

# 氢化大豆卵磷脂的研究

张智<sup>1</sup>, 于殿宇<sup>1,\*</sup>, 李琳<sup>2</sup>, 马莺<sup>2</sup>, 王腾宇<sup>1</sup>

(1.东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030; 2.哈尔滨工业大学食品科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 本研究对大豆 PC-70 进行氢化, 通过单因素和正交试验得到最佳工艺组合, 确定用 Pd/C 作催化剂, 催化剂用量为 3.5%、反应釜中 H<sub>2</sub> 压力为 2MPa、反应温度为 65℃、反应时间为 70min, 搅拌速度为 180r/min。得到产品颜色为淡黄色, 氢化后碘值为 40.38gI<sub>2</sub>/100g 的卵磷脂。

**关键词:** 反应釜; Pd/C; 卵磷脂; H<sub>2</sub>

## Study on Hydrogenation of Soybean Lecithin

ZHANG Zhi<sup>1</sup>, YU Dian-yu<sup>1,\*</sup>, LI Lin<sup>2</sup>, MA Ying<sup>2</sup>, WANG Teng-yu<sup>1</sup>

(1.College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

2.College of Food Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** The hydrogenation process of soybean PC-70 was optimized through single factor and orthogonal tests. The results showed that the optimal process conditions are as follows: using Pd/C as catalyst with the amount of 3.5 percent, H<sub>2</sub> pressure in reactor 2 MPa, reaction temperature 65℃, reaction 70min, and stirring speed 180 r/min. The obtained product is yellowy with the iodine value of 40.38 gI<sub>2</sub>/100g.

**Key words:** reactor; Pd/C; lecithin; H<sub>2</sub>

中图分类号: Q545.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)10-0239-04

磷脂是在 1846 年由 Maurice Gobley 首先从蛋黄中分离出来的。那时, 卵磷脂这个词就首次用来描述这种粘粘的, 橙色的物质, 这个词来自于希腊文 *lekithos*, 意思是蛋黄。然而, 仅仅 20 年后, 磷脂中的胆碱成分就被鉴定出来<sup>[1]</sup>。磷脂混合物的主要成分是磷脂酰胆碱(PC), 磷脂酰乙醇胺(PE)、和磷脂酰肌醇(PI)。作为主要的天然表面活性剂, 磷脂在生物体中普遍存在而且对生命是必要的<sup>[2]</sup>。如今, 由于磷脂的需求量增大, 以及大豆油厂的蓬勃发展, 大豆成为了商业上生产磷脂的重要资源<sup>[3]</sup>。

磷脂作为一种生命的基础物质, 普遍存在于动植物细胞的原生质和细胞膜中。纯净的磷脂为白色蜡状固体, 在低温下可结晶、易吸水膨胀。由于天然磷脂分子中含有较多的不饱和双键, 因而很不稳定, 在空气中易氧化, 使颜色变深且产生难闻气味<sup>[4]</sup>。因此, 目前大豆磷脂产品存在色深、异味、不稳定、易氧化等缺点, 需要对其进行物理化学改性后才能在某些方面使用<sup>[5-6]</sup>。改性的方法有水解、磺化、羟化、酰化及复

配技术等<sup>[7]</sup>。氢化也是磷脂改性的方法之一, 氢化磷脂是磷脂内脂肪酸的双键在催化剂作用下, 经过一定的温度和压力, 部分或全部双键加氢而成。氢化机理是固-液-气三相体系中, 氢在三相体系中扩散到催化剂表面处, 被催化剂活性中心吸附, 形成表面吸附态氢, 组成磷脂的不饱和脂肪酸链遇到吸附态氢, 发生氢化反应, 从而得到氢化产品。在体系的加成反应过程中, 如果 H<sub>2</sub> 供给速度过慢, 少量磷脂分子被催化剂活化中心吸附, 形成吸附态磷脂。吸附态磷脂与活化态氢相遇, 易发生异构化反应, 磷脂中的脂肪酸易生成反式脂肪酸。

氢化后的大豆卵磷脂氧化稳定性得以提高、颜色适宜、无异味, 并且改善了其物化性质, 拓宽了其应用领域。磷脂是一种天然的两性表面活性剂, 具有良好的表面活性及特有的生理活性, 被广泛应用于化妆品、食品、医疗保健、纺织、皮革、印刷等行业中<sup>[8]</sup>。最主要是用在化妆品中, 作为皮肤调理剂和乳化剂<sup>[9]</sup>。作为表面活性的磷脂混合物, 它是很好的润湿剂和乳化剂。在油和水的双相体系中, 磷脂分子呈双分子层分

收稿日期: 2008-07-16

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划重大项目(2006BAD05A08)

作者简介: 张智(1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工。E-mail: zhangzhi212@yahoo.cn

\* 通讯作者: 于殿宇(1964-), 男, 教授, 硕士, 研究方向为大豆精品深加工技术。E-mail: dyu200@yahoo.com.cn

布, 亲油的脂肪酸和亲水的磷酸基。这种排布降低了油水界面的界面张力, 从而产生了组合的效果, 例如很快的润湿作用, 减小黏度, 更好更稳定的乳状液和分散度<sup>[10]</sup>。

本实验研究在  $H_2$  流体状态下以乙醇为溶剂, Pd/C 为催化剂, 氢化 70- 卵磷脂加成反应, 考察了氢气的压力、反应时间、反应温度、搅拌速度、催化剂用量, 得到碘值较低, 颜色为淡黄色的氢化卵磷脂。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

大豆 70- 卵磷脂由黑龙江省建三江农垦油脂公司提供, 丙酮不溶物 97.38%、乙醚不溶物 0.29%、水分及挥发物 0.88%、酸值 27.4、碘值 93.0gI<sub>2</sub>/100g。

无水乙醇 天津市东丽区天大化学试剂厂;  $CO_2$ (纯度  $\geq 99.9\%$ ) 哈尔滨黎明气体有限公司; 氢气(纯度  $\geq 99.9\%$ ) 哈尔滨黎明气体有限公司; Pd/C(Pd 含量为 5%) 上海迅凯化工科技有限公司。

### 1.2 仪器与设备

反应釜 青岛科技大学; LD4-2A 低速离心机 北京医用离心机厂; 旋转蒸发器 上海申生科技有限公司; 恒温浴锅 上海申生科技有限公司; SHB-III- 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市英峪高科仪器厂; DZF-6090 真空干燥箱 上海精宏实验设备有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 工艺流程

卵磷脂  $\rightarrow$  Pd/C+ 乙醇  $\rightarrow$  试漏  $\rightarrow$  通气  $\rightarrow$  加温  $\rightarrow$  反应  $\rightarrow$  冷却至室温  $\rightarrow$  离心分离  $\rightarrow$  旋转蒸发  $\rightarrow$  真空干燥  $\rightarrow$  氢化卵磷脂

#### 1.3.2 工艺过程

用 25ml 无水乙醇溶解的 5.0g 卵磷脂和一定量的 Pd/C 催化剂加入到 150ml 不锈钢反应釜中, 密封反应釜, 通入  $H_2$  进行试漏, 再用  $H_2$  置换不锈钢反应釜中的空气, 置换次数为 5 次。置换完成后, 充入一定压力的  $H_2$ , 在集热式恒温加热磁力搅拌器中加热到一定温度后, 恒温反应到预定时间。反应结束后, 将不锈钢反应釜冷却至室温, 排空后, 打开反应釜, 取出反应物, 用离心机离心分离除去催化剂。在真空度为 0.08MPa, 55℃ 下用旋转蒸发器脱除溶剂。在 70℃ 真空度为 0.085MPa 条件下干燥 8h, 可得到颜色为淡黄色的固体氢化磷脂产品。

#### 1.3.3 分析方法

碘值的测定采用碘汞溶液法——氯化碘乙醇溶液法<sup>[11]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素试验

#### 2.1.1 氢气压力的影响

压力是影响气液反应的一个重要因素, 氢气压力的大小直接影响到反应容器中氢气浓度和氢气的扩散速度。压力增大使氢气浓度增大, 因而增加了氢气与催化剂的接触机会, 使氢气更易在催化剂表面吸附并活化, 有利于氢化反应进行。为研究氢气压力的影响, 其他反应条件为: 催化剂(Pd/C)的用量为 2%、反应温度 60℃、搅拌速度 200r/min、反应时间为 60min。结果见图 1。

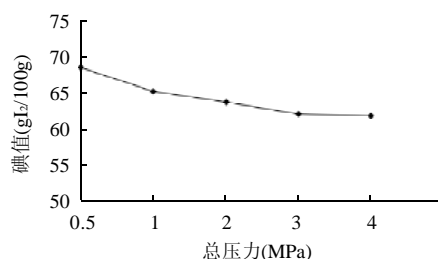


图1 压力对氢化反应的影响

Fig.1 Effects of pressure on hydrogenation reaction

由图 1 可知, 当氢气的压力增加时, 卵磷脂产品的碘值降低缓慢, 但氢气压力高于 2MPa 时, 再增加压力, 效果已不明显。当氢气量加入不足时易产生反式脂肪酸。因此, 将  $H_2$  压力选为 2MPa, 以减少磷脂中反式脂肪酸的生成。

#### 2.1.2 温度的影响

在其他条件不变, 考察反应温度对氢化反应的影响, 反应条件为:  $H_2$  压力为 2MPa、催化剂(Pd/C)的用量为 2%、搅拌速度 200r/min、反应时间为 60min。

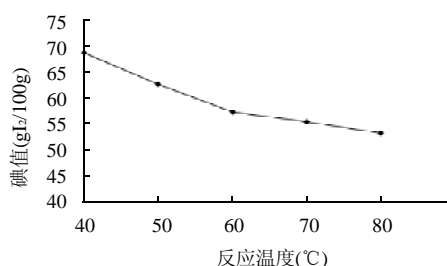


图2 温度对氢化反应的影响

Fig.2 Effects of temperature on the hydrogenation reaction

由图 2 可知, 随着反应温度升高, 产品碘值下降。在 60℃ 到 80℃ 时碘值下降缓慢, 温度超过 80℃ 时所得产品颜色较深, 说明反应温度过高磷脂发生部分质变, 同时氢化反应为放热反应, 升高温度不利于反应进行。因此, 氢化反应温度控制在 70℃ 以下。

### 2.1.3 反应时间的影响

反应时间是氢化卵磷脂反应的另一个重要因素, 时间过短, 产品达不到预期要求; 反应的时间过长, 氢化过度, 副反应加剧, 并且浪费能源。图3是时间对反应的影响。反应条件为:  $H_2$  压力为 2MPa、温度 70℃、催化剂(Pd/C)的用量为 2%、搅拌速度 200r/min。

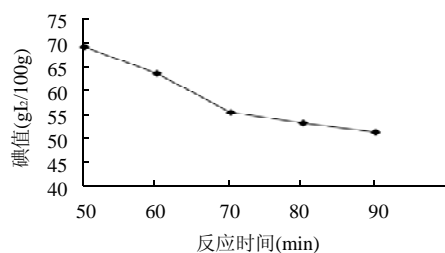


图3 反应时间对氢化反应的影响

Fig.3 Effects of time on hydrogenation reaction

由图3可知, 随着时间的增加, 产品的碘值下降, 但时间超过 80min 后, 碘值下降较慢, 为保证产品的品质和节约能源, 反应时间确定为 70min。

### 2.1.4 搅拌速度的影响

搅拌是影响气-液-固三相反应的重要因素, 加强搅拌可以提高磷脂与氢气的接触机会, 有利于氢气在催化剂表面的吸附及反应产物的脱附, 因而有利于氢化反应的进行。搅拌还可以使传质传热均匀, 有利于氢化反应体系的稳定, 使氢化产物均匀。但当达到一定搅拌速度后, 再加强搅拌对反应影响不大, 而且可能会使氢气更易趋向脱附而不利于反应进行。实验研究了不同搅拌速度对氢化反应的影响见图4。反应条件为:  $H_2$  压力为 2MPa、温度 70℃、反应时间为 70min、催化剂(Pd/C)的用量为 2%。

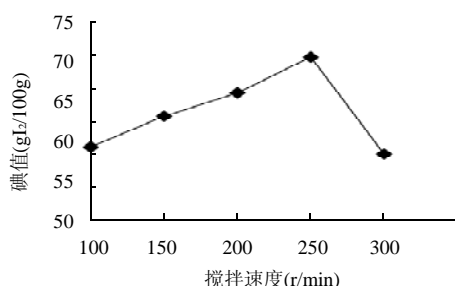


图4 搅拌速度对氢化反应的影响

Fig.4 Effects of stirring speed on hydrogenation reaction

由图4可知, 随着搅拌速度的增加, 产品碘值下降, 在超过 200r/min 时碘值下降缓慢, 说明磁力搅拌速度过快使氢气更易趋向脱附而不利于反应进行, 因此搅拌速度应控制在 200r/min 以下。

### 2.1.5 催化剂添加量的影响

氢化反应需要很高的活化能, 在通常情况下难以反应, 需要加一定量的催化剂降低反应的活化能。在催化氢化反应中, 催化剂的用量是影响反应的极为重要的因素, 催化剂用量越多反应活化能越低, 氢化反应也越快, 但是氢化催化剂一般为稀有金属, 其价格昂贵, 故应选择适量的催化剂。反应条件为:  $H_2$  压力为 2MPa、温度 70℃、反应时间为 60min、搅拌速度 200r/min。

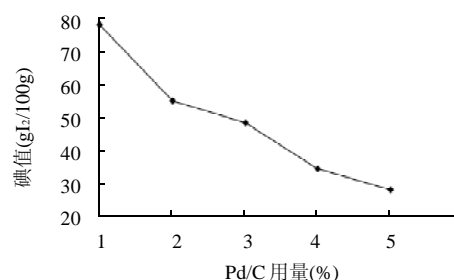


图5 催化剂添加量对氢化反应的影响

Fig.5 Effects of amount of catalyst on hydrogenation reaction

由图5可知, 随着催化剂添加量的增加, 磷脂的碘值逐渐下降, 根据产品要求的碘值, 选择催化剂用量为 3%。

## 2.2 正交试验

根据单因素试验的结果, 为了得到颜色较好, 碘值较低的氢化卵磷脂, 进行正交试验(表1), 确定最佳的氢气压力、反应温度、反应时间、搅拌速度及催化剂添加量。

表1 正交试验设计  $L_{16}(4^5)$  因素水平表

Table 1 Factors and levels table of  $L_{16}(4^5)$  orthogonal test design

水平	因素				
	A 压力 (MPa)	B 温度 (℃)	C 时间 (min)	D 搅拌速度 (r/min)	E 催化剂添 加量(%)
1	1	60	65	180	2
2	1.5	65	70	200	2.5
3	2	70	75	220	3
4	2.5	75	80	240	3.5

由表2分析可知, 影响程度催化剂添加量>时间>温度>压力>搅拌速度, 其最优组合为  $A_1B_2C_2D_1E_4$ , 加入  $H_2$  压力为 1MPa、温度为 65℃、时间为 70min、搅拌速度为 180r/min, 催化剂添加量为 3.5%, 为了减少氢化后磷脂中反式脂肪的生成, 因此压力设置为 2MPa。通过上述参数进行验证实验, 得到碘值为 40.38gI<sub>2</sub>/100g 的氢化卵磷脂。

## 3 结论

表2 正交试验结果及分析  
Table 2 Analysis of orthogonal test results

试验号	A	B	C	D	E	碘值(gI <sub>2</sub> /100g)
1	1	1	1	1	1	59.6
2	1	2	2	2	2	52.3
3	1	3	3	3	3	49.6
4	1	4	4	4	4	40.7
5	2	1	2	3	4	40.2
6	2	2	1	4	3	43.2
7	2	3	4	1	2	55.8
8	2	4	3	2	1	67.9
9	3	1	3	4	2	58.6
10	3	2	4	3	1	59.5
11	3	3	1	2	4	43.8
12	3	4	2	1	3	50.1
13	4	1	4	2	3	48.9
14	4	2	3	1	4	43.7
15	4	3	2	4	1	58.3
16	4	4	1	3	2	57.3
k <sub>1</sub>	50.55	51.83	50.98	52.30	61.33	
k <sub>2</sub>	51.78	49.68	50.23	53.23	56.00	
k <sub>3</sub>	53.00	51.88	54.95	54.15	47.95	
k <sub>4</sub>	52.05	54.00	51.23	52.70	42.10	
R	2.45	4.32	4.72	1.85	19.23	

本研究所得到的氢化卵磷脂, 不需脱色处理就可以得到颜色为浅黄色的氢化卵磷脂产品, 简化了工艺过

程。在氢化反应过程中, 没有使用对人体有害的有机溶剂, 避免了有害溶剂的微量残留问题, 使氢化卵磷脂产品应用更加安全、广泛。最终确定反应 H<sub>2</sub> 压力为 2MPa、温度为 65℃、时间为 70min、搅拌速度为 180r/min、催化剂添加量为 3.5%, 产品碘值为 40.38gI<sub>2</sub>/100g。

#### 参考文献:

- [1] BEAR E. From the trioses to the synthesis of natural phospholipids: A research trail of forty years[J]. J Am Oil Chem Soc, 1965, 42: 257-266.
- [2] JOSHI A, PARATKAR S G, THORAT B N. Modification of lecithin by physical, chemical and enzymatic methods[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2006, 108: 363-373.
- [3] EICHBERG J. Lecithin in kirk-othmer encyclopedia of chemical technology[M]. New York: Wiley-Int eyscience, 1981: 250-269.
- [4] 黄国文, 赵俊廷, 谷克仁. 大豆粉末磷脂的氢化[J]. 中国油脂, 2003, 28(2): 16-20.
- [5] 何凤英. 氢化大豆磷脂的制备[J]. 湖南化工, 1999, 29(4): 17-19.
- [6] 金希江. 氢化大豆磷脂的研制[J]. 精细化工, 1999, 16(6): 5-6.
- [7] 田志茗, 安红. 大豆磷脂的化学改性法[J]. 化学工程师, 1998 (3): 39-40.
- [8] 梁梦兰. 表面活性剂和洗涤剂[M]. 北京: 科技文献出版社, 1990.
- [9] BROIS. Hydrogenated lecithin for friction and flow properties: US, 5135669[P]. 1992-08-04.
- [10] HILTY W K. A review of the technical applications of soybean lecithin [J]. J Am Oil Chem Soc, 1948, 25: 186-188.
- [11] 卢行芳, 卢荣. 天然磷脂产品的加工及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 146-150.