

大豆磷脂软胶囊贮藏过程中品质变化研究

王洪飞^{1,2}, 孙浩洋³, 李小林⁴, 王 瑛^{1,2}, 汪 勇^{1,2}

(1. 暨南大学 食品科学与工程系, 广东油脂生物炼制工程技术研究中心, 广州 510632; 2. 暨南大学-萨斯喀切温大学“油料生物炼制与营养”联合实验室, 广州 510632; 3. 广东省海洋工程职业技术学校, 广州 510320; 4. 广州海莎生物科技有限公司, 广州 510530)

摘要:以大豆磷脂软胶囊为研究对象, 对其在贮藏过程中的磷脂酰胆碱含量、酸值、水分含量、稀释剂大豆油的甘油酯组成进行研究, 探究其品质变化规律及原因。结果表明: 随着贮藏时间的延长, 大豆磷脂软胶囊中磷脂酰胆碱含量降低, 酸值升高, 溶血磷脂的含量升高。囊壳内水分在大豆磷脂软胶囊贮藏过程中向内容物迁移, 促进磷脂酰胆碱水解, 产生溶血磷脂。稀释剂大豆油也发生水解, 释放出脂肪酸, 这两部分水解造成酸值升高。

关键词: 大豆磷脂; 软胶囊; 磷脂酰胆碱; 水解

中图分类号: TS645.9+6; TS207.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)01-0076-04

Quality changes of soybean lecithin soft capsules during storage

WANG Hongfei^{1,2}, SUN Haoyang³, LI Xiaolin⁴, WANG Ying^{1,2}, WANG Yong^{1,2}

(1. Guangdong Engineering Technology Research Center for Oils and Fats Biorefinery, Department of Food Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Saskatchewan Oilseeds Joint Laboratory, Jinan University & University of Saskatchewan, Guangzhou 510632, China; 3. Guangdong Province Vocational School of Oceanographic Engineering, Guangzhou 510320, China; 4. Guangzhou Hisoya Biological Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510530, China)

Abstract: Phosphatidylcholines (PC) content, acid value, water content and glyceride composition of diluent soybean oil in soybean lecithin soft capsules were investigated to explore the reason and rule of the quality changes of soybean lecithin soft capsules under different storage conditions. The results showed that with storage time prolonging, PC content decreased, acid value and lysophosphatidylcholine (LPC) content increased. Water in capsule shell migrated to the core material during storage, causing the hydrolysis of PC into LPC. Diluent soybean oil was also hydrolyzed, then free fatty acids were released. Both hydrolysis products contributed to the increase of acid value.

Key words: soybean lecithin; soft capsule; phosphatidylcholines; hydrolysis

随着社会经济的发展, 居民膳食结构不断改变,

脂肪的大量摄入导致受高脂血症、肥胖症等疾病困扰的人群逐年增多, 且呈现年轻化趋势^[1]。大豆磷脂作为一种天然的食品成分, 具有辅助降血脂、降胆固醇、预防老年痴呆、增强记忆力、预防并治疗化学性肝损伤等功效^[2-5]。大豆磷脂包括磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰肌醇(PI)、溶血磷脂(LPC)等, 其中PC占23%~28%, 是大豆磷脂的主要功效成分, 对维持人体神经系统、肝胆系统、心脑血管系统具有重要意义。大豆磷脂保健品以软胶囊为主^[6], 大豆磷脂软胶囊囊壳多以明胶、甘油和水按一定比例制成^[7], 其中包裹液态大豆磷脂及

收稿日期: 2017-05-12; 修回日期: 2017-10-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371785); 广东省科技计划项目(2013B090800009); 教育部“新世纪优秀人才”支持计划(NCET-12-0675); 广州市科技计划项目(2014Y2-00192)

作者简介: 王洪飞(1990), 女, 硕士, 研究方向为功能性食品 (E-mail) 2058593923@qq.com。

通信作者: 王 瑛, 副教授, 博士 (E-mail) twangywy@jnu.edu.cn; 汪 勇, 研究员, 博士 (E-mail) twyong@jnu.edu.cn。

稀释剂大豆油。胶囊剂具有生物利用率高,剂量准确,可以定时定位释放药物等优点^[8]。

市售的软胶囊制剂长期贮藏时,受囊壳辅料组成、比例及胶囊内容物组成、性质等因素的影响,经常会出现囊壳老化现象^[9]。而明胶虽然具有来源丰富、生物相容性好、可降解等优点,但是明胶囊壳骨架中存在间隙,往往是囊壳中水分及胶囊内容物物质迁移的通道,使软胶囊的物理化学性质发生变化^[10-11]。随着贮藏时间的延长,明胶型大豆磷脂软胶囊的胶囊壳变得硬而脆,失去原本的柔韧性,内容物液态大豆磷脂与大豆油复合物变得浑浊,失去原本的透明度和光泽^[6]。本研究通过检验明胶型大豆磷脂软胶囊在贮藏过程中随时间延长各指标的变化规律及趋势,对大豆磷脂软胶囊随贮藏时间延长品质所发生的变化进行研究,探讨导致此变化的可能原因和机理,为进一步研发大豆磷脂软胶囊品质控制技术奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

大豆磷脂软胶囊(详见表1)、大豆磷脂,由某公司友情提供;磷脂酰胆碱标准品(>99.8%,上海依耀精细化工厂);溶血磷脂酰胆碱标准品(>99%,Sigma-Aldrich);KFR-06型卡尔·费休试剂;乙醚、氢氧化钠、95%乙醇、邻苯二甲酸氢钾、无水甲醇、正己烷,均为分析纯;甲醇,色谱纯。

表1 大豆磷脂软胶囊

样品编号	生产日期
1	20150116
2	20150712
3	20151020
4	20160114
5	20150818
6	20150820
7	20151007

注:样品1、2、3、4为常温25℃贮藏,样品5、6、7为加速水解条件下贮藏。

1.1.2 仪器与设备

岛津CBM-20A高效液相色谱仪;蒸发光散射检测器(Alltech仪器公司);EL104分析天平(梅特勒);ZSD-2自动水分测定仪(上海市安亭电子仪器厂);G20常规电位测定仪(梅特勒);MILLI-Q超纯水制备系统;Agilent7820A气相色谱仪(安捷伦科技有限公司);SK2200B超声波清洗机(上海科导超声仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 大豆磷脂软胶囊的加速水解

利用高温、高湿的外界环境因素对囊壳中明胶交联反应的促进作用,囊壳中水分加速迁移,使软胶囊加速水解。以样品5、6、7(见表1)作为研究对象,考察加速水解条件下大豆磷脂软胶囊的品质变化规律,具体加速水解条件为:温度40℃,相对湿度70%,样品5、6的加速水解时间为11个月,样品7的加速水解时间为7个月。

1.2.2 LPC与PC标准曲线的绘制

用1 mL氯仿-甲醇(体积比2:1)作为溶剂将PC、LPC标准品配制成0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 mg/mL不同质量浓度标准溶液,采用高效液相色谱进行分析,以峰面积对数为纵坐标,质量浓度对数为横坐标绘制标准曲线。

高效液相色谱条件:岛津CBM-20A系统,流动相A为甲醇,流动相B为水,流速1 mL/min;色谱柱为Alltech Silica(4.6 mm × 150 mm, 5 μm),柱温40℃,进样量10 μL;蒸发光散射检测器漂移管温度80℃,空气流速2 L/min。

1.2.3 PC含量和LPC含量的测定

采用索氏抽提法,以1次虹吸量约1.67倍的正己烷为溶剂抽提软胶囊中的磷脂^[6],然后旋转蒸发除去正己烷,待蒸干后称重。再用氯仿-甲醇(体积比2:1)溶解上述软胶囊磷脂样品及大豆磷脂,按1.2.2中的方法进行检测,并根据标准曲线定量,然后按下式计算PC含量。

$$\text{PC含量} = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%$$

式中: m_1 为实验测得的PC质量,g; m_2 为样品取样量,g。

LPC含量的测定方法同上。

1.2.4 酸值的测定

参照GB 28401—2012测定常温贮藏样品1、2、3、4和加速水解样品5、6、7及大豆磷脂的酸值。

1.2.5 水分含量的测定

参照AOCS Official Method Ja 2b-87,采用卡尔·费休法使用自动水分测定仪分别测定常温贮藏样品1、2、3、4和加速水解样品5、6、7及大豆磷脂的水分含量。

1.2.6 甘油酯组成分析

分别使用10 mL丙酮提取10 mg上述大豆磷脂及大豆磷脂软胶囊中的大豆油,过0.45 μm滤膜,然后采用气相色谱法,对丙酮提取的不同样品中的大豆油进行气相色谱分析,检测大豆磷脂软胶囊在

贮藏时间内甘油酯组成的变化。

气相色谱条件:DB-1ht 毛细管柱(15 m×0.25 mm,0.1 μm),进样口温度 380℃,分流比 40:1,压力 138 kPa;载气为高纯氮气,流速 4.34 mL/min;检测器温度 380℃,氢气流速 30 mL/min,空气流速 300 mL/min;采用程序升温,初始温度 50℃,保持 1 min,50℃/min 升温至 100℃,80℃/min 升温至 220℃,30℃/min 升温至 290℃,50℃/min 升温至 330℃保持 2 min,50℃/min 升温至 380℃保持 3 min^[12];进样量 0.5 μL。

2 结果与讨论

2.1 LPC 与 PC 标准曲线的绘制

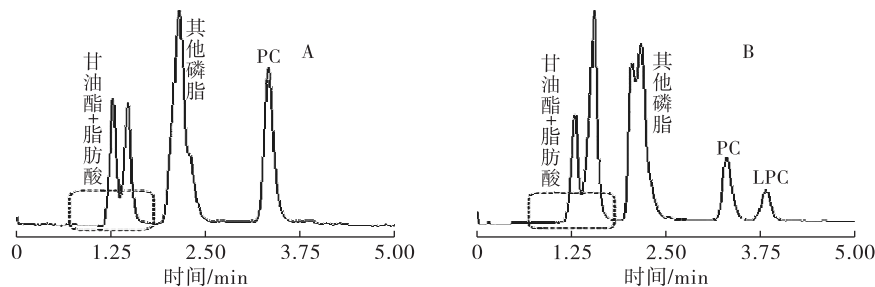


图1 大豆磷脂(A)及大豆磷脂软胶囊(B)HPLC图

根据 HPLC 图中的峰面积及 2.1 中的标准曲线计算出不同磷脂的含量结果见表 2。

表2 不同大豆磷脂软胶囊与大豆磷脂

样品	样品的 PC 和 LPC 含量		%
	PC 含量	LPC 含量	
大豆磷脂	16.72 ± 0.10	0.00 ± 0.00	
样品 1	9.71 ± 0.02	6.88 ± 0.10	
样品 2	12.11 ± 0.32	4.74 ± 0.33	
样品 3	12.27 ± 0.11	4.40 ± 0.24	
样品 4	13.08 ± 0.02	3.52 ± 0.45	
样品 5	6.14 ± 0.01	10.65 ± 0.50	
样品 6	6.30 ± 0.36	10.10 ± 0.09	
样品 7	7.15 ± 0.02	9.28 ± 0.04	

由表 2 可知,相比于大豆磷脂,常温贮藏样品中,生产日期越晚的 PC 含量越高。样品 4 的 PC 含量为 13.08% ± 0.02%,随着贮藏时间的延长,PC 含量不断降低。其中,生产日期最早的样品 1,PC 含量相比于大豆磷脂降低了 41.9%。加速水解样品的 PC 含量与常温贮藏样品呈现相似的趋势,但 PC 含量变化更为明显。样品 5 中 PC 含量相比于大豆磷脂降低了 63.3%。加速水解 11 个月的样品 5 和样品 6 的 PC 含量要略低于加速水解 7 个月的样品 7。随着贮藏时间的延长,LPC 的含量逐渐增大。加速水解样品组的 LPC 含量高于其 PC 含量,且其含量普遍高于常温贮藏组。结合图 1 和表 2 的

按照 1.2.2 的条件绘制标准曲线,得到的线性回归方程及相关系数分别为 LPC: $y = 1.3844x + 7.681$, $R^2 = 0.9956$;PC: $y = 1.3398x + 7.6757$, $R^2 = 0.9947$ 。

2.2 PC 含量的变化

对大豆磷脂和大豆磷脂软胶囊(样品 1)进行 HPLC 分析,结果见图 1。由图 1 可看出,大豆磷脂中 PC 响应值较高,且没有 LPC 出现,说明大豆磷脂中的 PC 没有发生水解变质。而大豆磷脂软胶囊中 PC 响应值较低,且出现了 LPC,说明大豆磷脂软胶囊中的 PC 发生了水解变质现象,产生了 LPC。

结果,可以推断出,大豆磷脂软胶囊中的 PC 随着贮藏时间的延长发生了水解,释放出脂肪酸,产生了 LPC,使其功能性成分 PC 的含量降低。

2.3 酸值和水分含量的变化(见表 3)

表3 不同大豆磷脂软胶囊与大豆磷脂

样品	样品的酸值和水分含量	
	酸值(KOH)/(mg/g)	水分含量/%
大豆磷脂	23.39 ± 0.18	0.21 ± 0.01
样品 1	28.25 ± 0.06	4.39 ± 0.06
样品 2	28.00 ± 0.15	4.48 ± 0.45
样品 3	27.73 ± 0.05	4.23 ± 0.04
样品 4	25.83 ± 0.02	3.21 ± 0.05
样品 5	41.02 ± 0.16	6.40 ± 1.21
样品 6	38.34 ± 0.77	5.69 ± 0.01
样品 7	35.93 ± 0.09	2.95 ± 0.04

由表 3 可知,大豆磷脂的酸值(KOH)最低为 23.39 mg/g,常温贮藏的大豆磷脂软胶囊酸值相对较高,加速水解样品酸值最高,样品 5 的酸值(KOH)达到了 41.02 mg/g。常温贮藏的大豆磷脂软胶囊酸值随贮藏时间延长呈现上升趋势,说明大豆磷脂软胶囊的品质已经发生变化。加速水解样品呈现相似的趋势,在相同加速条件下,加速 11 个月的样品 5 的酸值高于加速 7 个月的样品 7 的酸值。造成酸值升高的原因可能有两个方面:一方面是 PC 水解产生脂肪酸^[13],造成酸值升高,与 PC 含

量变化一致;另一方面是胶囊中稀释剂大豆油发生水解产生脂肪酸,造成酸值升高,这将在甘油酯的组成部分进一步讨论。

大豆磷脂的水分含量最低,只有0.21%,而相比于大豆磷脂,常温贮藏与加速水解的大豆磷脂软胶囊样品水分含量都明显提高。常温贮藏的样品,总体上贮藏时间越长水分含量越高。加速水解样品呈现相似的规律,加速水解的温度和相对湿度相同的条件下,加速水解11个月的样品5、样品6的水分含量明显高于加速水解7个月的样品7。由于胶囊内容物磷脂处于一个相对密闭的环境中,只与胶囊壳直接接触,所以胶囊中内容物增加的水分最有可能来自于胶囊壳中的水分迁移^[11]。而且PC是两性分子,由亲水的头部和疏水的尾部组成,容易吸水变成极性较强的磷脂水合物^[14]。

2.4 甘油酯的组成(见表4)

表4 不同大豆磷脂软胶囊与大豆磷脂样品中大豆油的FFA和甘油酯含量 %

样品	FFA	MAG	DAG	TAG
大豆磷脂	11.11	0.34	1.57	86.86
样品1	15.79	1.57	2.64	79.76
样品2	13.48	1.08	2.12	83.32
样品3	12.14	0.84	1.90	85.12
样品4	11.30	0.50	1.60	86.60
样品5	29.43	6.40	6.20	57.97
样品6	27.58	7.45	6.41	58.56
样品7	23.21	4.94	5.11	66.74

由表4可知,大豆磷脂中大豆油含有11.11%的脂肪酸(FFA),0.34%的单甘酯(MAG),1.57%的甘油二酯(DAG),以及86.86%的甘油三酯(TAG)。大豆磷脂软胶囊中大豆油成分的含量均有变化,加速水解样品中含量变化更大。随贮藏时间的延长,TAG的含量逐渐降低。常温贮藏时间最长的样品1中的TAG含量降至79.76%,加速水解样品中的TAG含量降低,同时FFA、MAG、DAG的含量逐渐增大。样品1中的FFA、MAG、DAG的含量分别增至15.79%、1.57%、2.64%,样品5中总体增幅更大,分别达到29.43%、6.40%、6.20%。说明在贮藏过程中,大豆磷脂软胶囊中的大豆油同时也发生了水解,释放出脂肪酸,导致其甘油酯的组成发生了变化^[15]。同时,大豆油水解产生的脂肪酸,造成大豆磷脂软胶囊的酸值升高。结合前面PC含量的测定结果,水分含量和酸值的变化规律可知,胶囊中酸值升高是由于在贮藏过程中PC水解及大豆油的水解释放出脂肪酸所导致的。

3 结论

研究了大豆磷脂软胶囊在常温(25℃)贮藏和加速水解条件下贮藏过程中的磷脂酰胆碱含量、酸值、水分含量等指标的变化。结果表明,大豆磷脂软胶囊在贮藏过程中随贮藏时间的延长磷脂酰胆碱含量降低,酸值升高,水分含量增加。磷脂酰胆碱在贮藏过程中发生水解释放出脂肪酸,导致其含量降低,胶囊内容物酸值升高。此外,大豆油发生水解,其甘油酯组成发生变化,同时释放出脂肪酸,进一步促进酸值的升高。本文探究了大豆磷脂软胶囊在贮藏过程中品质随贮藏时间发生变化的规律,并解释了导致此变化的原因,为工业上改进大豆磷脂软胶囊的生产、包装和贮藏提供了理论依据,对于产品研发技术改进具有指导意义。

参考文献:

- [1] 郑勇英,帅怡,肖萍,等.大豆磷脂软胶囊辅助降血脂功能的评价[C].北京:中国毒理学会食品毒理学专业委员会,2008.
- [2] 那海秋,董宇,周兆梅,等.高效液相色谱法测定大豆磷脂类保健食品中磷脂酰胆碱[J].理化检验(化学分册),2013(6):728-730.
- [3] 张昭炜.大豆磷脂对化学性肝损伤保护作用的研究[J].粮食与油脂,2014(10):50-52.
- [4] 胡小中.磷脂酰胆碱的生理功能和作用机理[J].粮油食品科技,2011(4):42-44.
- [5] 庞继梅,陈忠航,雷钧涛.降脂软胶囊对大鼠血脂的调节作用研究[J].中国当代医药,2012(30):7-8.
- [6] 崔常乐.大豆磷脂水解及其产品品质影响研究[D].广州:暨南大学,2015.
- [7] 陈静,田瑞杰,高晓黎,等.软胶囊产品的质量考察指标——明胶交联程度的评价方法研究[J].新疆医科大学学报,2007,30(8):794-796.
- [8] 郑雅楠.中药软胶囊及抗囊壳老化研究进展[J].2011,34(4):299-302.
- [9] 陈健,张兆宸.软胶囊剂的发展和应[用].天津药学,1996(4):32-34.
- [10] 欧丽红,崔升森.明胶在口服药物制剂中的应用[J].广东药学院学报,2013(6):678-681.
- [11] 黄敏,张钧寿,谢跃进.软胶囊剂稳定性研究进展[J].中国医药工业杂志,2000(3):43-46.
- [12] 刘蔓蔓,滕英来,汪勇,等.HPLC-ELSD和GC-FID测定中长链甘油三酯含量比较研究[J].中国油脂,2015,40(10):78-82.
- [13] 王大海,于才渊,杨天奎.磷脂酶A₁催化水解大豆浓缩磷脂的研究[J].食品工业科技,2008(2):233-235.
- [14] 齐文娟,岳红卫,王伟.大豆磷脂的理化特性及其开发与应用[J].中国油脂,2005,30(8):36-38.
- [15] 王丽丽,汪勇,胡长鹰,等.高温气相色谱分析甘油酯的研究[J].中国油脂,2011,36(7):75-79.