

- Biochem, 1993, 57(7): 1107-1110.
- [6] H Fujita, K Yokoyama, M Yoshikama. Classification and antihypertensive activity of angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides derived from food proteins[J]. J Food Sci, 2000, 65(4): 564-569.
- [7] Hideo Esaki, Hiromichi Onazaki, Shunro Kawakishi et al. New antioxidant isolated from tempeh[J]. J Agric Food Chem, 1996, 44: 696-700.
- [8] Markus B Hoppe, Hem Chandra Jha, Heinz Egge. Structure of an antioxidant from fermented soybeans (tempeh)[J]. JAOCs, 1997, 74(4): 477-479.
- [9] Hiroyuki Fujita, Tomohide Yamagami, Kazunori Ohshima. Fermented soybean-derived water soluble touchi extract inhibits α -glucosidase and is antiglycemic in rats and humans after single oral treatments[J]. J Nutr, 2001, 131: 1211-1213.
- [10] Hiroyuki Fujita, Tomohide Yamagami, Kazunori Ohshima. Long-term ingestion of a fermented soybean-derived touchi-extract with α -glucosidase inhibitory activity is safe and effective in humans with borderline and mild type-2 diabetes[J]. J Nutr, 2001, 131: 2105-2108.
- [11] Hiroyuki Fujita, Tomohide Yamagami. Fermented soybean-derived touchi-extract with anti-diabetic effect via α -glucosidase inhibitory action in a long-term administration study with KKAY mice[J]. Life Sciences, 2001, 70: 219-227.
- [12] Jun Watanabe, Jun Kawabata, Hideyuki Kurihara et al. Isolation and identification of α -glucosidase inhibitors from tochi-cha (*Eucommia ulmoides*) [J]. Biosci Biotech Biochem, 1997, 61(1): 177-178.
- [13] Dong-Sun Lee, Sang-Han Lee, Genistein. A soy isoflavone, is a potent α -glucosidase inhibitor[J]. FEBS Letters, 2001, 501: 84-86.
- [14] 食品机能评价手册[M]. 日本农林水产省农林水产技术会议事務局食品综合研究所, 1999. 117-121.
- [15] Hiroyuki Fujita, Keiich Yokoyama, Masaaki Yoshidawa. Classification and antihypertensive activity of angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides derived from food protein[J]. J Food Sci, 2000, 65(4): 564-569.
- [16] H Matsufuji, T Matsui, E Seki et al. Angiotensin I-converting enzyme inhibitory peptides in an alkaline protease hydrolyzate derived from sardine muscle[J]. Biosci Biochem, 1994, 58(12): 2244-2245.

卵磷脂的羟氯化改性研究

李爱军¹, 彭一鸣², 宋龄瑛³, 蒋笃孝²

(1. 广州暨南大学食品科学与工程系, 广州 510326)

(2. 广州暨南大学化学系, 广州 510326)

(3. 广州大学化学系, 广州 510405)

摘要: 本文以NaClO为原料, 对大豆卵磷脂进行羟氯化改性, 并对反应条件进行了优化。反应最佳条件为22.5%的NaClO, pH值为4.5, 水浴温度为30℃, 反应2h。本研究首次采用制备薄层色谱仪(PTLC)对改性后的卵磷脂采用法进行了提纯, 用红外和紫外进行了表征, 并对其性能进行了研究。试验表明该方法操作简便, 改性效果好。

关键词: 卵磷脂; 次氯酸钠; 改性; 制备薄层色谱仪

Abstract: In this paper, soybean lecithin was modified by hydroxychloride in NaClO. The optimal conditions for modification were as follows: 22.5% NaClO, temperature 30℃ and pH 4.5. Modified lecithin could be purified by PTLC and could be expressed by IR and UV in the first time. Furthermore, there was also some study on its characteristics. This showed that its operation was simple and convenient.

Key words: lecithin; sodium hypochlorite; modification; PTLC

中图分类号 TS202.3

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2003)07-0058-05

卵磷脂是一种天然的两性表面活性剂, 化学名为 磷脂酰胆碱(Phosphatidyl Choline, 简称PC)。1844

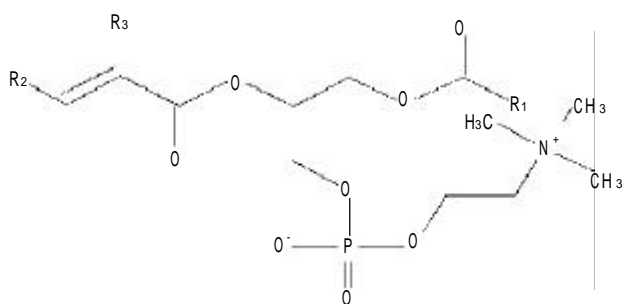
收稿日期: 2002-10-21

基金项目: 国务院侨办重点学科基金项目(93A119)

作者简介: 李爱军(1966-), 男, 讲师, 主要从事食品加工和食品添加剂方面的研究。

年, 法国化学家 Gobly 首先从鸡蛋中分离得到^[1]。卵磷脂广泛存在于动植物体内, 具有重要的生理功能和独特的乳化性能^[2]。它首先是一种重要而安全的食品乳化剂, 此外还是一种保健食品。其在临床上用于动脉粥样硬化, 脂肪肝, 神经衰弱及营养不良的治疗。Baenholz 等人^[3]的研究表明, 卵磷脂在延缓衰老、治疗心血管系统病方面具有积极的意义, 并且在饲料加工、石油、皮革、涂料、表面涂层和橡胶生产, 以及在化妆品中有其独特的功效。卵磷脂虽然是一种不错的表面活性剂, 有一定的亲水性; 但是其 HLB 值(亲水—亲油平衡值)较小, 在水相体系中分散性较差, 氧化稳定性差, 并且流散性不好, 上述原因使得卵磷脂的使用大大受到限制。

卵磷脂的结构如下:



R_1 、 R_3 和 R_2 分别代表两个相同或不同的脂肪酸分子, 它们主要是油酸、亚油酸、亚麻酸。从卵磷脂的结构中可以看出通过对双键进行加成反应, 加入亲水性基团, 可以增加其水溶性、乳化稳定性等, 从而对卵磷脂的物理性能进行改善。

有文献报道的对卵磷脂的改性法主要是采用各种酶法, 例如: 采用溶血磷脂酶^[4]。但是此法会将卵磷脂的基本结构改变, 而且反应条件比较苛刻且价格昂贵, 国内一些生产和科研单位不具备这个条件。而通常采用的化学方法, 例如: 酰基化^[5]。大都改性效果不佳, 副产品多。尤其是采用磺化法^[6], 反应过程很难控制, 往往使得卵磷脂碳化。

目前对化学改性卵磷脂的研究都比较粗糙, 简单, 对于其改性后的产品的研究更是带有很强的经验性。因此, 本研究参考国内赵梦瑞^[7]等人的研究方法尝试对市售试剂级大豆卵磷脂进行羟氯化的改性研究。并对卵磷脂的改性条件的各种影响, 改性后的产品的性能作了比较系统的研究。并首次对改性后的卵磷脂进行了提纯, 用 IR 和 UV 方法进行了表征。

1 试验部分

1.1 仪器和试剂

主要试剂 NaClO(5%), 氯仿, 乙醚, 冰醋酸, 丙酮, 甲醇, 无水乙醇, 三乙胺, 硫代硫酸钠, 正己烷等均为分析纯, 大豆卵磷脂(进口分装), 去离子水, 硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂出品)。

主要仪器 日本岛津 UV-260 紫外光谱仪; 德国 BRUKER 红外光谱仪 EQUINOX55; PTLC; ZF-C 型紫外分析仪; 超声波清洗仪 KQ5200; 磁力搅拌器; 酸度仪 pHS-3C; 旋转蒸发仪 RE-52AA。

1.2 产品质量和性能的检测

1.2.1 碘值^[9]

称取干燥的样品 0.2~0.3g(称准至 0.001g), 置于碘值瓶中, 加入氯仿 10ml。待样品溶解后, 移取胡伯溶液 25ml, 充分摇匀, 暗处放置 12~24h 后, 加入 30% 碘化钾溶液 20ml, 再加入水 300ml, 加入 0.5% 淀粉指示剂 1ml, 用 0.1N 硫代硫酸钠标准溶液滴定。同时作空白试验。

1.2.2 过氧化值^[8]

取冰醋酸 18ml, 氯仿 12ml 至碘瓶中, 通入氮气 10min 后, 称取样品 0.2g, 迅速加入上述碘瓶中, 摇匀, 加新鲜配制的饱和碘化钾 1.2ml, 置于暗处 1h, 加水 40ml, 采用质量分数为 1% 的淀粉作指示剂, 0.01mol/L 的硫代硫酸钠溶液进行标定, 同时作空白校正。

1.2.3 乳化稳定性的测定^[8]

在分析天平上准确称取 100mg 样品, 加入到 50g 甲苯中使其溶解, 然后加入 50ml 水。用 100cc 的注射器反复注射 30 次使其乳化, 将乳液移至带有刻度的 100ml 量筒中, 记录乳液分出 25ml 水的时间。

1.2.4 分散性^[8]

25℃ 恒温, 吸取 5ml 0.5% 油酸钠溶液于 100ml 量筒中, 加入适量 0.25% 分散剂(即试验液, 以 5ml 为宜), 加入 10ml 硬水, 再加水至 30ml, 加塞, 倒转 20 次, 每次均回到起始位置, 静置 30s, 观察钙皂粒的情况。如在透明溶液间有凝聚沉淀, 说明分散剂用量不够, 应增加分散剂用量。使凝聚物在管中全部分散, 直到量筒中呈半透明状, 无大块凝聚物存在即为终点。

1.2.5 运用比浊法

称取几种样品各 0.25g, 将他们溶于去离子水中, 当他们达到相同的澄清度时, 记录他们各自所需的体积。

1.3 卵磷脂改性试验

试验方法: 称取大豆卵磷脂 1g, 溶于 5ml 正己烷, 加入 50ml 三口瓶中, 用磁力搅拌器加热搅拌。当水浴温度达到一定时, 缓缓分次加入一定量的次氯酸钠, 搅拌。再加入乙酸, 用酸度仪调节 pH 值到所

需值, 反应数小时。反应后的产物水洗分离, 取上层液体在 37℃ 左右真空旋转蒸发, 用氯仿转移固体, 真空干燥, 得到粗羟氯化卵磷脂。

1.4 产品提纯

取粗羟氯化卵磷脂加入丙酮, 搅拌, 过滤后取不溶物, 加入乙醚, 2000 转离心分离, 取上层清液, 真空干燥。将产品溶于氯仿: 甲醇=9:1 的溶液中, 以氯仿: 无水乙醇: 三乙胺: 去离子水=10:11.3:11.7:2.7 的比值配置展开剂。采用 PTLC 法^[10] (制备型薄层色谱) 进行提纯。用氯仿浸泡刮取得硅胶带, 用超声波清洗仪振荡 5min, 反复 5 次, 合并上层溶液, 真空干燥得产品。

2 结果与讨论

2.1 对改性条件的优化

表1 交叉试验

	NaClO (%)	pH 值	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	碘值
1	22.5	4.5	30	1	68.01
2	22.5	4.5	30	2	42.42
3	22.5	4.5	30	3	38.04
4	22.5	4.5	20	2	60.53
5	22.5	4.5	40	2	66.58
6	22.5	3.5	30	2	60.87
7	22.5	5.5	30	2	59.53
8	11.3	4.5	30	2	64.53
9	7.5	4.5	30	2	67.23

由表 1 的数据可以得出:

2.1.1 碘值是磷脂分子不饱和程度的量度, 磷脂羟氯化后性能的变化可以用碘值反映出来。碘价低, 则说明羟氯化程度高, 卵磷脂羟氯化后性能好。从 1、2、3 号样品中可以看出 2h 的碘值比 1h 低很多, 说明 1h 的反应时间不够, 而 3h 和 2h 的碘值差别不大, 因此反应 2h 比较适宜。

2.1.2 从 2、4、5 号样品中可以看出低温的比高温的反应效果还好一些, 说明 NaClO 在高温时不稳定。另外, 生成副产物的副反应将增加。从 2、4 号样品中可以看出, 温度太低时也不利于次氯酸对卵磷脂的羟氯化。因此一般反应在 25~30℃ 之间进行。

2.1.3 从 2、6、7 号样品中可以看出, pH 值在 4~5 之间是效果最好的。由于次氯酸钠在酸性溶液中 pH 值不同, 其分解的形式也不一样。当 pH 值大约为 4~5 之间时主要为 HClO。酸性太高次氯酸容易分离出氯气; 而酸性太低, 不能使次氯酸钠完全转化为

次氯酸。而羟基化改性主要是 HClO 对双键加成, 所以 pH 值选择 4~5 是最佳的。

2.1.4 从 2、8、9 号样品中可以看出, NaClO 的用量相对来说多一些的话改性的效果会好很多。同时通过紫外光谱可以看出, NaClO 的用量为卵磷脂的 22.5% 时并不影响卵磷脂骨架结构。因此 NaClO 的用量为 22.5% 是比较适宜的。

2.2 改性前后卵磷脂各项性能比较

表2 样品各项性能比较

	改性前 卵磷脂	改性后 1号样品	改性后 2号样品	改性后 3号样品	改性后 7号样品
碘值	82.48	68.01	42.42	38.04	59.53
过氧化值	37.8	23.3	10.8	—	20.67
乳化稳定性 (min)	548	689	804	845	699
溶解度 (ml)	240	160	100	95	145
分散性 (%)	84	63	25	22	56

—: 表示此项未测。

对食品添加剂来说人们希望其过氧化值越低越好。乳化稳定性的时间越长则乳化稳定性越好; 分散性又称为分散指数 LSDP 法, 该值越低, 分散能力越强; 运用比浊法来测定溶解度, 其所用的水量越少越说明溶解度好。从以上表 2 中各项物理常数的比较可以看出改性后的卵磷脂在各方面的性能都得到了改善和加强, 由此得出运用本试验方法对大豆卵磷脂的改性是成功的。而且由表 2 可知随着羟氯化程度加深, 产品的各方面性能都得到改善。但是, 羟氯化达到一定的程度后, 各项性能的提高变得不明显。

由于上述原因, 所以本实验的改性反应采用的最适实验条件为: NaClO 的用量是卵磷脂的 22.5%, pH 值是 4.5, 水浴温度是 30℃, 反应时间为 2~3h。

2.3 样品提纯结果分析

经典的制备型薄层设备简单, 所需资金投入最少 (Sherma 和 Fried, 1987)。对于分离微量级或是毫克级的天然产物样品是首推的几种方法之一, 尤其是在一些没有现代分离手段的实验室。本试验中首次运用这种方法对改性后的卵磷脂进行提纯。

将提纯后的产品与提纯前的粗羟氯化卵磷脂参考文献^[11]用 TLC 法进行检测。将它们分别溶于氯仿: 甲醇=4:1 (体积比) 的溶液中。展开剂中各物质的体积比为氯仿: 甲醇: 醋酸: 水=25:15:4:2。以 5% 的磷钼酸乙醇溶液为显色剂。结果发现提纯前产品的薄层层析板上出现四个斑点, 而提纯后的产品在薄层层析板上只出现唯一的一个斑点。说明该产品已经达到了较高

的纯度。

试验结果表明,运用PTCL法对于提纯改性后的卵磷脂是行之有效的。

2.4 改性前后卵磷脂的光谱分析

2.4.1 红外光谱图

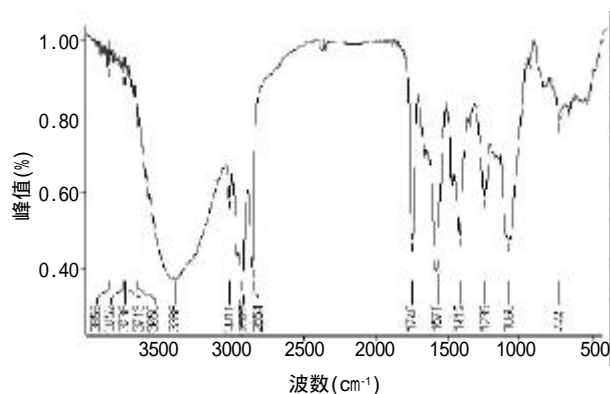


图1 改性前的卵磷脂

图1为未改性的卵磷脂的IR。在波数为 3386cm^{-1} 处宽而强的峰为一铵盐基团形成氢键的缔合峰;波数为 2925cm^{-1} 和 2864cm^{-1} 处的两个尖峰为C-H的不对称伸缩振动;波数为 1740cm^{-1} 处的尖峰为C=O基团; 1571cm^{-1} 处为铵盐的弯曲震动。

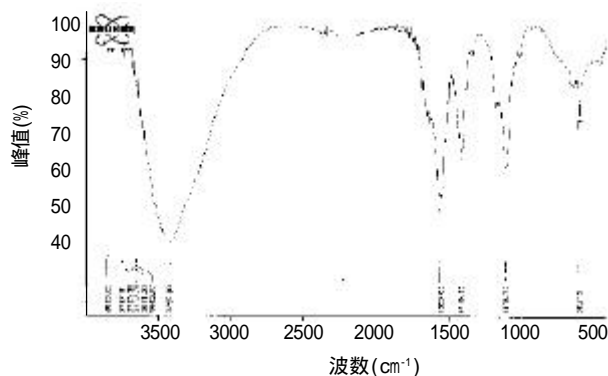


图2 改性后的卵磷脂

图2为改性后的卵磷脂的IR。在波数为 3422cm^{-1} 处的宽峰为-OH基团和铵盐在这一区域的重叠交叉峰;图2与图1相比较在波数为 618cm^{-1} 处有一明显的尖峰,这是C-Cl基团的特征峰。

从图2中可以看出改性后卵磷脂经彻底干燥后,在波数为3300附近仍有强烈的吸收,说明卵磷脂的分子中含有-OH基团。改性后卵磷脂在波数为620附近有一很强烈很尖锐的吸收峰,说明它已经含有C-Cl基团。从这些数据我们可以清楚的看到,卵磷脂的分子结构已经发生了预期的改变。

2.4.2 紫外光图谱

从图3和图4中可以看出两图中出峰处的波数大

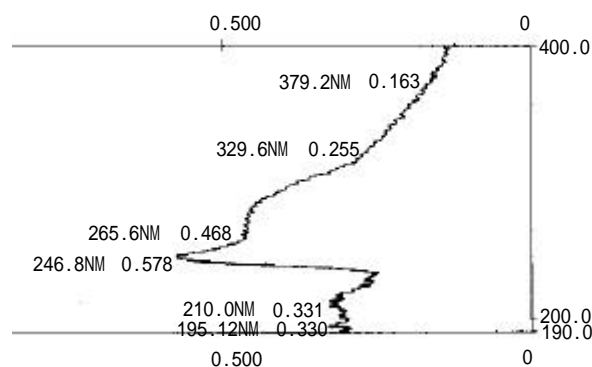


图3 改性前卵磷脂紫外图

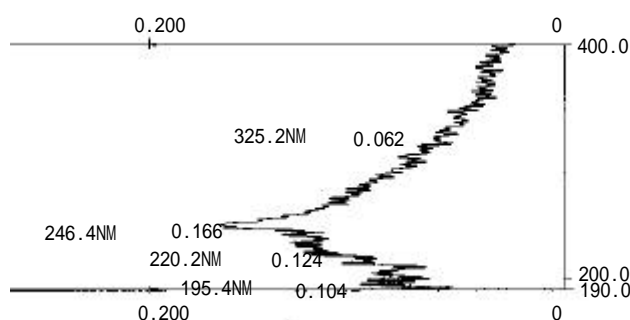


图4 改性后卵磷脂紫外图

体相同。由此可知,在本实验选择的试验条件下,改性前后的卵磷脂的各特征峰大体保持不变。说明采用本试验方法不影响卵磷脂的基本骨架结构,应是使卵磷脂最少丧失其生物活性的方法之一。因此羟基化的卵磷脂保持了表面活性剂的基本特征,说明运用本试验条件是可以达到预期的试验目的的。

对于改性后的卵磷脂的提纯工作国内外均未见有报道,本文首次采用PTLC的方法对其进行了纯化,并在此基础上运用IR,UV方法对改性后的卵磷脂进行了研究,使得数据结果更加准确。图谱及物理性能数据的分析结果均显示,本次研究所采用的次氯酸钠对大豆卵磷脂进行羟氯化改性方法具有可行性,且效果较佳。而且本方法操作简单方便,反应条件温和,时间短;次氯酸钠价格便宜,适用范围较广泛。由于卵磷脂是天然的表面活性剂,在国内食品添加剂、保健食品、化妆品、药物缓释剂等方面具有非常广泛和实际的应用价值,因此,羟氯化改性方法对于促进大豆卵磷脂这一天然表明活性剂的进一步开发和利用无疑具有深刻的意义。

参考文献:

- [1] 邵志忠. 卵磷脂之产品概况与产业调查[J]. 食品工业, 1995, 27(12): 13-24.

- [2] 凌关庭.天然食品添加剂手册[M].化学工业出版社,1989.
- [3] Baremholz Y.Sphingomyelin in bilayers and biological membranes[J].Bichime Biophys Acta,1980,604:129.
- [4] Ken-ichi Mogi.Surfactant modification of lipases for lipid interesterification and hydrolycerides[J].JAACS,1999,(11):1265-1268.
- [5] 冯云生等.大豆改性磷脂的特性及其制备和应用[J].大豆通报,1998,(3):24-25.
- [6] 殷耀成等.菜油磷脂改性及其应用[J].中国粮油学报,1989,(4):31-37.
- [7] 赵梦瑞等.一种具有优良性能的改性大豆磷脂—羟基化磷脂的制备[J].食品工业科技,1990,(6):6-16.
- [8] 毛培坤.合成洗涤工业分析[M].轻工业出版社,461-471.
- [9] 周同惠.国际标准常规分析方法大全[M].科学出版社,829-831.
- [10] [瑞士]K.霍斯泰特曼等.制备色谱技术—在天然产物分离中的应用[M].科学出版社,18-21.
- [11] 李卫等.应用TCL法鉴定卵磷脂纯度[J].湖北工学院学报,2000,15(3):41-42.

燕麦中抗氧化成分的初步研究

汪海波¹, 谢笔钧¹, 刘大川²

(1.华中农业大学食品系, 武汉 430000)

(2.武汉工业学院食品系, 武汉 430022)

摘 要:通过还原能力、清除·OH能力及抑制猪油氧化能力的测定综合评价了燕麦甲醇提取物、异丙醇提取物及乙醚提取物的抗氧化性能并对不同溶剂提取物中抗氧化物质的组成及存在形式进行了讨论。通过对燕麦麸皮和燕麦乳提取物抗氧化性能的比较,研究了燕麦中抗氧化性成分的分布情况。

关键词:燕麦; 抗氧化成分; 分布; 抗氧化性能

Abstract: With mensuration of the ability of scavenging·OH, reducing power and antioxidant activity to lard, the antioxidant capacity of oat extracts extracted by methanol, isopropanol and ether was evaluated. At the same time, the components and existing form of the antioxidant extracted by different solvents were discussed. The comparison of antioxidant capacity of bran extracts and endosperm extracts, and the distribution of antioxidant in oats were also discussed.

Key words: oats; antioxidant; distributing antioxidant activity

中图分类号: TS210.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2003)07-0062-06

燕麦属禾本科植物,是世界主要农作物之一。前苏联是世界燕麦产量最大的国家,其次是加拿大、美国及欧洲。燕麦有带壳燕麦和裸燕麦之分,欧美等地区主产带壳燕麦,而我国则以裸燕麦为主。内蒙、山西、甘肃、青海等地是我国燕麦的主产地,云南、贵州、四川等省份也有种植^[1]。欧美等国人民素有食用燕麦食品的传统,由于燕麦具有较高的营养价值,近年来燕麦食品也越来越受到我国人民的青睐。燕麦的高营养价值不仅表现在其富含蛋白质、油脂等营养成分,更重要的是,燕麦中富含膳食纤维及抗氧化性物质,从而使燕麦具有降血糖、降血脂提高免疫能力及抑制脂质氧化、延缓衰老等重要的生理功能。国外学者很早就开始研究燕麦中的生理活性成分并取得了一些进展,而我国在这一领域的相关研究还较少。

抗氧化性是燕麦诸多生理功能中较为突出的一

个。早在20世纪30年代Lowen.L、Peters.F.N及Musher.S.等人就发现燕麦中含有为数众多的抗氧化成分^[2,3],并提出将燕麦作为一种抗氧化剂的来源,但是由于当时缺乏有效的分离和鉴定手段,因而不能给出确切的抗氧化成分组成。近年来国外学者对燕麦中的抗氧化成分的组成、抗氧化效果进行一系列研究。研究表明,燕麦中的抗氧化成分主要是各种多酚类物质,如肉桂酸衍生物、对香豆酸、对羟基苯甲酸、邻羟基苯甲酸、4-羟基苯乙酸、香草醛、儿茶酚等^[4]。这些不同组成、不同存在形式的多酚类物质根据其溶解性的不同大致可分为醇溶性和脂溶性两种,它们都具有较好的抗氧化性能,如抑制食用油脂的氧化、抑制生物体内由AAPH或Cu²⁺诱导的低密度脂蛋白(LDL)的氧化等^[5,6]。除多酚类物质外,燕麦中的维生素E、甾醇、ω-羟基脂肪酸等成分也具有不同程度的抗氧