

硅胶吸附脱除注射用大豆油氢过氧化物的研究

沈晓华¹,冯宇²,宋志华¹,王兴国¹,金青哲¹,黄健花¹,
刘睿杰¹,王小三¹,常明¹

(1. 江南大学食品学院,江苏无锡214122; 2. 格雷斯科维森探索科技部,上海200031)

摘要:开展了硅胶吸附脱除注射用大豆油氢过氧化物的研究。以过氧化值为评价指标,筛选硅胶种类,优化吸附工艺参数,并对吸附脱除氢过氧化物后的注射用大豆油的其他质量指标进行评价。结果表明,最佳吸附工艺条件为:选用粒度为70~200 μm的进口硅胶,硅胶添加量11%,反应温度60℃,反应时间1.0 h。在最佳工艺条件下,注射用大豆油的过氧化值、酸价、皂化值、碱性杂质、不皂化物等指标均符合注射用大豆油国家标准。

关键词:注射用大豆油;硅胶;吸附;氢过氧化物

中图分类号:TS225.1;TQ644.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)01-0005-04

Removal of hydroperoxide from soybean oil for injection by silica gel

SHEN Xiaohua¹, FENG Yu², SONG Zhihua¹, WANG Xingguo¹, JIN Qingzhe¹,
HUANG Jianhua¹, LIU Ruijie¹, WANG Xiaosan¹, CHANG Ming¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Grace Davison Discovery Sciences, Shanghai 200031, China)

Abstract: Silica gel was used as adsorbent to remove hydroperoxide from soybean oil for injection. The peroxide value was used as an evaluation index to select the silica gel type and optimize the adsorption process parameters. At the same time, other quality indicators of soybean oil for injection after adsorption by silica gel were evaluated. The optimal adsorption parameters were obtained as follows: using imported silica gel with particle size of 70-200 μm as adsorbent, silica gel dosage 11%, reaction temperature 60℃ and reaction time 1.0 h. Under the optimal conditions, the peroxide value, acid value, saponification value, alkaline impurities and unsaponifiable matter of soybean oil for injection after adsorption could meet the national standard of soybean oil for injection.

Key words: soybean oil for injection; silica gel; adsorption; hydroperoxide

注射用油是静脉脂肪乳注射液的主要组分,同时还是某些脂溶性药物的溶媒,用以改善药物在体内的吸收^[1-2]。常用的注射用油主要有大豆油、芝麻油、茶油等,以大豆油最为常用。通常注射用油

较常规食用油的理化指标要求更高,须具有更加浅淡的色泽、更低的酸价(KOH)(≤ 0.1 mg/g)和过氧化值(≤ 1.5 mmol/kg)^[3],这一产品特性决定注射用油在制取过程中要求精炼更彻底,因此不可避免地导致注射用油的内源性抗氧化剂含量较传统食用油更低。与此同时,注射用油通常不添加抗氧化剂,较常规食用油更易发生氧化,生成氢过氧化物,导致过氧化值升高^[4]。研究表明,氢过氧化物会引起生长抑制、肠壁吸收能力下降、肝肿大等诸多不良反应^[5]。因此,开展注射用油的氢过氧化物脱除研究,对于解决注射用油存放和使用中的实际问题具

收稿日期:2019-04-25;修回日期:2019-09-19

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFD040140);江苏省重点研发计划(BE2018376)

作者简介:沈晓华(1997),女,在读本科,研究方向为油脂深加工(E-mail)1970165810@qq.com。

通信作者:黄健花,副教授,硕士生导师(E-mail)huangjianhua1124@126.com。

有重要意义。

吸附是注射级液态原料药加工过程中脱除杂质和危害物质的常用手段之一。硅胶呈多孔结构,具有很大的比表面积和很强的吸附能力^[6],在注射级液态原料药中的吸附应用研究较多,涉及磷脂^[7-8]、甘油^[9]等,主要利用硅胶进行纯化制备注射级原料药。硅胶表面含有硅羟基,与油脂中的氢过氧化物之间可形成较强的氢键作用^[10],具有物理吸附脱除油脂氢过氧化物的潜在优势。我们的前期研究证实,硅胶可有效降低大豆油、玉米油、葵花籽油、菜籽油等食用植物油的过氧化值^[11],然而注射用油的过氧化值测定方法和其他理化指标要求等均不同于食用植物油,因此就注射用油氢过氧化物的脱除而言,并无研究可以借鉴。

鉴于此,本文开展了硅胶吸附脱除注射级大豆油氢过氧化物的研究,以过氧化值为评价指标,筛选硅胶种类,优化吸附工艺参数,并对吸附脱除氢过氧化物后的注射用大豆油的其他质量指标进行评价。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

注射用大豆油(过氧化值 1.86 mmol/kg)、LC 60A 70 ~ 200 μm 进口硅胶、LC150A 100 ~ 300 μm 进口硅胶,均由格雷戴维森探索科技部提供;硅胶(100 ~ 200 目),由国药集团化学试剂有限公司提供;其他化学试剂均为分析纯。

1.1.2 仪器与设备

电子天平,磁力搅拌器,离心机,电热恒温鼓风干燥箱,恒温水浴锅。

1.2 实验方法

1.2.1 注射用大豆油氢过氧化物的硅胶吸附脱除工艺

称取约 40 g 注射用大豆油,于一定温度下加入一定比例的硅胶,混合、搅拌一定时间,冷却至室温后,离心分离(2 500 r/min, 20 min),取上层清油,测定过氧化值等理化指标。

1.2.2 理化指标的测定

酸价、皂化值按《中国药典 2015 版》通则 0713 测定;过氧化值、不皂化物、碱性杂质按《中国药典 2015 版》大豆油(供注射用)执行标准测定。

2 结果与分析

2.1 注射用大豆油氢过氧化物脱除的硅胶吸附工艺参数优化

2.1.1 硅胶种类对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

在反应时间 1 h、反应温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、硅胶添加量

3% 的条件下,以过氧化值为评价指标,考察硅胶种类对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响。所采用的硅胶为:粒度为 70 ~ 200 μm 和 100 ~ 300 μm 的进口硅胶和目数为 100 ~ 200 目(粒度为 75 ~ 150 μm) 的国产硅胶。结果如表 1 所示。

表 1 硅胶种类对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

种类	粒度/ μm	过氧化值/(mmol/kg)
进口硅胶	70 ~ 200	1.09
	100 ~ 300	1.30
国产硅胶	75 ~ 150	1.16

由表 1 可知,粒度小的硅胶表现出更好的脱除效果,可能的原因为,粒度小的硅胶比表面积大,更有利于氧化产物的吸附。就粒度相当的进口硅胶和国产硅胶而言,进口硅胶的吸附效果更好,这可能是由于进口硅胶生产过程中所形成的微孔结构、表面性质更利于氧化产物的吸附^[12],因此就上述 3 种硅胶而言,粒度 70 ~ 200 μm 的进口硅胶吸附效果最佳,后续实验采用此硅胶开展吸附工艺的优化。

2.1.2 硅胶添加量对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

在反应时间 1 h、反应温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,以粒度为 70 ~ 200 μm 的进口硅胶为吸附剂,以过氧化值为评价指标,考察硅胶添加量对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响,结果如图 1 所示。

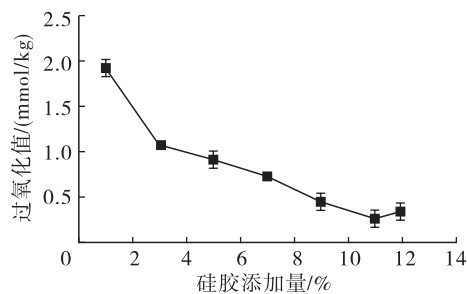


图 1 硅胶添加量对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

由图 1 可知,随着硅胶添加量的增加,注射用大豆油的过氧化值明显降低,当硅胶添加量达到 11% 时,过氧化值达到最低值 0.27 mmol/kg,这可能是由于硅胶添加量越多,与大豆油的吸附作用越充分,硅胶与大豆油充分吸附后,过量的硅胶就不再使过氧化值降低,因此进一步增加硅胶用量,注射用大豆油过氧化值几乎不变。综合考虑,过多的吸附剂会造成大豆油的损耗增加,油品与硅胶分离困难等问题,故选择 11% 的硅胶添加量为宜。

2.1.3 反应温度对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

在反应时间 1 h、硅胶添加量 11% 的条件下,以粒度为 70 ~ 200 μm 的进口硅胶为吸附剂,以过氧化值为评价指标,考察反应温度对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响,结果如图 2 所示。

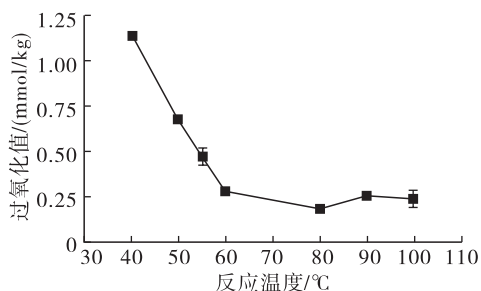


图 2 反应温度对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

由图 2 可知,在反应温度为 40 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着反应温度的升高,注射用大豆油的过氧化值呈快速降低趋势,这可能是因为硅胶吸附脱除氢过氧化物的过程是一个吸热过程,随着反应温度的升高,促进大豆油中氧化产物与硅胶的结合,利于吸附的进行。之后进一步升高反应温度,注射用大豆油过氧化值几乎不变,这可能是由于 60 $^{\circ}\text{C}$ 已经足以提供硅胶吸附氢过氧化物反应所需活化能,而活化能不随温度的变化而变化,因此继续升高温度并不能进一步脱除氢过氧化物^[13]。鉴于温度过高可能会带来其他不良副反应,因此综合考虑吸附脱除效果,硅胶吸附脱除氢过氧化物的反应温度以 60 $^{\circ}\text{C}$ 为宜。

2.1.4 反应时间对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

在反应温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 、硅胶添加量 11% 的条件下,以粒度为 70 ~ 200 μm 的进口硅胶为吸附剂,以过氧化值为评价指标,考察反应时间对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响,结果如图 3 所示。

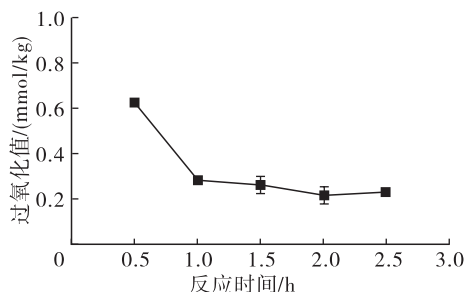


图 3 反应时间对注射用大豆油氢过氧化物脱除的影响

由图 3 可知,在反应时间为 0.5 ~ 1.0 h 时,注射用大豆油的过氧化值快速下降,在反应时间为 1.0 h 时过氧化值为 0.29 mmol/kg。这可能是由于随着反应时间的延长,吸附作用更加充分。但是,随

着反应时间继续延长,注射用大豆油的过氧化值几乎不变,这可能是因为反应 1.0 h,硅胶已经达到了吸附饱和。因此,选择最佳反应时间为 1.0 h。

综上所述,硅胶吸附脱除注射用大豆油氢过氧化物的最佳条件为:选用粒度为 70 ~ 200 μm 的进口硅胶,硅胶添加量 11%,反应温度 60 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 1.0 h。在最佳条件下,经吸附处理后的注射用大豆油过氧化值为 0.29 mmol/kg,产品得率为 73.79%。

2.2 注射用大豆油的主要理化指标

参照《中国药典 2015 版》大豆油(供注射用)国家标准,对上述最佳工艺条件吸附处理后的注射用大豆油进行主要理化指标测试,结果见表 2。

表 2 硅胶处理前后注射用大豆油的主要理化指标

项目	处理前	处理后	《中国药典 2015 版》大豆油(供注射用)
酸价(KOH)/(mg/g)	0.053	0.068	≤ 0.1
皂化值(KOH)/(mg/g)	167.8	193.4	188 ~ 195
不皂化物含量/%	0.71	0.69	≤ 1.0
过氧化值/(mmol/kg)	1.86	0.29	≤ 1.5
碱性杂质(盐酸量)/mL	0.04	0.1	

由表 2 可知,硅胶吸附处理后的注射用大豆油皂化值、酸价均升高,而过氧化值、不皂化物含量降低,但测定结果符合《中国药典 2015 版》中注射用大豆油的标准。

3 结论

硅胶对注射用大豆油中的氢过氧化物有一定的吸附脱除作用,其吸附能力与硅胶的种类及添加量、反应温度、反应时间有关。通过单因素实验,得出最佳吸附脱除工艺条件为:选用粒度为 70 ~ 200 μm 的进口硅胶,硅胶添加量 11%,反应温度 60 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 1.0 h。在最佳条件下,经吸附处理后的注射用大豆油过氧化值为 0.29 mmol/kg,酸价(KOH)为 0.068 mg/g,皂化值(KOH)为 193.4 mg/g,不皂化物含量为 0.69%,均符合《中国药典 2015 版》中注射用大豆油的标准,且吸附后产品得率较高,为 73.79%。因此,用硅胶吸附脱除注射用大豆油氢过氧化物制备符合药典要求的注射用大豆油的方法是可行的。

参考文献:

- [1] 吴云静. 注射用芝麻油的制备[D]. 郑州:河南农业大学,2014.

节的含量变化,对 1.2.4 制备的油样进行模拟脱色和脱臭实验,每个环节平行实验 3 次,结果见图 3。由于实验室模拟制备的废弃油脂量不足以进行 3 次重复性精炼实验,故而选择加标油进行考察。

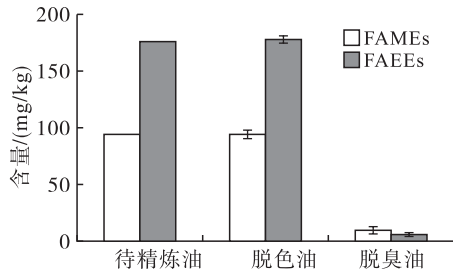


图 3 废弃油脂模拟脱色、脱臭过程中脂肪酸烷基酯含量变化 (n=3)

由图 3 可见,脱色后,葵花籽油中脂肪酸甲酯与脂肪酸乙酯含量均没有明显的下降。说明在 100 ℃ 的条件下,脂肪酸烷基酯不会被活性白土和活性炭吸附,也不会随着气体挥发。这与 Pérez - Camino^[1]、Aparicio - Ruiz^[6] 等的研究结果一致。高温脱臭后,脂肪酸甲酯与脂肪酸乙酯含量分别下降至脱臭前的 1/10 与 1/30,均降至检出限附近水平,这是因为高温条件下,脂肪酸甲酯与脂肪酸乙酯随着气体挥发。

3 结论

花生油、大豆油、芝麻油等常见的 6 种植物油脂中,脂肪酸烷基酯的含量均不高,且脂肪酸乙酯的含量小于脂肪酸甲酯的含量。植物油高温煎炸 60 min,脂肪酸烷基酯的含量没有显著升高。但是在油脂煎炸后与醇类物质接触过程中,如与含有果蔬类物质的厨余垃圾共同废弃发酵,则会产生大量脂肪

酸乙酯。油脂精炼过程中的脱色工艺无法去除脂肪酸烷基酯,必须进行高温脱臭才可以去除。因此,脂肪酸烷基酯可以作为一种用于废弃油脂鉴别的新标记物,对于非鲜果榨取的植物油,如果检出高含量的脂肪酸乙酯,则该油脂很有可能是废弃油脂;反之,还需参考其他指标综合研判。另外,还需更多研究,以确定脂肪酸乙酯用于判断废弃油脂的参考含量。

参考文献:

- [1] PÉREZ - CAMINO M C, CERT A, ROMERO - SEGURA A, et al. Alkyl esters of fatty acids a useful tool to detect soft deodorized olive oils[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(15):6740 - 6744.
- [2] SERIO M G D, GIANANTE L, LORETO G D, et al. Ethyl esters versus, fermentative organoleptic defects in virgin olive oil[J]. Food Chem, 2017, 219:33 - 39.
- [3] JABEUR H, ZRIBI A, ABDELHEDI R, et al. Effect of olive storage conditions on Chemlali olive oil quality and the effective role of fatty acids alkyl esters in checking olive oils authenticity[J]. Food Chem, 2015, 169:289 - 296.
- [4] GÓMEZ - COCA R B, FERNANDES G D, PÉREZ - CAMINO M C, et al. Fatty acid ethyl esters (FAEE) in extra virgin olive oil: a case study of a quality parameter [J]. LWT - Food Sci Technol, 2016, 66:378 - 383.
- [5] 侯靖,刘梦婷,江小明,等. 橄榄油中脂肪酸烷基酯含量测定[J]. 中国油脂, 2018, 43(1):140 - 143.
- [6] APARICIO - RUIZ R, ROMERO I, GARCÍA - GONZÁLEZ D L, et al. Soft - deodorization of virgin olive oil: study of the changes of quality and chemical composition[J]. Food Chem, 2017, 220:42 - 50.
- [7] SELMI B, GONTIER E, ERGA F, et al. Enzymatic synthesis of tricaprylin in a solvent - free system; lipase regioselectivity as controlled by glycerol adsorption on silica gel[J]. Biotech Tech, 1997, 11(8):543 - 547.
- [8] GARCIA - SALDANA J S, CAMPAS - BAYPOLI O N, SANCHEZ - MACHADO D I, et al. Separation and purification of sulforaphane (1 - isothiocyanato - 4 - (methylsulfanyl)butane) from broccoli seeds by consecutive steps of adsorption - desorption - bleaching [J]. J Food Eng, 2018, 237:162 - 170.
- [9] 李晓丹,冯宇,黄健花,等. 硅胶用于降低油脂氧化产物的研究[J]. 中国油脂, 2011, 36(8):9 - 11.
- [10] 周素红,邹涛,陈萦. 层析硅胶吸附性能探讨[J]. 有色矿冶, 2006(S1):147 - 148.
- [11] 王银林. 温度与活化能和反应热的关系[J]. 南方农机, 2018, 49(22):214.

(上接第 7 页)

- [2] DRISCOLL D F. Lipid injectable emulsions; 2006 [J]. Nutr Clin Pract, 2006, 21(4):381 - 386.
- [3] 邓大明,祝经平. 脂肪乳注射液用大豆油的精制法[J]. 中国药学杂志, 2000, 35(1):26 - 27.
- [4] CHOE E, MID D. Mechanisms and factors for edible oil oxidation [J]. Comprehens Rev Food Sci Food Saf, 2010, 5(4):169 - 186.
- [5] BLAIR I A. Lipid hydroperoxide - mediated DNA damage [J]. Exp Gerontol, 2001, 36(9):1473 - 1481.
- [6] 管述哲,刘宣池,张乐涛,等. 改性大豆油硅胶吸附脱色工艺研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(12):55 - 57.
- [7] 陆文达,郑卫琴,李剑英,等. 注射用富含卵磷脂蛋黄磷脂制备研究[J]. 粮食与油脂, 2010, 35(3):39 - 41.
- [8] ZHANG K, WANG X, HUANG J, et al. Purification of L - alpha glycerylphosphorylcholine by column chromatography [J]. J Chromatogr A, 2012, 1220:108 - 114.