

溶剂萃取技术制备粉状大豆磷脂

邓启刚, 安红*, 宋伟明

(齐齐哈尔大学化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 以膏状大豆磷脂为原料, 用丙酮为溶剂制备了粉状磷脂。对萃取参数进行了优化, 研究了洗涤次数, 溶剂与膏状磷脂的比, 丙酮中水的含量及萃取时的温度对粉状磷脂的纯度的影响。用正交设计优化了的萃取条件。在 12℃, 洗涤 5 次, 膏状磷脂(g):溶剂(ml)=30:250, 萃取 2min 可得纯度为 98.5% 的粉状磷脂。

关键词: 粉状大豆磷脂; 丙酮; 萃取; 正交设计

The Preparation of Granule Soya Lecithin from Soya Wet Gum

DENG Qi-gang, AN Hong*, SONG Wei-ming

(Department of Technology and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The granule Soya lecithin was purified by deoiling with acetone from Soya wet gum. The extraction parameters were studied. The effect of washing times, ratio of wet gum and solvent, water content in acetone, extraction time and temperature on the purity of lecithin have been described. Through orthogonal design the optimum conditions were determined. Under the condition of using anhydrous acetone, Soya lecithin can be made into granule Soya lecithin, which acetone insoluble can reach 98.5%.

Key words: granule Soya lecithin; acetone; extraction; orthogonal design

中图分类号: 0652.62

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2005)09-0219-04

工业大豆磷脂一般是含大豆磷脂 60% 左右的膏状大豆磷脂, 又有称其为精细大豆磷脂。其余部分为油脂。这种产品一般是精炼大豆油过程中, 油脂经过脱胶而得来的。要制备磷脂含量较高的产品, 众所周知必须将其中含有的油脂脱去。磷脂的一个重要特性是不溶于丙酮, 磷脂在丙酮中的溶解度在 5℃ 时小于 0.003%wt。那么利用丙酮就能将其中含有的三甘油酯和脂肪酸等溶于丙酮的物质脱去。

膏状磷脂在丙酮中容易粘结, 不易分散。我们利用乳化萃取技术成功的制备出高纯粉状大豆磷脂。同时研究了萃取条件对产品中丙酮不溶物含量的影响。

1 材料与方法

1.1 原料

膏状大豆磷脂(丙酮不溶物为 56%wt), 由齐齐哈尔三泰精细化工有限公司提供, 其组成见表 4; 分析纯试剂购于北京化学试剂厂; 大豆磷脂标样(PC, PE, PI,

PA) 购于美国 Sigma 公司; 色谱纯甲醇购于上海化学试剂厂。

1.2 制备方法

将适量的膏状大豆磷脂(丙酮不溶物为 56%wt) 加入到装有 250ml 丙酮, 带有搅拌装置的反应瓶中, 将反应瓶放在超级恒温水浴中。萃取过程按设计参数进行。萃取结束后, 将最终的混合物经过真空过滤, 固体部分放在真空烘箱中, 在 40℃ 条件下干燥。然后将干燥的大豆磷脂磨成粉状过 40μm 孔径的筛子, 得粉状大豆磷脂进行分析。丙酮经蒸馏后可以重新利用。

1.2 测试方法

1.2.1 丙酮不溶物的测定

取 1.0000~2.0000g 大豆磷脂溶解在 2ml 石油醚中, 加入 30ml 用磷脂饱和的丙酮, 丙酮不溶物的测定按 J.A.O.C.S 方法进行。

$$X = m_1 / m_2 \times 100\%$$

X: 丙酮不溶物的含量;

m_1 : 溶液中沉淀的量
 m_2 : 样品的量。

1.2.2 丙酮和样品中水的含量的测定

样品中水的含量用Karl Fisher 方法测定 丙酮中水的含量用气相色谱方法测定。

1.2.3 粉状磷脂的组成及残留油的测定

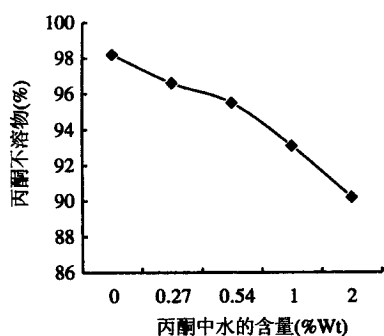
粉状磷脂的组成及油的残留的测定用 HPLC 进行测定。色谱柱为: Lichrosorb Si-60柱 (中科院大连化物所提供), 柱长: $300 \times 6.6\text{mm}$, 填料为 $5\mu\text{m}$ 。检测器为蒸发光散射检测器(Sedex 55, France)。检测器载气流速为 $2.2 \times 10^6\text{Pa/min}$; 载气为氮气; 检测器温度为 50°C ; 柱温: 室温; 流动相: $V(\text{氯仿}): V(\text{甲醇}) = 95:5$, 梯度洗涤; 流动相流速: 0.5ml/min 。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件的确定

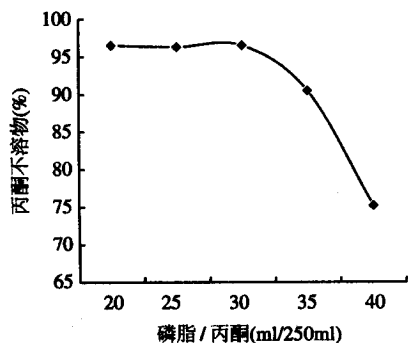
经实验发现影响制备粉状大豆磷脂的萃取条件有丙酮中水的含量 (W), 萃取时间 (t), 洗涤次数 (n), 萃取温度 (T) 和磷脂与丙酮的比 (R)。影响结果见图 1。

丙酮中水的含量对产品的影响是在相对湿度为 45%, 萃取温度为 12°C , 萃取时间为 2min 以及膏状磷脂与丙酮的比为 20ml/250ml 条件下进行的如图 1 中 A。



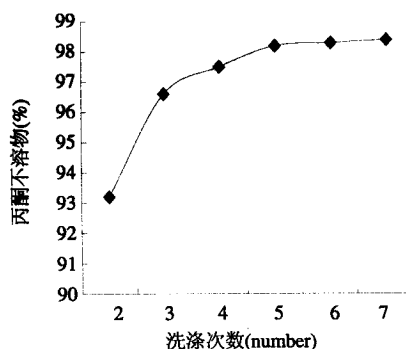
Part A 丙酮中水的含量对萃取结果的影响

Part A Effect of water in Acetone on Acetone insoluble in product



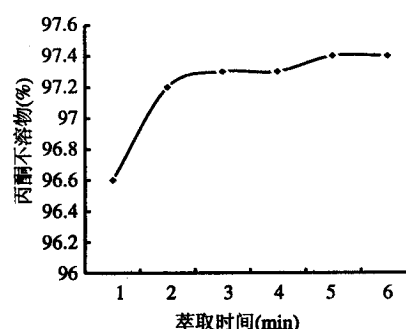
Part B 磷脂 / 丙酮对结果的影响

Part B Effect of ratio of wet gum to solvent on acetone insolubles



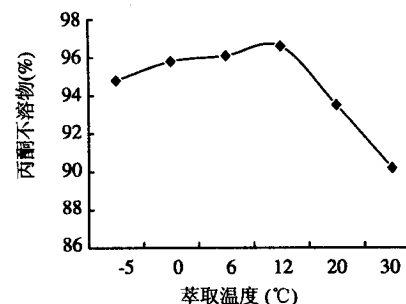
Part C 洗涤次数对萃取结果的影响

Part C Effect of washing times on acetone insolubles



Part D 萃取时间对萃取结果的影响

Part D Effect of extraction time on acetone insolubles



Part E 萃取温度对萃取结果的影响

Part E Effect of extraction temperature on acetone insolubles

图 1 丙酮中水的含量(part A), 磷脂与溶剂比(part B), 洗涤次数 (Part C), 萃取时间(part D)以及萃取温度(part E)对产品中丙酮不溶物含量的影响

从图 1 中可以看出, 在使用无水丙酮为溶剂时可以得到丙酮不溶物为 98.2% 粉状大豆磷脂。因此, 用丙酮做溶剂进行萃取时最好选择无水丙酮。

图 1 中 B 部分为在萃取温度为 12°C , 相对湿度为 45%, 洗涤 3 次, 萃取时间为 2min 时, 不同磷脂与溶剂丙酮的比(ml/250ml)对萃取结果影响。当磷脂与丙酮的比大于 40ml/250ml 时, 磷脂在丙酮中不能分散粘结成胶团, 因此选择磷脂与丙酮的体积比在 25~35ml/250ml 之间。

洗涤次数对产品的影响见图 1 中 C 部分。萃取是在温度为 12°C , 相对湿度为 45%, 萃取时间为 2min, 丙

酮中水的含量为 0.27% 的条件下进行的。从实验结果可以看出, 洗涤的次数越多, 产品中磷脂的含量亦增加。但随着洗涤的次数逐渐增加, 磷脂含量的增加并不明显, 因此选择洗涤次数在 3~5 之间。

除了以上影响因素外, 萃取时间同样对产品中丙酮不溶物的含量有影响。如图 1 中 D 部分所示, 增长萃取时间产物中磷脂的含量并不明显。在实验中我们发现, 在第一分钟内当原料以细流形式加入时丙酮不溶物增加的较快, 以后随着膏状磷脂的加入, 溶液逐渐变得粘稠, 分散较慢, 丙酮不溶物增加的较缓。从丙酮不溶物的增加值考虑, 选择 1~3min 为较佳的萃取时间。

当萃取温度超过 30℃ 时, 磷脂在丙酮中不能分散, 粘结在一起。基于此, 根据温度对萃取结果的影响(如图 1 中 E 部分), 其它萃取条件为磷脂/丙酮为 20ml/250ml, 萃取时间为 2min, 丙酮中水的含量为 0.27%, 洗涤次数为 3 次。较佳的萃取温度为 -5~12℃。

2.2 正交设计

有以上条件实验我们还不能确定较佳的萃取条件。综合以上因素, 我们做正交设计, 选择三水平四因素正交表, 用无水丙酮做溶剂来选取较佳的工艺条件。

表 1 正交实验的水平及因素

Table 1 Real value and code symbols of the variables used in the optimization procedure

水平	t(min)	R(ml/250ml)	W(n)	T(℃)
零水平(Z _{0j})	2	30	4	6
变化值(ΔZ _j)	1	5	1	6
最高值(+1)	3	35	5	12
最低值(-1)	1	25	3	0

表 2 L₉(3⁴) 正交表

Table 2 Design of orthogonal with L₉(3⁴)

	t	R	W	T	丙酮不溶物(%)	产物中水的含量(%)	产物中油的含量(%)
1	1	1	1	1	96.4	1.6	0.7
2	1	2	2	2	97.8	1.5	0.5
3	1	3	3	3	98.1	1.3	0.3
4	2	1	2	3	97.4	1.4	0.4
5	2	2	3	1	97.5	1.4	0.2
6	2	3	1	2	96.8	1.5	0.7
7	3	1	3	2	97.9	1.3	0.3
8	3	2	1	3	97.3	1.4	0.6
9	3	3	2	1	97.1	1.3	0.5
K ₁	292.3	291.7	291.0	291.0			
K ₂	291.7	293.1	292.3	292.5			
K ₃	292.8	292.0	293.5	293.3			
R	1.1	1.4	2.5	2.3			

从表 2 可以看出, 获得较佳产品的实验为 t₃R₂W₃T₃, 即萃取时间为 3min; 磷脂/溶剂为 30ml/250ml; 洗涤次数为 5 次; 萃取温度为 12℃。所有实验

都是在相对湿度为 45%, 无水丙酮为溶剂条件下进行的。

在 t₃R₂W₃T₃ 条件下我们做了三次平行实验, 结果与正交实验相符, 证明正交实验结果是可信的。

表 3 平行实验结果

Table 3 The result of parallel experimental

t ₃ R ₂ W ₃ T ₃	1	2	3	平均值
丙酮不溶物(%)	98.5	98.6	98.3	98.5

表 4 粉状磷脂和膏状磷脂的物理和化学性质的比较

Table 4 Comparison of chemical and physical characteristics of granule Soya lecithin and wet gum

参数	膏状大豆磷脂	粉状大豆磷脂
丙酮不溶物 (%)	56.4	98.5
卵磷脂 (%)		25.6
脑磷脂 (%)		14.7
肌醇磷脂 (%)		16.4
磷脂酸 (%)		13.7
酸值(mgKOH/kg)	25.8	19.6
过氧化值(mgO ₂ /kg)	14.5	8.2
碘值(gI ₂ /100g)	80.2	74.0
状态	膏状、流态	粉状
颜色	棕色	淡黄
水含量(%)	3.8	1.1

3 结 论

3.1 利用乳化萃取技术以膏状大豆磷脂为原料制备粉状大豆磷脂是可行的。

3.2 利用正交设计优化了工艺条件。在萃取时间为 3min; 磷脂/溶剂为 30ml/250ml; 洗涤次数为 5 次; 萃取温度为 12℃, 相对湿度为 45%, 无水丙酮为溶剂条件下可以获得丙酮不溶物达 98.5% 得粉状大豆磷脂。

3.3 利用高效液相色谱分析了粉状磷脂的组成, 其中卵磷脂含量为 25.6%, 脑磷脂含量为 14.7%, 肌醇磷脂含量为 16.4%, 磷脂酸含量为 13.7%, 三甘油酯的含量小于 1。

参考文献:

- [1] 钟静芬. 表面活性剂在药学中的应用 [M]. 北京: 卫生出版社, 1998.
- [2] Donald J Hanahan. A guide to phospholipid chemistry [M]. New York: Oxford University Press, 1997.
- [3] 夏海涛, 安红, 刘玉芬. 大豆磷脂的高效液相色谱分析[J]. 分析化学, 2001, 29 (9): 1046-1048.
- [4] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988, 194-196.
- [5] Theresa. Horne. Solid-phase extraction of phospholipids from hemoglobin solution using Emporia SD disk [J]. J of Chromatography B, 1997, 695: 259-267.
- [6] Heri D, et al. Successive isolation and separation of soybean

超临界流体萃取分离、纯化鸡蛋 食品中游离胆固醇

高新¹, 张小燕^{1,2}, 白海涛¹, 李延¹, 范晓东²

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069 2. 西北工业大学理学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 在含有鸡蛋的食品中, 比较两种分离测定胆固醇的方法: 一是传统的 Soxhlet (索氏提取) 法; 另一种是超临界二氧化碳萃取 (338bar, 40℃), 并同时进行了固相分离 (与 ODS (装有特殊试剂的器皿) 静止相接有一个固相收集器)。鸡蛋面、饼干和甜点均匀混合, 然后加入内标物及无水 Na₂SO₄, 每种样品的一部分通过联机超临界流体萃取-固相收集法 (SFE-SPE) 分离, 余下部分用石油醚通过传统方法分离。Soxhlet 分离后, 用 SPE 作进一步提纯。游离的胆固醇在 Soxhlet-SPE 和 SFE-SPE 分离方法中用毛细管气相色谱都可以检测到。两种分离方法得到同样结果。但是, 连续的 SFE-SPE 是 Soxhlet 方法的一个替代方法。因为它具有很多重要优点, 例如分析时间短和溶剂消耗少。

关键词: 超临界流体; 萃取; 分离; 纯化; 鸡蛋; 胆固醇

Study on Extraction, Separation and Purification of Free Cholesterol in Food Contained Egg by Supercritical Fluid

GAO Xin¹, ZHANG Xiao-yan^{1,2}, BAI Hai-tao¹, LI Yan¹, FAN Xiao-dong²

(1. College of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. Department of Chemical Engineering, Northwest Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Two separation methods of cholesterol were compared in food contained egg: one was conventional Soxhlet method; the other was supercritical carbon dioxide extraction (338bar, 40℃) along with solid phase separation (a solid phase collector was joined with ODS static phase). Egg noodles, biscuits and sweetmeat were equally mixed, and then was added in the internal standard and anhydrous Na₂SO₄. One part of every sample was separated by SFE-SPE method, and the remainder was done against benzene purification by conventional method. After Soxhlet separation, the further purification was made by SPE. Dissociative cholesterol can be determined in the Soxhlet-SPE and SFE-SPE separation (with capillary gas chromatography). The same result was gained by two separation methods. However, the continuous SFE-SPE was a substitute for Soxhlet method, for with

收稿日期: 2005-07-09

基金项目: 陕西省教育厅产业化培育项目 (00KJ004)

作者简介: 高新 (1951-), 女, 副教授, 从事生物材料等方面的研究。

-
- | | |
|--|--|
| [7] H Y Kim, et al. Separation of lipid classes by solid phase extraction [J]. J of Lipid Research, 1990, 31: 2285-2289, | [9] L Kwan et al. Fractionation of water soluble and insoluble components from egg yolk with organic solvent [J]. J of Food Sci, 56(6), 1537-1541 (1991) |
| [8] Amelia Carekku. etc. Quantitative determination of phospholipids in sunflower oil [J]. JAOCS, 1997, 74(5). | [10] Hanras C, J L Perrin. Isolation of soybean phospholipids [J]. JAOCS, 1991, 68: 804, |