热处理对豆浆中大豆异黄酮含量及降解动力学的影响

马玉荣，黄惠华
（华南理工大学轻工与食品学院，广东广州 510641）

摘要：大豆中苷元型异黄酮可直接被人体消化吸收，而其他异黄酮必须要经过水解去除糖基后才能被吸收利用。本研究通过模拟工业生产中常用的巴氏杀菌（95 ℃）、高温短时杀菌（121 ℃）和超高温瞬时杀菌（143 ℃），阐述了豆浆加热过程中异黄酮单体之间的转化，并对主要异黄酮的热降解进行了动力学分析，以期为生产高比例苷元型异黄酮的豆浆提供理论依据。生豆浆中丙二酰型异黄酮含量最高，其次分别为糖苷型和苷元型。3种热处理均导致丙二酰型异黄酮含量降低，符合一级降解动力学，且温度越高，降解速率常数越大。95 ℃处理主要导致丙二酰型向糖苷型转化，而 143 ℃时异黄酮主要发生降解而非转化。121 ℃处理后，豆浆中苷元型异黄酮含量显著增加，比生豆浆提高 50%，显著提高了豆浆品质。相对其他两个热处理温度，高温短时杀菌能减少异黄酮分解提高苷元型含量，更适合于豆浆工业化生产。

关键词：热处理；豆浆；异黄酮；降解动力学

文章篇号：1673-9078(2015)1-26-31 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.1.006

Effect of Heat Treatment on the Content and Thermal Degradation Kinetics of Isoflavones in Soymilk

MA Yu-rong, HUANG Hui-hua
(Department of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Soy aglycone isoflavones can be assimilated directly by humans, whereas isoflavones in other forms can only be absorbed after the removal of the sugar moiety via hydrolysis. In this paper, the conversion of individual isoflavones during the heating of soymilk was illustrated by stimulating pasteurization (95 ℃), high-temperature short-time sterilization (121 ℃), and ultra-high temperature instantaneous sterilization (143 ℃), processes that are commonly used in industry. In addition, the kinetic analysis of the thermal degradation of major isoflavones was also conducted, in order to provide a theoretical basis for the production of a high proportion of aglycone isoflavones in soymilk. In raw soymilk, the content of malonylglucoside isoflavones was the highest, followed by glycoside and aglycone isoflavones. All three heat treatments resulted in the decrease of malonylglucoside isoflavones, which followed first-order reaction kinetics. In addition, the degradation rate constants increased with increasing temperature. The heat treatment at 95 ℃ resulted in the conversion of the malonylglucoside form to the glycoside form, whereas degradation, instead of conversion, of isoflavones occurred at 143 ℃. After the heat treatment at 121 ℃, the content of aglycone isoflavones in soymilk was significantly increased by 50% when compared with raw soymilk, thus improving the quality of soymilk. Compared with the other treatment temperatures, high-temperature short-time sterilization could reduce the degradation of isoflavones and increase the content of aglycone isoflavones, and was more suitable for the industrial production of soymilk.

Key words: heat treatment; soymilk; isoflavones; degradation kinetics

大豆及豆制品不仅具有较高的营养价值，同时也具有良好的保健功效。大豆异黄酮是大豆及豆制品中重要的活性成分，能有效清除自由基、预防脂质过氧化，具有预防各种癌症、缓解糖尿病和骨质疏松症状等功效[1~3]。豆浆作为一种重要的豆制品，由于富含高质量的蛋白及必需脂肪酸，同时又不含有胆固醇和乳糖，适合乳糖不耐症等患者的饮用。

富含异黄酮的食物必须要经过消化吸收后，其中的活性成分才能真正的被人体利用，起到抗氧化等保护人体细胞的作用。已经有研究证实，只有苷元型异黄酮才能被人体直接消化吸收，而其他类型的异黄酮（糖苷型、丙二酰基型和乙酰基型异黄酮）必须要经过 β-葡萄糖苷酶的水解作用，去除糖基后才能被吸收[4]。而人体无法合成 β-葡萄糖苷酶，主要依赖于人体

收稿日期：2014-06-12
基金项目：863 科技计划项目（2010AA101505）
作者简介：马玉荣（1985-），女，博士研究生，研究方向：农产品加工及贮藏工程
通讯作者：黄惠华（1959-），男，博士，教授，研究方向：农产品加工及贮藏工程

肠道微生物的分泌和食物摄入，因此，人体肠道菌群组成可能会导致异黄酮的消化吸收利用率低下[4]。但是，如果提高食物中苷元型异黄酮比例，则可以大大增加人体对异黄酮的吸收利用效率。

大豆中含有对人体健康不利的抗营养因子，而高温是最有效的破坏方法。因此热处理是豆浆加工中的重要工序，而大豆异黄酮等活性成分对热非常敏感。热处理可导致黄豆和黑豆中丙二酰基型异黄酮含量降低，而苷元型和糖苷型含量增加[5]。热处理对异黄酮稳定性影响的研究较多[6~8]，但主要以异黄酮标准品[7]或大豆为实验材料[6]，并未阐述豆浆加工过程中苷元型异黄酮含量的变化。本研究以黄豆为原料，研究工业生产过程中常用的三种加热处理即巴氏杀菌（95 ℃）、高温短时杀菌（121 ℃）以及超高温瞬时杀菌（143 ℃）过程中异黄酮单体的转化和降解，并对加热过程中主要异黄酮的热降解进行了动力学分析，以期找到生产苷元型异黄酮含量较高的豆浆所需的热处理条件，为工业生产中优化豆浆加热工序降低大豆异黄酮的降解损失提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料及主要试剂

本实验所使用的大豆品种为华南地区广泛种植的华春 6 号，于 2012 年 10 月采收于华南农业大学实验基地。大豆异黄酮标准品大豆苷元(daidzein, DEIN)、黄豆黄素(glycitein, GLEIN)、染料木黄酮(genistein, GEIN)、大豆苷(daidzin, GIN)、黄豆黄苷(glycitin, GLIN)及染料木苷(genistin, GIN)购自美国 International Laboratory。

1.2 主要实验设备

Dionex UltiMate 3000 系列高效液相色谱仪（HPLC）；旋转蒸发仪；冷冻干燥机。

1.3 实验方法

1.3.1 生豆浆及热处理豆浆的制备

将大豆与水以 1:10 的比例浸泡过夜（约 15 h），用九阳豆浆机（型号为 DJ12B-A10）在非加热模式下打浆，过 200 目纱布后，去除豆渣，滤液即为生豆浆。

豆浆的热处理采用特制的螺旋状不锈钢毛细管进行[9]。该毛细管具有很薄的管壁和很大的表面积，因此热交换效率很高。热处理时，将豆浆装入毛细管后，关紧两端的阀门，在装有聚乙二醇的水浴锅中进行热处理。热处理条件为模拟工业生产过程中常用的三种加热处理（巴氏杀菌、高温短时杀菌以及超高温瞬时杀菌），即 95 ℃（10、20、30、40、50 和 60 min）、121 ℃（1、3、5、7、9 min）和 143 ℃（10、20、30、40 和 50 s）。热处理结束后，立即将毛细管移至冷水中冷却。热处理样品冷冻干燥后备用。

1.3.2 蛋白质含量的测定

样品中蛋白质含量采用考马斯亮蓝法测定。

1.3.3 大豆异黄酮的提取及 HPLC 法分析

1.3.3.1 大豆异黄酮的提取

取 1 g 样品至 50 mL 具塞锥形瓶中，加入 3.5 mL 蒸馏水充分溶解后，加入 1 mL 0.1 mol/L HCl，然后加入 5 mL 色谱级乙腈，室温下气浴摇床中振荡（250 r/min）提取 2 h。提取结束后，过滤，取 5 mL 滤液，在低于 34 ℃的条件下旋转蒸发至干。旋转蒸发后残渣用 80%色谱级甲醇溶解，过 0.22 μm 滤膜后，装入 1.5 mL 液相小瓶后备用。

1.3.3.2 大豆异黄酮的分析

HPLC 分析异黄酮的方法参考 Murphy 等人以及 Xu 和 Chang 的方法，并略作修改[5,10]：色谱柱为 Venusil MP-C_{18} 柱 (5 μm, 250×4.6 mm i.d.)；柱温 34 ℃；检测波长 262 nm；进样量 10 μL。流动相 A 为 H_2O（0.3%乙酸），流动相 B 为乙腈（0.3%乙酸），流动相设置为：0~5 min，15% B；5~36 min，15%~29% B；36~44 min，29%~35% B；44~46 min，35%~50% B；46~56 min，50% B；56~58 min，50%~15% B；58~60 min，15% B。流速设置为 0~5 min 时 0.7 mL/min，36 min 时增加到 1.05 mL/min，在该流速下运行 20 min 后，恢复至 0.7 mL/min。

准确称取一定量DEIN、GLEIN、GEIN、GIN、GLIN及GIN后，分别溶于40 μL二甲基亚砜（DMSO）中，用80%色谱级甲醇定容至一定的体积。由于溶解性问题，GLEIN用DMSO溶解并定容。GLEIN的储备液浓度为100 μg/mL，其余标准品贮备液浓度为400 μg/mL。配置为混标后，稀释至不同浓度，HPLC分析，制作标曲。对于缺少标准品的异黄酮，其标准曲线根据异黄酮与对应的糖苷型异黄酮分子量之间的差异，通过校准获得。样品中大豆异黄酮的含量通过将峰面积代入标准曲线计算获得。异黄酮含量表示为每克蛋白质中中含有的异黄酮毫克数(mg/g pro)。各小类异黄酮（总大豆苷元类，总黄豆黄素类，总染料木黄酮类，总苷元类，总糖苷类，总丙二酰类）及总异黄酮的含量根据Murphy等[10]提出的方法计算，即各异黄铜的含量根据其与对应的苷元的分子量的差异，分别换算为相应的苷元的含量，如总大豆苷元类=254(大豆苷元/254+大豆苷/416+乙酰基大豆苷/458+丙二酰大豆苷/502)，其他

含量进行类似的计算；总异黄酮=总大豆苷元类+总黄豆黄素类+总染料木黄酮类。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度及时间对豆浆中异黄酮含量的影响

本实验以生豆浆为原料，研究了模拟巴氏杀菌、高温短时杀菌和超高温瞬时杀菌对豆浆中 9 种主要的异黄酮含量的影响，结果如图 1 和表 1 所示。图 1 中处理时间 0 min 时的异黄酮含量为生豆浆中异黄酮含量。结果显示生豆浆中主要的异黄酮为丙二酰大豆苷（MDIN）、丙二酰染料木苷（MGIN）、大豆苷和染料木苷，其含量分别为 2.02、1.99、0.743 和 0.817 mg/g 蛋白。其他异黄酮，依据含量从高到低依次为大豆苷元、染料木黄酮、丙二酰黄豆黄苷（MGLY）、黄豆黄苷（GLY）、黄豆黄素（GLEIN）。图 2 表示的是生豆浆中异黄酮的 HPLC 谱图。由表 1 可知，生豆浆中总异黄酮含量为 4.10 mg/g 蛋白，其中总大豆苷元类（T-daidzein）含量最高，为 1.90 mg/g 蛋白，其次为总染料木黄酮类(T-genistein)，含量为 1.50 mg/g 蛋白，总黄豆黄素类（T-glycitein）含量最低，为 0.30 mg/g 蛋白。生豆浆中丙二酰型异黄酮含量最高，为 2.20 mg/g 蛋白，占总黄酮含量的 53.66%，其次依次为糖苷型和苷元型异黄酮。

热处理显著影响了豆浆中大豆异黄酮单体的含量，如图 1 和表 1 所示。豆浆经过 121 ℃不同时间的热处理后，苷元型异黄酮含量均显著增加，但随着时间的延长，增加不明显；而 95 ℃和 143 ℃在一定条件下会引起苷元型异黄酮含量下降。说明 121 ℃可用于生产苷元型异黄酮含量较高的豆浆。与生豆浆相比，121 ℃处理样品中苷元型异黄酮增加，但是 T-daidzein、T-genistein 和 T-glycitein 的变化不明显，说明 121 ℃热处理促进了丙二酰型异黄酮和糖苷型异黄酮转化为苷元型异黄酮。但是温度升高至 143 ℃时，苷元型异黄酮变化不明显。这说明在高温下苷元型异黄酮降解的速率高于其生成速率，这与 Niamnuy 等[6]的实验结果相同。95 ℃短时处理时（10~30 min），豆浆中苷元型异黄酮显著减少，随着加热时间增加，含量有所增加，但仍低于生豆浆中含量。143 ℃处理时，苷元型异黄酮含量在处理 10 s 的豆浆中显著降低，处理 20-50 s 时有所增长，但与生豆浆中含量相比差异不显著。说明 95 ℃和 143 ℃时，苷元型异黄酮的生成速率要显著低于或等于其转化和降解速率。有研究证实，传统蒸煮（100 ℃，20 min）以及直接或间接 UHT（143 ℃，60 s）处理显著降低了豆浆中苷元型异黄酮（DEIN，GEIN，GLEIN）的含量[8]。

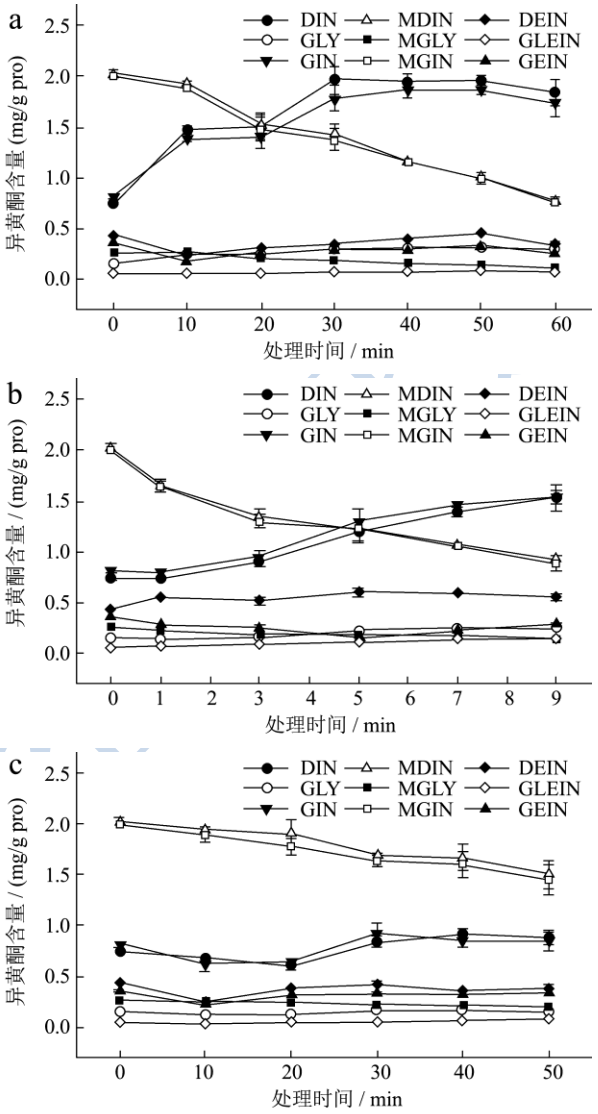


图 1 温度对豆浆中异黄酮含量的影响

Fig.1 Effect of temperature on the content of isoflavones in soymilk

注：a：95 ℃，b：121 ℃，c：143 ℃；DIN: daidzin，大豆苷; GLIN: glycitin，黄豆黄苷; GIN: genistin，染料木苷; MDIN: malonyldaidzin，丙二酰大豆苷; MGLIN: malonylglycitin，丙二酰黄豆黄苷; MGIN: malonylgenistin，丙二酰染料木苷; DEIN: daidzein，大豆苷元; GLEIN: glycitein，黄豆黄素; GEIN: genistein，染料木黄酮。

95 ℃和 121 ℃热处理样品中异黄酮具有相似的变化趋势，即丙二酰型异黄酮含量显著下降，且随着加热时间的延长呈线性下降趋势，而在此过程中，糖苷型异黄酮含量显著升高。但是，95 ℃和 121 ℃热处理对异黄酮的影响又有所不同。95 ℃处理样品中 DIN 和 GIN 的增长程度要明显高于 121 ℃处理的样

品，说明热处理对异黄酮的降解和转化因温度的不同而不同。在 95 ℃处理 20 min 时，DIN 和 GIN 的含量上升至与 MDIN 和 MGIN 含量相当；延长加热时间，DIN 和 GIN 的含量显著高于 MDIN 和 MGIN，成为豆浆中含量最高的两种异黄酮。而 121 ℃时，加热 5 min 后，DIN 和 GIN 的含量与 MDIN 和 MGIN 含量相当；延长加热时间，DIN 和 GIN 成为豆浆中含量最高的两种异黄酮。研究证实，热处理时丙二酰异黄酮更易于转化为糖苷型异黄酮[6, 11]。类似的，豆浆经过传统蒸煮（100 ℃，20 min）以及直接或间接 UHT（143 ℃，60 s）处理后，丙二酰异黄酮含量降低，而糖苷型和乙酰基型异黄酮含量增加[8]。

143 ℃处理对豆浆中异黄酮含量的影响与 95 ℃和 121 ℃有所不同。与生豆浆相比，143 ℃处理的豆浆中总黄酮含量有所降低，且 T-daidzein，T-glycitein 和 T-genistein 含量都有所下降，说明超高温瞬时杀菌过程中异黄酮发生降解（图 1 和表 1）。95 ℃和 121 ℃热处理导致豆浆中丙二酰异黄酮减少和糖苷型异黄酮增加，而 143 ℃处理的豆浆中丙二酰异黄酮含量下降，但是糖苷型异黄酮含量在加热时间超过 30 s 后增加不显著（图 1 和表 1），说明丙二酰型异黄酮的减少并不能引起糖苷型异黄酮的增加，这可能是因为在 143 ℃时异黄酮主要发生降解而非转化，也可能是因为糖苷型黄酮的降解速率高于其生成速率。MDIN、MGIN、DIN 和 GIN 是豆浆中含量较高的异黄酮，它们的降解最终导致了总黄酮含量的下降。结果表明，143 ℃时染料木黄酮及其衍生物比大豆苷元类和黄豆黄素类异黄酮更易发生降解（表 1）。但 Huang 等的研究认为，染料木黄酮类的热稳定性要高于大豆苷元类[12]。产生这一矛盾的主要原因可能是因为各实验中使用的原料、测定方法及热处理温度不同。

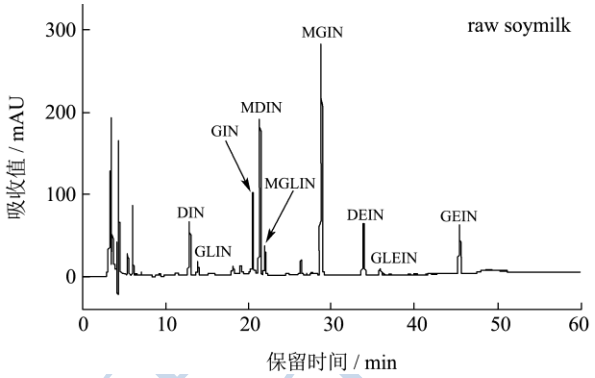


图 2 生豆浆中大豆异黄酮色谱图

Fig.2 HPLC chromatogram of isoflavones in raw soymilk.

注：DIN: daidzin，大豆苷；GLIN: glycitin，黄豆黄苷；GIN: genistin，染料木苷；MDIN: malonyldaidzin，丙二酰大豆苷；MGLIN: malonylglycitin，丙二酰黄豆苷；MGIN: malonylgenistin，丙二酰染料木苷；DEIN: daidzein，大豆苷元；GLEIN: glycitein，黄豆黄素；GEIN: genistein，染料木黄酮。

表 1 温度对豆浆中异黄酮含量的影响（mg/g pro）

Table 1 Effect of temperature on the content of isoflavones (mg/g pro)

		苷元型	糖苷型	丙二酰型	T-daidzein	T-glycitein	T-genistein	总黄酮
95 ℃	10 min	0.49+0.02^{g}	1.92+0.05^{b}	2.10+0.03^{ab}	2.13 + 0.04^{abcd}	0.35 + 0.01^{ab}	1.85 + 0.03^{a}	4.51 + 0.09^{abc}
	20 min	0.63+0.04^{f}	1.95+0.15^{b}	1.65+0.13^{de}	2.00 + 0.15^{bcde}	0.33 + 0.03^{bcd}	1.64 + 0.13^{cd}	4.23 + 0.32^{bcde}
	30 min	0.71+0.04^{ef}	2.50+0.18^{a}	1.54+0.12^{ef}	2.26 + 0.15^{a}	0.37 + 0.03^{ab}	1.83 + 0.13^{ab}	4.75 + 0.31^{a}
	40 min	0.77+0.03^{cde}	2.55+0.11^{a}	1.27+0.04^{hi}	2.17 + 0.08^{ab}	0.35 + 0.01^{ab}	1.77 + 0.07^{abc}	4.59 + 0.17^{ab}
	50 min	0.86+0.02^{c}	2.56+0.07^{a}	1.10+0.05^{jk}	2.14 + 0.07^{abc}	0.36 + 0.01^{ab}	1.69 + 0.05^{bcd}	4.52 + 0.14^{abc}
	60 min	0.66+0.06^{f}	2.39+0.17^{a}	0.83+0.05^{l}	1.85 + 0.13^{efghi}	0.31 + 0.02^{cde}	1.47 + 0.10^{ef}	3.88 + 0.28^{defgh}
121℃	1 min	1.10+0.02^{b}	1.03+0.03^{ef}	1.81+0.06^{c}	1.83 + 0.05^{efghi}	0.29 + 0.01^{efg}	1.35 + 0.05^{fghi}	3.95 + 0.11^{defg}
	3 min	1.06+0.07^{b}	1.25+0.08^{d}	1.45+0.08^{fg}	1.75 + 0.11^{hij}	0.29 + 0.02^{def}	1.27 + 0.08^{i}	3.76 + 0.24^{fgh}
	5 min	1.21+0.11^{a}	1.68+0.15^{c}	1.35+0.12^{gh}	1.95 + 0.17^{defg}	0.35 + 0.03^{ab}	1.45 + 0.13^{efgh}	4.24 + 0.38^{bcde}
	7 min	1.21+0.03^{a}	1.92+0.06^{b}	1.17+0.03^{ij}	1.98 + 0.05^{cdef}	0.38 + 0.01^{a}	1.46 + 0.04^{efg}	4.30 + 0.11^{bcd}
	9 min	1.14+0.07^{ab}	2.05+0.14^{b}	1.00+0.06^{k}	1.95 + 0.08^{cdefg}	0.38 + 0.03^{a}	1.42 + 0.12^{efghi}	4.19 + 0.26^{bcde}
143℃	10 s	0.51+0.01^{g}	0.88+0.07^{f}	2.10+0.03^{ab}	1.64 + 0.01^{j}	0.26 + 0.01^{g}	1.37 + 0.05^{fghi}	3.48 + 0.06^{h}
	20 s	0.76+0.02^{de}	0.86+0.03^{f}	2.02+0.12^{b}	1.72 + 0.10^{hij}	0.26 + 0.02^{fg}	1.33 + 0.05^{fghi}	3.64 + 0.17^{gh}
	30 s	0.80+0.04^{cde}	1.20+0.10^{de}	1.82+0.03^{c}	1.79 + 0.05^{fghij}	0.28 + 0.01^{efg}	1.43 + 0.09^{efghi}	3.83 + 0.17^{efgh}
	40 s	0.75+0.03^{de}	1.20+0.08^{de}	1.80+0.14^{cd}	1.76 + 0.11^{ghij}	0.29 + 0.02^{ef}	1.37 + 0.11^{fghi}	3.75 + 0.25^{fgh}
	50 s	0.81+0.07^{cd}	1.17+0.11^{de}	1.62+0.15^{e}	1.68 + 0.15^{ij}	0.29 + 0.03^{ef}	1.28 + 0.13^{hi}	3.60 + 0.33^{gh}
	生豆浆	0.80+0.03^{cd}	1.10+0.03^{de}	2.20+0.04^{a}	1.90 + 0.03^{efgh}	0.30 + 0.01^{def}	1.50 + 0.03^{de}	4.10 + 0.07^{cdef}

注：数值以平均值±标准偏差表示（n=3）。每列中标有相同字母的数值表示不存在显著性差异，即 P>0.05。

巴氏杀菌、高温短时杀菌和超高温瞬时杀菌对豆浆中异黄酮的影响并不会随着温度的升高而呈现规律性。在豆浆生产过程中，巴氏杀菌可以消灭病原性微生物，同时也可以抑制豆浆中的抗营养因子如胰蛋白酶抑制因子。如果将抑制胰蛋白酶抑制因子的效率达90%以上，需要95 ℃处理60 min[12]。本实验在此条件下，苷元型和丙二酰异黄酮含量分别降低了 17.5%和62.3%，而糖苷型异黄酮则增加了 117.3%。瓶装或灌装大豆饮料要达到商业灭菌和灭活胰蛋白酶抑制因子时，必须要在121℃下至少加热5 min[12]。根据这一要求，本实验在此条件下，豆浆中苷元型和糖苷型异黄酮分别增加了 51.3%和 52.7%，而丙二酰异黄酮降低了 38.6%。一般认为超高温瞬时杀菌在很短时间（几秒内）就可使产品达到商业灭菌的要求。本实验结果表明，143 ℃处理10~50 s时，豆浆中苷元型、糖苷型和丙二酰基型异黄酮都会受到不同程度的损失。

2.2 豆浆中主要异黄酮的热降解动力学

表 2 加热温度对丙二酰大豆苷和丙二酰染料木苷热降解动力学的影响

Table 2 Effect of temperature on the degradation kinetics of malonyldaidzin and malonylgenistin

		速率常数 /(k, min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ /min
95℃	MDIN	0.0161	0.98	43.05
	MGIN	0.0159	0.97	43.59
121 ℃	MDIN	0.0807	0.96	8.59
	MGIN	0.0828	0.96	8.37
143℃	MDIN	0.3559	0.95	1.95
	MGIN	0.3751	0.98	1.85

注：MDIN：malonyldaidzin，丙二酰大豆苷；MGIN：malonylgenistin，丙二酰染料木苷。

在研究加热温度及时间对异黄酮含量影响的同时，本研究也对温度对豆浆中主要异黄酮的降解动力学进行了分析。豆浆中主要异黄酮加热过程中降解速率常数（k）的计算方法参考Yue等的方法[7]。一级降解动力学速率常数（k）通过以$\ln(C_t/C_0)$ vs时间做线性回归获得。$t_{1/2}$表示异黄酮含量降至初始含量一半时所需要的时间，通过ln(2)/k计算得到。在本实验中，异黄酮含量的变化主要是由于大豆苷元、染料木黄酮及其相关的糖苷型和丙二酰型异黄酮引起的。对丙二酰型异黄酮的降解及转化动力学分析后发现，在不同温度下，MDIN和MGIN的降解均符合一级动力学，且两者的降解速率常数非常相近（表2）。随加热温度的升高，丙二酰型异黄酮的降解速率常数成倍增加，说明温度越高，降解越易发生。前人的研究也发现，丙二酰异黄酮的降解呈一级动力学关系，且温度越高，降解速率常数越高[7, 11]。$t_{1/2}$数据也表明，温度越高，MDIN和MGIN含量降至初始浓度一般时需要的时间也越短，95 ℃时需要大约43 min，121 ℃时大约8 min，而143 ℃时仅需要1.8 min左右（表2）。

对豆浆中苷元型和糖苷型异黄酮进行降解动力学分析发现，它们的降解转化并不符合一级动力学，而 Yue 等[9]发现，苷元型（DEIN，GEIN 和 GLEIN）和糖苷型（DIN，GIN 和 GLY）异黄酮的降解呈一级动力学。黄惠华等对豆浆中苷元型异黄酮热稳定性研究也证实，苷元型异黄酮在加热过程中并非呈现典型的一级动力学[11]。这主要是因为在本实验中，苷元型和糖苷型异黄酮在自身发生转化和降解的同时，也会由于乙酰基和丙二酰基异黄酮转化而增加。而 Yue 等的研究则以苷元型和糖苷型异黄酮标准品为实验原料[9]。

3 结论

豆浆经过121 ℃处理后，苷元型异黄酮含量显著增加，因此该温度可用于生产高苷元型异黄酮的豆浆。95 ℃和143 ℃处理的豆浆中苷元型异黄酮含量较低，可能是由于该温度下苷元型异黄酮的生成速率低于或等于其转化和降解速率。巴氏杀菌（95 ℃）、高温短时杀菌（121 ℃）和超高温瞬时杀菌（143 ℃）对豆浆中异黄酮的转化和降解作用不同。95 ℃和121 ℃时，丙二酰异黄酮含量降低主要引起苷元型和糖苷型异黄酮含量增加。95 ℃和121 ℃分别加热20 min和5 min后，糖苷型异黄酮含量超过丙二酰异黄酮含量，而143 ℃处理的豆浆中丙二酰异黄酮含量始终保持最高。95 ℃和121 ℃时异黄酮主要发生转化，而143 ℃时异黄酮主要发生降解。动力学分析发现，豆浆中丙二酰异黄酮的降解符合典型的一级动力学，且降解速率常数随温度的升高而升高。

4 致谢

感谢华南农业大学年海教授团队提供实验所需的大豆。

参考文献

[1] Chang KL, Hu YC, Hsieh BS, et al. Combined effect of soy isoflavones and vitamin D3 on bone loss in ovariectomized rats [J]. Nutrition, 2013, 29(1): 250-257

[2] Nanri A, Mizoue T, Takahashi Y, et al. Soy product and isoflavone intakes are associated with a lower risk of type 2 diabetes in overweight japanese women [J]. The Journal of Nutrition, 2010, 140(3): 580-586

[3] Messina M, Barnes S. The role of soy products in reducing risk of cancer [J]. Journal of the National Cancer Institute, 1991, 83 (8): 541-546

[4] Scalbert A, Williamson G. Dietary intake and bioavailability of polyphenols [J]. The Journal of Nutrition, 2000, 130(8): 2073S-2085S

[5] Xu B, Chang SKC. Total phenolics, phenolic acids, isoflavones, and anthocyanins and antioxidant properties of yellow and black soybeans as affected by thermal processing [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(16): 7165-7175

[6] Niamnuy C, Nachaisin M, Laohavanich J, et al. Evaluation of bioactive compounds and bioactivities of soybean dried by different methods and conditions [J]. Food Chemistry, 2011, 129(3): 899-906

[7] Yue XH, Abdallah AM, Xu ZM. Thermal dynamic properties of isoflavones during dry heating [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(9): 1878-1882

[8] Xu B, Chang SKC. Isoflavones, flavan-3-ols, phenolic acids, total phenolic profiles, and antioxidant capacities of soy milk as affected by ultrahigh-temperature and traditional processing methods [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(11): 4706-4717

[9] 黄惠华,郭乾初,梁汉华,等.豆浆热处理过程中 3 种大豆异黄酮苷原的热降解比较[J].食品科学,2006,27(9):132-136
HUANG Hui-hua, GUO Qian-chu, LIANG Han-hua, et al. Comparision of thermal degradation of aglycone isoflavones during the heat process of soymilk [J]. Food Science, 2006, 27(9): 132-136

[10] Murphy PA, Song T, Buseman G, et al. Isoflavones in soy-based infant formulas [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(12): 4635-4638

[11] Niamnuy C, Nachaisin M, Poomsa-ad N, et al. Kinetic modelling of drying and conversion/degradation of isoflavones during infrared drying of soybean [J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 946-952

[12] Huang H, Liang H, Kwok KC. Effect of thermal processing on genistein, daidzein and glycitein content in soymilk [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(7): 1110-1114

现代食品科技