

大豆浓缩磷脂脱杂规律及影响其透明度物质的研究

Research on the law of impurity removal of soybean concentrated lecithin and substances affecting its transparency

方素琼¹ 朱东奇² 陈文荣¹ 杨继国^{2,3,4}

FANG Suqiong¹ ZHU Dongqi² CHEN Wenrong¹ YANG Jiguo^{2,3,4}

(1. 仙乐健康科技股份有限公司, 广东 汕头 515041; 2. 华南协同创新研究院, 广东 东莞 523808;

3. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东 广州 510640; 4. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室河源分中心, 广东 河源 517000)

(1. Sirio Pharma Co., Ltd., Shantou, Guangdong 515041, China; 2. South China Institute of Collaborative Innovation, Dongguan, Guangdong 523808, China; 3. College of Food Sciences and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 4. Heyuan Branch, Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Heyuan, Guangdong 517000, China)

摘要:目的:探究大豆浓缩磷脂的脱杂规律,分析、鉴定影响大豆浓缩磷脂透明度的物质。方法:以食品级大豆浓缩磷脂为原料,透光率为主要评价指标,考察陶瓷膜孔径、料液比、溶剂体系(正己烷、正己烷—无水乙醇)及溶剂配比对大豆浓缩磷脂脱杂的影响;同时对收集到的杂质及脱杂前后的大豆浓缩磷脂进行脂质组学分析、鉴定。结果:在正己烷—无水乙醇双溶剂体系下,选用孔径为 20 nm 的无机陶瓷膜,食品级大豆浓缩磷脂与正己烷—无水乙醇双溶剂的料液比($m_{\text{大豆浓缩磷脂}} : V_{\text{双溶剂}}$)为 1 : 3 (g/mL)且 $V_{\text{正己烷}} : V_{\text{无水乙醇}}$ 为 3 : 1,可有效脱除食品级大豆浓缩磷脂中影响其透明度的颗粒性和脂溶性杂质;同时,通过脂质组学分析鉴定了影响大豆浓缩磷脂透明度的脂溶性物质为糖酯类物质单半乳糖二酰甘油和衍生酯类物质二甲基磷脂酰乙醇胺。结论:选用纳米级陶瓷膜,在正己烷—无水乙醇体系下,可对大豆浓缩磷脂进行有效脱杂,制备的产品透明度优于进口透明大豆磷脂。

关键词:大豆浓缩磷脂;陶瓷膜;溶剂体系;脱杂;脂质组学

Abstract: **Objective:** This study aimed to explore the impurity removal law of soybean lecithin concentrate, analyze and identify the substances that affect the transparency of soybean lecithin concentrate. **Methods:** Using food-grade soybean lecithin concentrate as raw material and light transmittance as the main evaluation index, the effects of ceramic membrane pore size, material-liquid ratio, solvent system (*n*-hexane, *n*-hexane-anhydrous ethanol) and solvent ratio on impurity removal of soybean lecithin concentrate were investigated. Moreover, the collected impurities and soybean concentrated lecithin before and after impurity removal were analyzed and identified by lipidomics. **Results:** In the system of *n*-hexane-anhydrous ethanol, the inorganic ceramic membrane with a pore size of 20 nm was selected, and the ratio of solid to liquid of food-grade soybean concentrated lecithin; *n*-hexane-anhydrous ethanol was 1 : 3 and the ratio of *n*-hexane to anhydrous ethanol was 3 : 1, which could effectively remove the particulate and fat-soluble impurities that affected its transparency. Moreover, the lipid-soluble substances affecting the transparency of soybean condensed lecithin were identified as sugar ester monogalactose diacylglycerol and derivative ester dimethyl phosphatidylethanolamine by lipid proteomics analysis. **Conclusion:** The nano-scale ceramic membrane can effectively remove impurities from concentrated soybean lecithin in the

基金项目:广东省重点领域研发计划项目(编号: 2022B0202010001);岭南现代农业科学与技术广东省实验室河源分中心自主科研项目(编号: DT20220004);河源市科技计划项目(编号:河科平台 2022 大专项 010)

作者简介:方素琼,女,仙乐健康科技股份有限公司高级工程师,学士。

通信作者:杨继国(1977—),男,华南理工大学教授级高级工程师,博士。E-mail: yangjg@scut.edu.cn

收稿日期:2023-09-20 **改回日期:**2024-04-17

system of *n*-hexane and absolute ethanol, and the transparency of the prepared products is better than that of imported transparent soybean lecithin.

Keywords: concentrated soybean lecithin; ceramic membrane; solvent system; impurity removal; lipidomics

大豆浓缩磷脂是大豆油加工过程中的副产品——油脚,经过蒸发脱水得到的产物^[1]。油脚主要含有磷脂、中性油、水分和少量杂质,经过处理,根据产品应用行业可分为饲料用磷脂、食品添加用磷脂、医药保健用磷脂等,根据组织状态可分为黏稠液状、膏状、粉状、颗粒状和块状^[2-3],大豆磷脂中主要含有磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰肌醇(PI)和磷脂酰丝氨酸(PS)。大豆磷脂产品被广泛应用于食品、医药、化妆品、养殖等行业^[4-5]。国外磷脂产品研究始于德国,其后美国、欧洲、日本等国继续发展,逐步实现了从粗磷脂到精制磷脂的产业化,随着生命科学的发展,磷脂在食品乳化剂、保健医药中的作用越来越受到人们的关注,进一步促进了磷脂产业的发展^[6-8]。中国磷脂产业发展起步晚,开始于 20 世纪 60 年代,经过“七五”到现在,“脱水”“脱色”等问题已经解决,但“脱杂”问题一直未能解决^[9-11]。

膜分离技术是采用天然或人工合成的膜,利用外界能量(浓度差、压力差等)作为动力,原料组分选择性透过膜,从而达到分离、分级、富集等效果,目前,应用于工业化的膜技术包括:微滤、超滤、纳滤、反渗透、电渗透等。膜分离技术相对于传统分离技术,具有分离精度高、选择性强、温度适应性广、处理灵活(规模可大可小、连续或间歇进行)、能耗低等优势^[12-14]。根据膜材质可分为有机膜和无机膜,有机膜也称高分子分离膜;无机膜是指以金属、陶瓷、金属氧化物等无机材料为分离介质制成的半透膜,具有化学稳定性高、机械强度高、耐高温分离效率高优点^[15-17]。目前,陶瓷膜在食品工业中已被广泛应用于饮用水、乳及乳制品、果蔬汁、饮料、酿造发酵产品、粮油、水产品、畜禽产品、食品功能活性成分、天然食品添加剂和食品加工废弃物综合利用等多个食品生产加工领域^[18-19]。

国内磷脂生产厂家多采用离心或板框过滤的工艺精制磷脂,虽正己烷不溶物达标,但是产品透明度仍无法达到进口磷脂的效果。一方面可能是一些极细小的固体杂质未被除掉,另一方面可能是一些脂溶性的物质影响了磷脂的透明度。研究拟以食品级大豆浓缩磷脂为原料,利用纳米级无机陶瓷膜,考察陶瓷膜孔径、料液比、溶剂体系(正己烷、正己烷—无水乙醇)及溶剂配比对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响,同时,通过脂质组学分析、鉴定

影响大豆浓缩磷脂透明度的物质,为大豆浓缩磷脂精准脱杂提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要材料与试剂

大豆浓缩磷脂:食品级,广州海莎生物科技有限公司;

正己烷、无水乙醇:分析纯,广州光华科技股份有限公司;

乙腈、甲醇:色谱纯,上海麦克林生化科技有限公司;
氧化锌、钼酸钠、硫酸联氨:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

盐酸、浓硫酸、三氯甲烷:分析纯,广州化学试剂厂;
其他试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器设备

精密天平:BS201S 型,德国 Sartorius 公司;

陶瓷膜过滤设备:定制,同舟纵横(厦门)流体技术有限公司;

高效液相色谱仪(配紫外检测器):e2695 型,美国 Waters 公司;

紫外可见分光光度计:752N 型,上海精科实业有限公司;

旋转蒸发器:RV10 型,德国 IKA 仪器设备有限公司;

涡旋振荡器:MX-S 型,大龙兴创实验仪器(北京)股份公司。

1.3 试验方法

1.3.1 陶瓷膜孔径对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响 在正己烷体系下,选择孔径为 20,50,200,500 nm 的陶瓷膜滤芯进行研究, $m_{\text{大豆浓缩磷脂}}:V_{\text{正己烷}}$ 为 1:2 (g/mL),过滤压力稳定在 0.4 MPa,对过滤脱杂后的大豆浓缩磷脂进行溶剂回收和脱色。

1.3.2 料液比对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响 在正己烷体系下,选择孔径为 20 nm 的陶瓷膜滤芯, $m_{\text{大豆浓缩磷脂}}:V_{\text{正己烷}}$ 为 1:1,1:2,1:3,1:4,1:5 (g/mL),过滤压力稳定在 0.4 MPa,对过滤脱杂后的大豆浓缩磷脂进行溶剂回收和脱色。

1.3.3 溶剂体系对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响 以正己烷和无水乙醇复配成双溶剂体系,选择孔径为 20 nm 的陶瓷膜滤芯, $m_{\text{大豆浓缩磷脂}}:V_{\text{双溶剂}}$ 为 1:3 (g/mL),双溶剂为正己烷—无水乙醇($V_{\text{正己烷}}:V_{\text{无水乙醇}}=4:1$),过滤压力稳定在 0.40 MPa,收集过滤后的混合液,对过滤脱杂后的大豆浓缩磷脂进行溶剂回收和脱色。

1.3.4 正己烷与无水乙醇体积比对大豆磷脂脱杂效果的

影响 以正己烷和无水乙醇复配成双溶剂体系,选择孔径为 20 nm 的陶瓷膜滤芯, $m_{\text{大豆浓缩磷脂}} : V_{\text{双溶剂}}$ 为 1 : 3 (g/mL), $V_{\text{正己烷}} : V_{\text{无水乙醇}}$ 分别选择 5 : 1, 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 过滤压力稳定在 0.40 MPa, 收集过滤后的混合液, 对过滤脱杂后的大豆浓缩磷脂进行溶剂回收和脱色。

1.3.5 大豆浓缩磷脂脱色 根据黄昭先等^[11]的方法。

1.3.6 影响大豆浓缩磷脂透明度物质的脂质组学分析

根据高文浩等^[20]的方法, 采用 LipidSearch 进行峰的识别和提取、脂质鉴定(二级鉴定)。

1.3.7 磷脂含量测定 按 LS/T 3219—2017《大豆磷脂》执行, 结果以丙酮不溶物计。

1.3.8 磷脂组成测定 根据徐响等^[21]的方法。

1.3.9 磷脂透光率测定 根据黄昭先等^[22]的方法。

1.3.10 大豆浓缩磷脂回收率计算 按式(1)计算。

$$R = \frac{W_1}{W_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

R ——大豆浓缩磷脂回收率, %;

W_1 ——大豆浓缩磷脂经过陶瓷膜过滤后回收溶剂获得的脱杂大豆浓缩磷脂的质量, g;

W_2 ——陶瓷膜过滤前大豆浓缩磷脂的质量, g。

1.3.11 陶瓷膜膜通量测定 将大豆浓缩磷脂与正己烷按 1.3.2 中所述料液比配制成混合溶液并分别利用 20 nm 孔径的陶瓷膜进行过滤, 在相同时间内, 收集并分别记录不同料液比下的混合液通过陶瓷膜后滤液的体积, 计算陶瓷膜膜通量, 结果以单位时间(h)内可通过陶瓷膜料液的体积(L)表示。

1.3.12 数据分析 所有试验数据均重复测定 3 次, 结果以平均值±标准差表示。试验数据图表使用 Origin 8.5 及 Excel 进行绘制。使用 SIMCA-P14.1 (Umetrics, Umea, Sweden) 对脂质组学数据进行多元统计分析, 包括无监督主成分分析 (principal component analysis, PCA)、有监督的正交偏最小二乘判别分析 (orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA), 该分析用于获得分类模型并同步提取对分类有重要贡献的变量 (variable importance for the projection, VIP), 此外通过 MetaboAnalyst 5.0 进行 PCA 和热图绘制。

2 结果与讨论

2.1 大豆浓缩磷脂脱杂规律

2.1.1 陶瓷膜孔径对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响 选用不同孔径的陶瓷膜对大豆浓缩磷脂进行脱杂, 并与初始大豆浓缩磷脂和进口透明大豆磷脂进行透光率比较, 结果见图 1。

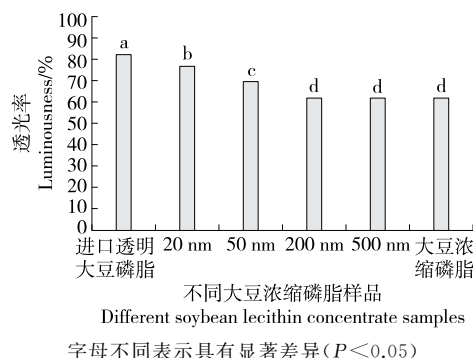


图 1 陶瓷膜孔径对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响
Figure 1 Effects of pore size of ceramic membrane on impurity removal of soybean lecithin concentrate

由图 1 可以看出, 当陶瓷膜孔径为 200, 500 nm 时, 脱杂后的大豆浓缩磷脂的透光度与初始大豆浓缩磷脂相比无显著变化 ($P > 0.05$), 当使用 20 nm 或 50 nm 孔径陶瓷膜滤芯时, 随着陶瓷膜孔径的变小, 脱杂后的大豆浓缩磷脂透光度显著增加 ($P < 0.05$), 说明大豆浓缩磷脂中存在未被除尽的细小颗粒杂质, 且杂质的粒径小于 200 nm, 与黄昭先等^[11]研究报道的大豆浓缩磷脂中的杂质粒径大小相当。因此, 选择孔径为 20 nm 的陶瓷膜进行后续试验。

2.1.2 正己烷体系料液比对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响 大豆浓缩磷脂黏度大, 合适的料液比可以降低其黏度, 提高通过陶瓷膜的效率。料液比对大豆浓缩磷脂脱杂的影响见 2。

由图 2 可知, 在正己烷体系下, 随着大豆浓缩磷脂与正己烷料液比的增加, 孔径为 20 nm 的陶瓷膜过滤的膜通量增加, 当液料比从 1 : 3 (g/mL) 增加时, 膜通量增幅减缓, 主要是因为随料液比的增加, 大豆磷脂黏度降低, 有利于其通过陶瓷膜。从透光率来看, 料液比的变化未使透光率有显著变化 ($P > 0.05$)。综合考虑陶瓷膜效率、

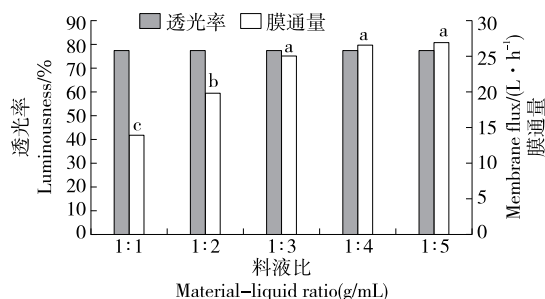


图 2 料液比对大豆浓缩磷脂脱杂的影响
Figure 2 Effects of material liquid ratio on impurity removal of soybean concentrated lecithin

脱杂效果及成本,大豆浓缩磷脂与正己烷的料液比选择 1:3 (g/mL)。

2.1.3 溶剂体系对大豆浓缩磷脂脱杂效果的影响 正己烷体系大豆浓缩磷脂经过陶瓷膜过滤,正己烷不溶物经检测与进口透明大豆浓缩磷脂相当,但其透光率未能达到进口透明大豆浓缩磷脂,说明可能还存在一些脂溶性物质影响其透明性。正己烷是非极性溶剂,考虑通过加入无水乙醇改变溶剂极性即不同溶剂体系来对磷脂进行脱杂。两种不同体系制备的样品与进口透明大豆磷脂进行透光率和磷脂含量比较,溶剂体系对大豆浓缩磷脂脱杂的影响见图 3。

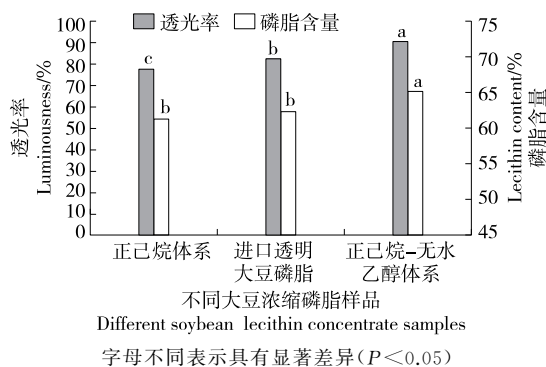
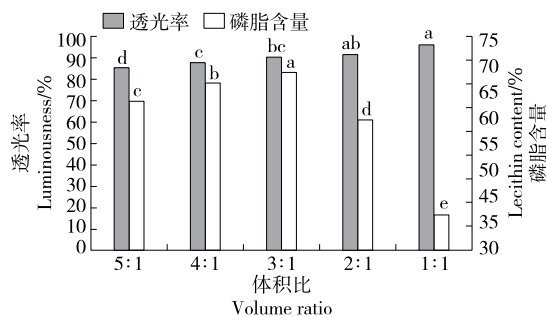


图 3 溶剂体系对大豆浓缩磷脂脱杂的影响

Figure 3 Effects of different solvent systems on the impurity removal of soybean concentrated lecithin

由图 3 可以看出,当溶剂为正己烷时,大豆浓缩磷脂经过孔径为 20 nm 的陶瓷膜处理、脱色,透光率与进口透明大豆浓缩磷脂相比具有显著性差异 ($P < 0.05$),二者磷脂含量相当,无显著性差异 ($P > 0.05$);当溶剂为正己烷—无水乙醇双溶剂时,大豆浓缩磷脂经过孔径为 20 nm 的陶瓷膜处理,透光率与进口透明大豆浓缩磷脂相比具有显著性差异 ($P < 0.05$),磷脂含量有所增加,具有显著性差异 ($P < 0.05$),说明正己烷—无水乙醇体系不仅可以去除一些极细小的颗粒杂质,还去除了一些能影响大豆浓缩磷脂透光率的脂溶性物质。

2.1.4 正己烷与无水乙醇体积比对大豆磷脂脱杂效果的影响 由图 4 可以看出,当溶剂为正己烷—无水乙醇双溶剂时,大豆浓缩磷脂经过孔径为 20 nm 的陶瓷膜处理,随着双溶剂体系中无水乙醇比例的增加,经陶瓷膜过滤



字母不同表示具有显著差异 ($P < 0.05$)

图 4 正己烷与无水乙醇体积比对大豆浓缩磷脂除杂的影响

Figure 4 Effects of different ratios of *n*-hexane and anhydrous ethanol on impurity removal of soybean concentrated lecithin

后的大豆浓缩磷脂的透光率增加,但是过滤后的大豆浓缩磷脂中的磷脂含量呈先增加后降低现象,当 $V_{\text{正己烷}} : V_{\text{无水乙醇}}$ 为 3:1 时,过滤后的大豆浓缩磷脂中的磷脂含量最高,可达 68.73%,继续增加双溶剂中无水乙醇的比例,当 $V_{\text{正己烷}} : V_{\text{无水乙醇}}$ 为 1:1 时,过滤后的大豆浓缩磷脂中的磷脂含量为 37.21%,且随着双溶剂中无水乙醇比例的增加,通过陶瓷膜收集到的大豆浓缩磷脂得率也逐步降低,具体结果见表 1。

由表 1 可知,随着双溶剂中无水乙醇比例的增加,经过陶瓷膜过滤处理,大豆浓缩磷脂的回收率越来越低,结合磷脂含量数据,说明随着正己烷—无水乙醇双溶剂中无水乙醇比例的增加,有一部分磷脂可能因为极性或溶解性未能在正己烷—无水乙醇双溶剂中溶解而无法通过陶瓷膜。现有工艺采用乙醇多次浸提制备高纯度磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺^[23-25],王强^[26]利用正己烷—乙醇双溶剂体系,通过脱除磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺,得到纯度 87.12% 的磷脂酰肌醇。结合表 1,说明正己烷—无水乙醇体系中,磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺可以正常溶解而通过陶瓷膜,但随着双溶剂体系中无水乙醇比例的升高,磷脂酰肌醇形成反胶束导致溶解度逐渐降低^[2]无法通过陶瓷膜,从而导致大豆浓缩磷脂回收率逐渐降低。

综上,选用孔径为 20 nm 的陶瓷膜,在正己烷—无水乙醇体系下,不仅可以除去极细小的颗粒性杂质,还能除去一些脂溶性的物质,提高现有国产大豆磷脂的透明度,

表 1 正己烷与无水乙醇体积比对大豆浓缩磷脂回收率的影响[†]

Table 1 Recovery rate of soybean concentrated lecithin after ceramic membrane filtration with different ratios of *n*-hexane and anhydrous ethanol

正己烷与无水乙醇体积比	5:1	4:1	3:1	2:1	1:1
大豆浓缩磷脂回收率/%	97.23±2.09 ^a	87.21±2.23 ^b	82.68±1.99 ^c	63.41±2.06 ^d	59.98±2.13 ^d

[†] 字母不同表示具有显著差异 ($P < 0.05$)。

所得大豆浓缩磷脂透明度优于进口透明大豆磷脂。为进一步研究影响大豆浓缩磷脂透明度的脂溶性物质,收集上述最优条件下过滤所得的杂质、脱杂前大豆浓缩磷脂样品和脱杂后大豆浓缩磷脂样品进行脂质组学分析、鉴定。

2.2 影响大豆浓缩磷脂透明度的物质

2.2.1 杂质的脂质组学分析 对收集到的杂质采用UHPLC-MS/MS 脂质组学分析鉴定,杂质中脂质种类及脂质亚类结果见图5和图6。

由图5可知,杂质中脂质种类可分为6种,按占比高

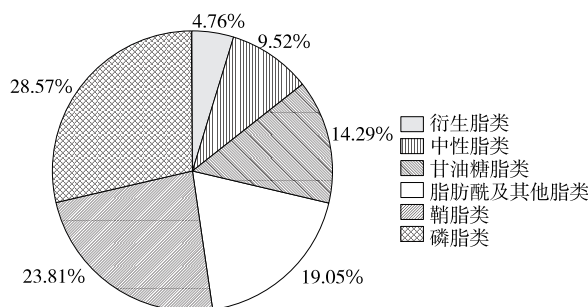


图5 杂质中的脂质种类

Figure 5 Types of lipids in impurities

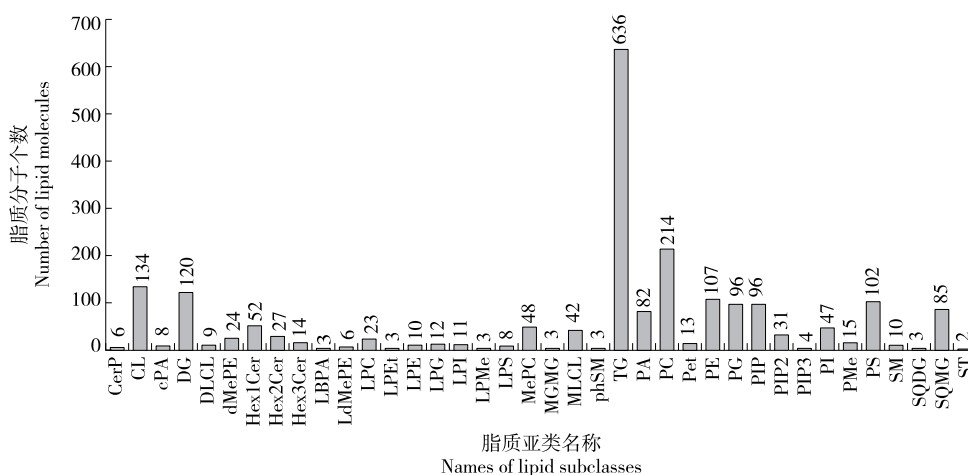


图6 杂质中脂质亚类及数量分析图

Figure 6 Analysis diagram of lipid subclasses and amounts in impurities

低依次为磷脂类(phospholipids)、鞘脂类(sphingolipids)、脂肪酰及其他脂类(fattyacyl and other)、甘油糖脂类(glycoglycerolipids)、中性脂类(neutral lipids)和衍生脂类(derivatized lipids)。

通过分析图6发现,杂质中的脂质亚类共有38类,其中TG(甘油三酯)所占比重最大,为29.94%,共636种;PC(磷脂酰胆碱)占比16.97%,共214种;CL(心磷脂)占比14.75%,共134种;DG(甘油二酯)120种,PE(磷脂酰乙醇胺)107种,PS(磷脂酰丝氨酸)102种,PG(磷脂酰甘油)96种,PIP(磷脂酰肌醇一磷酸)96种,SQMG(甘油磷脂)85种,PA(磷脂酸)82种,Hex1Cer(己糖基神经酰胺)52种等。这与Liu等^[27-28]报道相似,其对牛乳中磷脂、鞘脂、糖脂、神经酰胺进行综合表征,共鉴定出15种脂质亚类514种脂质分子。

2.2.2 脱杂前后大豆浓缩磷脂的脂质组学分析及其变化

对脱杂前后的磷脂样品进行UHPLC-MS/MS 脂质组学分析鉴定,脱杂前后大豆浓缩磷脂中脂质亚类结果见图7。

由图7可知,脱杂前后的大豆浓缩磷脂都含有TG

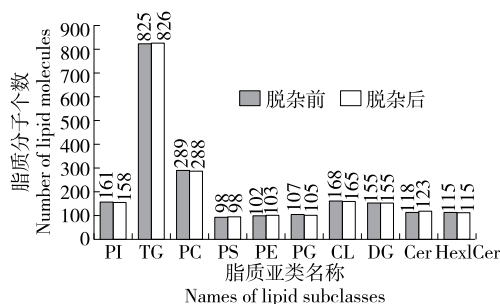


图7 脱杂前后大豆浓缩磷脂中的脂质亚类分子个数

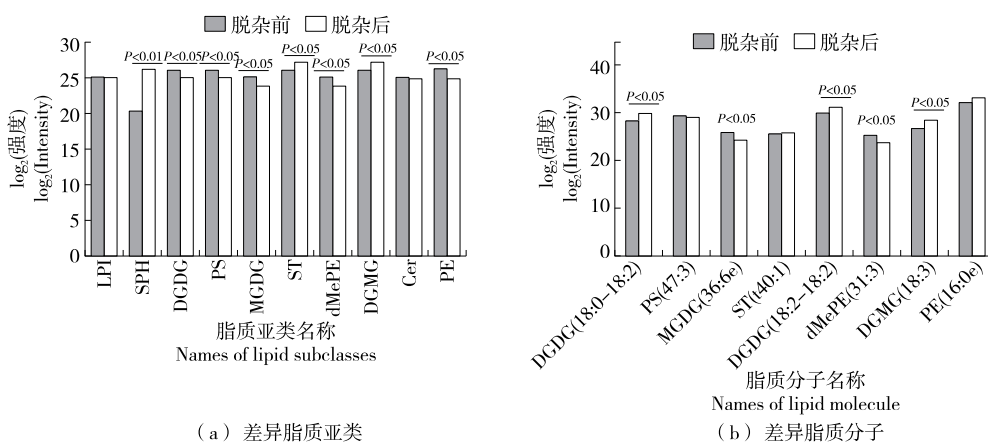
Figure 7 The number of lipid subclass molecules in soybean lecithin concentrate before and after impurity removal

(甘油三酯)、PS(磷脂酰丝氨酸)、PE(磷脂酰乙醇胺)、PC(磷脂酰胆碱)、CL(心磷脂)、PI(磷脂酰肌醇)、PG(磷脂酰甘油)、DG(甘油二酯)、Cer(神经酰胺)、Hex1Cer(己糖基神经酰胺)10类脂质亚类,其中DG、Hex1Cer及PS在除杂前后脂质分子个数没有变化,PI、PC、PG、CL在除杂后脂质分子个数降低,但无显著性差异($P>0.05$),TG、PE、Cer在除杂后脂质分子个数增加,但无显著性差异($P>0.05$),后续对

脱杂前后磷脂样品进行进一步的多元化分析。

2.2.3 脱杂前后大豆浓缩磷脂差异极显著脂质分析 参考赵航等^[29]所述方法,利用 FC(差异倍数)、VIP(对分类有重要贡献的变量)和 P 值分别筛选脱杂前和脱杂后大豆浓缩磷脂差异显著的脂质亚类和脂质分子,脂质亚类筛选阈值为: $P < 0.05$, $VIP > 1.0$;考虑到大豆浓缩磷脂中

脂质分子个数多,脂质分子筛选阈值为: $P < 0.01$, $VIP > 1.0$, FC 值 ≥ 2 或 ≤ 0.5 , FDR (阳性发现错误率) $< 5\%$,在上述条件下,共筛选出 10 种差异脂质亚类和 8 种差异极显著脂质分子。分别以差异脂质亚类、差异极显著分子为横坐标,脂质信号值范围为纵坐标绘制柱形图,结果如图 8 所示。



$P < 0.05$ 表示具有显著性差异

图 8 差异脂质亚类及差异脂质分子变化柱形图

Figure 8 Column chart of changes in differential lipid subclasses and differential lipid molecules

由图 8(a)可知,在筛选出的 10 种差异脂质亚类中,SPH(鞘氨醇)、ST(甾醇脂)、DGMG(双半乳糖一酰甘油)的脂质信号值在脱杂后的大豆浓缩磷脂样品中显著升高($P < 0.05$),DGDG(双半乳糖二酰甘油)、MGDG(单半乳糖二酰甘油)、dMePE(二甲基磷脂酰乙醇胺)、PE(磷脂酰乙醇胺)、PS(磷脂先丝氨酸)的脂质信号值在脱杂后大豆浓缩磷脂样品中显著降低($P < 0.05$);LPI(溶血磷脂酰肌醇)和 Cer(神经酰胺)的脂质信号值在脱杂前后两组磷脂样品中差异不显著($P > 0.05$);如图 8(b)所示,DGDG(18:0/18:2)、ST(40:1)、DGDG(18:2/18:2)、PE(16:0e)以及 DGMG(18:3)的脂质信号值在脱杂后的大豆浓缩磷脂样品中均升高,其中 DGDG(18:0/18:2)、DGDG(18:2/18:2)、DGMG(18:3)显著升高($P < 0.05$),PS(47:3)的脂质信号值在脱杂前后两组磷脂样品中表现出相对持平,MGDG(36:6e)以及 dMePE(31:3)的脂质信号值在脱杂后的大豆浓缩磷脂样品中显著降低($P < 0.05$)。

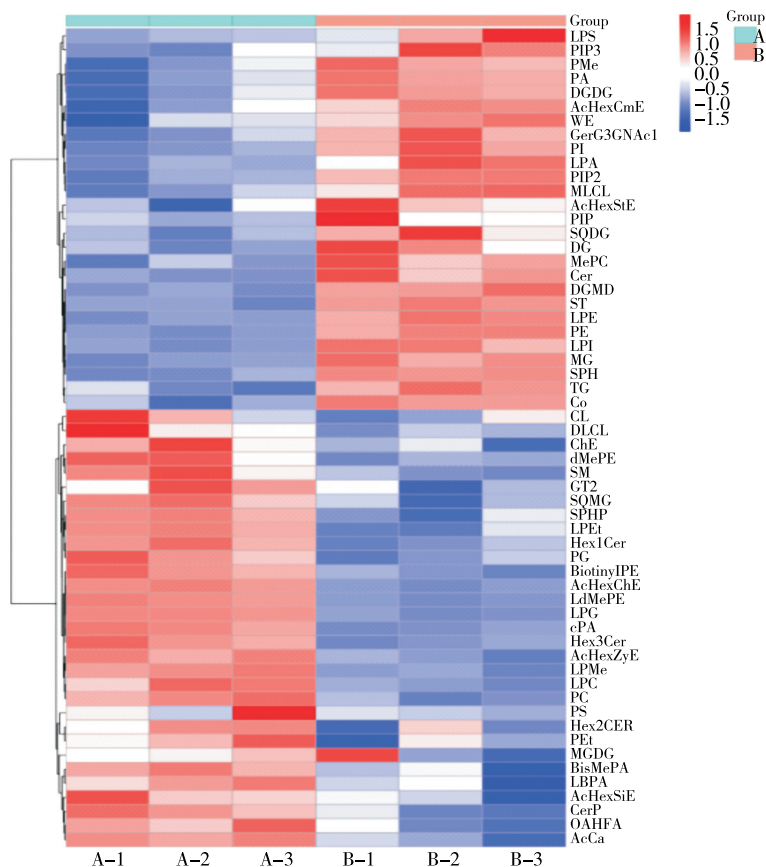
2.2.4 差异脂质聚类分析 由图 9 可知,与脱杂后(B 组)样品相比,脱杂前(A 组)样品中 LPS、PIP3、PMe、PA、DGDG、AcHexCmE、WE、GerG3GNAc1、PI、LPA、PIP2、MLCL、AcHexStE、PIP、SQDG、DG、MePC、Cer、DGMD、ST、LPE、PE、LPI、MG、SPH、TG、Co、CL 脂质分子显著上调($P < 0.05$),DLCL、ChE、dMePE、SM、GT2、SQMG、SPHP、LPEt、Hex1Cer、PG、BiotinyIPE、AcHexChE、

LdMePE、LPG、cPA、Hex3Cer、LPMc、LPC、PC、AcHexZyE、PS、Hex2CER、PEt、MGDG、BisMePA、LBPA、AcHexSiE、CerP、OAHFA、AcCa 脂质分子显著下调($P < 0.05$),与图 8 分析显示的结果一致,在除杂后的磷脂中 MGDG(36:6e)以及 dMePE(31:3)脂质分子也显著下调($P < 0.05$)。

MGDG(36:6e)为单半乳糖二酰甘油,属于糖酯类,dMePE(31:3)为二甲基磷脂酰乙醇胺,属于衍生脂类,结合前文大豆浓缩磷脂脱除的杂质中脂质分类也含有这两类脂质亚类,综合考虑,影响大豆浓缩磷脂透明度的物质主要为糖酯类物质 MGDG(36:6e)(单半乳糖二酰甘油)和衍生酯类物质 dMePE(31:3)(二甲基磷脂酰乙醇胺)。

3 结论

影响国产大豆浓缩磷脂透明度的主要原因是存在未被除尽的纳米级固体颗粒杂质和一些脂溶性“杂质”。研究以食品级大豆浓缩磷脂为原料,利用纳米级陶瓷膜在正己烷—无水乙醇体系对大豆浓缩磷脂进行脱杂。试验结果表明:选用孔径为 20 nm 的陶瓷膜, m 大豆浓缩磷脂 : V 双溶剂 为 1 : 3 (g/mL) 且 V 正己烷 : V 无水乙醇 为 3 : 1,在此条件下制备的大豆浓缩磷脂透明度优于进口透明大豆浓缩磷脂。通过对脱除的杂质和脱杂前后大豆浓缩磷脂脂质组学分析,推测影响大豆浓缩磷脂透明度的物质为糖酯



A-1、A-2、A-3 为脱杂前大豆浓缩磷脂 3 个平行样品; B-1、B-2、B-3 为脱杂后大豆浓缩磷脂 3 个平行样品

图 9 差异脂质聚类热图

Figure 9 Differential lipid clustering heat map

类物质单半乳糖二酰甘油和衍生酯类物质二甲基磷脂酰乙醇胺。

参考文献

- [1] 王兴国. 磷脂研究的历史和现状[J]. 中国油脂, 1999, 24(5): 44-47.
- [2] 刘方波. 无机膜制备高品质磷脂研究及工业化生产[D]. 无锡: 江南大学, 2012: 2-3.
- [3] WIK T, SCHOLFIELD C R, COWAN J C. Fractionation of soybean phosphatides with isopropyl alcohol[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1952, 8: 345-347.
- [4] 王立巧. 天然磷脂在食品及药品加工等方面的应用[J]. 河北化工, 2011, 34(2): 24-25.
- [5] 刘元法, 王兴国. 大豆磷脂组成与特性[J]. 粮食与油脂, 2000(3): 11-14.
- [6] CHEN Y, LIU S, LI H, et al. Effects of conservation tillage on corn and soybean yield in the humid continental climate region of Northeast China[J]. Soil and Tillage Research, 2011, 115: 56-61.
- [7] 李疆. 大豆生物活性物质的综合开发[J]. 粮食与食品工业, 2006, 13(1): 81-84.
- [8] 倪立华. 大豆磷脂产品的开发[J]. 粮食与食品工业, 2001(1): 82-89.
- [9] 殷涌光, 陈玉江. 磷脂功能性质及其生产应用的研究进展[J]. 食品与机械, 2009, 25(3): 120-124.
- [10] LIU Y F, WANG X G. Composition and characteristics of soybeanlecithins[J]. Cereals & Oils, 2000(3): 11-14.
- [11] CHEN Y, LIU S, LI H, et al. Effects of conservation tillage on corn and soybean yield in the humid continental climate region of Northeast China[J]. Soil and Tillage Research, 2011, 115: 56-61.
- [12] 李疆. 大豆生物活性物质的综合开发[J]. 粮食与食品工业, 2006, 13(1): 81-84.
- [13] LI J. Comprehensive development of soybean bioactive substances [J]. Cereal and Food Industry, 2006, 13(1): 81-84.
- [14] NI L H. Manufacturing of soybean lecithin[J]. Cereal and Food Industry, 2001(1): 82-89.
- [15] 殷涌光, 陈玉江. 磷脂功能性质及其生产应用的研究进展[J]. 食品与机械, 2009, 25(3): 120-124.
- [16] YIN Y G, CHEN Y J. The function and character of lecithin and thereseach process of its production and application[J]. Food & Machinery, 2009, 25(3): 120-124.

- [10] 王墨林, 安红, 陈志强, 等. 大豆磷脂的系统研究与开发[J]. 精细化工, 2001, 18(1): 77-84.
WANG M L, AN H, CHEN Z Q, et al. Technological creation and systematic research of phospholipid[J]. Fine Chemicals, 2001, 18(1): 77-84.
- [11] 黄昭先, 陈靓, 王翔羽, 等. 高品质大豆浓缩磷脂的制备[J]. 食品工业, 2020, 41(3): 61-64.
HUANG Z X, CHEN L, WANG Y Y, et al. Preparation of high-quality soybean concentrated phospholipids[J]. The Food Industry, 2020, 41(3): 61-64.
- [12] COUTINHO C M. State of art of the application of membrane technology to vegetable oils: A review [J]. Food Research International, 2009, 42: 536-550.
- [13] 岳志新, 马东祝, 赵丽娜, 等. 膜分离技术的应用及发展趋势[J]. 云南地理环境研究, 2006, 18(5): 52-57.
YUE Z X, MA D Z, ZHAO L N, et al. Application and development trend of membrane separation technique[J]. Yunnan Geographic Environment Research, 2006, 18(5): 52-57.
- [14] CHEN J P, MOU H, WANG L K, et al. Membrane separation: Basics and applications [J]. Handbook of Environmental Engineering, 2008, 13: 271-332.
- [15] 汪勇, 唐书译, 刘伟荣. 无机陶瓷膜分离技术在食品工业中的应用及前景[J]. 食品与机械, 2003, 19(3): 8-10.
WANG Y, TANG S Y, LIU W R. Application and future of inorganic ceramic membrane in food industry [J]. Food & Machinery, 2003, 19(3): 8-10.
- [16] 田岳林. 无机膜与有机膜分离技术应用特性比较研究[J]. 过滤与分离, 2011, 21(1): 1-10.
TIAN Y L. Comparative study on application characteristics of inorganic membrane and polymeric membrane separation technology[J]. Journal of Filtration & Separation, 2011, 21(1): 1-10.
- [17] HAFICLI A. Membrane-based simultaneous degumming and deacidification of vegetable oils[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2005, 6: 203-212.
- [18] 杨方威, 冯叙桥, 曹雪慧, 等. 膜分离技术在食品工业中的应用及研究进展[J]. 食品科学, 2014, 35(11): 330-338.
YANG F W, FENG X Q, CAO X H, et al. Application in the food industry and development of membrane separation technology[J]. Food Science, 2014, 35(11): 330-338.
- [19] 孙慧, 林强, 李佳佳, 等. 膜分离技术及其在食品工业中的应用[J]. 应用化工, 2017, 46(3): 599-562.
SUN H, LIN Q, LI J J, et al. Research of membrane separation technology and its application in food industry [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(3): 599-562.
- [20] 高文浩, 尹乾隆, 王筱迪, 等. 基于脂质组学技术探究热处理和发酵对乳脂质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(14): 48-59.
GAO W H, YIN Q L, WANG X D, et al. Lipidomics analysis revealed the effects of heat treatment and fermentation on milk lipids[J]. Food Science, 2022, 43(14): 48-59.
- [21] 徐响, 董捷, 孙丽萍, 等. 不同蜂花粉中磷脂成分的比较[J]. 食品科学, 2011, 32(18): 195-197.
XU X, DONG J, SUN L P, et al. Comparison of phospholipid composition of bee pollens from flower sources[J]. Food Science, 2011, 32(18): 195-197.
- [22] 黄昭先, 陈靓, 王翔宇, 等. 过滤介质对大豆浓缩磷脂透明度的影响[J]. 农产品加工, 2020(1): 56-59.
HUANG Z X, CHEN L, WANG X Y, et al. Effect of filter media on transparency of soybean concentrated phospholipids[J]. Farm Products Processing, 2020(1): 56-59.
- [23] SUN N, CHEN J, BAO Z J, et al. Egg yolk phosphatidylethanolamine: Extraction optimization, antioxidative activity, and molecular structure profiling [J]. Journal of Food Science, 2019, 84(5): 1 002-1 011.
- [24] JOHN J V, PARK H, LEE H R, et al. Simultaneous extraction of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine from soybean lecithin[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2015, 117(10): 1 647-1 654.
- [25] ZHANG W N, HE H B, FENG Y Q, et al. Separation and purification of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine from soybean degummed oil residues by using solvent extraction and column chromatography [J]. Journal of Chromatography B Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2003, 798(2): 323-331.
- [26] 王强. 大豆肌醇磷脂的分离及纯化[D]. 无锡: 江南大学, 2014: 30-34.
WANG Q. Separation and purification of soybean phosphatidylinositol[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014: 30-34.
- [27] LIU Z Q, LI C, PRYCE J, et al. Comprehensive characterization of bovine milk lipids: Triglycerides[J]. ACS Omega, 2020, 5(21): 12 573-12 582.
- [28] LIU Z Q, LI C, PRYCE J, et al. Comprehensive characterization of bovine milk lipids: Phospholipids, sphingolipids, glycolipids, and ceramides[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(24): 6 726-6 738.
- [29] 赵航, 朱磊, 王冉, 等. 基于脂质组学对 5 种常见禽蛋蛋黄脂质差异的研究[J]. 中国家禽, 2024, 46(3): 71-78.
ZHAO H, ZHU L, WANG R, et al. Lipid differences among five common poultry eggs based on lipidomics[J]. China Poultry, 2024, 46(3): 71-78.