

文章编号: 1009-038X(2004)04-0033-04

大豆分级萃取

刘长城^{1,2}, 郁桂云¹, 孙元宝^{1,2}, 顾晓华¹, 魏贤勇¹, 宗志敏¹

(1. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221008; 2. 中国人民解放军空军后勤学院, 江苏 徐州 221000)

摘要: 利用工业下脚料作为研究对象, 通过 GC/MS(气质联用)分析方法, 对分级萃取物的组成、动力学进行研究, 检测到下脚料中含有大量的棕榈酸、维生素 E 等化合物, 并根据动力学确定了萃取效率。

关键词: 棕榈酸; 大豆; 动力学; 气质联用

中图分类号: Q 503

文献标识码: A

Soybean Classified Extraction

LIU Chang-cheng^{1,2}, YU Gui-yun¹, SUN Yuan-bao^{1,2},
GU Xiao-hua¹, WEI Xian-yong¹, ZHONG Zhi-min¹

(1. School of Engineering and Technology, China University of Mining of Technology, Xuzhou 221008, China; 2. Air Force Logistics College of P. L. A., Xuzhou 221008, China)

Abstract: Soybean is widely attractive because of its biologic active substances such as fatty acid, amino acid and soybean isoflavones. In this study, the components and kinetics of the soybean classified extraction from the industrial residues. A plenty of compounds such as palmy acid and vitamin E were detected, and the extraction efficiency was determined by the by kinetics.

Key words: palmy acid; soybean; kinetics; GC/MS analysis

大豆(*Glycine max* L.)是豆科植物——黄豆的种子。《神农本草经》首次记载了大豆及其药用价值, 并将其列为“中品”。大豆营养成分丰富, 其油脂质量分数为 18% ~ 22%, 富含人体必需的多种脂肪酸, 其中亚油酸和亚麻油酸在营养学上称为必需脂肪酸, 在体内不能合成, 只能由食物中的不饱和脂肪酸转化而得。大豆蛋白质质量分数 40% 以上含有人体必需的 8 种氨基酸, 各种氨基酸的含量及比值接近人体的需要, 易于消化吸收。碳水化合物的质量分数为 25%, 组成比较复杂, 主要是糖类和淀粉。

此外大豆还含有许多具有特殊生物活性的成分, 如大豆异黄酮、大豆磷脂、低聚糖、大豆皂甙和维生素 E 等, 这些生物活性物质虽然在大豆中含量很少, 但因其重要的生物活效功能, 引起人们的广泛关注。研究表明, 长期食用大豆的东南亚国家, 人们患癌症和心血管病的比率明显比西方国家低^[1]。1990 年美国癌病学院专家证明大豆中至少有 5 种物质具有防癌功效: 蛋白酶抑制剂、肌醇六磷酸酶、植物固醇、皂甙和大豆异黄酮, 在 1996 ~ 2000 年食品设计研究中, 大豆被列为最有希望预防癌症和降低心

收稿日期: 2003-10-20; 修回日期: 2003-12-02.

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(98029016)资助项目; 煤炭普通高校跨世纪学术带头人培养计划基金(20020109007)资助项目; 黑龙江省科技厅攻关项目(20020109007)资助课题。

作者简介: 刘长城(1971-), 男, 吉林公主岭人, 有机化学分析博士研究生。

脏病危险的食品之一^[2,3]。大豆种子中2%配糖体的存在是大豆预防癌症和心脏疾病的根本原因^[4]。研究者相信大豆中的植物化合物,特别是异黄酮,是带来这些好处的关键因素^[5]。大豆将成为21世纪的维生素。日本推出“大豆生命素”^[6]富含大豆异黄酮、皂甙和水苏糖等。大豆多肽在日本的研究比较深入,已出现多肽饮料等保健食品。我国学者在大豆生物活性物质的研究方面做了很多工作^[1,4,7,8]。目前以大豆为原料的工业化应用越来越多,产生的工业下脚料的利用显得日益突出。为合理利用工业原料,作者对大豆蛋白工业的下脚料进行了分级萃取研究。

1 材料与方法

1.1 实验原料的准备

豆样品由维维集团提供。利用大豆蛋白工业下脚料,约含大豆胚芽质量分数50%的阴干大豆粗粉,手工捡取分离出大豆胚芽和大豆子叶。在三头碾磨机上碾磨3h,筛分得到80目以下的大豆胚芽、大豆子叶和全大豆3种实验样品粉末,置于真空干燥箱在40℃干燥4h。

1.2 实验流程

流程1(组分萃取研究):使用改良索氏萃取器萃取。大豆胚芽、大豆子叶和全大豆粉末先用石油醚脱脂,萃取完全后,再用甲醇、丙酮和四氢呋喃3种溶剂分级萃取。每一级溶剂萃取的时间为7~8d。利用GC/MS对各萃取液进行定性分析,通过对标准谱图库的检索,并根据各谱图的特征及有机化合物的裂解规律,解析鉴定化合物的具体结构。

流程2(动力学研究)称量80.1374g 80目以下的大豆粉,在小型工业化模拟装置(见图1)上选用石油醚、甲醇、丙酮和四氢呋喃4种溶剂依次进行分级萃取。每次萃取时,持续搅拌,间隔10min取样3次,再间隔20min取样3次,最后间隔30min取样3~5次,停止搅拌,并将萃取残样和溶剂浸泡10h,得到最后的萃取物。

1.3 分级萃取物的GC/MS分析

HP 6890/5973型气相色谱/质谱联用仪。GC条件:HP190915-433型毛细管柱(30.0m×250μm×0.25μm),载气为He,体积流量0.1mL/min,分流比20:1,进样口温度300℃。升温程序为:初温80℃,保留0min;升温速率30℃/min,直到180℃,保留1min;升温速率10℃/min,直到250℃,保留1min;升温速率5℃/min,直到300℃,保留2

min。MS条件:EI电压70eV,离子源温度230℃,质量扫描范围30~500amu。

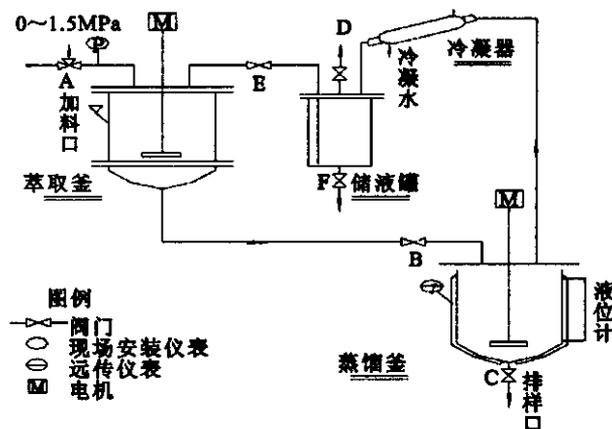


图1 小型工业化模拟装置示意图

Fig.1 Pilot-scale equipments for the soybean extraction

1.4 外标定量分析原理

色谱定量是根据仪器检测器的响应值与被测组分的量,在一定条件限定下成正比关系来进行定量的。即色谱峰的峰高或峰面积(检测器的响应值)与所测组分的数量(或质量浓度)成正比。因此,色谱定量分析的基本公式为

$$m_i(c_i) = f_i A_i(h_i)$$

其中 m_i 为组分 i 的质量; c_i 为组分 i 的质量浓度; f_i 为组分 i 的校正因子,与检测器的性质和被检测组分的物理化学性质有关; A_i 为组分 i 的峰面积; h_i 为组分 i 的峰高。

实验中采用外标法研究萃取物与时间的对应关系。利用外标法定量进行反应动力学研究,本实验中以二苯甲烷为外标物质。

2 结果与分析

2.1 萃取率

2.1.1 动力学研究萃取率 经石油醚萃取从80.1374g大豆粉末中得到12.78g萃取物,第2级甲醇萃取得到18.83g萃取物,第3级丙酮萃取得到2.97g萃取物,最后四氢呋喃萃取得到3.25g萃取物。

2.1.2 萃取研究的萃取率 大豆胚芽和全大豆(不包括种皮)粉末4种溶剂的萃取率见表1。

2.2 萃取物的结果

分析石油醚的萃取物主要是长链烷烃。胚芽萃取物中烷烃的质量比子叶中的质量高,两者均含有大量的维生素E和甾族化合物,维生素E只出现在本级萃取物中。

表 1 4 种溶剂对大豆和大豆胚芽的萃取率

Tab. 1 Soybean extraction rate with four consecutive extracting stages

原料	萃取率/%			
	石油醚	甲醇	丙酮	四氢呋喃
大豆胚芽 ^a	11.71	38.00	0.164	0.481
全大豆 ^b	20.86	28.01	0.294	0.736

注 a. 5.008 0 g b. 10.061 0 g.

第 2 级萃取物基本没出现长链烷烃,说明石油醚脱脂比较完全;甲醇的萃取物主要是棕榈酸及其

酯,亚油酸及其酯和少量的甾族化合物.亚油酸和亚麻酸是哺乳动物的必需脂肪酸.甲醇萃取物中的甾族化合物比第 1 级萃取物中的甾族化合物相对分子质量大,但质量较少.大豆子叶甲醇萃取物的总离子流色谱图见图 2.

第 3 级萃取物的检测分析结果差异较大.胚芽萃取物主要是棕榈酸和油酸,子叶萃取物主要是棕榈酸乙酯,全大豆萃取物只有油酸和单油酸甘油酯.胚芽和子叶的第 4 级四氢呋喃萃取物基本相似,经 GC/MS 检测分析可能是四氢呋喃的衍生物,见表 2.

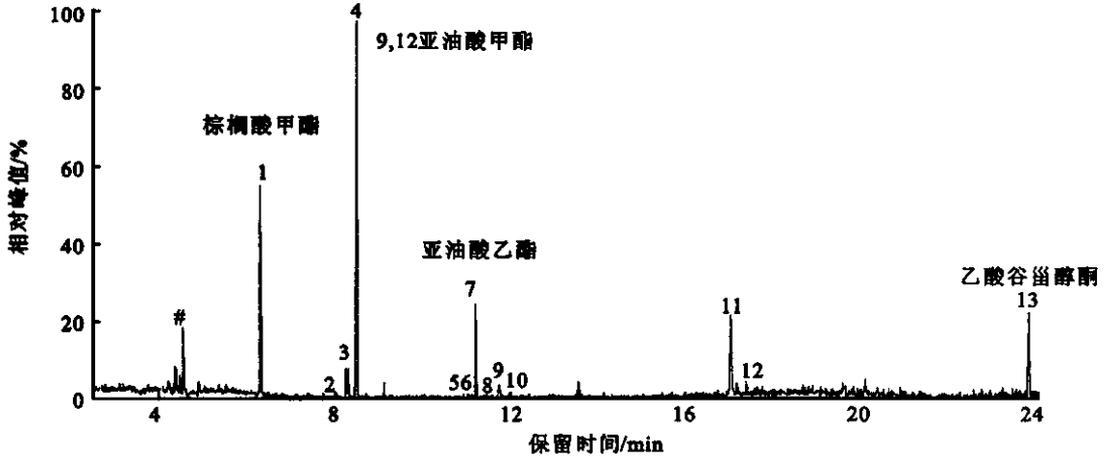


图 2 大豆子叶甲醇萃取物的总离子流色谱图

Fig. 2 Chromatogram of total ionic current of soybean cotyledon extracted from methanol solvent

表 2 大豆胚芽和大豆子叶溶剂分级萃取的主要组分

Tab. 2 Primary components of soybean cotyledon and embryo after classified extracting

化合物名称	大豆胚芽			大豆子叶		
	第 1 级	第 2 级	第 3 级	第 1 级	第 2 级	第 3 级
亚油酸	+	+	+	+		
亚油酸甲酯		+				+
亚油酸乙酯		+			++	+
棕榈酸	+	+	+	+	+	
棕榈酸甲酯	+	+			++	
棕榈酸乙酯		++			+	+
棕榈酸异丙酯				+		
油酸			+			
油酸乙酯	+					
单油酸甘油酯						+
亚麻油酸乙酯		+			+	
硬脂酸			+	+		
硬脂酸乙酯	+			+		
硬脂酸丙烯酸酯	+	+				

注: + 表示含有该化合物, ++ 表示质量较多. 万方数据

2.3 利用外标法检测出甲醇萃取物与时间的对应关系

全大豆甲醇萃取物中的棕榈酸的质量及质量浓度见表 3 图 3.

表 3 全大豆甲醇萃取物中棕榈酸的质量

Tab. 3 Mass of palmy acid from the whole extracted substance in methanol solvent

萃取时间/min	m_0 取样瓶中溶液质量/mg	m_i 注射针中溶液质量/mg	A_i 所求物质的峰面积	m 萃取釜中所求物质的质量/mg
10	123.5	1.3	27.73658	272
20	120.9	1.3	16.12167	155
30	87.8	1.3	10.08696	70
50	110.8	1.2	7.91675	75
70	72.8	1.1	8.00772	55
90	70.1	1.0	7.25808	52
120	59.6	1.1	7.21578	40
150	81.1	0.8	7.49447	78
180	71.4	1.2	6.20750	38
210	43.8	1.2	10.03167	38
240	60.9	1.0	536612	34

注 m_0 为取样瓶中溶液质量, m_i 注射针中溶液质量, A_i 为所求物质的峰面积, m 为每隔一段时间萃取釜中棕榈酸的新增质量, 萃取釜中的溶液体积 300 mL; 二苯甲烷和甲醇萃取物在 GC 分析时使用同样的升温程序, 保留时间相近.

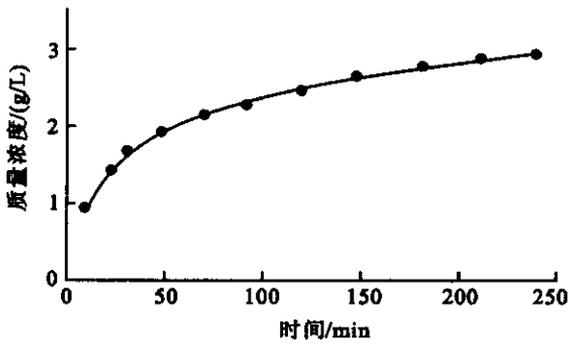


图3 全大豆甲醇萃取物中棕榈酸的质量浓度

Fig. 3 Concentration of palmy acid in the whole soybean extracting substances

利用同样方法,发现甲醇萃取物中棕榈酸的萃出速率远比丙酮萃取物中油酸萃出速率快,萃出速率相差1 000倍,见图4.

3 结论

利用工业下脚料萃取出了大量的化合物,其

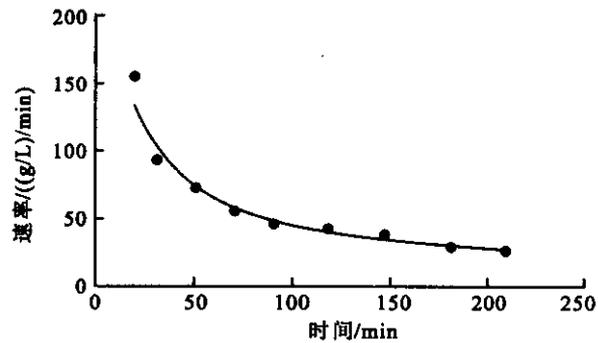


图4 全大豆甲醇萃取物中棕榈酸的萃出速率

Fig. 4 Extracting rate of palmy acid in the whole soybean extracting substances

中,第2级甲醇的萃取率较高,脱脂胚芽的甲醇萃取率高达38%。检测出了包括维生素E、棕榈酸等具有生物活性和重要应用前景的化合物,从反应动力学可以发现萃取在3 h基本萃取完全,效率较高,为工业下脚料的再利用提供广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 毛峻琴, 宓鹤鸣. 大豆异黄酮的研究进展[J]. 中草药, 2000, 31(1): 61-63.
- [2] 夏剑秋. 国外大豆蛋白食品的开发[J]. 中国食品与营养, 2000(1): 18-20.
- [3] Christine G. The joy of soy [N]. Time Weekly, 1999, 7: 68-69.
- [4] 唐传核, 杨晓泉, 彭志英. 大豆皂甙最新研究概况[J]. 大豆科学, 2001, 20(1): 60-65.
- [5] Wang C, Ma Q, Pagadala S, et al. Changes of isoflavones during processing of soy protein isolates[J]. JAOCS, 1998, 75: 337-341.
- [6] 陈晓光, 胡薇. 大豆异黄酮与大豆'生命素'[J]. 大豆通报, 1999(4): 27.
- [7] 崔洪斌. 大豆生物活性物质的开发与应用[J]. 中国食品与营养, 2000(1): 15-17.
- [8] 潘志芬, 潘开文. 大豆及大豆制品中异黄酮的研究现状[J]. 四川农业大学学报, 1999, 17(2): 217-222.

(责任编辑 杨萌)