

不同热损程度大豆油脂品质及组成分析

黄留敏¹, 王宏平^{2*}, 席天明², 孙日飞², 吕 瑞³, 杨会芳³, 毕艳兰^{1*}

[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, 镇江 212000;
3. 中储粮油脂(新郑)有限公司, 新郑 451100]

摘 要: 目的 探究不同热损程度大豆油脂品质与组成的差异性。**方法** 以同一批次含有热损现象的美湾大豆为研究对象, 通过测定不同热损程度大豆油脂的酸价、过氧化值、茴香胺值、全氧化值、氧化诱导期、甘油酯及脂肪酸的组成以及微量成分(磷脂、生育酚、色素)含量的差异, 分析大豆热损对油脂品质和组成的影响。**结果** 热损会导致油脂的品质显著下降, 酸价、过氧化值、茴香胺值、全氧化值均随热损程度的增加显著上升, 氧化稳定诱导时间显著降低; 重度热损过程中油脂发生氧化和 Sn-1,3 位为主的水解反应, 氧化反应主要导致多不饱和脂肪酸含量降低, 水解反应导致甘油酯含量由 95.71% 下降至 91.79%, 甘油酯和游离脂肪酸含量显著上升; 大豆热损导致油脂中的总磷脂含量下降, 磷脂酸的相对含量显著上升, 生育酚在热损过程中易发生氧化损失, 总生育酚损失率高达 11%。结合大豆外观、磷脂组成和色素含量分析, 未成熟大豆易发生热损, 导致油脂中叶绿素含量显著上升。**结论** 大豆热损会导致油脂的品质和组成差异显著, 热损程度越深, 油脂品质越差。

关键词: 热损大豆; 大豆油脂; 油脂品质; 油脂组成

Quality and composition analysis of soybean oils with different degrees of heat damage

HUANG Liu-Min¹, WANG Hong-Ping^{2*}, XI Tian-Ming², SUN Ri-Fei²,
LV Rui³, YANG Hui-Fang³, BI Yan-Lan^{1*}

[1. College of Food Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2. Sinograin Zhenjiang Grains & Oils Co., Ltd., Zhenjiang 212000, China; 3. Sinograin Oils & Fats
(Xinzheng) Co., Ltd., Xinzheng 451100, China]

ABSTRACT: Objective To study the difference of soybean oil quality and composition in different degrees of heat damage. **Methods** The effects of soybean heat damage on the quality and composition of soybean oil were analyzed by measuring the acid value, peroxide value, anisidine value, total oxidation value, oxidation induction period, the composition of triglycerides and fatty acids and the content of trace components (phospholipid, tocopherols, pigments) of soybean oil with different degrees of heat damage. **Results** The quality of oil was significantly decreased by heat damage. The acid value, peroxide value, anisidine value and total oxidation value were

基金项目: 河南工业大学创新基金支持计划专项(2020ZKCJ10)

Fund: Supported by the Innovation Fund Support Program of Henan University of Technology (2020ZKCJ10)

*通信作者: 王宏平, 高级工程师, 主要研究方向为油脂加工。E-mail: whp132@163.com

毕艳兰, 教授, 主要研究方向为脂质化学与品质。E-mail: bylzy@126.com

*Corresponding author: WANG Hong-Ping, Senior Engineer, Sinograin Zhengjiang Grains & Oils Co., Ltd., Jianbi Town, Jingkou District, Zhengjiang 212000, China. E-mail: whp132@163.com

BI Yan-Lan, Professor, Henan University of Technology, No.100, Lianhua Road, High-tech Zone, Zhengzhou 450001, China. E-mail: bylzy@126.com

significantly increased with the increase of heat damage degree, and the induction time of oxidation stability was significantly decreased. During the severe heat damage process, oxidation and Sn-1,3 hydrolysis reaction occurred in oil. The oxidation reaction mainly led in decrease in the content of polyunsaturated fatty acids, and the hydrolysis reaction reduced the content of triglyceride from 95.71% to 91.79%, resulting in the significant increase of diglyceride and free fatty acids content. Soybean heat damage resulted in the decrease of total phospholipids content in oils and the significant increase of relative content of phosphatidic acid. Oxidative loss of tocopherols was prone to occur during heat damage, and the total loss rate of tocopherols was as high as to 11%. Combined with the appearance of soybeans, phospholipid composition and the content of pigment, immature soybean was prone to heat damage, resulting in a significant increase of chlorophyll content in oil. **Conclusion** Soybean heat damage can cause significant difference in quality and composition of oil, the deeper the heat damage, the worse the quality of oil.

KEY WORDS: heat damaged soybeans; soybean oil; quality of oil; composition of oil

0 引言

大豆因其富含蛋白质、脂肪、维生素等营养物质^[1],是目前全球食品与饲料工业最主要的原料之一,而在中国更是油脂工业最主要的油料之一。据2021版《中国统计年鉴》可知,2020年我国大豆进口量为10031万t,国产豆类作物仅2287万t,即国产大豆仅占我国大豆使用量的18.6%,而2020年我国进口大豆油仅96万t,由此说明我国高度依赖进口大豆来制取所需大豆油^[2]。进口大豆多数以航运、散装形式进行运输,受到水分、船舱温度且豆堆孔隙度较低等影响,进口大豆品质受原料水分及运输过程等的影响,易发生热损、霉变等现象^[3-4],在此过程中,不仅会造成大豆中的色素沉积使子叶和表皮外观色泽发生变化,同时大豆中的脂肪也会发生水解、氧化等反应^[5],降低大豆油脂的品质,严重影响后续的精炼过程,增加生产成本^[6]。

KRETZSCHMAR等^[7]和JONES等^[8]研究表明恶劣的储存条件会直接导致大豆品质变差,超过安全水分值(12%)的大豆在高温条件极易发生热损,从而导致大豆中的营养成分含量降低。苏莹^[9]在热损储藏温度(40、50℃)、时间(0.5~8个月)以及湿度(60%、75%、90%相对湿度)条件下研究大豆油脂品质的变化,发现热损储藏会使油脂中多不饱和脂肪酸(亚油酸、亚麻酸)含量和碘值均降低,正己醛(油脂氧化分解产物之一)含量增加,随储藏温度和湿度的升高,相应的变化越明显。徐振山等^[10]认为在储运过程中,大豆本身含有及微生物分泌的氧化还原酶会导致生育酚的氧化损失,对于热损粒较多的大豆,此现象更易发生。栾凤侠等^[11]研究发现热损大豆较普通大豆相比游离脂肪酸含量高出1~2倍。综上可知,大豆热损会影响油脂品质及组成,但总体对于热损大豆及其油脂的研究还仅处于初步了解阶段,并未对油脂的具体变化程度以及变化形成的原因进行深入探究。此外,大豆热损对其油脂品质的影响程度与组成的相关性尚不清晰。

因此,本研究以同一批次且有热损现象的美湾大豆

为原料,对其油脂的品质和组成进行对比详细地分析,探明大豆热损对其油脂的品质和组成的具体影响程度,以期对不同品质的大豆油精炼工艺提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

进口美湾大豆,取自港口货船底部。

α -生育酚标准品(纯度>96%)、 β -生育酚标准品(纯度>98%)、 γ -生育酚标准品(纯度>99%)、 δ -生育酚标准品(纯度>99%)、磷脂酸(纯度>95%)、磷脂酰胆碱(纯度>98%)、磷脂酰乙醇胺(纯度>98%)、磷脂酰肌醇标准品(纯度>50%)(西格玛奥德里奇贸易有限公司);正己烷、甲醇、异丙醇、三氯甲烷、乙腈(色谱纯,美国VBS公司);乙醚(分析纯,洛阳化学试剂有限公司);三氯甲烷、冰乙酸、茴香胺、异辛烷、甲醇、无水硫酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);三氟化硼-乙醚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);2',7'-二氯荧光素、钼酸钠、硫酸联氨、一水合氢氧化钡、乙二醇四乙酸二钠(分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司);氘代氯仿(色谱纯,美国Cambridge Isotope Laboratories公司);猪胰脂酶(自制);薄层层析硅胶(化学纯,青岛海洋化工有限公司)。

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(北京普析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(美国安捷伦有限公司);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Bruker公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 大豆的分类

选择含有热损现象的美湾大豆,根据NY/T 1599—

2008《大豆热损伤率的测定》，通过判断种皮及籽粒颜色将同一批的美湾大豆进行手动挑选分类，将其分为正常大豆、一般热损大豆、重度热损大豆(即热伤大豆)，大豆的外观图如图 1 所示，原料大豆的粗脂肪及水分含量见表 1。



图 1 正常(a)、一般热损(b)、重度热损(c)大豆的外观图

Fig.1 Appearance diagram of soybean with normal (a), general heat damage (b) and severe heat damage (c)

表 1 原料大豆的粗脂肪及水分含量

Table 1 Crude fat and moisture content of raw soybeans

大豆原料	湿基粗脂肪含量/%	干基粗脂肪含量/%	水分含量/%
正常	20.09±0.28 ^a	21.62±0.30 ^a	7.07±0.05 ^b
一般热损	20.58±0.22 ^a	22.15±0.24 ^a	7.07±0.07 ^b
重度热损	17.14±0.16 ^b	18.72±0.17 ^b	8.44±0.04 ^a

注：同列小写字母相同表示不同热损程度大豆油脂的指标无显著性差异($P>0.05$)，不同表示有显著性差异($P<0.05$)。

1.3.2 大豆中油脂的提取方法

正常大豆和热损大豆破碎成末后过 40 目筛，并参考 GB 5009.6—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪的测定》，将其用滤纸包裹后置于抽提管中，以石油醚作为抽提溶剂加热回流，抽提一定时间并旋蒸脱除溶剂后得到原料大豆毛油。

1.3.3 主要理化指标分析

酸价的测定参照 GB 5009.229—2016《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》；过氧化值的测定参照 GB 5009.227—2016《食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定》；茴香胺值的测定参照 GB 24304—2009《动植物油脂 茴香胺值的测定》；全氧化值的测定：全氧化值=4×过氧化值+茴香胺值；氧化诱导期的测定参照 AOCS Official Method Cd 12b-92《Oil stability index》。

1.3.4 甘油酯及游离脂肪酸相对含量的测定

采用面积归一化法测定原料油中甘一、甘二、甘三酯以及游离脂肪酸的相对含量，气相色谱条件参照 LI 等^[12]。

1.3.5 脂肪酸组成及其相对含量的测定

(1) 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^[13]，并参照 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》分别对甘三酯以及游离脂肪酸进行甲酯化处理后，进气相色谱分析脂肪酸组成。

(2) 甘三酯的 Sn-2、Sn-1,3 位脂肪酸组成

参照毕艳兰等^[14]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，公式为 $\text{Sn-1,3 位}/\% = (\text{3} \times \text{全样脂肪酸含量} - \text{Sn-2 位脂肪酸含量})/2$ ^[15]。

气相色谱条件参照 BOOTELLO 等^[16]，采用面积归一化法对以上脂肪酸的相对含量进行计算。

1.3.6 生育酚和磷脂的组成和含量分析

生育酚含量的测定参照 AOCS Official Method Ce 8-89《Determination of tocopherols and tocotrienols in vegetable oils and fats by HPLC》。磷脂含量的测定参照 GB/T 5537—2008《粮油检验 磷脂含量的测定》。

磷脂的组成分析参照俞乐等^[17]，³¹P-NMR 分析条件如下：探头型号 5mm PABBO，脉冲序列 zgpg30，采样次数 1024 次，采用面积归一化法对磷脂组分的相对含量进行计算。

1.3.7 β -胡萝卜素、叶黄素及叶绿素含量的测定

β -胡萝卜素及叶黄素含量的测定参照 DB 64/T 1514—2017《枸杞及枸杞油中玉米黄质、 β -胡萝卜素和叶黄素的测定》；叶绿素含量的测定参照 AOCS Official Method Cc 13i-96《Determination of chlorophyll pigments in crude vegetable oils》。

1.4 数据处理

所有实验均重复 3 次，结果均以“平均值±标准偏差”的形式来表示，每组实验均至少有两个实验样品。样品组之间的差异采用 SPSS 16.0 软件进行显著性分析， $P<0.05$ 时则为差异显著， $P>0.05$ 时则为差异不显著。

2 结果与分析

2.1 大豆热损程度对油脂品质的影响

2.1.1 大豆热损程度对油脂酸价的影响

不同热损程度大豆的油脂酸价不同，热损对大豆油脂的酸价有显著影响($P<0.05$)，大豆热损程度越深，对应油脂的酸价越高：重度热损大豆>一般热损大豆>正常大豆，分别为(9.03±0.05)、(3.67±0.04)、(2.10±0.02) mg/g。相比正常大豆而言，一般热损大豆油脂和重度热损大豆油脂的酸价分别约上升 75%、330%，这与龙伶俐等^[18]的研究结果一致。大豆热损往往发生在豆堆的中下部，该部位的温度和湿度更适宜脂肪水解酶活性的发挥，同时热损也促进了脂肪水解酶与油脂的接触，加速油脂的水解，导致酸价升高。另外，甘一酯、甘二酯、甘三酯及游离脂肪酸的相对含量见表 2，通过表 2 中分析甘油酯以及游离脂肪酸的相对含量也验证这一推测。以上说明大豆热损会造成油脂发生水解反应，导致油脂的酸价升高。

2.1.2 大豆热损程度对油脂过氧化值的影响

不同热损程度大豆的油脂过氧化值分别为(0.32±0.02)、(0.66±0.01)、(0.85±0.04) mmol/kg。随着大豆热损程度的增加，其油脂的过氧化值均显著升高($P<0.05$)，

重度热损大豆油脂的过氧化值>一般热损大豆>正常大豆。大豆在堆积过程中积聚的高温可能是导致油脂加速氧化的主要原因, 豆堆温度越高, 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, 则油脂的过氧化值越高。实验结果表明, 一般热损大豆油脂的过氧化值相对于正常大豆约上升 106%, 而重度热损大豆油脂约上升 166%。通过对过氧化值结果的分析, 说明热损过程中油脂发生初级氧化反应, 且氧化程度随大豆热损程度的加深而加深。

2.1.3 大豆热损程度对油脂茴香胺值的影响

不同热损程度大豆的油脂茴香胺值分别为 0.70 ± 0.05 、 1.00 ± 0.07 、 1.29 ± 0.03 , 相比正常大豆油脂, 一般热损大豆油脂和重度热损大豆油脂的茴香胺值分别约上升 43%、84%, 即随着大豆热损程度的加深, 对应油脂的茴香胺值均显著升高($P<0.05$), 与 ACHOURI 等^[19]研究认为大豆油脂中的氧化分解产物会随大豆的贮藏时间、温度以及湿度的增加而升高的结果一致。油脂中的氢过氧化物含量处于动态变化过程中, 随着其含量的增多, 其分解产物醛的生成量也增多, 从而使茴香胺值升高, 且热损程度越高, 茴香胺值升高幅度越大。通过对茴香胺值的分析可知, 热损过程中油脂中的氢过氧化物不断进行分解, 且大豆热损程度越深, 生成的次级氧化产物越多。

2.1.4 大豆热损程度对油脂全氧化值的影响

全氧化值可用来全面评价大豆热损程度对油脂氧化程度的影响。不同热损程度大豆的油脂全氧化值具有显著性差异($P<0.05$), 正常大豆、一般热损大豆及重度热损大豆油脂的全氧化值分别为 1.99 ± 0.12 、 3.63 ± 0.01 、 4.69 ± 0.20 , 相比正常大豆油脂, 一般热损大豆油脂和重度热损大豆油脂的全氧化值分别约上升 82%、136%, 说明大豆热损会导致油脂的氧化程度加深, 且大豆热损程度越深, 油脂的氧化程度越高, 与过氧化值和茴香胺值的变化规律一致。

2.1.5 大豆热损程度对油脂氧化诱导期的影响

随大豆热损程度的加深, 油脂的氧化诱导期显著降低($P<0.05$), 正常、一般热损和重度热损程度大豆的油脂氧化诱导期分别为 (10.28 ± 0.04) 、 (7.88 ± 0.00) 、 (6.22 ± 0.03) h, 相比正常大豆油脂, 一般热损大豆及重度热损大豆油脂的氧化诱导期分别约缩短了 2.40、4.06 h。由此说明大豆热损会导致油脂的稳定性变差, 而油脂的氧化稳定性与其脂

肪酸组成、微量成分等密切相关^[20-21], 因此接下来对油脂的组成进行详细分析。

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 大豆热损程度对油脂甘油酯及游离脂肪酸相对含量的影响

甘一酯、甘二酯、甘三酯及游离脂肪酸的相对含量见表 2, 随着热损程度的加深, 大豆油脂中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, 正常大豆油脂中甘三酯的含量($95.71\%\pm0.37\%$)显著高于重度热损大豆油脂($91.79\%\pm0.12\%$), 游离脂肪酸的相对含量由 $1.76\%\pm0.11\%$ 上升至 $4.37\%\pm0.07\%$ 。由甘三酯水解过程中首先生成甘二酯和脂肪酸进一步水解生成甘一酯和脂肪酸可知, 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, 由于使用面积归一化法计算油脂组成的相对含量, 相对于甘二酯和游离脂肪酸, 甘一酯的实际增加量较少, 变化幅度低, 因此甘一酯的相对含量呈下降趋势。

2.2.2 大豆热损程度对油脂甘三酯的全样、Sn-2、Sn-1,3 位和游离脂肪酸的脂肪酸组成及相对含量的影响

甘三酯的全样、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 3, 由表 3 可知, 正常大豆与热损大豆油脂中甘三酯的脂肪酸组成主要包括棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸, 其中油酸和亚油酸的总含量高达 70%以上。热损大豆油脂中甘三酯的饱和以及单不饱和脂肪酸含量总体高于正常大豆油脂, 而多不饱和脂肪酸含量也呈现降低趋势, 且大豆热损程度越深, 变化趋势越明显。苏莹^[9]、王若兰等^[22]研究表明大豆热损储藏后呈现相同的变化趋势, 且不饱和脂肪酸含量的降低主要源自于亚油酸、亚麻酸含量的降低, 进一步验证大豆热损会降低油脂中的多不饱和脂肪酸含量。

对不同热损程度大豆油脂的游离脂肪酸组成进行分析可知, 游离脂肪酸组成以油酸和亚油酸为主。正常、一般热损和重度热损大豆油脂中亚麻酸含量分别为 $6.46\%\pm0.27\%$ 、 $5.98\%\pm0.06\%$ 、 $4.71\%\pm0.16\%$, 说明大豆热损会导致游离脂肪酸中的亚麻酸含量下降, 其中重度热损大豆中的亚麻酸含量变化尤其显著($P<0.05$)。

表 2 甘一酯、甘二酯、甘三酯及游离脂肪酸的相对含量(% , n=3)
Table 2 Relative content of monoglyceride, diglyceride, triglyceride and free fatty acids (% , n=3)

大豆种类	相对含量			
	甘一酯	甘二酯	甘三酯	游离脂肪酸
正常	0.65 ± 0.07^a	1.82 ± 0.09^b	95.71 ± 0.37^a	1.76 ± 0.11^c
一般热损	0.56 ± 0.01^b	1.98 ± 0.07^b	95.24 ± 0.00^a	2.21 ± 0.06^b
重度热损	0.47 ± 0.02^b	3.37 ± 0.03^a	91.79 ± 0.12^b	4.37 ± 0.07^a

注: 同列不同小写字母表示不同热损程度大豆油脂的甘油酯及游离脂肪酸含量有显著性差异($P<0.05$)。

表 3 甘三酯的全样、Sn-2、Sn-1,3 位和游离脂肪酸的脂肪酸组成及相对含量(%，n=3)
Table 3 Fatty acid composition and relative content of total fatty acids, Sn-2, Sn-1,3 positions and free fatty acids of triglyceride (%，n=3)

脂肪酸种类	甘三酯-全样脂肪酸			游离脂肪酸			Sn-2 脂肪酸			Sn-1,3 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	11.87±0.03 ^b	13.69±0.17 ^a	13.79±0.05 ^a	17.33±0.44 ^a	16.12±0.07 ^b	17.20±0.14 ^a	0.98±0.02 ^b	1.19±0.05 ^b	2.72±0.23 ^a	17.32±0.03 ^c	19.94±0.22 ^b	19.33±0.04 ^a
硬脂酸	5.28±0.02 ^b	5.99±0.13 ^a	6.02±0.02 ^a	5.55±0.53 ^a	4.69±0.61 ^a	4.57±0.07 ^a	0.83±0.18 ^b	1.11±0.03 ^b	2.06±0.08 ^a	7.50±0.12 ^b	8.42±0.21 ^a	7.99±0.01 ^a
油酸	26.07±0.05 ^b	28.28±0.35 ^a	28.08±0.03 ^a	16.92±0.00 ^c	17.50±0.15 ^b	20.87±0.13 ^a	23.85±0.25 ^b	25.42±0.14 ^a	26.62±0.67 ^a	27.18±0.05 ^b	29.71±0.60 ^a	28.81±0.29 ^a
亚油酸	50.42±0.01 ^a	46.69±0.47 ^b	46.66±0.05 ^b	46.78±2.23 ^a	50.72±0.27 ^a	50.04±0.42 ^a	68.74±0.02 ^a	66.51±1.79 ^{ab}	64.69±0.75 ^b	41.26±0.03 ^a	36.78±0.18 ^c	37.65±0.30 ^b
亚麻酸	4.61±0.02 ^a	3.73±0.17 ^b	3.86±0.02 ^b	6.46±0.27 ^a	5.98±0.06 ^a	4.71±0.16 ^b	4.73±0.06 ^a	3.69±0.29 ^b	3.25±0.06 ^b	4.50±0.06 ^a	3.76±0.11 ^c	4.17±0.01 ^b
饱和脂肪酸	17.15±0.04 ^b	19.68±0.30 ^a	19.81±0.03 ^a	22.88±0.98 ^a	20.81±0.54 ^a	21.76±0.22 ^a	1.82 ±0.16 ^c	2.30±0.02 ^b	4.79±0.15 ^a	24.82 ±0.15 ^c	28.36±0.43 ^a	27.32±0.03 ^b
单不饱和脂肪酸	26.07±0.05 ^b	28.28±0.35 ^a	28.08±0.03 ^a	16.92±0.00 ^c	17.50±0.15 ^b	20.87±0.13 ^a	23.85±0.25 ^b	25.42±0.14 ^a	26.62±0.67 ^a	27.18±0.05 ^b	29.71±0.60 ^a	28.81±0.29 ^a
多不饱和脂肪酸	55.03±0.01 ^a	50.43±0.64 ^b	50.52±0.07 ^b	53.24±2.50 ^a	56.70±0.33 ^a	54.61±0.57 ^a	73.46±0.04 ^a	70.20±2.08 ^{ab}	67.93±0.81 ^b	45.82±0.03 ^a	40.54±0.07 ^c	41.82±0.30 ^b
不饱和脂肪酸	81.10±0.04 ^a	78.71±0.29 ^b	78.60±0.05 ^b	70.16±2.50 ^b	74.20±0.18 ^{ab}	75.48±0.54 ^a	97.31±0.29 ^a	95.62±2.22 ^a	94.56±0.14 ^a	73.00±0.08 ^a	70.25±0.67 ^b	70.63±0.00 ^b

注：每组同行不同小写字母表示不同热损程度大豆油脂的各脂肪酸组成有显著性差异(P<0.05)。

对比亚麻酸的变化程度, 甘三酯中亚麻酸含量约下降 0.75%, 而游离脂肪酸中亚麻酸含量约下降 1.75%, 说明甘三酯水解下来的游离脂肪酸相比酯态的脂肪酸更易发生氧化^[23]。此外, 热损会导致游离脂肪酸中油酸含量显著上升 ($P<0.05$), 且上升幅度大于甘三酯中油酸含量的上升幅度, 这主要是由于甘三酯水解过程中伴随着氧化反应, 且热损过程油酸的氧化速率远低于亚油酸和亚麻酸, 约为 1:12:25^[24], 因此氧化速率相对较慢的油酸含量显著升高, 而亚麻酸含量呈下降趋势, 此外, 由于游离脂肪酸相比酯态脂肪酸更不稳定, 易发生氧化反应, 所以游离脂肪酸中油酸的升高幅度大于甘三酯中油酸的升高幅度。

通过分析甘三酯以及游离脂肪酸的组成和含量, 结合甘油酯、游离脂肪酸的相对比例以及酸价的变化趋势可知, 酸价升高的原因主要是由于甘三酯发生了 Sn-1,3 位水解, 具体分析如下: 游离脂肪酸中棕榈酸的含量 ($16.12\%\pm0.07\%\sim17.33\%\pm0.44\%$) 明显高于甘三酯中棕榈酸的含量 ($11.87\%\pm0.03\%\sim13.79\%\pm0.05\%$), 而甘三酯的 Sn-2 位上超过 94% 为饱和脂肪酸, 棕榈酸含量仅为 ($0.98\%\pm0.02\%\sim2.72\%\pm0.23\%$), Sn-1,3 位上棕榈酸含量为 ($17.32\%\pm0.03\%\sim19.94\%\pm0.22\%$), 由此说明甘三酯在发生水解反应的过程中优先水解 Sn-1,3 位。

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 大豆热损程度对油脂中磷脂含量及组成的影响

不同热损程度大豆的油脂中磷脂含量分别为 (432.2 ± 16.3)、(349.0 ± 0.9)、(69.0 ± 3.0) mg/100 g, 正常大豆油脂中的总磷脂含量与一般热损、重度热损油脂的总磷脂含量相比分别增加了 19%、84%, 主要是由于游离磷脂在大豆热损储藏过程中的高温、高湿环境下更易吸水凝集并与蛋白质结合, 在制油过程中不易被提取而残留在粕中^[25]。

无论是正常大豆油脂还是热损大豆油脂, 其磷脂组成均主要为磷脂酸、磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇和磷脂酰胆碱。不同热损程度大豆油脂各磷脂单体的相对含量见表 4, 由表 4 可知, 一般和重度热损大豆油脂中磷脂酸含量约为正常大豆油脂的 1.6、2.2 倍, 而磷脂酰胆碱含量相比正常大豆油脂显著降低 ($P<0.05$), 分析此现象形成的原因主

要有以下两点: (1) 受到高温、高湿环境的影响, 重度热损大豆油脂中的磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺由于本身带有正、负电荷而更易与蛋白质结合残留在粕中; (2) 由于热损大豆中含有相对较多的未成熟大豆(图 1 大豆外观), 在大豆未成熟期, 磷脂酸作为合成甘二、甘三酯的中间体因此其含量较高^[26]。综上所述, 大豆热损和成熟程度均会影响油脂中的磷脂组成及含量。

2.3.2 大豆热损程度对油脂中生育酚含量的影响

不同热损程度大豆油脂中的生育酚含量如图 2 所示, 正常大豆、一般热损大豆及重度热损大豆油脂中的总生育酚含量分别为 (1168.53 ± 9.49)、(1134.34 ± 11.14)、(1038.07 ± 6.94) mg/kg, 均以 α -、 γ -、 δ -生育酚为主, 其中 γ -、 δ -生育酚具有较好的抗氧化活性, 对大豆油脂的稳定性起到一定的保护作用^[27]。相比正常大豆, 重度热损大豆油脂中 γ -、 δ -生育酚的损失率分别为 11%、16%。研究表明在热损储藏过程中热损率高的大豆更易发生生育酚的氧化损失^[10], 生育酚的损失在一定程度上会降低对大豆油自动氧化的保护作用, 降低油脂品质^[28]。生育酚作为内源性抗氧化剂影响油脂的氧化稳定性, 正常大豆油脂中的生育酚含量较高, 其氧化稳定性优于热损大豆油脂, 同样在氧化诱导时间上也能够体现出热损大豆油脂的稳定性更差。

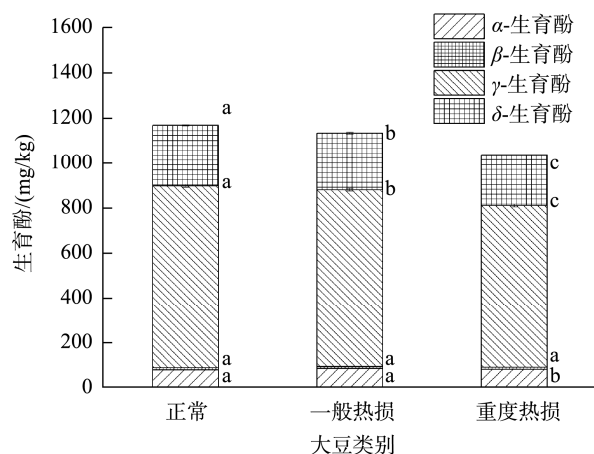
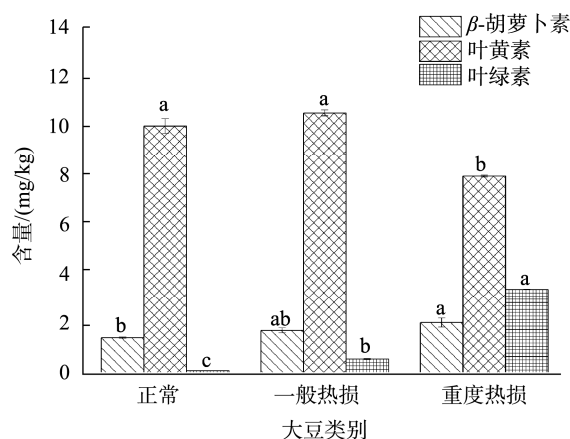
2.4 大豆热损程度对油脂中色素含量的影响

不同热损程度大豆油脂的色素含量如图 3 所示, 正常、一般热损和重度热损大豆油脂中的色素含量不同, 但均含有 β -胡萝卜素、叶黄素和叶绿素, 以叶黄素含量为主, 约为 8~11 mg/kg。对比不同热损程度的大豆油脂发现, 随着热损程度的加深, β -胡萝卜素含量呈上升趋势, 重度热损大豆油脂中的叶黄素含量显著下降 ($P<0.05$), 叶绿素含量差异较大, 一般热损、重度热损大豆油脂的叶绿素含量分别为 (0.59 ± 0.02)、(3.41 ± 0.01) mg/kg, 约为正常大豆油脂的 4.9、28.4 倍, 这是由于未成熟大豆在储运过程中易发生热损, 且未成熟大豆本身所含的叶绿素含量较高, 叶绿素作为光敏剂, 会加速油脂发生光氧化, 降低油脂的稳定性^[29-30], 因此热损大豆油在精炼过程中要尽可能去除叶绿素。王伟杰等^[31]研究表明果实在成熟过程中, β -胡萝卜素含量下降, 因此热损大豆中未成熟大豆含量较高可能是导致油脂中 β -胡萝卜素含量呈上升趋势以及叶黄素含量下降的主要原因。

表 4 不同热损程度大豆油脂各磷脂单体的相对含量(% , n=3)
Table 4 Relative content of phospholipid monomer in the soybean oils with different degrees of heat damage (% , n=3)

大豆种类	磷脂酸	磷脂酰乙醇胺	磷脂酰肌醇	磷脂酰胆碱
正常	32.06±0.65 ^c	30.27±0.37 ^b	15.11±1.01 ^a	22.57±0.01 ^a
一般热损	50.80±2.55 ^b	33.68±0.29 ^a	8.76±2.55 ^b	6.77±0.28 ^b
重度热损	68.97±1.05 ^a	23.99±0.74 ^c	4.45±0.65 ^b	4.60±1.68 ^b

注: 同列不同小写字母表示不同热损程度大豆油脂的同一磷脂单体相对含量有显著性差异 ($P<0.05$)。

图2 不同热损程度大豆油脂中的生育酚含量($n=3$)Fig.2 Tocopherols content in the soybean oils with different degrees of heat damage ($n=3$)图3 不同热损程度大豆油脂的色素含量($n=3$)Fig.3 Pigments content in the soybean oils with different degrees of heat damage ($n=3$)

3 结论

通过对比分析同一批次不同热损程度(正常、一般热损、重度热损)的美湾大豆油脂的品质及组成发现,大豆热损会促进油脂水解和氧化反应的发生,且热损程度越深,变化越明显,热损大豆油脂的酸价、过氧化值、茴香胺值、全氧化值均明显高于正常大豆油脂($P<0.05$),同时会导致油脂的氧化稳定性降低,氧化诱导时间显著下降($P<0.05$)。重度热损过程中的水解反应导致甘油三酯含量显著下降($P<0.05$),甘油二酯和游离脂肪酸含量显著上升($P<0.05$),氧化反应导致多不饱和脂肪酸含量降低,且热损程度越深变化越明显。此外,热损会导致大豆油脂中微量成分发生明显变化,总磷脂含量下降,磷脂酸相对含量显著上升,其中,重度热损大豆油脂中磷脂酸的含量是正常大豆油脂中的2.2倍。热损大豆油脂中总生育酚的氧化损失率高达11%,

叶绿素含量显著高于正常大豆油脂($P<0.05$),而重度热损大豆油脂中的叶黄素含量显著降低($P<0.05$),结合磷脂和色素含量的分析发现未成熟大豆相比成熟大豆更易发生热损。综上所述,大豆热损会显著降低油脂品质,增加炼耗,后续将考虑对大豆的组成进行详细分析,以期探明热损对其的影响程度。

参考文献

- [1] MEDIC J, ATKINSON C, HURBURGH CR. Current knowledge in soybean composition [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 91: 363–384.
- [2] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2021. National Bureau of Statistics. *China Statistical Yearbook* [M]. Beijing: China Statistics Press, 2021.
- [3] 左青, 吕瑞, 徐宏阔, 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. ZUO Q, LV R, XU HC, *et al*. Effects of different sources of soybean on solvent extraction of oil and products quality [J]. *China Oils Fats*, 2021, 46(4): 142–144.
- [4] 郑振堂, 刘忠强, 陈明峰, 等. 大豆安全储藏技术及常见问题的处理[J]. *粮食科技与经济*, 2010, 35(6): 20–22. ZHENG ZT, LIU ZQ, CHEN MF, *et al*. Safe storage technology of soybean and treatment of common problems [J]. *Food Sci Technol Econ*, 2010, 35(6): 20–22.
- [5] YETTELLE RR, 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.
- [6] 左青, 吕瑞, 徐宏阔, 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. ZUO Q, LV R, XU HC, *et al*. Effects of different sources of crude soybean oil on refining [J]. *China Oils Fats*, 2021, 46(5): 147–152.
- [7] KRETZSCHMAR F, AIDAR M, SALGADO I, *et al*. Elevated CO₂ 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.
- [8] JONES DB, GERSDORF FC. Changes that occur in the proteins of soybean meal as a result of storage [J]. *J Am Chem Soc*, 1938, 60(3): 723–724.
- [9] 苏莹. 大豆贮藏热损对其蛋白及油脂品质的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2014. SU Y. Study of the quality of soybean protein and lipid as affected by soybean heat damage during storage [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.
- [10] 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. XU ZS, LIU BZ, ZHENG YT, *et al*. Effect of tocopherols on color reversion during soybean oil storage [J]. *Cere Food Ind*, 2016, 23(6): 8–12.
- [11] 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, (1): 50–52. LUAN FX, LU B, MENG FT, *et al*. Effect of damaged grain on quality of Chinese soybean [J]. *J Inspect Quarant*, 1995, (1): 50–52.
- [12] LI B, WANG F, LI K, *et al*. Biodiesel preparation from high acid value

- phoenix seed oil using eversa transform 2.0 as a novel catalyst [J]. *Biomass Convers Bior*, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01814-1>
- [13] 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.
- [14] 毕艳兰, 张根旺, 杨天奎, 等. 油脂酯交换过程中甘油酯 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, (4): 35–37.
- BI YL, ZHANG GW, YANG TK, *et al.* Improving the analysis method for the Sn-2-position fatty acid component in the triglyceride during transesterification of oils and fats [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2002, (4): 35–37.
- [15] 毕艳兰. 油脂化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- BI YL. *Oil Chemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [16] BOOTELLO MA, GARCES R, MARTINEZ-FORCE E, *et al.* Dry fractionation and crystallization kinetics of high-oleic high-stearic sunflower oil [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2011, 88(10): 1511–1519.
- [17] 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.
- YU L, CONG F, WANG XG, *et al.* Determination of phospholipids composition in crude soybean oil from different sources by nuclear magnetic resonance and comparison of phosphatidic acid content [J]. *China Oils Fats*, 2017, 42(1): 130–133.
- [18] 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.
- LONG LL, XUE YL, YU W, *et al.* Study on judgement index of soybean storage quality [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2021, 27(7): 82–85.
- [19] ACHOURI A, BOYE JI, ZAMANI Y. Soybean variety and storage effects on soymilk flavour and quality [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2008, 43(1): 82–90.
- [20] 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.
- [21] KAUR D, SOGI DS, WANI AA. Oxidative stability of soybean triacylglycerol using carotenoids and γ -tocopherol [J]. *Int J Food Prop*, 2015, 18(12): 2605–2613.
- [22] 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.
- WANG RL, LI HJ, SUN ZL, *et al.* Storage properties of new soybean varieties lacking Lox [J]. *Grain Stor*, 2008, 37(3): 34–38.
- [23] 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.
- LI XD. The studies on enhancing the oxidation stability of the cold pressed sesame oil [D]. Zhengzhou: Henan University and Technology, 2017.
- [24] HAMMOND EG, WHITE PJ. A brief history of lipid oxidation [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2011, 88(7): 891–897.
- [25] 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, (8): 11–13, 17.
- ZUO Q, HE YP, ZUO H. Extrusion of high moisture soybean to reduce phosphorus content of crude leached oil [J]. *China Oils Fats*, 2019, (8): 11–13, 17.
- [26] 倪江枫, 姜碧若, 杨静媚, 等. 未成熟与成熟大豆油脂成分分析及其低温结晶特性的研究[J]. *中国油脂*, 2022. DOI: 61.1099.TS.20220728.0835.002.html
- NI JF, JIANG BR, YANG JM, *et al.* Research on oil composition analysis and low temperature crystallization characteristics of immature and mature soybean [J]. *China Oils Fats*, 2022. DOI: 61.1099.TS.20220728.0835.002.html
- [27] ERGONUL PG, KOSEGLU O. Change in α -, β -, γ - and δ -tocopherol contents of mostly consumed vegetable oils during refining process [J]. *Cyta-J Food*, 2014, 12(2): 199–202.
- [28] ELISIA I, YOUNG JW, YUAN YV, *et al.* Association between tocopherol isoform composition and lipid oxidation in selected multiple edible oils [J]. *Food Res Int*, 2013, 52(2): 508–514.
- [29] BIANCHI LM, DUNCAN SE, WEBSTER JB, *et al.* Contribution of chlorophyll to photooxidation of soybean oil at specific visible wavelengths of light [J]. *J Food Sci*, 2015, 80(1–3): C252–C261.
- [30] LI X, YANG RN, LV CL, *et al.* Effect of chlorophyll on lipid oxidation of rapeseed oil [J]. *Eur J Lip Sci Technol*, 2019, 121(4): 1800078.
- [31] 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.
- WANG WJ, XU JG, XU CJ. Developmental changes in external color, pigment content and composition in citrus iyo fruit [J]. *Acta Horticult Sin*, 2006, 33(3): 463–465.

(责任编辑: 于梦娇 黄周梅)

作者简介



黄留敏, 硕士研究生, 主要研究方向为脂质化学与品质。
E-mail: hlm970809@163.com



王宏平, 高级工程师, 主要研究方向为油脂加工。
E-mail: whp132@163.com



毕艳兰, 教授, 主要研究方向为脂质化学与品质。
E-mail: bylzry@126.com