( $p > 0.05$ ),不同表示有显著性差异( $p < 0.05$ )。下同

图 2 不同热损程度大豆油脂的酸值

由图 2 可知,大豆热损显著影响油脂的酸值,随着热损程度的加深,油脂酸值显著升高( $p < 0.05$ ),正常、一般热损、重度热损大豆油脂的酸值(KOH)分别为(2.27 ± 0.03)、(2.81 ± 0.01)、(14.92 ± 0.00) mg/g。相比正常大豆,一般热损大豆油脂的酸值上升 24%,而重度热损大豆油脂的酸值上升 557%。

研究表明,在相同水分条件下,升高大豆的储藏温度会使油脂的酸值升高<sup>[15]</sup>。热损大豆油脂酸值升高的原因可能是大豆本身水分含量较高,同时热损大豆所处的高温环境能够提高脂肪酶的活性,从而加速油脂的水解酸败而引起酸值升高,同时大豆发热过程中油脂发生氧化并分解产生短链脂肪酸也可能是引起油脂酸值升高的原因之一。

#### 2.1.2 对过氧化值的影响

不同热损程度大豆油脂的过氧化值见图 3。

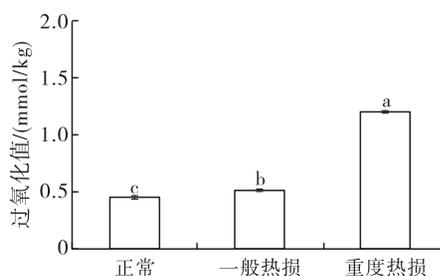


图 3 不同热损程度大豆油脂的过氧化值

过氧化值可用来表示油脂初级氧化阶段生成氢过氧化物的含量。由图 3 可知,随着大豆热损程度的增加,其油脂的过氧化值显著升高( $p < 0.05$ )。相对于正常大豆,一般热损大豆油脂的过氧化值升高趋势相对缓慢,约上升 16%,而重度热损大豆油脂的过氧化值大幅升高。大豆热损能够加速油脂的氧化,可能是由于豆堆内积聚的高温促使油脂发生氧化,大豆热损程度越深,脂肪氧化酶活性越高,生

成的氢过氧化物越多。

### 2.1.3 对茴香胺值的影响

不同热损程度大豆油脂的茴香胺值见图4。

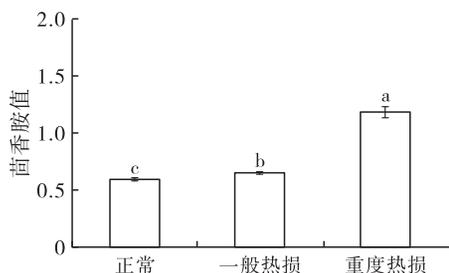


图4 不同热损程度大豆油脂的茴香胺值

油脂氧化的初级氧化产物在高温高湿条件下不稳定,易分解成小分子物质,常用茴香胺值表示油脂氧化分解情况。由图4可知,随大豆热损程度的增加,其油脂的茴香胺值显著升高( $p < 0.05$ )。相比正常大豆,一般热损大豆油脂的茴香胺值约上升8%,而重度热损大豆油脂的茴香胺值约上升97%。Achouri等<sup>[16]</sup>研究表明,大豆中正己醛(油脂氧化分解产物之一)含量随着脂肪酶活性的升高而增加。苏莹<sup>[17]</sup>对大豆进行储藏实验,结果发现,大豆油中的正己醛含量随储藏时间、温度以及湿度的增加而升高。热损大豆油脂的茴香胺值升高是因为高温高湿环境导致脂肪氧化酶活性升高,促进了初级氧化产物的分解,并且随着热损程度的加深,变化越明显。

### 2.1.4 对全氧化值的影响

不同热损程度大豆油脂的全氧化值见图5。

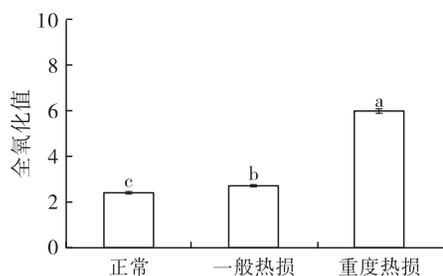


图5 不同热损程度大豆油脂的全氧化值

大豆热损过程中油脂初级氧化产物的产生和分解是同时进行的,因此选用全氧化值全面评价热损程度对油脂氧化的影响。由图5可知,油脂的全氧化值由大到小依次为重度热损大豆 > 一般热损大豆 > 正常大豆,相比正常大豆,一般热损大豆油脂的全氧化值约上升13%,重度热损大豆油脂的全氧化值约上升148%,进一步说明大豆热损程度越深,油脂氧化程度越高。

### 2.1.5 对氧化诱导期的影响

不同热损程度大豆油脂的氧化诱导期见图6。

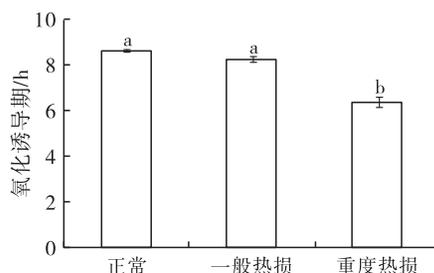


图6 不同热损程度大豆油脂的氧化诱导期

氧化诱导期是评价油脂氧化稳定性和存储性能的重要指标之一<sup>[18]</sup>,油脂的脂肪酸组成、微量成分含量以及初始氧化程度等均会影响其稳定性<sup>[19]</sup>。由图6可知,随着大豆热损程度的增加,其油脂的氧化诱导期呈下降趋势。与正常大豆相比,一般热损大豆油脂的氧化诱导期无显著性变化( $p > 0.05$ ),而重度热损大豆油脂的氧化诱导期显著降低( $p < 0.05$ ),由 $(8.59 \pm 0.04)$ h降低至 $(6.35 \pm 0.22)$ h,说明重度热损大豆对其油脂的氧化稳定性影响较大,与此前对酸值、过氧化值等指标的评价结果一致。

## 2.2 大豆热损程度对油脂的甘油酯、脂肪酸组成和含量的影响

### 2.2.1 对甘油酯及游离脂肪酸含量的影响

不同热损程度大豆油脂甘油酯及游离脂肪酸的相对含量见表1。

表1 不同热损程度大豆油脂甘油酯及游离脂肪酸的相对含量

大豆	甘一酯	甘二酯	甘三酯	游离脂肪酸
正常	$0.57 \pm 0.04^a$	$2.46 \pm 0.08^b$	$95.49 \pm 0.16^a$	$1.48 \pm 0.05^b$
一般热损	$0.47 \pm 0.00^b$	$2.47 \pm 0.00^b$	$95.34 \pm 0.06^a$	$1.72 \pm 0.07^b$
重度热损	$0.37 \pm 0.01^c$	$2.96 \pm 0.06^a$	$88.39 \pm 0.49^b$	$8.28 \pm 0.55^a$

注:同列小写字母相同表示无显著性差异( $p > 0.05$ ),不同表示有显著性差异( $p < 0.05$ )

由表1可知,正常大豆油脂中甘三酯含量在95%以上,随着热损程度的增加,甘三酯和甘一酯含量呈下降趋势,而甘二酯和游离脂肪酸含量呈上升趋势。与正常大豆相比,重度热损大豆油脂中甘三

酯的相对含量下降了7.10个百分点,游离脂肪酸的相对含量上升了6.80个百分点。甘三酯水解过程中首先生成甘二酯和脂肪酸,再进一步水解生成甘一酯和脂肪酸,热损大豆油脂中甘油酯和游离脂肪酸的

变化主要源自于甘三酯的水解反应。

### 2.2.2 对甘三酯, Sn-2、Sn-1,3 位和游离脂肪酸的脂肪酸组成及含量的影响

不同热损大豆油脂甘三酯, Sn-2、Sn-1,3 位和游离脂肪酸的脂肪酸组成及相对含量见表 2。

表 2 不同热损大豆油脂甘三酯, Sn-2、Sn-1,3 位和游离脂肪酸的脂肪酸组成及相对含量 %

脂肪酸	甘三酯			游离脂肪酸			Sn-2 位脂肪酸			Sn-1,3 位脂肪酸		
	正常	一般热损	重度热损	正常	一般热损	重度热损	正常	一般热损	重度热损	正常	一般热损	重度热损
棕榈酸	11.97 <sup>a</sup>	11.70 <sup>b</sup>	11.74 <sup>ab</sup>	14.76 <sup>a</sup>	15.21 <sup>a</sup>	14.19 <sup>b</sup>	1.14 <sup>a</sup>	1.66 <sup>a</sup>	1.36 <sup>a</sup>	17.39 <sup>a</sup>	16.72 <sup>a</sup>	16.93 <sup>a</sup>
硬脂酸	4.24 <sup>b</sup>	4.05 <sup>b</sup>	4.50 <sup>a</sup>	3.10 <sup>b</sup>	3.30 <sup>a</sup>	3.45 <sup>a</sup>	1.31 <sup>a</sup>	1.55 <sup>a</sup>	1.77 <sup>a</sup>	5.71 <sup>a</sup>	5.30 <sup>a</sup>	5.86 <sup>a</sup>
油酸	30.39 <sup>c</sup>	30.99 <sup>b</sup>	32.04 <sup>a</sup>	18.44 <sup>c</sup>	20.48 <sup>b</sup>	27.29 <sup>a</sup>	31.85 <sup>ab</sup>	31.30 <sup>b</sup>	32.80 <sup>a</sup>	29.66 <sup>b</sup>	30.84 <sup>a</sup>	31.65 <sup>a</sup>
亚油酸	47.24 <sup>a</sup>	47.20 <sup>a</sup>	45.84 <sup>b</sup>	50.86 <sup>a</sup>	48.15 <sup>b</sup>	48.83 <sup>ab</sup>	60.68 <sup>a</sup>	59.90 <sup>a</sup>	59.50 <sup>b</sup>	40.51 <sup>a</sup>	40.86 <sup>a</sup>	39.01 <sup>a</sup>
亚麻酸	4.40 <sup>a</sup>	4.41 <sup>a</sup>	4.01 <sup>b</sup>	5.88 <sup>a</sup>	4.90 <sup>b</sup>	3.97 <sup>c</sup>	4.18 <sup>a</sup>	4.05 <sup>a</sup>	3.85 <sup>a</sup>	4.52 <sup>ab</sup>	4.59 <sup>a</sup>	4.09 <sup>b</sup>
饱和脂肪酸	16.21 <sup>a</sup>	15.75 <sup>a</sup>	16.24 <sup>a</sup>	17.86 <sup>ab</sup>	18.51 <sup>a</sup>	17.64 <sup>b</sup>	2.45 <sup>a</sup>	3.21 <sup>a</sup>	3.14 <sup>a</sup>	23.10 <sup>a</sup>	22.03 <sup>a</sup>	22.79 <sup>a</sup>
单不饱和脂肪酸	30.39 <sup>c</sup>	30.99 <sup>b</sup>	32.04 <sup>a</sup>	18.44 <sup>c</sup>	20.48 <sup>b</sup>	27.29 <sup>a</sup>	31.85 <sup>ab</sup>	31.30 <sup>b</sup>	32.80 <sup>a</sup>	29.66 <sup>b</sup>	30.84 <sup>a</sup>	31.65 <sup>a</sup>
多不饱和脂肪酸	51.64 <sup>a</sup>	51.61 <sup>a</sup>	49.85 <sup>b</sup>	56.74 <sup>a</sup>	53.05 <sup>b</sup>	52.80 <sup>b</sup>	64.86 <sup>a</sup>	63.95 <sup>a</sup>	63.35 <sup>a</sup>	45.03 <sup>a</sup>	45.44 <sup>a</sup>	43.10 <sup>a</sup>
不饱和脂肪酸	82.03 <sup>ab</sup>	82.60 <sup>a</sup>	81.89 <sup>b</sup>	75.18 <sup>b</sup>	73.53 <sup>b</sup>	80.09 <sup>a</sup>	96.71 <sup>a</sup>	95.25 <sup>a</sup>	96.15 <sup>a</sup>	74.69 <sup>a</sup>	76.28 <sup>a</sup>	74.76 <sup>a</sup>

注:同一行小写字母相同表示不同热损程度大豆油的各脂肪酸相对含量无显著性差异( $p > 0.05$ ),不同表示有显著性差异( $p < 0.05$ )

由表 2 可知,大豆油甘三酯的脂肪酸组成主要为棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸,其中亚油酸和油酸相对含量最高。随着热损程度的加深,单不饱和脂肪酸相对含量显著升高( $p < 0.05$ ),多不饱和脂肪酸相对含量呈下降趋势,且热损程度越深,多不饱和脂肪酸下降幅度越大。这是由于多不饱和脂肪酸双键较多,相比饱和、单不饱和脂肪酸在储运过程中更易发生氧化所致。这与苏莹<sup>[17]</sup>、王若兰<sup>[20]</sup>等研究大豆储藏过程中脂肪酸变化的结果是一致的。

由表 2 还可以看出,游离脂肪酸的组成以亚油酸和油酸为主。随着大豆热损程度的加深,亚麻酸含量显著下降( $p < 0.05$ )。结合甘三酯中亚麻酸的变化程度可以看出,游离脂肪酸中亚麻酸的下降速率更高,说明游离脂肪酸相比酯态的脂肪酸更易发生氧化<sup>[21]</sup>。此外,随着热损程度的加深,油酸相对含量显著上升( $p < 0.05$ ),且游离脂肪酸中油酸相对含量的上升程度高于甘三酯中油酸相对含量的上升程度。分析其原因:一是由于甘三酯水解过程中伴随着氧化反应的发生,而油酸、亚油酸、亚麻酸的氧化速率比约为 1:12:25<sup>[22]</sup>,大豆热损过程中亚油酸和亚麻酸氧化速率远高于油酸,因此亚麻酸相对含量显著下降,而氧化速率较慢的油酸相对含量显著升高( $p < 0.05$ );二是由于游离脂肪酸相比酯态脂肪酸更易发生氧化,所以游离脂肪酸中油酸的相对含量升高幅度大于甘三酯中油酸相对含量的升高幅度。

结合酸值的变化趋势以及甘油酯及游离脂肪酸

的相对含量可知,酸值升高的原因主要来源于甘三酯的水解。

由表 2 还可知,游离脂肪酸中棕榈酸的含量(14.19%~15.21%)显著高于甘三酯中棕榈酸的含量(11.70%~11.97%),而甘三酯的 Sn-2 位主要为饱和脂肪酸,含量为 95% 以上,棕榈酸含量仅为 1.14%~1.66%,Sn-1,3 位棕榈酸含量为 16.72%~17.39%,究其主要原因可能与油脂水解时大豆中的解脂酶优先水解 Sn-1,3 位有关。

### 2.3 大豆热损程度对油脂中磷脂及生育酚组成和含量的影响

#### 2.3.1 对磷脂组成及含量的影响

不同热损程度大豆油脂中的磷脂含量见图 7。

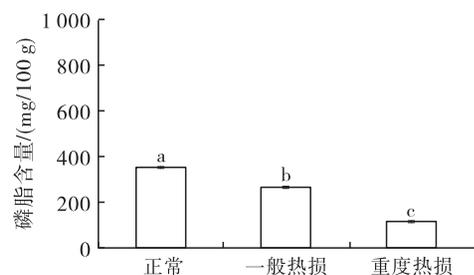


图 7 不同热损程度大豆油脂中的磷脂含量

由图 7 可知,正常、一般热损、重度热损大豆油脂中磷脂含量分别为(353.3 ± 1.4)、(265.4 ± 2.9)、(116.9 ± 1.8)mg/100g。大豆热损使油脂中的磷脂含量显著降低,且随着大豆热损程度的加深,磷脂含量下降幅度越大( $p < 0.05$ ),重度热损大豆油脂中磷脂的损失率高达 67%。这可能是由于热损大豆在储存过程中的环境温度高且湿度大,游离

磷脂更易吸水凝集与蛋白质结合,制油时更易残留在大豆粕中<sup>[23]</sup>。

磷脂含量与组成差异对油脂加工性能影响较大,非水化磷脂含量显著影响油脂脱胶过程。进一步对磷脂的组成进行分析,结果见表3。由表3可知,大豆油中的磷脂主要包含磷脂酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇和磷脂酰胆碱。随着热损程度的加深,磷脂酸相对含量显著上升,磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺相对含量显著降低( $p < 0.05$ ),这与左青等<sup>[24]</sup>在工业实践中发现的随着大豆储存时间的延长,大豆中的磷脂含量降低,而磷脂酸含量增加的结果一致。

主要原因有两点:其一,受到温度和湿度影响,重度热损大豆中带有正、负电荷极性更大的磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺更易与蛋白质结合而留在大豆粕中,因此留在油脂中的磷脂酸相对含量升高;其二,热损大豆中青豆(未成熟大豆)比例更高,此现象与大豆油脂合成路径有关,即大豆在未成熟时,磷脂酸作为合成甘二酯、甘三酯的中间体致其含量较高<sup>[25]</sup>。由于磷脂酸是非水化磷脂,因此其含量高会显著影响成品油的品质,并增加精炼过程的加工助剂用量,从而增加炼耗,降低成品油得率。

表3 不同热损程度大豆油脂各磷脂单体的相对含量

大豆	磷脂酸	磷脂酰乙醇胺	磷脂酰肌醇	磷脂酰胆碱	%
正常	35.03 ± 0.67 <sup>c</sup>	34.94 ± 1.17 <sup>a</sup>	12.28 ± 1.44 <sup>a</sup>	17.77 ± 0.42 <sup>a</sup>	
一般热损	47.98 ± 1.73 <sup>b</sup>	29.15 ± 1.48 <sup>b</sup>	9.97 ± 0.48 <sup>a</sup>	12.91 ± 0.23 <sup>ab</sup>	
重度热损	55.88 ± 3.00 <sup>a</sup>	19.95 ± 1.78 <sup>c</sup>	13.57 ± 1.54 <sup>a</sup>	10.60 ± 3.24 <sup>b</sup>	

注:同列小写字母相同表示无显著性差异( $p > 0.05$ ),不同表示有显著性差异( $p < 0.05$ )

### 2.3.2 对油脂中生育酚组成及含量的影响

不同热损程度大豆油脂中的生育酚组成及含量见图8。

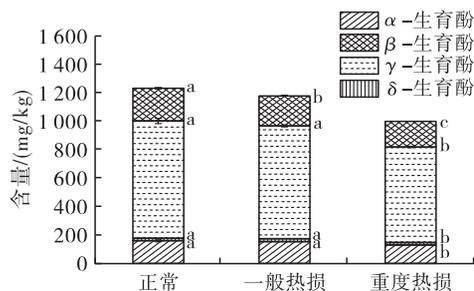


图8 不同热损程度大豆油脂中的生育酚组成及含量

生育酚作为内源性天然抗氧化剂是影响油脂氧化稳定性的因素之一。由图8可知,正常、一般热损大豆和重度热损大豆油脂的总生育酚含量分别为(1 229.70 ± 8.57)、(1 177.42 ± 9.31)、(995.95 ± 6.17) mg/kg,以α-、β-、γ-生育酚为主,含有少量的δ-生育酚,大豆热损导致油脂的生育酚含量显著降低( $p < 0.05$ ),与正常大豆相比,重度热损大豆油脂总生育酚含量损失率高达19%。徐振山等<sup>[26]</sup>研究表明,大豆在运输储藏的过程中热损率高的大豆更易发生生育酚的氧化损失<sup>[26]</sup>,而生育酚的损失在一定程度上会降低其对大豆油自动氧化的保护作用,降低油脂品质<sup>[27]</sup>。

### 2.4 大豆热损程度对油脂中色素含量的影响

不同热损程度大豆油脂的色素含量见图9。

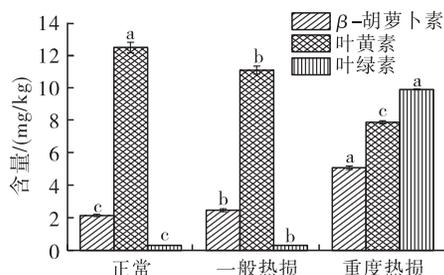


图9 不同热损程度大豆油脂的色素含量

由图9可知,不同热损程度大豆油脂中均含有β-胡萝卜素、叶黄素和叶绿素。随着热损程度的增加,叶黄素含量显著下降( $p < 0.05$ ),β-胡萝卜素和叶绿素的含量显著升高( $p < 0.05$ ),其中正常大豆和一般热损大豆油脂的叶绿素含量分别为(0.31 ± 0.00)、(0.41 ± 0.00) mg/kg,而重度热损大豆油脂中叶绿素含量高达(9.94 ± 0.02) mg/kg。这是由于相比于正常大豆,青豆在运输储藏过程中更易发生热损现象,因此热损大豆油脂中叶绿素含量较高。王伟杰等<sup>[28]</sup>研究发现,随着果实成熟度的增加,宫内伊予柑的β-胡萝卜素含量下降。因此,重度热损大豆中青豆含量较多可能也是其油脂中β-胡萝卜素含量升高的原因。叶黄素含量降低可能是因为热损大豆中青豆含量较高,本身所含有的叶黄素较少而引起的;另外,叶黄素在较热储存条件下易发生分解或氧化。

### 3 结论

对正常、一般热损、重度热损巴西大豆油脂的品质及组成进行对比分析发现,大豆热损显著影响其

油脂酸值、过氧化值、茴香胺值、全氧化值,随着热损程度的增加,上述理化指标均显著上升( $p < 0.05$ ),油脂的氧化诱导期显著下降( $p < 0.05$ ),且重度热损大豆中的变化幅度大于一般热损大豆。热损会导致甘三酯发生 Sn-1,3 位水解,甘三酯含量显著降低( $p < 0.05$ ),甘二酯和游离脂肪酸含量显著上升( $p < 0.05$ )。油脂水解过程中伴随着氧化反应的发生,多不饱和脂肪酸双键数目较多,相比单不饱和、饱和脂肪酸更易发生氧化。此外,随着热损程度的加深,其油脂中总磷脂含量显著下降( $p < 0.05$ ),磷脂酸相对含量显著上升( $p < 0.05$ )。在大豆热损过程中生育酚易氧化损失,重度热损大豆油脂中总生育酚的损失率最高,达 19%。与正常大豆相比,热损大豆油脂中叶绿素和  $\beta$ -胡萝卜素含量显著升高( $p < 0.05$ ),叶黄素含量显著降低( $p < 0.05$ ),结合对磷脂酸含量的分析得出未成熟大豆更易发生热损现象。

#### 参考文献:

- [1] 王瑞元. 2020 年我国粮油产销情况[J]. 中国油脂, 2021, 46(8): 1-5.
- [2] 左青, 吕瑞, 徐宏闯, 等. 不同来源大豆对浸出制油过程和产品质量的影响[J]. 中国油脂, 2021, 46(4): 142-144.
- [3] 郑振堂, 刘忠强, 陈明峰, 等. 大豆安全储藏技术及常见问题处理[J]. 粮食科技与经济, 2010, 35(6): 20-22.
- [4] YETTELLA R R, HENBEST B, PROCTOR A. Effect of antioxidants on soybean oil conjugated linoleic acid production and its oxidative stability [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(13): 7377-7384.
- [5] 左青, 吕瑞, 徐宏闯, 等. 不同来源大豆原油对精炼的影响[J]. 中国油脂, 2021, 46(5): 147-152.
- [6] KRETZSCHMAR F, AIDAR M, SALGADO I, et al. Elevated CO<sub>2</sub> atmosphere enhances production of defense-related flavonoids in soybean elicited by NO and a fungal elicitor[J]. Environ Exp Bot, 2009, 65(2/3): 319-329.
- [7] JONES D B, GERSDORF F C. Changes that occur in the proteins of soybean meal as a result of storage[J]. J Am Chem Soc, 1938, 60(3): 723-724.
- [8] 栾凤侠, 卢波, 孟繁涛, 等. 中国大豆损伤粒对品质的影响[J]. 检验检疫学刊, 1995, 5(1): 50-52, 46.
- [9] 黄留敏, 王宏平, 席天明, 等. 不同热损程度大豆油脂品质及组成分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(2): 122-129.
- [10] 宗蕾, 毕艳兰, 程亚鹏. 酶促油酸乙酯与棕榈硬脂酯交换合成 OPO 工艺研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(6): 82-87.
- [11] 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 Tech, 2016, 118(11): 1702-1711.
- [12] 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.
- [13] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [14] 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.
- [15] 龙伶俐, 薛雅琳, 郁伟, 等. 大豆储藏品质判定指标的研究[J]. 中国粮油学报, 2012, 27(7): 82-85.
- [16] ACHOURI A, BOYE J I, ZAMANI Y. Soybean variety and storage effects on soymilk flavour and quality[J]. Int J Food Sci Tech, 2008, 43(1): 82-90.
- [17] 苏莹. 大豆贮藏热损对其蛋白及油脂品质的影响研究[D]. 江苏 无锡:江南大学, 2014.
- [18] LI X, LI Y, YANG F, et al. Oxidation degree of soybean oil at induction time point under Rancimat test condition: theoretical derivation and experimental observation [J]. Food Res Int, 2019, 120: 756-762.
- [19] KAUR D, SOGI D S, WANI A A. Oxidative stability of soybean triacylglycerol using carotenoids and  $\gamma$ -tocopherol [J]. Int J Food Prop, 2015, 18(12): 2605-2613.
- [20] 王若兰, 李浩杰, 孙中磊, 等. Lox 酶缺失大豆新品种耐储藏特性的研究[J]. 粮食储藏, 2008, 37(3): 34-38.
- [21] 李晓栋. 提高冷榨芝麻油氧化稳定性的研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2017.
- [22] HAMMOND E G, WHITE P J. A brief history of lipid oxidation[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88(7): 891-897.
- [23] 左青, 何远平, 左晖. 高水分大豆膨化降低浸出毛油含磷量[J]. 中国油脂, 2019, 44(8): 11-13, 17.
- [24] 左青, 钱胜峰, 左晖. 提升大豆加工一级油得率探讨[J]. 中国油脂, 2018, 43(10): 155-157, 160.
- [25] XIN Y, SHEN C, SHE Y T, et al. Biosynthesis of triacylglycerol molecules with a tailored PUFA profile in industrial microalgae[J]. Mol Plant, 2019, 12(4): 474-488.
- [26] 徐振山, 刘宝珍, 郑有涛, 等. 生育酚对大豆油储存期间回色的影响[J]. 粮食与食品工业, 2016, 23(6): 8-12.
- [27] ELISIA I, YOUNG J W, YUAN Y V, et al. Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils [J]. Food Res Int, 2013, 52(2): 508-514.
- [28] 王伟杰, 徐建国, 徐昌杰. 宫内伊予柑果实发育期间色泽和色素的变化[J]. 园艺学报, 2006, 33(3): 463-465.