

大豆卵磷脂的提纯及表征

方嘉坚 陈龙

(杭州应用工程技术学院化工系 杭州 310012)

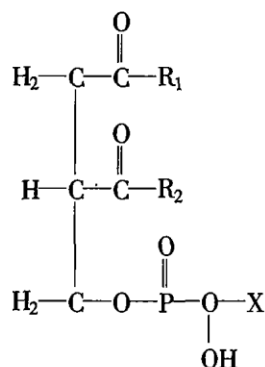
摘 要 探讨了以市售大豆油脚为原料,用全溶剂法精制出符合药用(口服和注射)规格的大豆卵磷脂的工艺条件并建立了相应的数学模型.其主要性能指标为: $N\% = 1.70$, $P\% = 4.0\%$, 酸价 10.48, 碘价 95.35. 经高效液相色谱分析,卵磷脂含量达 78.66%.

关键词 大豆 卵磷脂 提纯

中图分类号 TS229

大豆卵磷脂是一种在动、植物中分布很广的磷脂,它价廉而资源丰富,是天然的乳化剂和营养补品.卵磷脂在食品中可用作乳化剂、润湿剂、分散剂、抗老化剂和稳定剂等.在医学上,可降低血脂、治疗脂肪肝和肝硬化,可使老年人动脉血管壁增强和减少坏死,防止血管硬化.70年代以来,美国就把卵磷脂用于保健食品,总销量仅次于复合维生素C和维生素E名列第三位.卵磷脂大都来自于食物,因此没有不良作用.据WHO(世界卫生组织)专门委员会报告,磷脂比食用维生素更安全.

大豆磷脂主要是由磷脂酰胆碱(卵磷脂),磷脂酰乙醇胺,磷脂酰肌醇以及大豆油等组成.其一般的化学结构式为:



其中 R_1 和 R_2 是 C_{14} — C_{20} 的饱和或不饱和脂肪酸,而 X 的不同则构成了不同的磷脂:

X— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 磷脂酰胆碱(PC)、卵磷脂

X— CH_2NH_2 磷脂酰乙醇胺(PE)

X—CH₂(OH)₆ 磷脂酰肌醇(PI)

X—H 磷脂酸(PA)

从上述的结构特点中可以看出,大豆卵磷脂之所以具有表面活性,主要是因为这些分子中含有疏水性的脂肪酸链和亲水基团(磷酸基、胆碱式乙醇胺)。

纯磷脂经乙醇萃取,可分为醇溶性组分和醇不溶性组分,两者的化学结构不同,醇溶性部份称为卵磷脂,醇不溶性部份称为脑磷脂,它们实际上都是几种磷脂的混和物。

表 1 市售大豆磷脂的组成^[1]

组 成	含量(%)
卵磷脂(PL)	19~21
脑磷脂(PE)	8~20
磷脂酰肌醇(PI)	20~21
磷脂酸(PA)	15~20
其它磷脂	7~11
大豆油	33~35
固醇及其化合物	2~5
碳水化合物	5
水份	1

国内外对这项制品制定了不同水平的商品质量指标,见表 2。表 2 中所列指标项目具有下列含义:

(1)丙酮不溶物表示浓缩大豆磷脂的纯度。它的含量愈高,说明磷脂复合体含量愈高,相对油脂和杂质含量越少。

(2)本(乙醚)不溶物也即磷脂中的杂质含量。其含量愈高,也就降低磷脂纯度,也影响生产改质磷脂和其它各项食品的质量。

(3)酸价是衡量磷脂分解的程度。

表 2 质量指标(FAO/WHO,1980 年)^[2]

指 标	数 值
丙酮不溶物	≥60%
干燥失重	≤2%
苯不溶物	≤0.3%
过氧化值	未漂白 ≤10 漂白按实需定
酸值	≤36
砷(以 As)	≤3mg/kg
铅	≤10mg/kg
重金属(以 Pb 计)	≤40mg/kg

近年来,对大豆卵脂的研究报道较多,多为粗磷脂、浓缩磷脂以及各种改性磷脂的制造和应用研究,而药用(口服和注射)高纯度精致卵磷脂的研究报道较少。国外对大豆磷脂作为乳化剂和药物载体的研究报道较多,其粗制方法研究也比较深入^[3~6]。我国自 80 年代开始对药用大豆磷脂精致工艺进行了研究。上海油脂一厂利用不同结构磷脂在溶剂中的溶解度不同,率先制备出药用规格的大豆磷脂^[7]。最近,有文献报道,使用高分子膜和二氧化碳超临界萃取法可得到高纯度的磷

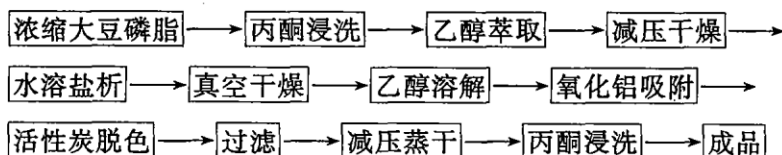
脂^[8],但该方法成本高,设备复杂,产品价格高.在研究国内外文献的基础上,根据大豆磷脂的多种物化性能,笔者研究出了以浓缩大豆磷脂为原料,应用全溶剂法制备大豆卵磷脂的方法.具有工艺简单,成本低廉,产率高,颜色浅的特点.

1 原材料及方法

1.1 主要原材料 无水乙醇(分析纯)、无水丙酮(分析纯)、大豆磷脂(购于上海油脂一厂)、活性氧化铝、盐、活性炭.

1.2 仪器 旋转蒸发仪一套、真空干燥箱一台、真空泵一台、恒温水浴槽一座、电动搅拌器一台、减压装置一套(包括真空泵一台、缓冲瓶2个、氯化钙干燥室一座、硅胶干燥室一座)、三口烧瓶(2000ml、1000ml)、烧杯(50ml、100ml、250ml、500ml).岛津 IR-408 红外光谱仪, Waters 510 液相色谱仪

1.3 工艺流程简图



1.4 实验方法 称取一定量的浓缩大豆磷脂,加适量丙酮浸洗,静置分层.倾去上层丙酮浸洗液,取下层脱油磷脂加适量乙醇萃取.静置分层,取上层乙醇提取液用旋转蒸发仪减压蒸发浓缩,回收乙醇,向浓缩液中加水,80℃热浴中缓慢搅拌使磷脂用乙醇溶解,加氧化铝搅拌吸附.过滤后再向滤液中加入活性炭,进行脱色.过滤,将滤液置旋转蒸发仪中减压蒸干.蒸干的大豆卵磷脂加无水丙酮反复浸洗,直到丙酮液呈色澄清,洗去残余的水分、色素和油脂等.最终得到精致卵磷脂产品,产品用丙酮液封,低温保存.

1.5 产品质量指标分析

- (1)含氮量的测定 凯氏定氮法测定;
- (2)含磷量的测定 目黄比色法测定;
- (3)碘值的测定 韦氏法进行测定;
- (4)酸价的测定 按 GB 5530-85 的规定进行.

2 结果与讨论

2.1 萃取剂及萃取条件的优化

根据丙酮、乙醇的萃取温度、时间对产品的得率所起的影响,做四因素三水平正交实验见表3,所得结果见表4.

表3 因素水平表

序号	因素	水平一	水平二	水平三
A	丙酮脱油温度/℃	10	24	45
B	丙酮脱油时间/h	15	1	2
C	乙醇提取温度/℃	10	35	70
D	乙醇提取时间/h	15	2	24

表4 $L_9(3^4)$ 正交表

序号	丙酮温度/℃	丙酮时间/h	乙醇温度/℃	乙醇时间/h	得率/%
1	1	1	1	1	13.634
2	1	2	2	2	17.785
3	1	3	3	3	18.199
4	2	1	2	3	23.788
5	2	2	3	1	31.672
6	2	3	1	2	11.532
7	3	1	3	2	18.711
8	3	2	1	3	14.864
9	3	3	2	1	16.662
ΣI	49.618	56.133	40.030	61.968	J=1,2,3,
ΣII	45.992	64.321	58.235	48.028	
ΣIII	50.237	46.393	68.582	56.851	
I_j	16.539	18.711	13.343	20.656	
II_j	15.331	21.440	19.412	16.009	
III_j	16.746	15.464	22.861	18.956	
极差	1.415	5.976	9.518	4.647	

实验结果表明,优化工艺条件为 $A_3B_2C_3D_1$ 。对表2进行极差分析可知,对于卵磷脂的得率影响大小依次为 $C > B > D > A$ 。

2.2 线性回归方程的建立

对表4中的9组实验数据作回归分析,建立得率与众多因素之间的线性关系方程。当取可信度 $\alpha = 0.25$,由 $F-\alpha$ 分布表可得 $F_1 = 1.46$, $F_2 = 1.45$,通过计算机运行,得其方程系数如下: $b_0 = 30.64$, $b_1 = -0.62$, $b_2 = 0.23$, $b_4 = 0$;

有该组回归系数可知,丙酮脱油的时间和乙醇提取时间影响不显著,经简化其线性方程为:

$$Y = -0.62X_1 + 0.23X_3 + 30.64$$

式中: X_1 —丙酮脱油温度; X_3 —乙醇提取温度;

2.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的使用

卵磷脂用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行吸附可明显降低产品的色泽提高卵磷脂的含量。笔者在不同的温度下添加不同的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,通过不同的吸附时间确定了最佳的吸附条件。

表5 不同吸附操作条件所得实验结果

试验号	吸附温度/℃	加入量/份	吸附时间/min	含磷量/%	含氮量/%	得率/%
1	25	0.2	30	3.83	1.16	16.02
2	25	1.0	60	3.58	1.63	16.77
3	50	0.2	60	4.03	1.35	15.22
4	50	1.0	30	3.99	1.53	12.37

表5显示,较高的操作温度对提高卵磷脂的得率和含量都是不利的。实验显示吸附温度25℃、30min时产品具有较高的得率和含量。由于卵磷脂在高温时不稳定而使颜色变深、含量降低。因此氧化铝的吸附温度不能高于50℃。

2.4 红外光谱分析

样品经层析分离后,分别由红外光谱进行鉴定。由(表 6)可知 3 个样品均为磷脂样品 1 在 1546.9nm 处的吸收峰表明有 $R-N^+H_3$ 基团存在,为卵磷脂。样品 3 在 1415.6 和 971.87 处有吸收峰,可确定为脑磷脂。

表 6 IR 谱图分析

序号	样品号	吸收波长	特征基团
1	1、2、3	1220 左右	$P=O$
2	1、2、3	1740 左右	$C=O$
3	1、2、3	1300 ~ 1050	$C-O-C$
4	1、2、3	1050 ~ 990	$P-O-C$
5	1	1546.9	$R-N^+H_3$
6	3	1415.6	$N-CH_3$
7	3	971.87	$CH_2(CH_2)_4CH_2$

经高效液相色谱分析,样品中卵磷脂的含量为 78.66%。

3 结论

(1)大豆卵磷脂来源于大豆油脚,其资源丰富、价格低廉且有利于环境保护,是一种不可多得的老百姓吃得起的保健品。

(2)本文所提供的工艺路线简单且操作方便,卵磷脂的得率高于文献报道值。

参 考 文 献

- 1 仝其根. 新型高质量大豆磷脂的生产方法,食品工业科技,1990;(3):18~22
- 2 潘天庭等. 食品添加剂手册. 北京:轻工业出版社,1989.10016
- 3 Masahiko Tsujii, et al. Purification method of crude product. USP,5547580. 1996-08-20
- 4 竹上英之. 大豆磷脂的精制. 食品工业科技,1984,(6):57~63
- 5 Bernd-Rainer Guenther. Process for the separation of oil and phosphatidylethanolamine from alcohol soluble phosphatidylcholine products containing the same. USP,4425276. 1984-07-10
- 6 无锡轻工学院. 油脂提取与加工. 北京:农业出版社,1986.350
- 7 梁玉屏. 粮食与油脂. 1988,(1):11~14
- 8 Davia A Yeadon, et al. Lecithin in oil-in water emulsions. J Am Oil Chem. Soc.1958,(35):435~438

Study on purification of phospholipids

Fang Jiajian Chen Long

(Dept. of Chem. Eng. Hangzhou Institute of Applied Engineering, Hangzhou 310012)

Abstract In this paper, the technique of purifying medicinal Lecithin from soy. A molasses by solvents extraction was discussed. The main property targets are: $N\% = 1.7\%$, $P\% = 4.0$, acid value 10.48, iodine number 95.35. The content of lecithin is 78.66% by HPLC.

Key words soybean lecithin purify